

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeni Nesil Perovskit Güneş Hücrelerin Modellenmesi ve Simülasyonu

AHMED ALSHAER

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

SAMSUN

2019

Her hakkı Saklıdır

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında
Ahmed Alshaer Tarafından Hazırlanan

YENİ NESİL PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİN MODELLENMESİ VE
SİMÜLASYONU

başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 16/10/2019 tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Özgür DEMİRCAN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Dr. Öğr. Üyesi Aydemir Güralp URAL
Samsun Üniversitesi

..../..../2019

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf belirttiğimi beyan ederim.

.../.../2019

.....

Ahmed ALSHAER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Yeni Nesil Perovskit Güneş Hücrelerin Modellenmesi ve Simülasyonu

Ahmed ALSHAER

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi. İbrahim İNANÇ

Enerji fiyatlarındaki artışı, çevre duyarlılığı, işletim maliyetlerinin çok düşük oluşu güneş enerjisini ciddi bir seçenek haline getirmiştir. Fotovoltaik güneş hücreleri, güneş ışınlarını elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Verimleri hücre tipine göre değişmekle birlikte %15-20 arasında değişmektedir. Metil amonyum minerali ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskit yapıda olan ve son birkaç yıl içinde %20 den fazla verimlilik sağlamasının yanı sıra kolay ham madde elde edilmesi, düşük üretim maliyeti ve ucuz olmasında dolayı diğer tüm üç nesil güneş hücrelerinden daha çok araştırılmasına sebep olmuştur.

Bu tez çalışmasında beş katmandan oluşan perovskit güneş hücreleri oluşturduk, İlk katman (K_1) metal (Au), K_2 boşluk iletim katmanı (HTM) P3HT, K_3 perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, K_4 katman TiO_2 son katman iletken film indiyum kalay oksit (ITO). Katmanların yapısal, elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 için incelediğimiz yapısal, elektronik ve optik özellikleri sonucunda XRD grafiği, enerji durumların yoğunluğu DOS ve bnat yapısı BS grafiği, RDF grafiği, optik yansıma grafiği, optik emilim grafiği, optik kırılma indisi grafiği, dielektrik grafiği, enerji kayıp fonksiyonu grafiği, elektriksel iletkenlik grafiği elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasından elde edilen simülasyon sonuçları literatürde bulunan deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırma yapılmıştır. Karşılaştırma sonucunda elde edilen bazı simülasyon sonuçları deneysel sonuçları ile benzer bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Fotovoltaik güneş hücreleri, Perovskit, Simülasyon, Optik özellikler, Elektriksel özellikler, Yapısal özellikler.

ABSTRACT

Master's Thesis

Modeling and Simulation of New Generation Perovskite Solar Cell

Ahmed ALSHAER

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. İbrahim İNANÇ

Due to the high price of energy sources and environmental hazards of other sources in addition to less amount it has become the most suitable alternative instead of other sources. Photovoltaic solar cells are devices that convert solar rays into electrical energy. Their yield varies between 15-20%, depending on the cell type of operation cost of solar energy. Methyl ammonium mineral ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) has a perovskite structure and has provided more than 20% efficiency in the last few years, owing to the fact that it provides greater efficiency rather than the other third generation solar cells. Besides, it is cheaper and more efficient in comparison with conventional silicon solar cells.

In this study, we designed perovskite solar cells consisting of five layers including L_1 metal (Au), L_2 gap conduction layer (HTM) P3HT, K_3 perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), L_4 TiO_2 and conductive film indium tin oxide (ITO) as first to fifth layers, respectively. Structural, electronic and optical features of layers were studied.

In this thesis, structural, electronic and optical properties of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, P3HT and TiO_2 were evaluated and XDR graph, Density of States DOS and Band Structure BS graph, RDF graph, Reflection graph, Absorption graph, Refractive index graph, Dielectric graph, Energy loss function graph as well as Electrical conductivity graph were designed for each material to make comparisons.

Comparing simulation results of this study with experimental results of literatures has approved similar results.

Keywords: Photovoltaic, Perovskite, Molecular dynamics, Simulation, Optical properties, Electric properties.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve destek olan değerli danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ'a, ayrıca ilgisini göstermekten ve önerilerini sunmaktan kaçınmayan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı hocalarımıza ve yüksek lisans eğitimim boyunca desteği ve yardımı esirgemeyen Mücahit MALKOÇ'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi destekleri ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teşekkür ederim.

Ahmed Alshaer

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Güneş ve Güneş Enerjisi.....	1
1.2. Küresel Enerji Talebi ve Üretimi.....	1
1.3. Güneş Hücrelerinin Önemi.....	2
1.4. Fotovoltaik Güneş Pilleri	3
1.5. Güneş Panellerinin Çalışma Prensipleri.....	4
1.6. Güneş Panellerin Verimliliği	5
1.7. Maksimum Teorik Verimlilik	6
1.8. Güç Dönüşüm Verimliliğini Artırma.....	6
1.9. Güneş Hücrelerin Sınıflandırılması	8
1.9.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri	8
1.9.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri.....	9
1.9.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri.....	9
1.10. Perovskit Güneş Hücreleri	10
1.10.1. Tek Perovskit.....	10
1.10.2. Çift Perovskitler	12
1.11. Fotovoltaik Güneş Hücreleri için Perovskitlerin Uygulaması.	12
1.11.1. Metilamonyum Kurşun Halojenürleri, $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I).....	13
1.12. Moleküler Dinamik Simülasyonu (MD).....	15
1.12.1. Modelleme ve Simülasyon	16
1.12.2. Moleküler Dinamik (MD)	17
1.13. Ab-İnitio Hesaplamaları.....	22
1.13.1. Schrödinger Denklemi.....	22
1.13.2. Hartree -Fock Yaklaşımı	22
1.13.3. Yarı-Ampirik Metotlar	22
1.13.4. MD Uygulamaları	23
1.14. Material Studio Programı.....	23

1.14.1. CASTEP modülün Özellikleri ve Kabiliyetleri.....	24
1.15. Periyodik Sınır Koşulları	24
1.16. Literatür Taraması.....	25
1.17. Tezin Amacı.....	26
2. YÖNTEM	27
2.1. Güneş Hücreleri Modellenmesi.	27
2.2. Güneş Hücrelerinin Simülasyonu	30
3. ANALİZ EDİLECEK PARAMETRELER.....	32
3.1. Elektronik ve Yapısal Özellikler.....	32
3.1.1. Enerji Durumların Yoğunluğu (DOS) ve Bant Yapısı (BS)	32
3.1.2. Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	32
3.1.3. X-Işını Kırınım Modeli (XRD).	33
3.2. Optik Özellikler	33
3.2.1. Optik Kırılma indisi	33
3.2.2. Dielektrik Fonksiyonu.....	33
3.2.3. Enerji kayıp fonksiyonu	34
3.2.4. Elektriksel iletkenlik Özellikler	34
3.2.5. Optik Emilim Özellikler.....	35
4. ANALİZ	36
4.1. TiO ₂ 'in Elektronik ve Yapısal Özellikleri	36
4.1.1. Enerji Durumların Yoğunluğu (DOS) ve Bant Yapısı (BS)	36
4.1.2. X-Işını Kırınımı (XRD).....	36
4.2. CH ₃ NH ₃ PbI ₃ 'ün Elektronik ve Yapısal Özellikleri	37
4.2.1. Enerji Durumların Yoğunluğu (DOS).....	37
4.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD).....	38
4.3. 3HT Monomerinin Elektronik ve Yapısal Özellikleri	39
4.3.1. Enerji Durumların Yoğunluğu (DOS) ve Band Yapısı (BS).....	39
4.3.2. Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF)	39
4.3.3. X-Işını Kırınımı (XRD).....	41
4.4. TiO ₂ 'in Katmanının Optik ve Elektrik Özellikleri.....	43
4.4.1. Optik yansıma	43
4.4.2. Optik emilim	43
4.4.3. Optik kırılma indisi	44
4.4.4. Dielektrik fonksiyonu.....	45

4.4.5. Elektrik iletkenliği.....	46
4.4.6. Enerji kayıp fonksiyonu	46
4.5. CH ₃ NH ₃ PbI ₃ 'ün Katmanının Optik ve Elektrik Özellikleri.....	47
4.5.1. Optik yansıma	47
4.5.2. Optik emilim	47
4.5.3. Optik kırılma indisi	48
4.5.4. Dielektrik fonksiyonu.....	48
4.5.5. Elektrik iletkenliği.....	49
4.5.6. Enerji Kayıp Fonksiyonu	50
4.6. 3HT Monomerinin Optik ve Elektrik Özellikleri	50
4.6.1. Optik yansıma	50
4.6.2. Optik emilim	51
4.6.3. Optik kırılma indisi	51
4.6.4. Dielektrik Fonksiyonu.....	52
4.6.5. Elektrik iletkenliği.....	52
4.6.6. Enerji Kayıp Fonksiyonu	53
5. KARŞILAŞTIRMA.....	55
6. SONUÇ.....	59
7. ÖNERİLER	61
8. KAYNAKLAR.....	62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BS	Bant Yapısı
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DOS	Enerji Durumların Yoğunluğu
GDV	Güç Dönüşüm Verimliliği
GGA	Genelleştirilmiş Gradian Yakınsaması
HHP	Hibrit Halojenür Perovskit
HTM	Boşluk İletim Katmanı
IPCC	Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli
ITO	İletken Film (İndiyum Tin Oxide)
LDA	Yerel Yoğunluk Yakınsaması
MAPI	Metilamonyum Kurşun Halojenürleri
MD	Moleküller Dinamik
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
NREL	Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
OIHP	Organik-İnorganik Hibrit Perovskit
PV	Fotovoltaik
RDF	Radyal Dağılım Fonksiyonu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TW	Tera Watt
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. İletkenlik ve değerlik bantlardaki enerji durumları.	4
Şekil 1.2. Güneş pilinin ürettiği akım ve gerilim ilişkisini gösteren I-V eğrisi	4
Şekil 1.3. Güneş hücrelerinin çalışma prensibi	5
Şekil 1.4. NREL tarafından hazırlanan fotoelektrik dönüşüm verimleri	7
Şekil 1.5. Kalsiyum, titanyum ve oksijen atomlarının sırasıyla yeşil, mavi ve kırmızı ile gösterildiği CaTiO_3 'ün yüksek simetri kübik perovskit fazı.	10
Şekil 1.6. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 'nın çift küp perovskit fazının kristal yapısı	12
Şekil 1.7. Üç farklı molekül yönelimi ile, MAPI'nın oda sıcaklığında sahte-kübik yapısı	14
Şekil 1.8. $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_3$ 'ün (FAPİ) sahte kübik perovskit oda sıcaklığındaki yapısı.....	15
Şekil 1.9. Moleküler dinamik simülasyonunun mantığını açıklayan akış şeması.....	18
Şekil 1.10 Klasik MD kuvvet alanları tarafından açıklanan bağlanmış etkileşimler.	20
Şekil 2.1. Tezin akış şeması	27
Şekil 2.2. Perovskit güneş hücresinin katman yapısı.	28
Şekil 2.3. 3HT (3-hexylthiophene-2,5-diy)'in atomik düzeydeki görüntüsü.....	28
Şekil 2.4. P3HT Poly (3-hexylthiophene-2,5-diy)'in atomik düzeydeki görüntüsü. .	28
Şekil 2.5. TiO_2 Kristalinin atomik düzeydeki görüntüsü.	29
Şekil 2.6. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Kristalinin atomik düzeydeki görüntüsü.	29
Şekil 2.7. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve P3HT tabakalarının atomik düzeyde görüntüsü.....	29
Şekil 2.8. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, ve TiO_2 Tabakaları	30
Şekil 2.9. Enerji hesaplama parametreleri.....	30
Şekil 2.10. BS ve DOS hesaplama parametreleri.....	31
Şekil 2.11. Optik özelliklerinin hesaplama parametreleri.....	31
Şekil 2.12. Optik özelliklerinin hesaplama parametreleri.	31
Şekil 4.1. TiO_2 'in enerji durumların yoğunluğu (DOS) ve bant yapısı (BS)'nin grafiği.....	36
Şekil 4.2. TiO_2 kristalinin XRD grafiği.	37
Şekil 0.3. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün enerji durumların yoğunluğunun grafiği.....	39
Şekil 0.4. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün XRD grafiği.....	39
Şekil 0.5. 3HT' nin enerji band yapısı (BS) ve katmanların yoğunluğunun (DOS) grafiği.	40
Şekil 0.6. 3HT'nin radyal dağılım fonksiyonunun grafiği.....	41
Şekil 0.7. 3HT'nin XRD grafiği.	43
Şekil 0.8. TiO_2 'in optik yansımaya grafiği.....	44
Şekil 0.9. TiO_2 'in katmanına giden ışığın optik emilim grafiği.....	45
Şekil 0.10. TiO_2 'in katmanına giden ışığın optik kırılma indisinin grafiği.....	46
Şekil 0.11. TiO_2 'in dielektrik fonksiyonunun grafiği.....	46
Şekil 0.12. TiO_2 'in elektrik iletkenliğinin grafiği.....	47
Şekil 0.13. TiO_2 'in enerji kayıp fonksiyonunun grafiği.....	47
Şekil 0.14. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanına giden ışığın optik yansımaya grafiği.....	48
Şekil 0.15. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanına giden ışığın optik emilim grafiği.....	49
Şekil 0.16. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanına giden ışığın optik kırılma indisinin grafiği.....	49
Şekil 0.17. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanının dielektrik fonksiyonunun grafiği.....	50

Şekil 0.18. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanının elektrik iltkenliğinin grafiği.....	50
Şekil 0.19. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanının enerji kayıp fonksiyonunun grafiği.....	51
Şekil 0.20. 3HT'nin katmanına giden ışığın optik yansıma grafiği.....	51
Şekil 0.21. 3HT'nin katmanına giden ışığın optik emilim grafiği.....	52
Şekil 0.22. 3HTnin katmanına giden ışığın optik kırılma indisinin grafiği.....	52
Şekil 0.23. 3HT katmanının dielektrik fonksiyonunun grafiği.....	53
Şekil 0.24. 3HT katmanının elektrik iletkenliğinin grafiği.....	53
Şekil 0.24. 3HT'nin enerji kayıp fonksiyonunun grafiği.....	54
Şekil 5.1. TiO_2 kristalinin deneysel XRD grafiği.	55
Şekil 5.2. TiO_2 kristalinin simülasyon XRD grafiği.	55
Şekil 5-3 P3HT'nin deneysel XRD grafiği.	56
Şekil 5.4. 3HTnin simülasyon XRD grafiği.....	56
Şekil 5.5. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün deneysel XRD grafiği	57
Şekil 5.6. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ simülasyon XRD grafiği.	57
Şekil 5.7. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün simülasyon enerji durumların yoğunluğunun grafiği.	58
Şekil 5.8. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün deneysel enerji durumların yoğunluğunun grafiği.....	58

TABLULAR

Tablo 1.1. Gözlemlenen perovskitlerin ve fazları için tolerans faktörlerini göstermektedir	11
Tablo 1.2. Sentezlenmiş ABX_3 bileşikleri karşılığı gelen fazları ve tolerans faktörleri	13
Tablo 4.1. TiO_2 'in XRD grafiğinde oluşan piklerin değerleri	37
Tablo 4.2. $CH_3NH_3PbI_3$ 'ün XRD grafiğinde oluşan piklerin değerleri	38
Tablo 4.3. 3HT'nin radyal dağılım fonksiyonunun grafiğinde oluşan piklerin değerleri	39
Tablo 4.4. 3HT'nin XRD grafiğinde oluşan piklerin değerleri	41
Tablo 4.5. TiO_2 'in katmanına giden ışığın emilim grafiğinde oluşan piklerin değerleri	44
Tablo 4.6. $CH_3NH_3PbI_3$ 'ün katmanına giden ışığın emilim grafiğinde oluşan piklerin değerleri	47
Tablo 4.7. $CH_3NH_3PbI_3$, 3HT ve TiO_2 'in katmanlarının optik kırılma indisinin grafiklerini x ekseninde oluşan piklerin değerleri	53
Tablo 4.8. $CH_3NH_3PbI_3$, 3HT ve TiO_2 'in katmanlarının optik emilim grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri	53
Tablo 4.9. $CH_3NH_3PbI_3$, 3HT ve TiO_2 'in katmanlarının elektrik iletkenliğinin grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri	54
Tablo 4.10. $CH_3NH_3PbI_3$, 3HT ve TiO_2 'in katmanlarının dielektrik grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri	54
Tablo 4.11. $CH_3NH_3PbI_3$, 3HT ve TiO_2 'in katmanlarının optik yansımaya grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri	54
Tablo 5.1. TiO_2 kristalinin deneysel ve simülasyon XRD grafiklerinde oluşan piklerin değerleri	55

1. GİRİŞ

1.1. Güneş ve Güneş Enerjisi

Yeryüzünde en önemli unsurlarından biri de güneştir. Güneş'in ısı ve ışığı olmadan, Dünya buzla kaplanmış kayaçların cansız bir topu olurdu. Güneş, denizlerimizi ısıtır, atmosferimizi harekete geçirir, hava modellerimizi üretir ve dünyadaki yaşam için yiyecek ve oksijen sağlayan büyüyen yeşil bitkilere enerji verir.

Dünyada enerji gereksinimi her geçen gün artmaktadır ve enerji ihtiyacının büyük bir bölümü fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Fakat fosil yakıtların rezervlerinin hızla tükenmesi ve çevreye zarar vermesi buna ek olarak maliyet sorununun ve canlılar için sağlık problemlerinin ortaya çıkması nedeniyle insanları enerji açısından alternatif çözümler arayışlarına sevk etmektedir. Bu alternatif enerji kaynaklarından biri de güneş enerjisidir.

Güneşten gelen ısı ve ışık enerjisinden değişik cihazlar tasarlanarak faydalanılmaktadır. Bu cihazlardan olan fotovoltaik cihazlar hızla gelişen alternatif enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır.

1.2. Küresel Enerji Talebi ve Üretimi

2015 yılında ortalama küresel enerji tüketim oranı 17,41 tera watt (TW) olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer 2014 yılına göre % 1'lik bir artışı temsil ettiği, artan küresel nüfus, teknolojiye ilerlemeler ve bunların kullanılabilirliğinin artması ile de artmaya devam etmesi bekleniyor. Şu anda küresel nihai enerji talebinin yaklaşık %85'i, kömür, petrol ve doğal gazlar gibi yenilenemeyen kaynaklar ile karşılanmaktadır. Bu tür enerji üretim yöntemleri muazzam miktarda CO₂ salgılar ve bazı durumlarda seranın etkisine katkıda bulunan ilave gazlar ortaya çıkar. Dolayısıyla atmosferdeki mevcut CO₂ seviyesi sanayi öncesi devrime göre % 40 daha yüksektir; ek olarak, metan ve azot oksit gibi atmosferik sera gazı seviyeleri, son 800,000 yılda benzeri görülmemiş seviyelere ulaşmıştır. Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli'nin (IPCC), küresel ısınmanın % 95 insan faaliyetlerinden kaynaklandığını tespit etmiştir.

Bu enerji taleplerini karşılamak için sınırlı miktarda petrol rezervinin tükenmesi ve bu tür enerji üretim yöntemlerinin çevresel sonuçları gerçekten sürdürülebilir

değildir. Küresel enerji talebini karşılayabilmek için geleneksel enerji kaynaklarından uzaklaşmak ve yeni sürdürülebilir yenilenebilir yöntemler bulmak gerekmektedir. (Azarhoosh, 2018).

Fotovoltaik (PV) güneş pilleri, büyük ölçekli küresel enerji üretimi için daha geleneksel ve sürdürülemez yöntemlere potansiyel bir alternatiftir. Bu cihazlar ışığı emisyon olmadan doğrudan elektriğe dönüştürür ve güneş ışığını yakıt olarak kullanabilir. Dünyadaki toplam güneş enerjisi yaklaşık 174 PW'a eşittir, bu enerjinin yaklaşık %30'u üst atmosfer tarafından absorbe edilir veya yansıtılır, ve dünya yüzeyinde yaklaşık 121,8 PW'ı kalır. Bu değer, küresel enerji talebinden yaklaşık 4 kat daha büyüktür. Bununla birlikte, 2015 yılında küresel elektriğini %2'sini güneş enerjisi ile üretilmiştir, bu da 2014 yılına göre %28,1'lik bir artış göstermiştir. Bununla birlikte, PV güneş pillerinin kurulumunu önemli ölçüde arttırma ve güneş enerjisiyle enerji talebimizin büyük bir bölümünü üretme fırsatı hala vardır. Çevresel ihtiyaçlar ve neredeyse sonsuz bir enerji kaynağına ihtiyaç duyulması ile birlikte güneş pili araştırmalarında büyük bir artışa sebep olmuştur. Son finansal, akademik ve sanayi verilere göre, son 5 yılda küresel güneş enerjisi kapasitesinde ortalama %40 artış görülmüştür (Azarhoosh, 2018).

Piyasada çok satılan monokristal ve çok kristalli silikon gibi malzemelerinden yapılan güneş pilleri, son 20 yılda verimliliklerinde gözle görülür bir artış yaşayarak, %25,8'e ulaşmıştır. PV'nin kapasitesini arttırmak için mevcut ticari güneş pillerine meydan okumak için yeni, verimli ve daha ucuz malzemelere ihtiyaç vardır. Güneş pili teknolojilerinde son ulaşılan malzeme Hibrit Halojenür Perovskitler (HHP) olmuştur. Bu organik-inorganik bileşikler ilk olarak 2009 yılında PV alanına girmiştir, o zamandan beri tüm PV teknolojileri arasında güç dönüşüm verimliliğinde (GDV) en hızlı artışı göstermişlerdir. GDV 'deki hızlı ilerleme ve Perovskit güneş pillerinin potansiyelleri nedeniyle, bu cihazlar, hem Nature hem Science editörleri tarafından 2013'ün en büyük bilimsel buluşlarından biri olarak seçildi. Bu materyaller (Perovskit) 10 yıldan daha kısa bir sürede %20 GDV 'nin üzerine çıktığından, hem akademi hem de PV endüstrilerinden büyük ilgi görmüştür (Azarhoosh, 2018).

1.3. Güneş Hücrelerinin Önemi

Hayatımızın vazgeçilmez tüketim araçlarından biri enerjidir. Enerjinin verimli, temiz ve ekonomik kullanımı, ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin en önde gelen ölçütülerden

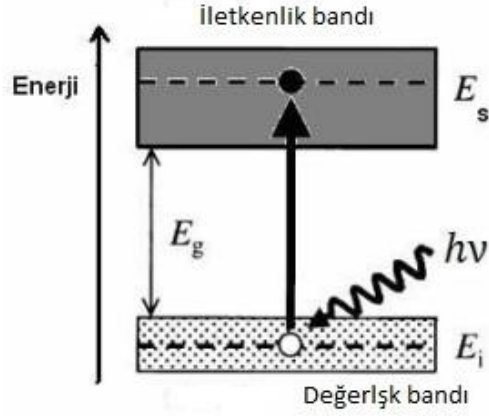
biri olarak değerlendirilmektedir. Bugün dünyanın ticari enerji talebi, fosil yakıtlardan, nükleer ve hidroelektrik enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükenme olasılığı ve kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin artması en önemli sorunlarından biridir. Bu olumsuzlukların yanısıra enerji tüketimi durmadan artmakta ve gelecekte de daha büyük bir ivmeyle artacağı öngörülmektedir. Enerjinin böylesine bir trend izlemesi, alternatif enerji kaynaklarına yönelişi kaçınılmaz kılmaktadır. Bu alternatif enerji kaynakları arasında güneş enerjisi ve Fotovoltaik cihazlar olarak bilinen güneş hücreleri mevcuttur, Güneş hücreleri hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Her enerji kaynağında olduğu gibi güneş hücrelerinde de verim önemli bir faktördür. Güneş hücrelerinde en yüksek verime inorganik maddeler ile üretilen cihazlarda ulaşılmaktadır.

1.4. Fotovoltaik Güneş Pilleri

Fotovoltaik güneş panelleri sürdürülebilirlik avantajları nedeniyle son 50 yılda büyük ilgi görmeye başlamıştır. Fotovoltaik cihazları (*PV*) olarak bilinen güneş panelleri, hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Güneş enerjisinden elektrik üretimi için tasarlanan fotovoltaik panellerin (güneş pilleri) verimleri giderek artmakta ve maliyetleri düşmektedir. Her enerji kaynağında olduğu gibi güneş panellerinde de verim önemli bir faktördür. Verimleri panel tipine göre değişmekle birlikte %15-20 arasındadır.

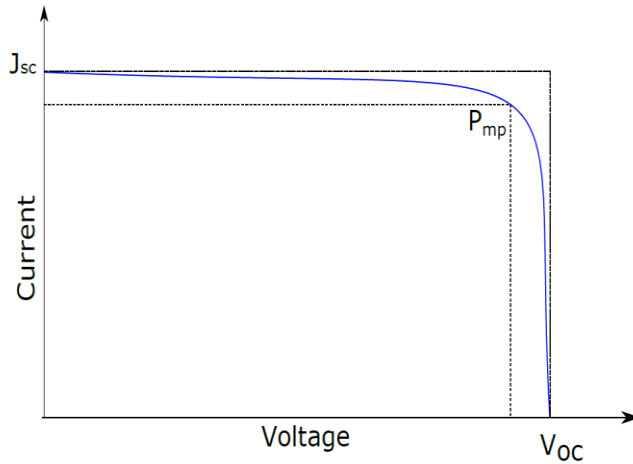
Fotovoltaik güneş panelleri yarı iletken malzemelerine dayanır. Yarı iletken malzemelerde bant aralığı metallerdeki göre nispeten büyüktür. Yarı iletkenlerde enerji akımı gerçekleşebilmesi için değerlik bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçmeleri gerekmektedir. Bantlar tamamen doldu olduğunda, bantlar arasında elektron alışverişi olamaz dolayısıyla iletkenlik olmaz. Band aralığı kısmen büyük ise bantların arasındaki elektron alışverişi ısı yada basınç yardımıyla gerçekleşebilir.

Fotovoltaik cihazlarda, elektronların valans bandından iletkenlik bandına uyarılması, güneş tarafından yayılan fotonların emiliminden kaynaklanmaktadır. Bu durumlarda, emilen fotonun enerjisi bant aralığı enerjisine eşit veya daha yüksek olmalıdır, bu enerji valans bandının içindeki bir elektron tarafından absorbe edilerek iletken bandına yükselir.



Şekil 1.1. İletkenlik ve değerlik bantlardaki enerji durumları (Şirin, 2012).

Fotovoltaik cihazlar fotonları elektron boşluk çiftine dönüştürür, voltajları farklı uçlarda ayırır, bu da voltaj üretir. Elektron boşluk çiftlerinin uyarılması, enerjiye ve momentum korunumuna tabidir. Bu işlemin tersi radyatif taşıyıcı rekombinasyonu olarak bilinir ve bu işlem iletim bandından bir elektron ve değerlik bandından bir boşluk birleştiğinde ve bunun sonucunda bir foton yayınladığında meydana gelir. Yayılan fotonun enerjisi, elektron-boşluk çiftinin enerji farkına eşittir. Elektron-boşluk çiftlerinin uyarılması ve birleşmesinden dolayı fotovoltaik cihazlardan üretilen gerilim ve akım, cihazın gücünü temsil ediyor. Bir güneş pilinin akım gerilim ölçüm grafiği, Şekil 1.2'de verilmiştir.



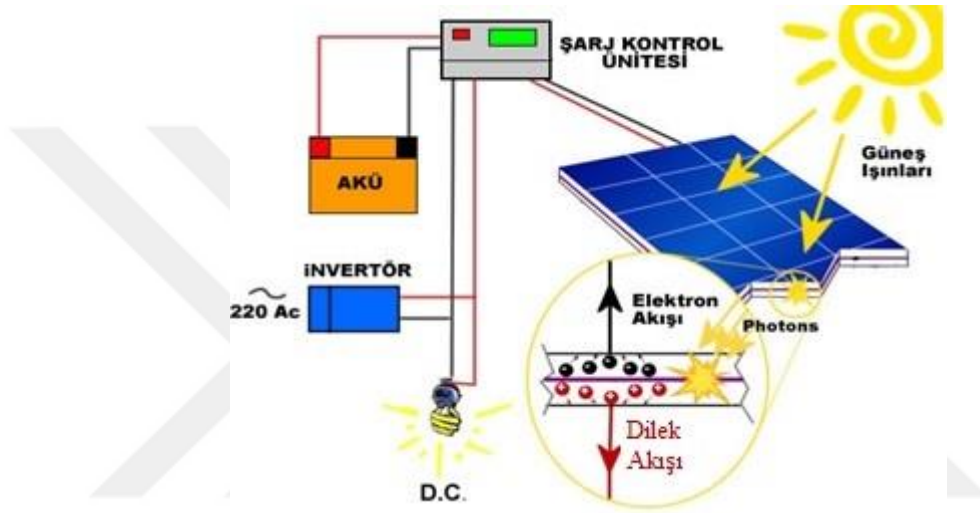
Şekil 1.2. Güneş pilinin ürettiği akım ve gerilim ilişkisini gösteren I-V eğrisi (Azarhoosh, 2018).

1.5. Güneş Panellerinin Çalışma Prensibi

Yer kabuğunda bol miktarı bulunan silisyum Si yarı iletken özelliği ile güneş hücrelerinde en çok tercih edilen elementtir, Si dışında germanyum (Ge) ve galyum

(Ga) da aynı amaçta kullanılır, ancak Si doğada çok bulunduğu için en ekonomik olanıdır.

Si en dış yörüngede yani valans bandında 4 elektronu olan bir maddedir. Si kristallerinden oluşturulan levhaları bir yüzeyine dış yörüngesinde 3 elektronu bulunduran bor, diğer yüzeyi ise dış yörüngesinde 5 elektronu olan fosfor ilave edilir. Böylece pozitif ve negatif iki ayrı yüzey oluşturulur. Güneş ışınları güneş hücresi üzerine düştüğünde pozitif ve negatif yüzey arasında bir elektron alışverişi başlar. Bu hareketle bir enerji ortaya çıkar.



Şekil 1.3. Güneş hücrelerinin çalışma prensibi (Özek, 2009)

Güç çıkışını artırmak amacıyla çok sayıda güneş pili birbirine paralel ya da seri olarak bağlanarak yüzeyler üzerinde monte edilir, bu yapıya güneş pili modülü ya da fotovoltaik modülü adı verilir. Güç talebine bağlı olarak modüller birbirlerine paralel ya da seri bağlanarak birkaç Watt'tan MegaWatt'lara kadar sistemler oluşturulur.

1.6. Güneş Panellerin Verimliliği

Fotovoltaik güneş pillerinin toplam güç dönüşüm verimliliği (η) aşağıdaki denklem ile verilmiştir,

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

P_{in} toplam düşen ışığı gücü ise, V_{oc} açık devre voltajı, J_{sc} kısa devre akım yoğunluğu ve FF doluluk faktörüdür. Denklem 1.1'deki parametrelerinin bazıları şekil 1'de gösterilmiştir. V_{oc} , terminaller bağlı olmadığında yani devre açıkken bir hücre

boyunca ölçülen gerilimdir. Güneş pili cihazı üretebileceği maksimum gerilim, emici tabakanın bant aralığı ve uyarılmış taşıyıcı rekombinasyonu ile sınırlıdır. J_{sc} , hücre içerisindeki voltaj sıfır olduğunda, yani devre kapalı iken sistemden çıkarılan electron akımı yoğunluğudur. Foto-akım yoğunluğu (veya kısa devre akım yoğunluğu), yarı iletken tabakanın ışık emilim kuvveti ile ilgilidir.

İdeal bir güneş pili, $J_{sc} \times V_{oc}$ 'ye eşit güç üretir, ancak J_{sc} veya V_{oc} 'de çıkış gücü yoktur. Dolayısıyla, üretilen maksimum güç ile $J_{sc} \times V_{oc}$ arasındaki oranı FF 'dir. Fotovoltaik güneş pillerindeki önemli verimsizlik kaynakları, absorpsiyonu azaltan ve kusurları uyaran absorpsiyon malzemesinin bozulmasıdır (Azarhoosh, 2018).

1.7. Maksimum Teorik Verimlilik

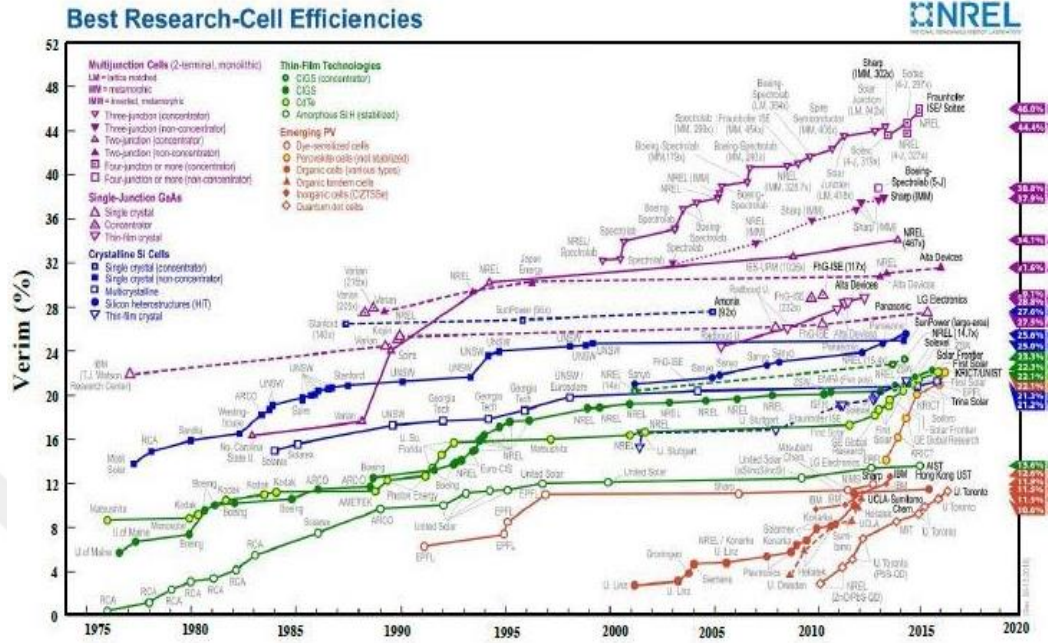
Tek bir birleşme hücresi olan güneş pili ile elde edilebilecek maksimum verim, emilim gücü ile belirlenir. Shockley-Queisser sınırı olarak bilinen bu teori, 1961'de William Shockley ve Hans-Joachim Queisser tarafından önerilmiştir. Çalışmalarında, ideal bir cihazın maksimum verimliliğini yaklaşık olarak belirlemek için termodinamik prensipleri kuantum mekaniği ile ilişkilendirmek için bir dizi yaklaşım kullanılmıştır. Akımı küçükken geniş bant aralıklı bir cihazın büyük voltaj ürettiği gösterilmiştir. Bu nedenle, ideal bant aralığı büyüklüğünün belirlenmesi, güneş panellerin verimliliği değerlendirilmesinde önemli rolü sahiptir. 1,34 eV luk bir bant boşluğu ile ulaşabileceği maksimum verim yaklaşık %30 olarak elde edilmiştir. Shockley-Queisser limiti yalnızca tek katman hücre yapısı için geçerlidir (Azarhoosh, 2018).

1.8. Güç Dönüşüm Verimliliğini Artırma

Güneş pilleri ile diğer enerji üretim kaynakları ile rekabetçi bir seviyede enerji üretmek, verimli, dayanıklı ve ucuz fotovoltaik cihazların tasarımını ve üretimini gerektirir. Bu üç kriter, güneş pili araştırmaları içindeki araştırma alanlarının büyük çoğunluğunu kapsar.

Düşük maliyetli cihazlar için yapılan araştırmalar, düşük işleme maliyetlerine sahipken kolayca bulunabilen, bol miktarda bileşen içeren bileşiklerin sentezi ve keşfi ile gerçekleştirilir. GaAs'lar ve Si gibi malzemelere dayanan güneş pili cihazları nispeten verimlidir, ancak bileşen elemanların kıtlığı GaAs'larda veya rafinaj ve üretim maliyetinin yüksek olmasından dolayı bu cihazlar istenmeyebilir. Güneş pili cihazlarının dayanıklılığı son derece önemli ve muhafaza yada sentez prosedürünün optimizasyonu ile elde edilir. Bu gelişmeler genel fonksiyonel ömrünü uzatır, zaman içinde G_{DV} 'deki azalmayı en aza indirir.

Enerji geri ödeme süresi daha düşük enerji üretim maliyetleri ile fotovoltaik teknolojisine ve yere bağlı olarak yaklaşık 2,5 - 7 yıldan daha kısa süre ile sonuçlanır.



Şekil 1.4. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından 1976'dan bu yana hazırlanan çeşitli fotovoltaik teknolojiler için fotoelektrik dönüşüm verimleri (Hou, 2019).

Günümüzde en yüksek verimli güneş pilleri, konsantre olarak çalışan çoklu birleşme hücreli cihazlardır. Bu tür güneş pilleri %45'e varan verime ulaşmışlardır, ancak daha yüksek maliyetler, ölçek büyütme güçlüğü ve uygulamadaki karmaşıklığın artması nedeniyle bu tür cihazlar özel kullanım için kullanılır, örneğin havacılık uygulamaları gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Son 45 yılda fotovoltaik uygulamalar için birçok yeni malzeme keşfedildi ve test edildi. Şekil 1.4'te en önemli güneş panel malzemeleri ve verimliliklerinin gelişmesini göstermektedir. Tek birleşme hücresine sahip silikon güneş hücreleri son 20 yılda çok az bir gelişme göstermiştir, ancak üretilen tüm güneş pili cihazlarının %90'ından fazlası silikon tabanlıdır. Her ne kadar GaAs cihazları doğrudan bant boşlukları nedeniyle Si cihazlarından daha yüksek verime sahip olsalar da yüksek maliyetleri PV piyasasına hakim olmalarını engellemiştir.

2009 yılında Kojima, boya duyarlı hale getirilmiş bir güneş hücresinde TiO_2 üzerinde $[NH_4CH_3]PbI_3$ ve $[NH_4CH_3]PbBr_3$ uyguladı ve sırasıyla %3,8 ve %3,1 güç dönüşüm verimleri elde etti. Bu yarı iletkenler, organik-inorganik hibrit Perovskit (OIHP) olarak bilinen bir grup malzemeye aittir. Bu geleneksel olmayan malzeme

ailesi bir Perovskit yapısı içinde organik bir molekül içerir. Bu uygulamada $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{PbI}_3$ ve $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{PbBr}_3$ 'ün Kojima tarafından ilk kez *OIHP* fotovoltaik güneş hücrelerinde kullanıldı. Kısa süre sonra, bu malzemeleri güneş pillerine dahil etmek için çeşitli yaklaşımlar denemiştir. 2013 yılına kadar %12 kadar yüksek bir *GDV*, gözenekli TiO_2 içindeki gözeneklerin kaplama metodu yerine hibrid Perovskit ile doldurulduğu yapı mimarisi kullanılarak elde edildi. Ayrıca, bir *p-i-n* birleşim mimarisinin önceki hücre mimarilerinden daha iyi bir performans gösterebileceği gösterilmiştir. *GDV*'deki benzeri görülmemiş artış, fotovoltaik hücre çeşitleri arasında çok dikkat çekti, bu nedenle hibrid perovskit bu alandaki en çok araştırılan konulardan biridir. *GDV*'nin ilk PV güneş pili uygulamasından beri bu yana, hibrit perovskit güneş hücreleri $[\text{NH}_4\text{CH}_3]\text{PbBr}_3$ ve $[\text{NH}_4\text{CH}_3]\text{PbI}_3$, kullanılarak %22'yi aşan verimliliği gösterilmiştir. Hibrid perovskit güneş pilinin *GDV*'sindeki hızlı artışı, tüm PV teknolojilerinin içinde en hızlı kazancı temsil etmektedir (Azarhoosh, 2018).

1.9. Güneş Hücrelerin Sınıflandırılması

Güneş hücreleri 4 nesile ayrılmaktadır.

1.9.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri

Birinci nesil güneş panellerinde genellikle yüksek saflıkta silikonlar emici yarı iletken malzeme olarak kullanılır. Günümüzde fotovoltaik pazarını %90'ı kristal silikon esaslı güneş panellerinden oluşmaktadır. Bu nesilde elde edilen yüksek verimliliklerden ötürü en yaygın kullanılan nesildir. Geleneksel *c-Si p-n* birleşim tabakası, güneş hücrelerinin üretiminde yeni teknolojiler kullanılmasına rağmen, çoğu Şekil 1.3'de verilen geleneksel *p-n* birleşme tabakası için sunulan benzer prosedürü kullanmaktadırlar. Si bazlı güneş panellerinde kullanılan silikon materyalin türüne bağlı olarak monokristalin, polikristalin ve hibrid silikon güneş panellerine ayrılır.

c-Si güneş panellerinin verimliliği polikristalin güneş panellerinden daha yüksek olsa da, kristalli güneş panellerinin üretimi daha kolaydır ve daha ucuzdur. Birinci nesil güneş panellerinin maksimum verimliliği amorf silikon yapılarına aittir, Silikon hetero güneş panellerinin maksimum verimliliği 2015 yılında Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (*NREL*) tarafından sunulan sonuçlara göre %25,6 verimliliğine

ulaşmıştır. Bu nesil üretilmesi, yüksek maliyetli ve karmaşık işlemler gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Arezoo, 2016).

1.9.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri

İkinci nesil fotovoltaik cihazların arkasındaki fikir, verimliliği artırmak için daha az bant aralığına sahip yarı iletken materyallerin kullanılmasıdır. İkinci nesil güneş panelleri ince bir katman ile kaplıdır. İkinci nesil güneş panellerindeki bu katmanların birinci nesil güneş panellerine göre düşük kalınlığıdır, onun için ince film güneş panelleri olarak da adlandırılabilir. Kullanılan malzemenin ince olması bu nesilin maliyet açısından etkili olmasını sağlar. İkinci nesil güneş panellerinde kadmiyum tellür CdTe, bakır indiyum diselenid CIS ve bakır indiyum galyum diselenid CIGS gibi farklı malzemeler kullanılmaktadır. 2015 yılında Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (*NREL*) tarafından sunulan sonuçlara göre CIGS ve CdTe esaslı güneş panelleri sırasıyla %21,7 ve %21,5 verimliliklerine ulaşmıştır. CdTe ince filmleri, neredeyse ideal optoelektronik özelliklerine sahip olan ve PV uygulamaları için umut verici bir adaydır (Arezoo, 2016).

1.9.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri

Üçüncü nesil güneş panelleri, modülün maliyeti ikinci nesil panelleri kadar düşük tutarak ince film hücrelerinin verimliliğini arttırmıştır. Yüksek verim elde etmek için, birleştirme ve temas direnci, termalizasyon ve rekombinasyon kayıpları gibi kayıp işlemleri en aza indirilmelidir. Günümüzde, çok katmanlı hücreleri gibi yeni güneş panelleri, söz konusu kayıpları en aza indirgeyerek yüksek verimli güneş panelleri üretmek için araştırılmaktadır. İnorganik esaslı üçüncü nesil güneş panelleri için maksimum verimliliği 2015 yılında Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (*NREL*) tarafından %12,6 olarak rapor edilmesine rağmen, %30 civarında çok yüksek verimlilik değerlerine sahip olma potansiyeline sahiptir. Bu nesil hammadde bulma olasılığı, diğer iki nesile göre daha kolaydır. Kısa üretim süresi ve düşük maliyeti gibi bazı avantajlara sahiptir. Dezavantajları olarak, organik esaslı üçüncü nesil güneş panelleri için hem boya hem de platin elektrodun yüksek maliyetinden bahsedilebilir. Gelişmiş üretim yöntemleri ve güneş paneli geometrilerini kullanan nano yapıları güneş panelleri için, imalatta kullanılan emici malzemenin miktarının azalması nedeniyle hammaddelerin maliyeti düşüktür (Arezoo, 2016).

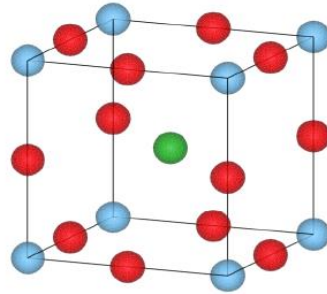
Üçüncü nesil güneş panelleri temsil eden perovskit güneş panelleri, geniş alanlardaki yüksek verimlilik ve olağanüstü kolaylık avantajlarını bir araya getirebilmesinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmeye başlamıştır. Perovskit ABX_3 yapısına sahip bileşiklerdir (A ve B katyonlar, X anyonlar O^{2-} , F⁻, Cl⁻, Br⁻ ve I⁻), benzersiz elektrik, optik ve fotovoltaiik özellikler nedeniyle mühendislikte yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.10. Perovskit Güneş Hücreleri

Perovskit ismi, 3D fazlarında A_nBX_{2+n} kimyasal bileşimi olan bir malzemedir. Perovskitler birçok formda bulunabilir ve $n \geq 1$ için 3, 2, 1 ve hatta 0 boyutlu perovskit yapıları oluşturmak mümkündür. Üç boyutlu katmanlı olmayan durumlarda, perovskitler ABX_3 kimyasal bileşimine sahiptir ve kristal yapıları Kalsiyum Titanat'ına ($CaTiO_3$) benzemektedir. Perovskit olarak da bilinen bu kristal yapı ve kalsiyum titanat, ilk yapısını karakterize eden Rus mineralog Lev Perovski'nin adını almıştır. Yüksek boyutlu perovskitlerin, kübik, tetragonal ve ortorombik gibi çok çeşitli polimorflara sahip olabileceği gösterilmiştir. Yüksek simetri kübik perovskit fazı, Şekil 1.5'de gösterilmiştir (Azarhoosh, 2018).

1.10.1. Tek Perovskit

Üç boyutlu tek perovskitler, bu malzeme ABX_3 kimyasal formüllü ailesinin bir alt grubudur. A bileşeni, BX_6 polihedronları paylaşan 8 köşe ile çevrilidir. Bu polihedronların eğilmesi, döndürülmesi ve gerilmesi, daha kübik olmayan birkaç tane perovskit fazına izin verir. Bu perovskit fazları arasındaki geçişler değişen sıcaklık, basınç ve diğer dış faktörler yoluyla gözlenmiştir. Perovskit'in fazı ve stabilitesi, yapısındaki kurucu iyonların nispi boyutlarına büyük ölçüde bağlıdır.



Şekil 1.5. Kalsiyum, titanyum ve oksijen atomlarının sırasıyla yeşil, mavi ve kırmızı ile gösterildiği $CaTiO_3$ 'ün yüksek simetri kübik perovskit fazı (Azarhoosh, 2018).

Bu özellikler, aşağıdakiler verilen Goldschmidt tolerans faktörü ile araştırılabilir;

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2(r_B + r_X)}} \quad (1.2)$$

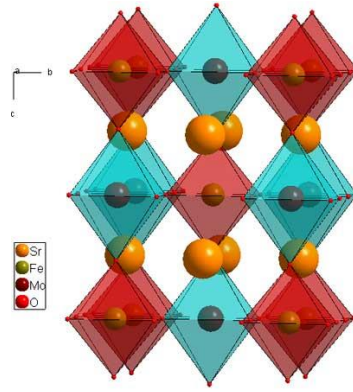
Buradaki r_A , r_B ve r_X , sırasıyla A , B ve X iyonlarının yarıçaplarıdır. $0,8 \leq t \leq 1$ aralığındaki değerler için belirli sıcaklıklarda, malzemenin bir perovskit yapısına sahip olması muhtemeldir. $t < 0,8$ değerleri için alt simetri perovskit veya perovskit olmayan fazlar elde edilir. $t \gg 1$ değerleri için, A katyonunun bir perovskit fazı oluşturmak için çok büyük olduğunu gösterirken, $t = 1$, yüksek bir simetri perovskit fazını gösterir.

Tablo 1.1. Gözlemlenen perovskitlerin ve fazları için tolerans faktörlerini göstermektedir (Azarhoosh, 2018).

İnorganik perovskitler	Perovskit fazları	Tolerans faktörü
SrTiO ₃	Tetragonal, Kübik	1,002
BaTiO ₃	Rombohedral, Ortorombik, Tetragonal, Kübik	1,062
CaTiO ₃	Orthorombik, Tetragonal, Kübik	0,966
GdFeO ₃	Orthorhombic	0,813
PbTiO ₃	Tetragonal, Kübik	1,020

Denklemler 1.2'de, çok çeşitli perovskit bileşiklerinin iyonların değiştirilmesi ile tahmin edildiğini göstermektedir. Ayrıca, bileşenlerindeki esneklik, istenen özellikler için büyük ölçüde bir ayarlama sağlar. Perovskit malzemeler'in özellikleri üzerindeki bu kontrol seviyesi, bu malzemelerin yüksek sıcaklıkta süper iletkenlikten, lazerlerden ve son zamanlarda fotovoltaiklerden geniş bir uygulama alanına yol açmıştır (Azarhoosh, 2018).

1.10.2. Çift Perovskitler



Şekil 1.6. Sr₂FeMoO₆'nın çift küp perovskit fazının kristal yapısı (Azarhoosh, 2018).

Çift perovskitler, tek perovskitler ile aynı kristal yapıya sahiptir, ancak çift perovskitleri A₂BB'X₆ kimyasal bileşimine sahiptir. Bu yapılarda B ve B', köşe paylaşım polihedronlarının ortasındaki alternatif bir karışık model oluşturur. Şekil 1.6, magnetoelektronik uygulamaları için yoğun olarak kullanılan Sr₂FeMoO₆'nin çift perovskit'in kübik kristal yapısını göstermektedir (Azarhoosh, 2018).

1.11. Fotovoltaik Güneş Hücreleri için Perovskitlerin Uygulaması.

OHP ailesi içinde [NH₃CH₃]PbI₃ ve [CH (NH₂)₂]PbI₃ fotovoltaik uygulamaları için en umut verici varyantlardan olarak kabul edilmektedir. Bu malzemeler PV güneş pili uygulamaları için dikkat çekici özellikler gösterirken, silikon gibi daha yerleşik fotovoltaik malzemelerle karşılaştırıldığında nispeten basit ve ucuz üretim prosedürlerine sahiptir. Dikkat çeken bu malzemelerin özelliklerinden bazıları, uzun taşıyıcı ömrü, güçlü ışık Emilimi ve orta bant aralığı kusurlarının düşük yoğunluğu; bu özelliklerin yüksek GDV'ye yol açar.

Azınlık ömürleri ve bir dizi kurşun bazlı hibrit perovskitte gözle görülür ışığın güçlü Emiliminin bir sonucu olarak, yüksek kuantum verimliliğine sahip ince emici tabakalar üretilmiştir. Ek olarak, orta bant aralığı kusurunun düşük yoğunluğu, PV malzemelerine zarar verebilecek radyatif olmayan rekombinasyonu azaltır. Bu faktörler nedeniyle, hibrit perovskit bazlı güneş pilleri, "3. nesil" güneş pillerinin ilk büyük ölçekli ticari gerçekleştirimi için potansiyelli materyaller olarak gösterilmiştir. Düşük üretim maliyeti, bol bileşenli elementler ve yüksek güç dönüşüm verimliliği, perovskit güneş pillerinin sahip olduğu olağanüstü özelliklerden bazılarıdır.

Perovskitlerin uygulamalarına (hibrit ve inorganik) genel bir bakış aşağıda verilmiştir (Azarhoosh, 2018).

1.11.1. Metilamonyum Kurşun Halojenürleri, $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

Daha önce de belirtildiği gibi, Metilamonyum Kurşun Halojenürleri (MAPI) ve MAPB, fotovoltaik uygulamaları için kullanılan ilk hibrid perovskittir. Bununla birlikte, MAPI, MAPB ve $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{PbCl}_3$ (MAPC olarak adlandırılır) daha önce sentezlenmiştir.

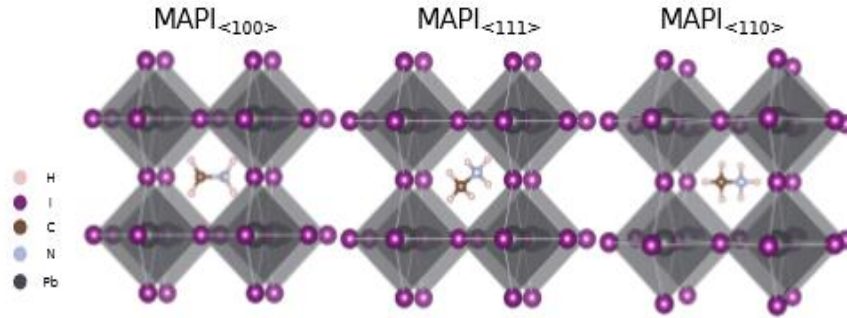
Tablo 1.2. Sentezlenmiş ABX_3 bileşikleri karşılığı gelen fazları ve tolerans faktörleri (Azarhoosh, 2018).

Bileşik	Faz	Tolerans Faktörü
$[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{PbCl}_3$ (MAPC)	Orthorombik, Tetragonal, Kübik	0,985
$[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{PbBr}_3$ (MAPB)	Orthorhombic, Tetragonal, Kübik	0,974
$[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{PbI}_3$ (MAPI)	Orthorombik, Tetragonal, Kübik	0,954
$[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_3$ (FAPI)	Orthorombik, Kübik	1,035
$[\text{NH}_4]\text{PbI}_3$ (NH_4PI)	N/A	0,801
$[(\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2)_2]\text{SrI}_3$ (ACSI)	N/A	1,040
$[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{DyI}_3$ (MADI)	N/A	0,973
$[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{SmI}_3$ (MASmI)	N/A	0,931

Tablo 1.2'de gösterildiği gibi düşük sıcaklık ortorombik ile yüksek sıcaklık sahte kübik arasında değişen üç perovskit faza sahiptir; buradaki yapılar sahte kübik olarak

adlandırılır. MAPI söz konusu olduğunda, ortorombik olandan tetragonala yaklaşık 165 K'deki ilk geçişini yapar. Tetragonalden sahte kübik faza geçiş, ikinci mertebeden kademeli bir geçiştir ve yaklaşık 337 K'da tam bir sahte kübik fazına geçiş yapar. Goldschmidt tolerans faktörleri ile uyumlu olarak, deneysel bulgular MAPC'nin en stabil olduğunu, MAPI ise üçünün en az kararlı olduğunu göstermektedir.

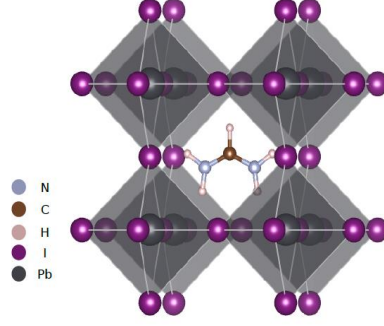
Bu hibrit perovskitler nispeten açık yapılar oluşturur; metal halojenür bağ uzunluğu daha hafif halojenürlerle azalır (bağ uzunluğu azalır). Oda sıcaklığında MAPI, deneysel kafes sabiti $a = 6,266\text{\AA}$ olan sahte küp şeklinde bir yapıya sahipken, MAPC ve MAPC sırasıyla $5,9\text{\AA}$ ve $5,6\text{\AA}$ 'luk daha küçük kafes sabitlerine sahiptir. MAPI'deki açık yapıyı NH_3CH_3^+ molekülünün dönmesine izin verir. Bu durumu hem deneysel olarak hem de moleküler dinamiklerin simülasyonu yoluyla gözlemlenmiştir.



Şekil 1.7. Üç farklı molekül yönelimi ile, MAPI'nin oda sıcaklığında sahte-kübik yapısı (Azarhoosh, 2018).

MAPI için deneysel oda sıcaklığındaki optik bant aralığı $E_g = 1,55\text{ eV}$ 'tur, sentez yöntemine bağlı olarak küçük farklılıklar gözlenmiştir. Bu enerji aralığı güneş pilleri için en uygun değere yakındır ve %30'a yakın bir Shockley-Queisser verimlilik sınırına sahiptir. Birim hücrenin büyüklüğünü azaltan iyot yerine hafif halojenürlerin yerleştirilmesi ile bant boşluğu MAPB için yaklaşık $2,24\text{ eV}$ ve MAPC için yaklaşık $2,97\text{ eV}$ 'a yükselir.

MAPB ve MAPC'nin bant aralığı enerjileri, tek tabaka güneş pilleri için çok yüksek olsa da, çok birleşmeli güneş hücrelerinin uygulamaları bunun gibi bant boşlukları ile mümkün olmaktadır.



Şekil 1.8. $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_3$ 'ün (FAPbI₃) sahte kübik perovskit oda sıcaklığındaki yapısı (Azarhoosh, 2018).

FAPbI₃ simülasyonları organik molekülün oda sıcaklığında, MAPbI₃'de bulunana benzediğini görülmüştür, ancak biraz daha hızlı bir şekilde çözeltesine döndüğünü göstermiştir (Azarhoosh, 2018).

1.12. Moleküler Dinamik Simülasyonu (MD)

Moleküler dinamik (MD) tekniği Newton'un hareket denklemlerini çözerek birçok sistemin sanal deneylerini yürütmek için bilgisayar kullanılır. Sistemdeki parçacıkların değişken koordinatlarını, hızlarını ve kuvvetlerini kaydedip analiz ederek, dinamik süreçler ve istatistiksel özellikler ayrıntılı olarak inceler. Bu tür bilgisayar deneyleri, olağandışı koşullar altında testlerin gerçekleştirilmesini veya mevcut olmayan malzemelerin araştırılmasını kolaylaştırır ve daha doğru ve gerçekçi etkileşim potansiyeli fonksiyonlarının geliştirilmesi, simülasyonların güvenilirliğini ve fizibilitesini sağlar. Şimdiye kadar, MD simülasyonları malzeme bilimi, biyofizik ve biyokimya ile ilgili teorik çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

MD simülasyonları kavramı farklı ölçeklerde uygulanabilir. Her bir atomun belirli bir kütleye sahip bir parçacık tarafından temsil edildiği ve bütün atomun modelini kullanmak oldukça basittir. Hesaplama verimliliği için, moleküller arası etkileşim potansiyelleri, van der Waals etkileşimi için Lennard-Jones potansiyeli, elektrostatik etkileşim için nokta yüklü Coulomb potansiyeli, kimyasal bağlar için harmonik potansiyel gibi basit ve yaklaşık fonksiyonlarla modellenmiştir. Açılar ve burulma açıları için Fourier serileri kullanılmıştır (Li, 2011).

MD simülasyonları tipik olarak X-ışını kristalografisi (XRD), nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) veya teorik modellerle belirlenen üç boyutlu bir protein yapısından başlar ve bir proteinin potansiyel enerji yüzeyine yaklaşmak için

ampirik bir kuvvet alanı kullanır. Kuvvet alanı belirlendikten sonra, sistemin zaman evrimi, belirli bir toplulukta gerekli adımları için uygun bir entegrasyon şeması kullanarak Newton'un hareket denklemlerinin çözülmesi ile belirlenir. Son yıllarda birçok fizyolojik olarak ilgili süreçlerin üzerinde zaman çizelgelerinde simülasyonları verimli bir şekilde gerçekleştirmek mümkün olmuştur ve bu da *MD*'nin geçerli olduğu problemler grubunu genişletmiştir (Li, 2011).

1.12.1. Modelleme ve Simülasyon

Modelleme ve simülasyon, gereksinim tanımlama, program yönetimi, tasarım ve mühendislik, etkin test planlama, sonuç tahmini, gerçek sına ve değerlendirme, imalat ve lojistik desteği gibi tüm uygulamalarda çok önemli bir araç haline gelmiştir.

Modelleme, bir model oluşturma sürecidir. Modellemenin amacı, analistin sistemdeki değişikliklerin etkisini tahmin etmesini sağlamaktır. Bu yüzden model gerçek sisteme yakın bir yaklaşımda olmalı ve belirgin özelliklerin çoğunu içermelidir. Öte yandan, anlaşılması ve denenmesi imkansız olamayacak kadar karmaşık olmamalıdır.

Simülasyon, bilimin herhangi bir dalında, araştırmaların çoğu hem deneysel hem de teorik teknikler kullanılarak yapılır. Bilimin yeni bir yolu olan simülasyonlar, bilimde başka bir alternatif yöntemi oluşturmaktadır. Bilgisayar simülasyonu, geleneksel teori ve deney yaklaşımlarını tamamlayan önemli bir araştırma alanıdır. Simülasyon bir deneme olarak kabul edilemez çünkü gerçek sistemlerde ölçüm yapılmaz. Simülasyon sonuçları teorileri test etmek için deneyler gibi kullanılır. Bir teoriyi diğeriyle test etmek mantıklı değildir, bu yüzden simülasyonlar yeni bir araç sunar. Fiziksel fenomenlerin özelliklerini anlamak için bir tür deneyler ve modeller yapılır. Ancak genellikle teori, deneysel sonuçlarla karşılaştırılamayabilir çünkü analitik çözümler veya yaklaşımlar yeterince iyi olmayabilir. Bu sebepten dolayı, bu deneylerin simülasyon ile yapıldığı ve sonuçların gerçek deneylerin sonuçları ile karşılaştırıldığı görülmüştür. Ve ayrıca, yaklaşımın doğruluğunu test etmek için yaklaşım teorileriyle karşılaştırılabilir.

Genel olarak, bir simülasyon çalışması, tasarlanmış ve geliştirilmiş bir matematiksel model simülasyon yazılımı yardımıyla yapılır. Matematiksel model sınıflamaları deterministik (girdi ve çıktı değişkenleri sabit değerlerdir) veya stokastik

(girdi veya çıktı değişkenlerinden en az bir tanesi olasılıklıdır), statik (zaman hesaba katılmaz) veya değişkenler arasındaki zamanla değişen etkileşimler hesaba katılır). Tipik olarak simülasyon modelleri stokastik ve dinamiktir.

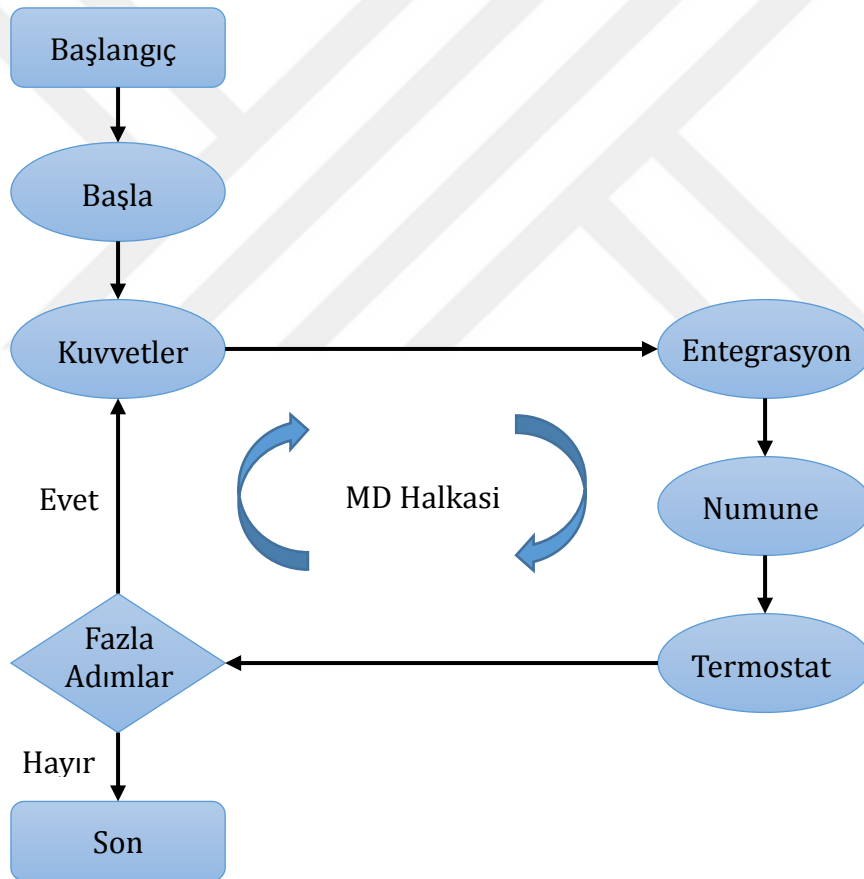
Bir sistemin simülasyonu, bu sistem modelinin çalıştırılmasıdır. Model yeniden yapılandırılabilir ve denenebilir; genellikle laboratuvar ortamında yapılması imkansız veya çok pahalı sistemler için elverişlidir. En geniş anlamıyla, simülasyon, farklı yapılandırma konfigürasyonlarında ve gerçek zamanlı uzun periyotlarda mevcut veya önerilen bir sistemin performansını değerlendiren bir araçtır. Simülasyon, mevcut bir sistem değiştirilmeden veya yeni bir sistem oluşturulmadan, spesifikasyonları karşılama başarısızlık olasılığını azaltmak, öngörülemeyen darboğazları ortadan kaldırmak, kaynakların aşırı kullanılmasını veya aşırı kullanımını önlemek ve sistem performansını optimize etmek için kullanılır.

Modelleme ve simülasyonu kullanma fırsatları çok yüksek olduğunda, bize sağlamış olduğu avantajlar çok olur: maddi kaynaklarından ve zaman tasarruf, daha hızlı ve kolay veri elde edilmesi, geliştirilmiş ürünlerde yüksek kalite ve maliyet sağlanması ve tehlike arz etmesi gibi. Uygun bir şekilde uygulandığında herhangi bir sistemin geliştirmesinde başarı olacaktır. Modelleme ve simülasyonun avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardı. Onlardan şunları sayabiliriz; yanlış yöntem kullanılması halinde hata getirir, teorinin getirdiği sınırlamalar ve her yöntem her moleküle uymamasıdır.

1.12.2. Moleküler Dinamik (MD)

Moleküler dinamik (*MD*) simülasyon yöntemi, maddenin atomik ölçeğini simüle etmek için yararlı bir yöntemdir. Bu yöntemler başlangıçta 1950'lerde tasarlandı ve dijital bilgisayarların güçlü ve uygun maliyetli hale geldiği 1970'lerin ortasında yaygın ilgi görmeye başladı. Hesaplama hızı ve yeni hesaplama algoritmalarındaki ilerlemeler ile gelişmiş yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Moleküler dinamik, atomik ölçekte materyalleri simüle etmenin bir yoludur. *MD*, atomların hareketini simüle etmek için deterministik bir yoldur. Simülasyon, genellikle femtosaniye seviyesinde gerçekleşir. Her zaman adımı için tüm atomlar arasındaki tüm kuvvetler hesaplanır ve sonra yeni pozisyonlar ve hızlar elde etmek için bütünleştirilir. Bu işlemsimülasyonun sonuna kadar yinelenir. Zaman adımlarında malzeme özellikleri pozisyonlar, hızlar ve kuvvetlerden hesaplanabilir.

Nanometre ölçeğindeki kusurların davranışları anlamak için moleküler dinamik simülasyonu çok uygun bir yöntemdir, çünkü atomların konumunu, hızını ve hızlanmasını ya da atomların atomik yörüngesini takip etme yeteneğini vardır. Dahası, moleküler dinamik simülasyonu, hesaplama verimliliğini korurken, daha büyük atom ölçeklerini 100 nanometrelik bir düzlemde okuma yeteneğini verir. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (*TEM*) gibi ileri deneysel teknikler, 1-5 nm mertebesinde küçük dislokasyon döngülerini gözlemlemek için yeterince yüksek bir çözünürlüğe sahiptir, ancak çok küçük dislokasyon döngülerini çözme kabiliyetine sahip değildir. *MD*, bu küçük dislokasyon döngülerinin, çevredeki olan etkileşimlerini atomik ölçekte incelemeyi sağlar. Şekil 1.9, bu hesaplama tekniğini daha iyi anlamak için moleküler dinamik simülasyonu ile ilgili bireysel adımların akış şemasını göstermektedir.



Şekil 1.9. Moleküler dinamik simülasyonunun mantığını açıklayan akış şeması (Steneteg, 2012).

Şekil 1.9’de gösterildiği gibi, bir *MD* benzetimindeki ilk adım, simülasyona dahil edilecek atomların türünü, atomların pozisyonu ve hızlarının başlatılması ile birlikte kurmaktır. *MD* döngüsü iki önemli adımdan oluşur: kuvvet hesaplaması ve

entegrasyon. Kuvvet hesaplaması, tüm atomlar arasındaki etkileşimlerin hesaplandığı yerdir. *MD*, klasik mekaniğin yasalarına dayanmaktadır. Bu de Newton'un hareket denklemlerini çözerek belirlendiği anlamına gelir (Steneteg, 2012).

1.12.2.1. Newton'un İkinci Kanunu

MD simülasyonu tekniği esasen Newton'un ikinci yasasına dayanmaktadır; bir parçacığın ivmesinin onun üzerinde hareket eden kuvvetin kütlesine bölünmesiyle eşit olduğunu ortaya koymaktadır. Zaman ilerledikçe, Newton'un hareket denklemlerini kısa süreli adımlarla birleştirerek parçacık pozisyonları ve hızları güncellenir. Hızlanmayı belirleyen parçacıkların arasındaki etkileşim kuvvetleri, kimyasal olarak kantitatif olarak veya bir dizi potansiyel fonksiyon ve ilgili parametrelerden oluşan bir kuvvet alanı aracılığıyla modellenir (Li, 2011).

MD simülasyonu Newton'un ilgili atomun (parçacık) hareket denklemlerini çözer.

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, i = 1 \dots N \quad (1.3)$$

Kuvvetler, potansiyel bir fonksiyonun negatif türevleridir:

$$F_i = -\frac{\partial P}{\partial r_i} \quad (1.4)$$

Leap-frog algoritması Newton'un hareket denklemlerini birleştirmek için kullanılır. Leap -frog algoritması, hareket denklemini entegre etmek için r ve hız v pozisyonlarını kullanır.

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t}{m}F(t) \quad (1.5)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (1.6)$$

Böyle bir entegratörde, sistemin hareketi kaydedilir. Hareket denklemleri sıcaklık ve basınç faktörleri ile değiştirilebilir (Zhou, 2015).

1.12.2.2. Kuvvet Alanları

Kuvvet alanı yönteminin arkasındaki temel varsayımı, Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Kuvvet alanları deneyseldir ve yapısal özellikleri yeniden üretmek için tasarlanmıştır. Kuvvet alanı yöntemi düzgün kullanıldığında, bilgisayar zamanının

küçük bir kısmında kuantum mekaniksel hesaplamaları doğru bir şekilde cevaplayabilir. Bununla birlikte, kuvvet alanı yönteminde kullanılan hesaplamalar, bir molekül içindeki elektronik dağılıma bağlı olan özellikleri sağlayamaz. Moleküler kuvvet alanı genellikle, bağ gerilmesini, açı bükülmesini, dihedral etkileşimlerini, uygunsuz etkileşimleri (sp^2 hibridize atomlarda düzlemselliğin sürdürülmesini ve kiral merkezlerde konfigürasyonu sağlar) ve bağlanmayan etkileşimleri açıklayan terimleri içerir. Bir kuvvet alanını tanımlamak için hem fonksiyonel form hem de parametreler belirtilmelidir (Ma, 2011).

Klasik MD'deki kuvvet alanları genellikle iki tür etkileşimin tanımına sahiptir: kovalent bağları ile bağlanan atomların etkileşimleri, Van der Waals ve elektrostatik bağları ile bağlanan atomların etkileşimleridir.

$$E_{bonded} = E_B + E_A + E_T + E_I \quad (1.7)$$

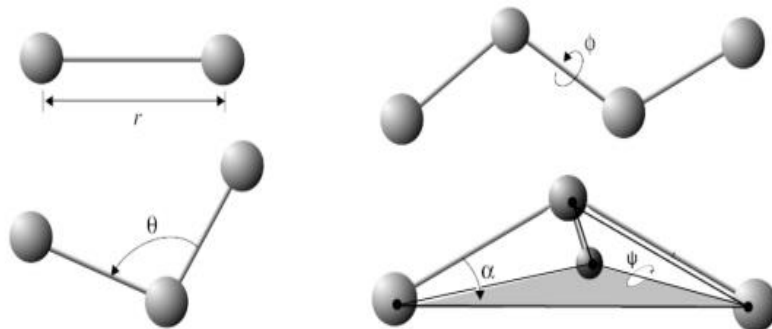
$$E_{non-bonded} = E_{vdw} + E_Q \quad (1.8)$$

Bağ enerjisi (E_B) ve açı enerjisi (E_A) genellikle formun harmonik osilatörleri olarak modellenir.

$$E_B = \frac{1}{2} K_B (r - r_0)^2, \quad E_A = \frac{1}{2} k_A (\theta - \theta_0)^2 \quad (1.9)$$

Burada r , bağlanmış atomlar arasındaki mesafedir, r_0 bağ denge pozisyonu ve K_B bir orantı sabitidir.

Denklem 1.7'nin ilk bölümünde son iki terim. Bükülme (E_T) ve ters çevrilmiş (E_I) potansiyelleri, 4 atomlu gruplarında ki, bağlar ile tersine çevrilmiş açılar (α , Ψ) arasındaki bükülme açısını (θ) açıklar. Bu etkileşimleri bağ gerdirme (r) ve eğme (θ) ile birlikte gösterir.



Şekil 1-10 Klasik MD kuvvet alanları tarafından açıklanan bağlanmış etkileşimler (Hernandez, 2010).

Burulma potansiyeli, K_T , d ve n 'nin orantı sabitleri olduğu denklemi takip eden bir harmonik etkileşimin sonucunu alabilir.

$$E_T = K_T[1 + d \cos(n\phi)] \quad (1.10)$$

Denklem 1.8'de bağlı olmayan atomik etkileşimler, van der Waals (E_{VDW}) ve elektrostatik (E_Q) potansiyellerinden oluşur. Her ne kadar bu potansiyeller genellikle birleşik büyüklükteki küçük bir düzen sırasına sahip olsalar da, bağlanmayan etkileşimler, tanımlanmış bir kesme yarıçapı içindeki tüm atomların etkisini kapsamaktadır ve bilgisayar simülasyonları sırasında hesaplanması, komşuların listelerinin ve hesapların büyük yüzdeler için hesaplanmasını gerektirir. Her bir atoma tek bir yük atanması durumunda, elektrostatik etkileşimler genellikle bir Coulombi kuvveti tarafından temsil edilirler, i ve j çiftleri sırasıyla yük kaynağı temsil eder ve C bir sabittir.

$$E_Q = \frac{Cq_iq_j}{r} \quad (1.11)$$

Yük dipollerin yapısı daha çok karmaşıktır ve enerji, kuvvetler ve tork hesaplamasını gerektirir. Van der Waals etkileşimi, bağlı olmayan etkileşimlerin en önemli kısmıdır ve genellikle MD simülasyonları sırasında çok fazla bilgisayar işlemi gerektirir.

Genel olarak, E_{VDW} tarafından tanımlanan bir Lennard-Jones 12-6 potansiyelini alır, burada ki σ E_{VDW} 'nin sıfıra eşit olduğu çap veya değerdir, \mathcal{E} potansiyel kuyu derinliği ve r iki parçacık arasındaki mesafe.

Bağlı olmayan etkileşimlerin alternatif formları Buckingham üste 1-6 ve denklemler tarafından tarif edilen Morse potansiyelleridir.

$$E_{VDW} = Ae^{-\frac{r}{\rho}} - \left(\frac{C}{r}\right)^6 \quad (1.12)$$

$$E_{VDW} = D_o[e^{-2\alpha(r-r_o)} - 2e^{-\alpha(r-r_o)}] \quad (1.13)$$

Moleküllerin davranışları gözlemek için burada ki r çifti ile A , C , D_o ve α arasındaki mesafenin, bilgisayar simülasyonunda kullanılan potansiyel ile atomların veya moleküllerin arasında iyi bir uyum sağlamak için tanımlanan sabitlerdir (Hernandez, 2010).

1.13. Ab-İnitio Hesaplamaları

Bu yöntemler Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanır. Ayrıca hesaplamaları, ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdeğin kütlesi ve yükleri gibi fiziksel sabitlere dayanmaktadır. Bu teori birçok elektron problemini tek bir electron problemi gibi düşünerek çözüme gider. Ab-initio yöntemleri matematiksel yaklaşımlar kullanır.

1.13.1. Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde, enerji ve dalga fonksiyonu elektronik Schrödinger denkleminin çözümünden bulunur.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} [\Psi(x) + v(x)] = E \Psi(x) \quad (1.14)$$

Denklem 1.14 'te verilen Ψ sistemdeki elektronların koordinatlarına bağlı matematiksel fonksiyon olup dalga fonksiyonu olarak adlandırılmaktadır. E terimi ise sistemin toplam elektron enerjisidir.

1.13.2. Hartree -Fock Yaklaşımı

HF yaklaşımı çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmaya dayanır. Tek elektron dalga fonksiyonuna orbital denilmektedir.

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \dots \Phi_n(n) \quad (1.15)$$

Denklem 1.15' te gösterilen $\Psi(1, 2, \dots, n)$ yaklaşık dalga fonksiyonunu, $\Phi_1(1)$ hidrojen atomunun çeşitli enerji seviyelerine karşılık gelen atomik orbitallerini simgelemektedir. Parantez içindeki sayılar ise orbitaldeki elektronu belirtmektedir

1.13.3. Yarı-Ampirik Metotlar

Yarı-ampirik metotların temeli Hartree-Fock teorisine dayanmaktadır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, denklemi daha hızlı ve daha doğru çözmek için kullanılmaktadır. Bu metotlar genellikle kullanılan teorik varsayımların kısaltmaları ile adlandırılmaktadır. Sıklıkla kullanılan metotlar PM3, MNDO ve AM1'dir. Bu sayılan metotlar diferansiyel iki atomlu örtüşme integral yaklaşımının (NDDO)

ihmaline dayanmaktadır. Daha eski metotlar olan CNDO ve INDO daha basit integral şemalarını kullanmaktadırlar. Bu üç yaklaşımda ZDO sınıfına aittir.

Bu yaklaşımlarda iki elektron arasındaki integral ve merkez atomlar arasındaki yük dağılımı ihmal edilmektedir. Parametreye bağlı birçok düzenleme, yaklaşık kuantum mekanik modelini doğrulamak için kullanılmaktadır. Parametrelerin nasıl belirlendiği yarı deneysel metodun karakterini belirlemektedir. MNDO, AM1 ve PM3 için parametreler belirlenirken, hesaplanan enerji sistemin toplam enerjisi olarak tanımlanamamaktadır, yapının sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. Yarı deneysel metotlar kesin sonuçlar vermemektedir. Büyük sistemler için kullanılabilir. AM1, MNDO/3 ve PM3 MOPAC, AMPAC, HyperChem ve Gaussian programlarında kullanılan metotlardan bazılarıdır (Tiftikçi, 2008).

1.13.4. MD Uygulamaları

MD simülasyonları sıklıkla proteinler gibi biyomolekülleri simüle etmek için kullanılır. Sadece biyomoleküller değil, genel olarak polimerler, örneğin şeker oligomerleri veya basit polimerler de simüle edilebilir. Her durumda uygun şekilde parametreleştirilmiş bir kuvvet alanı kullanmak önemli bir konudur. Polimerler basit moleküllerde parçalanabilir; daha sonra yoğunluk, buharlaşma ısı ve çözünme serbestenerjisi gibi deneysel verileri çoğaltmak için parametreleştirilir. Uygun bir kuvvet alanı bulduktan sonra, polimerler bir araya getirilebilir ve parametrenin seti daha büyük molekül için de geçerliyse simülasyon gösterilir. *MD* simülasyonunun uygulama sayısı büyüktür ve artan bilgisayar gücü ile bu sayı daha da artacaktır (Winger, 2008).

1.14. Material Studio Programı

Materials Studio, malzeme biliminde ve kimyadaki araştırmacıların bir maddenin atomik ve moleküler yapısının özellikleri ve davranışlarıyla olan ilişkilerini anlamalarını sağlamak için tasarlanmış bir modelleme ve simülasyon ortamıdır.

Materials Studio CASTEP modülü; seramik, yarı iletkenler ve metaller gibi çok çeşitli malzeme sınıfları için katıların, arayüzlerin ve yüzeylerin özelliklerini simüle etmek için yoğunluk fonksiyonel teorisi (*DFT*) kullanan bir *ab-initio* kuantum mekanik hesaplama programıdır. İlk prensip hesaplamaları, araştırmacıların herhangi bir

deneysel girdiye ihtiyaç duymadan bir sistemin elektronik, optik ve yapısal özelliklerinin doğasını ve kökenini araştırmasını sağlar. Materials Stüdyosu CASTEP modülü, ampirik modellerin eksik olduğu ve deneysel verilerin seyrek olabileceği katı hal fiziği, malzeme bilimi, kimya ve kimya mühendisliği problemlerini araştırmak için çok uygundur.

1.14.1. CASTEP modülün Özellikleri ve Kabiliyetleri

CASTEP modülünün hesaplama yetenekleri toplam enerjiler, kuvvetler ve gerilimler, geometri optimizasyonları (birim hücre parametreleri dahil), *NVE*, *NVT*, *NPH* ve *NPT* topluluklarını kullanarak moleküler dinamikleri, elastik sabitler, değişim ve korelasyon etkilerini tahmin etmek için yerel, gradyan düzeltmeli ve yerel olmayan işlevlerin seçimi ve manyetik sistemler de dahil olmak üzere kuvvetle ilişkili sistemler için LDA + U yöntemi olarak sayılabilir.

CASTEP modülü bağ yapıları, dielektrik fonksiyonu, yansıma, elektron iş fonksiyonu, *IR* spektrası, frekansa, optik özellikler, fonon dağılımı, raman spektrası, yarı harmonik yaklaşımda termodinamik özellikler (serbest enerji, entalpi, entropi, ısı kapasitesi) ve elastik sabitleri özellikleri hesaplayabilir (3dexperience Platform, 2016).

1.15. Periyodik Sınır Koşulları

Newton'un hareket denklemlerini entegre ederek, sistemdeki parçacıklar başlangıçtaki hızlarına ve aralarındaki etkileşimli kuvvetlere göre uzayda hareket edebilirler. Bununla birlikte, *MD* simülasyonlarında işlem görebilecek parçacıkların sayısı, bilgisayar donanımının performansı ve kapasitesi ile sınırlıdır.

Mikroskopik sistem ile makroskopik dünya arasındaki boşluğu doldurmak için, simülasyon birim hücresinin periyodik görüntüleriyle kendisini üç boyut üzerinde çoğaltarak sonsuz bir sistemi makul bir şekilde modellemesine izin veren periyodik sınır koşulları uygulanır. Bu işlem yüksek dereceli kristaller için mükemmel şekilde çalışır, ancak sıvı simülasyonlarında yapay maddeler ortaya çıkar, çünkü sıvılar kristallerden çok daha fazla düzensizdir. Bu tür hatalar, çeşitli sistem boyutlarında simülasyonlar yapılarak tahmin edilebilir. Neyse ki, bu hatalar genellikle binlerce veya daha fazla atom içeren büyük sistemlerde çok küçüktür ve periyodik yaklaşımı altında verimli araştırma sonuçları elde edilmiştir.

Periyodik sınır koşulları, simülasyon kutusu ve periyodik görüntüleri arasında kesintisiz bağlantılar gerektirir. Bu nedenle, simülasyon kutusunun üç boyutta istiflenebilecek çokgen şeklinde olması gerekir. Triklinik kutunusu iyi bir seçimdir, a , b ve c vektörü ile tanımlanan keyfi bir şekle sahip triklinik kutunun hacmi

$V_{box} = a \cdot (bxc)$ 'dir. Triklinik kutu tipi, kübik ve kesilmiş oktahedron kutularının özel durumlarını kapsar (Li, 2011).

1.16. Literatür Taraması

Yuan Ma ve arkadaşları, “ilk prensip ve moleküler dinamiklerden perovskit güneş pilleri için boşluk taşıma malzemeleri” başlıklı çalışmada üç yeni farklı boşluk iletim katmanı (*HTM*), CBP-OD, CBP-2OD ve CBP-30D tasarlamışlar, Marcus teorisi ve Einstein-Smoluchowski teorisi ile ilişkili kuantum kimyası ve moleküler dinamik simülasyonları kombinasyonu ile yapısal, elektronik ve optik özellikler, yeniden düzenleme enerjisi, kristal paketleme etkileşimleri, transfer integralleri ve yük hareketliliği araştırmışlardır (Li, 2017).

Zelenyak ve arkadaşları, “modifiye interatomik etkileşim potansiyelleri ile perovskit yapılarında moleküler dinamik” başlıklı çalışmada bilgisayar simülasyonunun metodolojisini geliştirmek ve perovskit sistemleri için atomik potansiyellerin şekil ve parametrelerini optimize etmek için CaTiO_3 temel yapısının (Ca_2^+ , Ti_4^+ ve O_2^-) *MD* ile gerçekleştirmişlerdir. Atomlararası etkileşim potansiyelinin gösterimi ve modifikasyonunun sistemin denge durumuna etkisi incelenmiştir (Zelenyak, 2016).

Edoardo Mosconi ve arkadaşları, “fotovoltaik uygulamalar için karışık halojen organometal perovskitlerin birinci ilkeleri modellenmesi” başlıklı çalışmada yüksek verimli katı hal güneş pilleri için temel malzemeler olan organometal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ve karışık halid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{X}$ perovskitler ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) hesaplamalı olarak araştırmışlar. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskitler, $\text{I} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl}$ serisi boyunca beklenen emilim kayması sergilemiş. arışık halid sistemleri, şaşırtıcı bir şekilde $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ (veya $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-Cl}$) perovskitlerinin ~ 800 nm dalga boyunda benzer soğurma başlangıcına sahip olduğunu, buna karşın $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 'nin ~ 700 nm'nin altında ışık emdiğini göstermiş. Bu malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerini güneş pilleri aktif katmanları olarak uygulamanın ışığında kavrayabilmek

için $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{X}$ perovskitler üzerinde periyodik *DFT* hesaplamaları yapılmıştır (Mosconi, 2013).

Luis K. ve arkadaşları, “Karışık Katyonlar ve Halid Anyonları ile Perovskit Malzemeleri ve Güneş Pilleri Üzerindeki gelişmeler” çalışmasında Fotovoltaik uygulamaları için organik-inorganik halid perovskit malzemeleri (örn., MA = CH_3NH_3^+ , FA = $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) MAPbI_3 , FAPbI_3 gibi malzemeler yoğun olarak incelenmiştir. Bu çalışmada, karma katyon ve halid perovskitlerin sentez ve temel yönleri ile *PV* cihazın performansı, uzun vadeli stabilite ile ilişkili son gelişmeleri gözden geçirilmiştir (Zhou, 2015).

1.17. Tezin Amacı

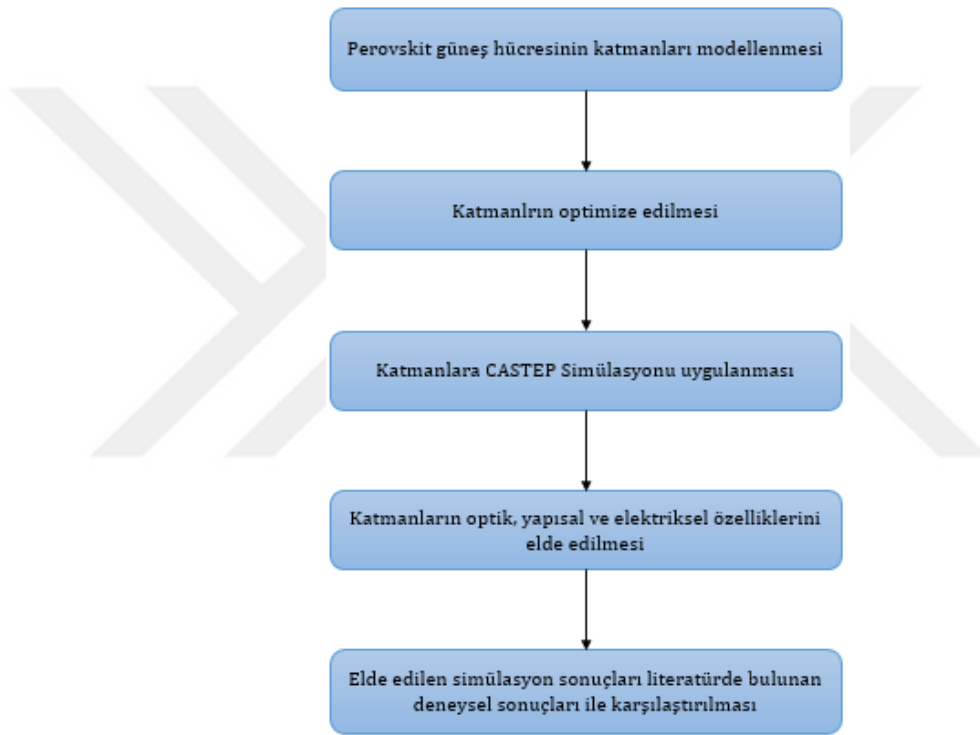
Bugüne kadar perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, P3HT ve TiO_2 'in yapısal, elektronik ve optik özellikleri inceleyen sistematik bir çalışma olmadığından dolayı bu tez çalışmasında bu özellikler atomik seviyesinde incelenmiştir. Bu tez çalışmasında Materials Studio programı kullanarak beş katmandan oluşan perovskit güneş hücreleri oluşturduk, ilk katman K_1 metal (Ag/Cu/Au), katman K_2 boşluk iletim katmanı (*HTM*) P3HT, katman K_3 perovskit ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), katman K_4 TiO_2 son katman K_5 iletken film indiyum kalay oksit (*ITO*).

Katmanların yapısal, elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. Perovskit ile ilgili literatürde moleküler dinamik simülasyonları ile ilgili çok kapsamlı bir çalışma olmadığından dolayı perovskite güneş hücrelerinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında perovskit güneş hücrelerinin $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 katmanlarının x-ışın kırınımı, enerji durumların yoğunluğu *DOS*, bnat yapısı *BS*, radyal dağılım fonksiyonu, optik yansıma, optik emilim, optik kırılma indisi, dielektrik, enerji kayıp fonksiyonu ve elektriksel iletkenliğini hesaplanmıştır.

2. YÖNTEM

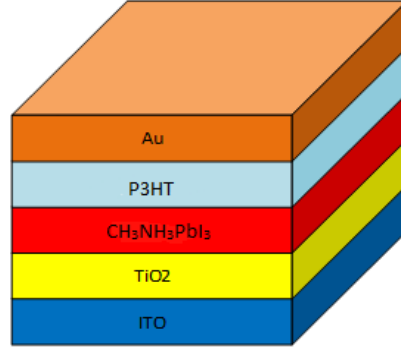
Bu tez çalışmasında ilk olarak perovskite güneş hücresinin katmanları modellenmiştir. Sonra perovskite güneş hücresinin $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 katmanları optimize edilmiştir. Perovskite güneş hücresinin $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 katmanları optimize edildikten sonra CASTEP simülasyonuna tabi tutulmuşlardır. CASTEP simülasyonu sonucunda $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 katmanlarının optik, yapısal ve elektrik özellikleri elde edilip analiz edilmişlerdir. Elde edilen simülasyon sonuçları literatürde bulunan deneysel sonuçları ile karşılaştırılmıştır.



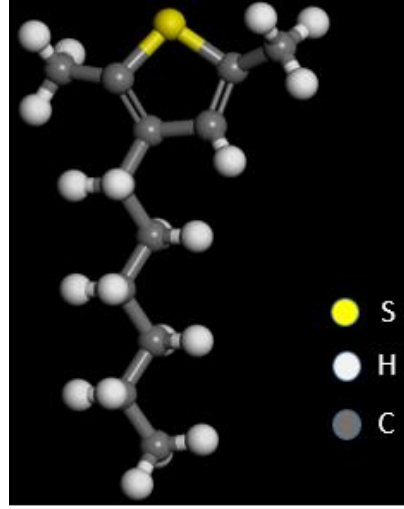
Şekil 2.1. Tezin akış şeması

2.1. Güneş Hücreleri Modellenmesi.

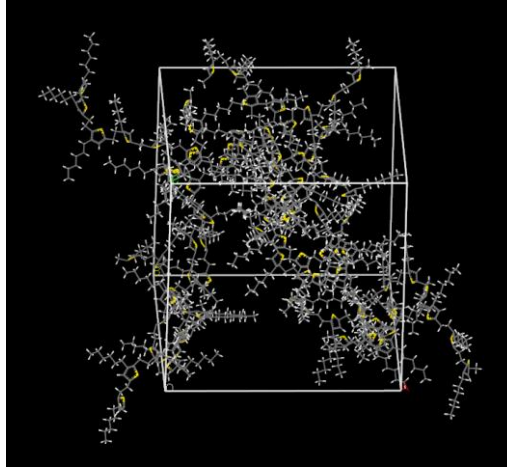
Güneş hücre yapısının modelini elde etmek ilk amacımızdır. Prosedür ise şu şekilde ilerlemiştir; en başta beş katmanlı bir güneş hücresi Materials Studio 7.0 programı kullanılarak elde edilmiştir; ilk katman K_1 metal (Ag/Cu/Au), katman K_2 boşluk iletim katmanı (HTM) P3HT, katman K_3 perovskit ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), katman K_4 TiO_2 ve katman k_5 iletken film indiyum kalay oksit (ITO). Ardından güneş hücrelerin yapısının aynı programın Forcite modülü ile geometrik olarak optimize edilmiştir.



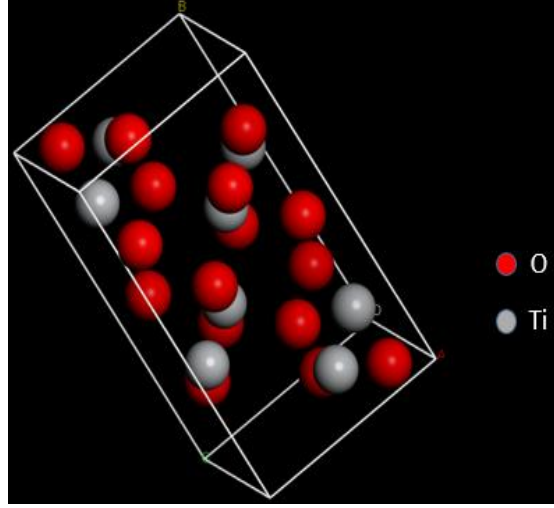
Şekil 2.2. Perovskit güneş hücresinin katman yapısı.



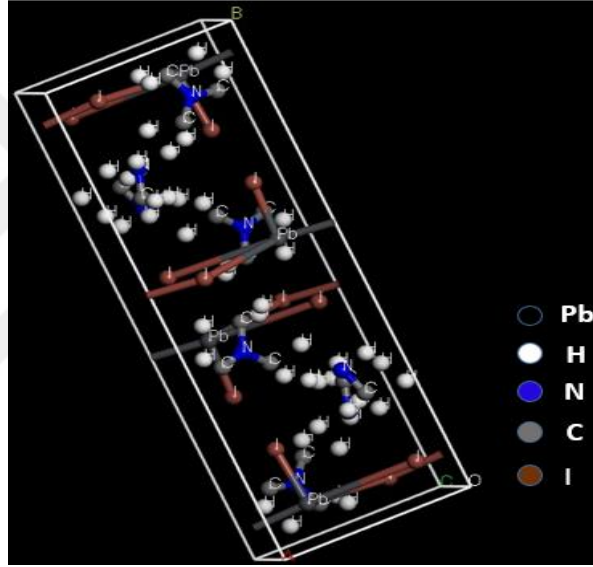
Şekil 2.3. 3HT (3-hexylthiophene-2,5-diy) (Tek monomer)'in atomik düzeydeki görüntüsü.



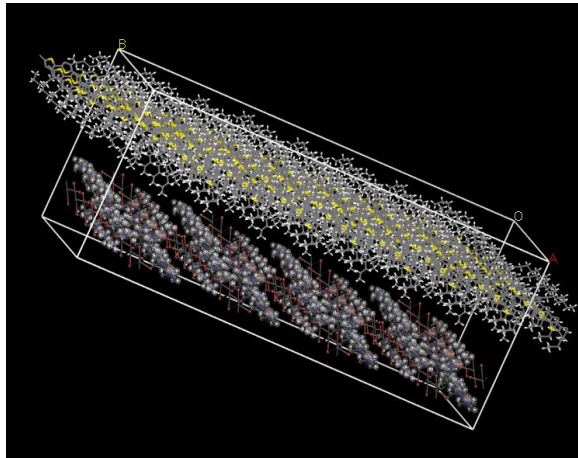
Şekil 2.4. P3HT Poly (3-hexylthiophene-2,5-diy) (100 monomer)'in atomik düzeydeki görüntüsü.



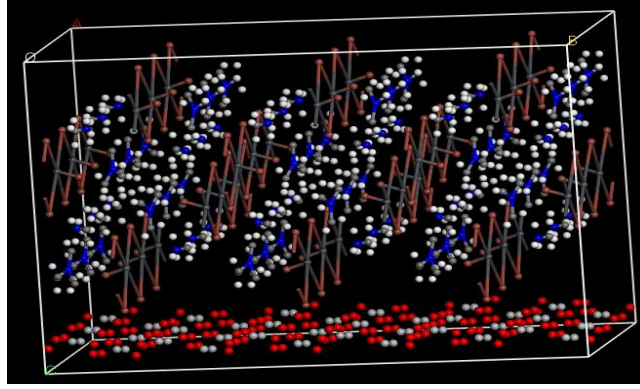
Şekil 2.5. TiO₂ Kristalı'nın atomik düzeydeki görüntüsü.



Şekil 2.6. Perovskit (CH₃NH₃PbI₃) Kristalı'nın atomik düzeydeki görüntüsü.



Şekil 2.7. Perovskit (alt tabaka) ve P3HT (üst tabaka) tabakalarının atomik düzeyde görüntüsü.

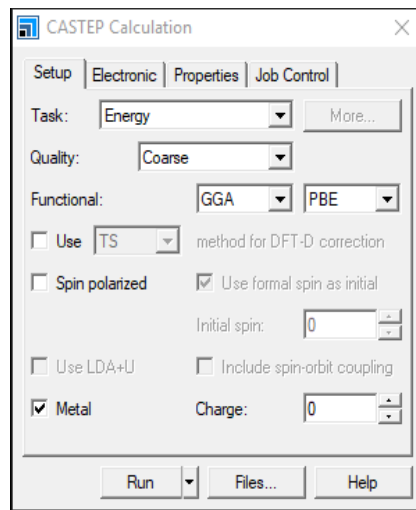


Şekil 2.8. Perovskit ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) (üst tabaka), ve TiO_2 (alt tabaka) Tabakalar

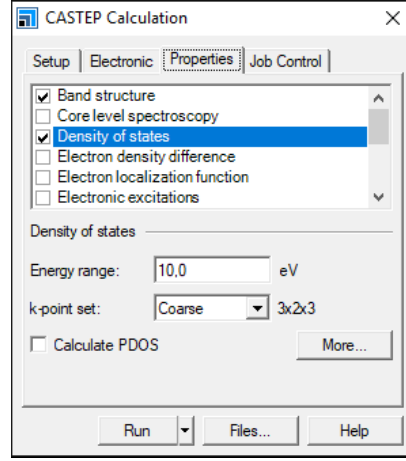
2.2. Güneş Hücrelerinin Simülasyonu

Materials Studio 7.0 programı yardımıyla modellediğimiz katmanlarının (TiO_2 , 3HT ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) yapısal, elektronik ve optik özellikleri nano boyutta incelenip analiz edilmiştir. Forcite modülü kullanarak 3HT katmanının radyal dağılım fonksiyonu hesaplamasında kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında analiz edilen tüm moleküller için elektronik, yapısal ve optik özellikleri hesaplanırken ilk prensip hesaplamaları kullanılarak CASTEP modülüyle yapıldı, ve tüm moleküller için elektronik yapıları ve bant parametreleri geliştirilmiş gradian yaklaşımı (*GGA*) ile elde edilmiştir. Şekil 2.8’de CASTEP modülünün enerji hesaplama parametreleri gösterilmiştir. Kullanılan bilgisayarın kapasitesi yüksek olmadığı için kaliteyi “Coarse” olarak seçilmiştir.

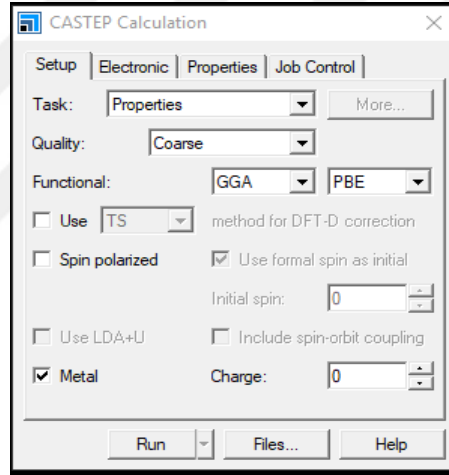


Şekil 2.9. CASTEP enerji hesaplama parametreleri

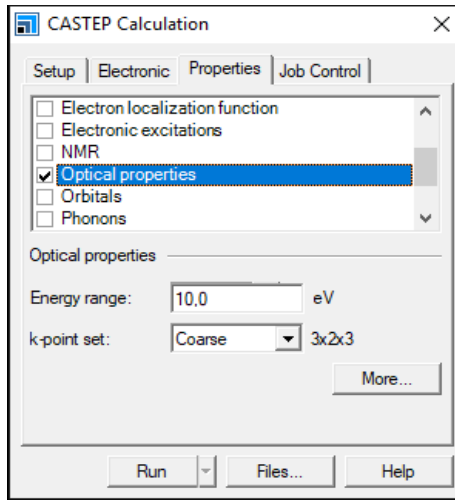


Şekil 2.10. CASTEP BS ve DOS hesaplama parametreleri.

Optik ve elektrik iletkenliğinin özellikleri hesaplamasında da aynı parametreler kullanılmıştır sadece seçilen özellikler optik özellikler olarak seçilmiştir.



Şekil 2.11. CASTEP optik özelliklerinin hesaplama parametreleri



Şekil 2.12. CASTEP optik özelliklerinin hesaplama parametreleri.

3. ANALİZ EDİLECEK PARAMETRELER

Bu tez çalışmasında *MD* simülasyon ve kuantum hesaplamaları ile perovskit güneş hücresinin (TiO ve CH₃NH₃PbI₃) katmanlarının ve 3HT monomerinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri hesaplanmıştır.

3.1. Elektronik ve Yapısal Özellikler.

3.1.1. Enerji Durumların Yoğunluğu (DOS) ve Bant Yapısı (BS)

DOS ve *BS* yoğunluğu, elektronlar, fononlar gibi kuantum parçacıklarının nicelleştirilmiş özelliklerinin doğrudan bir sonucudur. Bu parçacıklar yalnızca izin verilen belirli kuantum hallerini doldurabildiklerinden *DOS*, işgal edilebilecek her enerji seviyesinde enerji aralığı başına durum sayısını temsil eder. Enerjinin bir fonksiyonu olarak *DOS*, aşağıdaki denklemi kullanarak, Brillouin bölgesindeki tüm vektör enerjileri üzerinde tüm bantların bir toplamı yapılarak hesaplanabilir:

$$DOS(E) = \frac{1}{N_K} \sum_k \delta(E - E_k) \quad (3.2)$$

N_k , ilk Brillouin bölgesini kapsayan toplam k -vektör sayısıdır ve δ delta-fonksiyonudur. Burada, yalnızca delta işlevini kullanmanın, E 'nin bir işlevini vermek yerine *DOS* için histograma benzer bir sayı verdiğini not etmek önemlidir. Katıların tüm elektriksel-termal özellikleri, E 'nin bir fonksiyonu olarak *DOS*'a bağlı olduğundan, basit bir histogram o kadar kullanışlı değildir. Aksine, delta işlevi bir Gauss dağılımı ile değiştirilir. Hesaplama süresini azaltmak ve Gauss dağılımının kuyruğundaki veri noktalarının ortadakilerden daha az önemli olmasından dolayı, δ 'nın dışına düşen herhangi bir nokta Gauss fonksiyonunun hesaplanmasından ihmal edilir. *BS* genellikle Brillouin bölgesinde belirli yüksek simetri k noktalarında (*BS* grafiği için seçilmiş) enerji durumlarının varlığını temsil etmek için kullanılır (Choudhary, 2016).

3.1.2. Radyal Dağılım Fonksiyonu

Maddelerin fazları büyük ölçüde atomlarının uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile belirlenebilir. Kristal yapı katıların atomları uzayda periyodik olarak dizilmiştir. Böyle bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Referans noktası olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$

(koordinasyon sayısı) ile gösterilmek üzere $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu olarak tanımlanır.

$$g(r) = \frac{v}{n^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \quad (3.3)$$

Burada N sistemdeki toplam atom sayısı ve V toplam hacimdir (Canan, 2012).

3.1.3. X-Işını Kırınım Modeli (XRD).

X-ışını kırınımı (*XRD*) 1-100 nm aralığında nanomalzemelerin yapısal özellikleri incelenmesi için güçlü bir yöntemdir. X-ışınlarının dalga boyu atom ölçeğinde olduğundan, nano malzemelerin yapısını incelemek için birincil araçtır. *XRD*, atomik boşluğu ölçülmesinde en çok tercih edilen tekniktir ayrıca ince filmlerde ki gerilme durumlarını belirlemek için de kullanılır. *XRD* ile ölçülen pikler, arayüzlerdeki atomik düzenlemeler hakkında doğru bilgiler sağlayabilir.

Bragg yasası, yansıyan X-ışınının dalga boyunu (λ), atomik düzlemler (d) ve kırınım açısı (θ) arasındaki mesafeyi şu şekilde ifade eder. (Sharma, 2012).

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.4)$$

3.2. Optik Özellikler

Malzemelerin optik özellikleri, *DFT* hesaplamasından elde edilen enerji seviyesi ve dalga fonksiyonu bilgisinden elde edilebilir.

3.2.1. Optik Kırılma indisi

Kırılma indisi, incelemek isteyebileceğimiz tüm malzemelerin tüm optik özellikleri hakkında bilgi içerir. Kırılma indisinin gerçek kısmı, Sellmeier denklemi ile yaklaşık olarak hesaplanmaktadır.

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^N \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} \quad (3.5)$$

3.2.2. Dielektrik Fonksiyonu

Malzemelerin dielektrik fonksiyonunu hesaplamak için dolu edilmiş enerji seviyesinden boş enerji seviyesine elektron geçiş olasılığı kullanılabilir. Dielektrik

fonksiyondan yansıma, emilim, geçirgenlik, kırılma indeksi özellikleri hesaplanabilir (Choudhary, 2016).

Dielektrik fonksiyon $\varepsilon(\omega)$, gerçek kısım $\varepsilon_r(\omega)$ ve sanal kısım $\varepsilon_i(\omega)$ toplamı olarak yazılabilir.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + \varepsilon_i(\omega) \quad (3.6)$$

Dielektrik fonksiyonların gerçek kısmı ve sanal kısmı, malzemenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimini verir. Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı, ortam tarafından foton emilimi nedeniyle ortamın enerji kaybını verirken, dielektrik fonksiyonun gerçek kısmı ε_r , ortam içinde depolanan enerjiyi spektral aralıkta vermektedir (Akbudak, 2018).

3.2.3. Enerji kayıp fonksiyonu

Enerji kaybı fonksiyonu (*ELF*), dielektrik fonksiyonun tersinin sanal kısmı ile orantılıdır:

$$ELF = IM \left[-\frac{1}{\varepsilon(q,W)} \right] \quad (3.7)$$

Genel olarak, çarpışmalarda elektronlar tarafından aktarılan momentum ihmal edilemez ve farklı enerji aralıklarında sabit değildir. Bu nedenle, denklemden ifadeyi hesaplamadan önce dielektrik fonksiyonun optik sınır dışında da değerlendirilmesi gerekir. Bu bağlamda, sonlu momentum transferi için dielektrik tepkinin hesaplanması, elastik olmayan etkileşimlerin işlemlerinde önemli bir konudur ve enerji kaybı spektrumları ve ikincil elektron çizgilerinde çarpıcı bir etkiye sahiptir (Azzolini, 2017).

3.2.4. Elektriksel iletkenlik Özellikler

Genel iletkenlik, alternatif akım (*AC*) iletkenlik ve doğru akım (*DC*) iletkenliğin toplamıdır.

$$\sigma = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} \quad (3.8)$$

Frekans ve *AC* iletkenliğinden bağımsız olan *DC* iletkenliği, metal iyonları arasındaki elektron sekmesi nedeniyle oluşabilecek ve aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanan frekansa bağlı davranışı gösterir.

$$\sigma_{Ac} = \epsilon \epsilon_0 \omega \tan \delta \quad (3.9)$$

' ω ' açısal frekanstır, ϵ_0 , boş alanın geçirgenliğidir (Kazmi, 2015).

3.2.5. Optik Emilim Özellikler

Fotonların materyal tarafından emilimi, yarı iletkenlerin bant aralığı enerjisini ölçmek için önemli bir tekniktir. Bir moleküler emilim spektrumundaki spektral çizgiler bir fotonun emiliminden kaynaklanır. Bu emilim, molekülün enerjisi değiştiğinde gerçekleşir. Emilimden sonra molekülün uyarılmış durumuna gelir. Elektromanyetik bir dalga için elektrik alanı bileşeni şu şekilde yazılabilir:

$$F_i = F_i^\omega \cos(Kr - \omega t) \quad (3.10)$$

Burada k yayılma vektörü, ω frekans, r konum vektörü ve t zaman koordinatıdır. Elektromanyetik dalganın dalga boyu molekül denklemindeki bir bağın uzunluğuna kıyasla daha büyük olduğunda 3.10 denklemi şu şekilde yazılabilir (Södergren, 2004).

$$F = F_i^\omega \cos \omega t \quad (3.11)$$

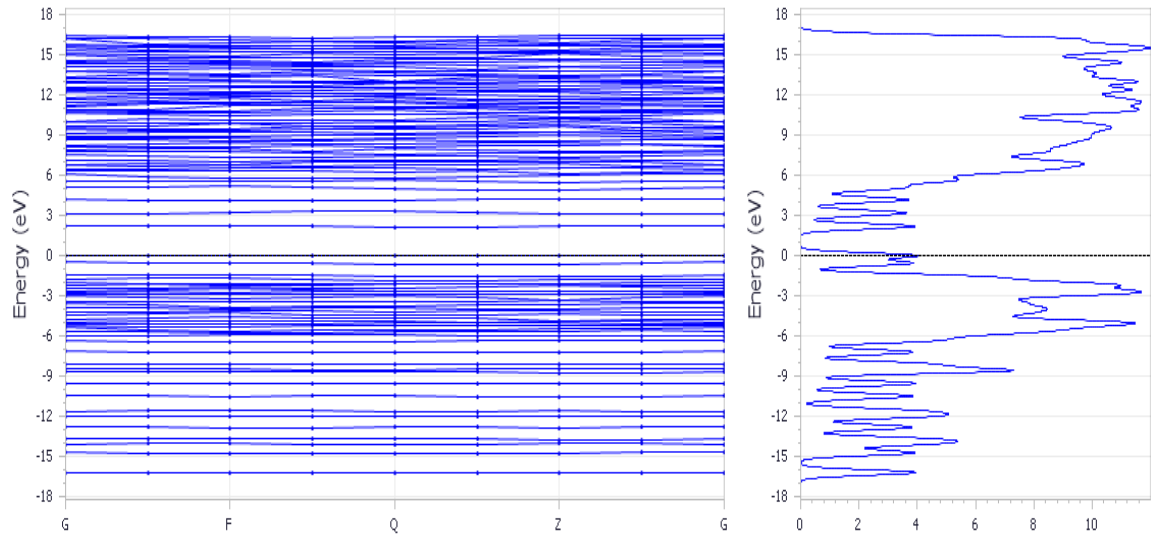
4. ANALİZ

Bu bölümde perovskit güneş hücresinin $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ ve TiO_2 katmanlarının ve 3HT monomerinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri analiz edilmiştir. Yaptığımız analizler sonucunda XRD grafiği, *DOS* ve *BS* grafiği, RDF grafiği, yansıma grafiği, emilim grafiği, kırılma indisi grafiği, dielektrik grafiği, enerji kayıp fonksiyonu grafiği, elektriksel iletkenlik grafiği elde edilmiştir.

4.1. TiO_2 için Elektronik ve Yapısal Özellikler

4.1.1. Enerji Durumların Yoğunluğu (*DOS*) ve Bant Yapısı (*BS*)

Enerji bandı yapısı (*BS*) ve TiO_2 katmanlarının enerji durumu yoğunluğu (*DOS*) Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Enerji bandı boşluğu 2.129 eV olduğu için TiO_2 'nin bant yapısı yarı iletken olarak davranışlar göstermektedir. Sıfır üstündeki değerler değerlik bandını ve sıfırın altındaki değerler iletkenlik bandını göstermektedir. Büyük bant boşluğu olmasından dolayı tek birleşme noktasına sahip güneş hücrelerine uygundur.



Şekil 4.1. TiO_2 'in enerji durumların yoğunluğu (*DOS*) ve bant yapısı (*BS*)'nin grafiği.

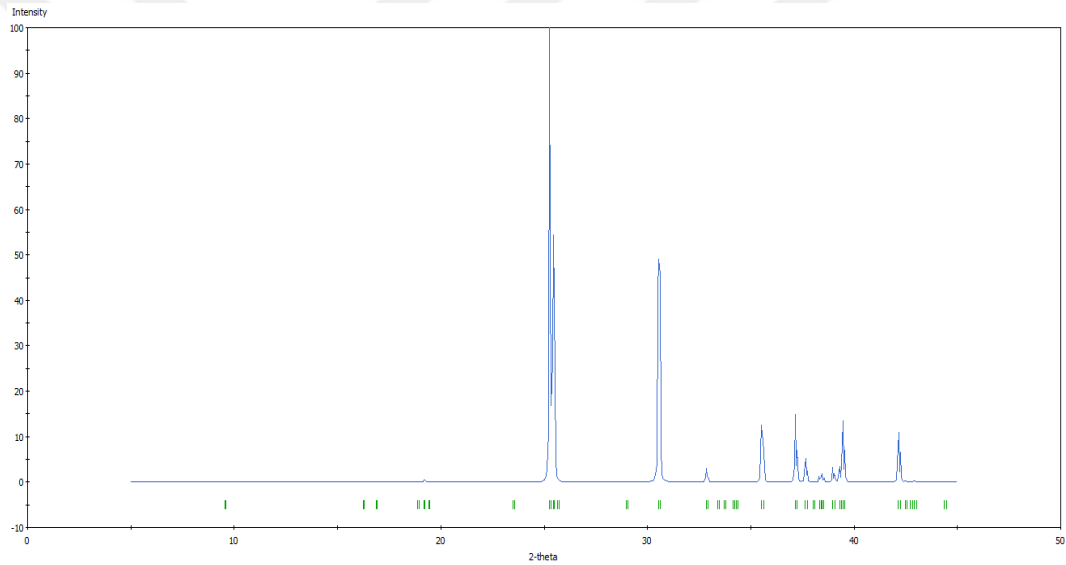
4.1.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

TiO_2 kristallerinin *XRD* grafiği, Şekil 4.2'de gösterilmiştir. *XRD* TiO_2 kristallik yapıları araştırmak için kullanılır. TiO_2 yapısında kırınım açısı 2θ , $25,4^\circ$, 31° , 36° ve $37,5^\circ$ değerlerinde kuvvetli kırılma pikleri görülmüştür. Bu piklerin diğerlerine göre hem şiddetli hemde geniş piklerdir. TiO_2 'in *XRD* tepe noktalarının yoğunluğu,

oluşturulan nanoparçacıkların kristal olduğu ve geniş kırılma tepe noktalarının çok küçük boyutlu kristalleşmeler olduğu gösterir.

Tablo 4.1. TiO_2 'in *XRD* grafiğinde oluşan piklerin değerleri.

Işık Kırınım Açısı (2θ)	Işık Şiddeti Yoğunluğu
25,4°	100
31,0°	47
36,0°	10
37,5°	15

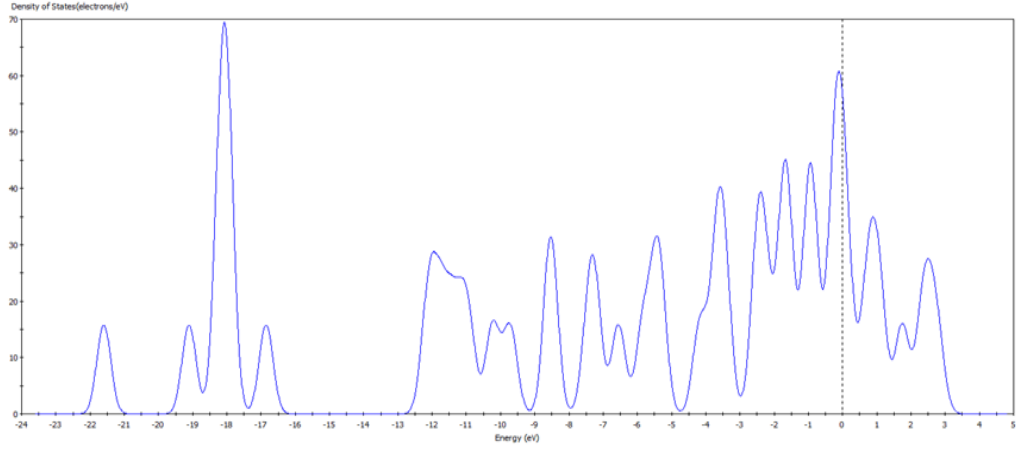


Şekil 4.2. TiO_2 kristalinin *XRD* grafiği.

4.2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün Elektronik ve Yapısal Özellikleri

4.2.1. Enerji Durumların Yoğunluğu (DOS)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanlarının yoğunluğu (*DOS*) grafiği Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Şekil 4.3'te gösterildiği gibi, enerji sıfır ve sıfır civarında iken, maksimum değerlik bandını görülmüştür. En güçlü tepeler letkenlik bandında 0 eV civarında ve değerlik bandında (-18) eV civarında görülmüştür. Bu da $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün bileşiklerinin yarı iletken olarak davranış sergilediği göstermektedir.



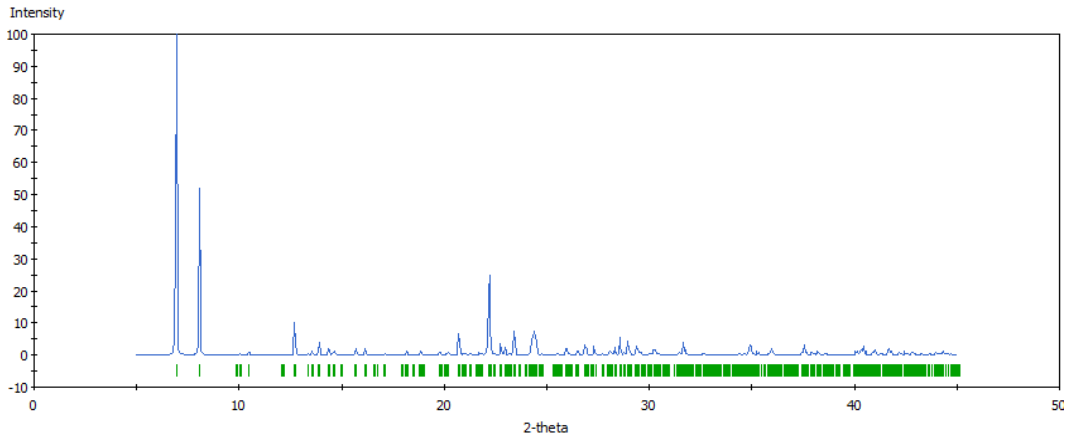
Şekil 4.3. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün enerji durumların yoğunluğunun grafiği

4.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün XRD grafiği Şekil 4.4'te gösterilmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün yapısında kırınım açısı 2θ , 7° en yüksek değerine ulaşmıştır. Grafikte belirten 7° , 8° , 13° ve 22° 'de kuvvetli kırılma pikleri görülmüştür. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün XRD grafiğinde oluşan tepelerin kristal olduğu göstermiştir.

Tablo 4.2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün XRD grafiğinde oluşan piklerin değerleri.

Işık Kırınım Açısı (2θ)	Işık Şiddeti Yoğunluğu
7°	100
8°	50
13°	10
22°	30

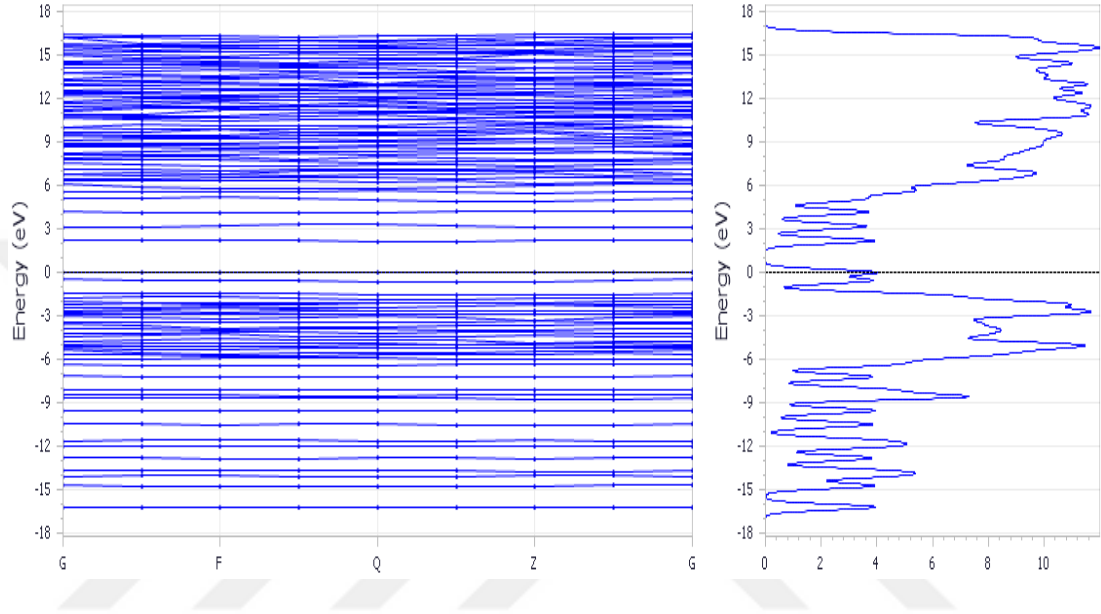


Şekil 4.4. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün XRD grafiği.

4.3. 3HT Monomerinin Elektronik ve Yapısal Özellikler

4.3.1. Enerji Durumların Yoğunluğu (DOS) ve Band Yapısı (BS)

Enerji bandı yapısı (BS) ve 3HT enerji durumlarının yoğunluğu (DOS), Şekil 4.5'te gösterilmiştir. İletkenlik bandında en güçlü tepe 16 eV civarında ve değerlik bandında -3 eV civarında görülmüştür.



Şekil 4.5. 3HT'nin enerji band yapısı (BS) ve katmanların yoğunluğunun (DOS) grafiği.

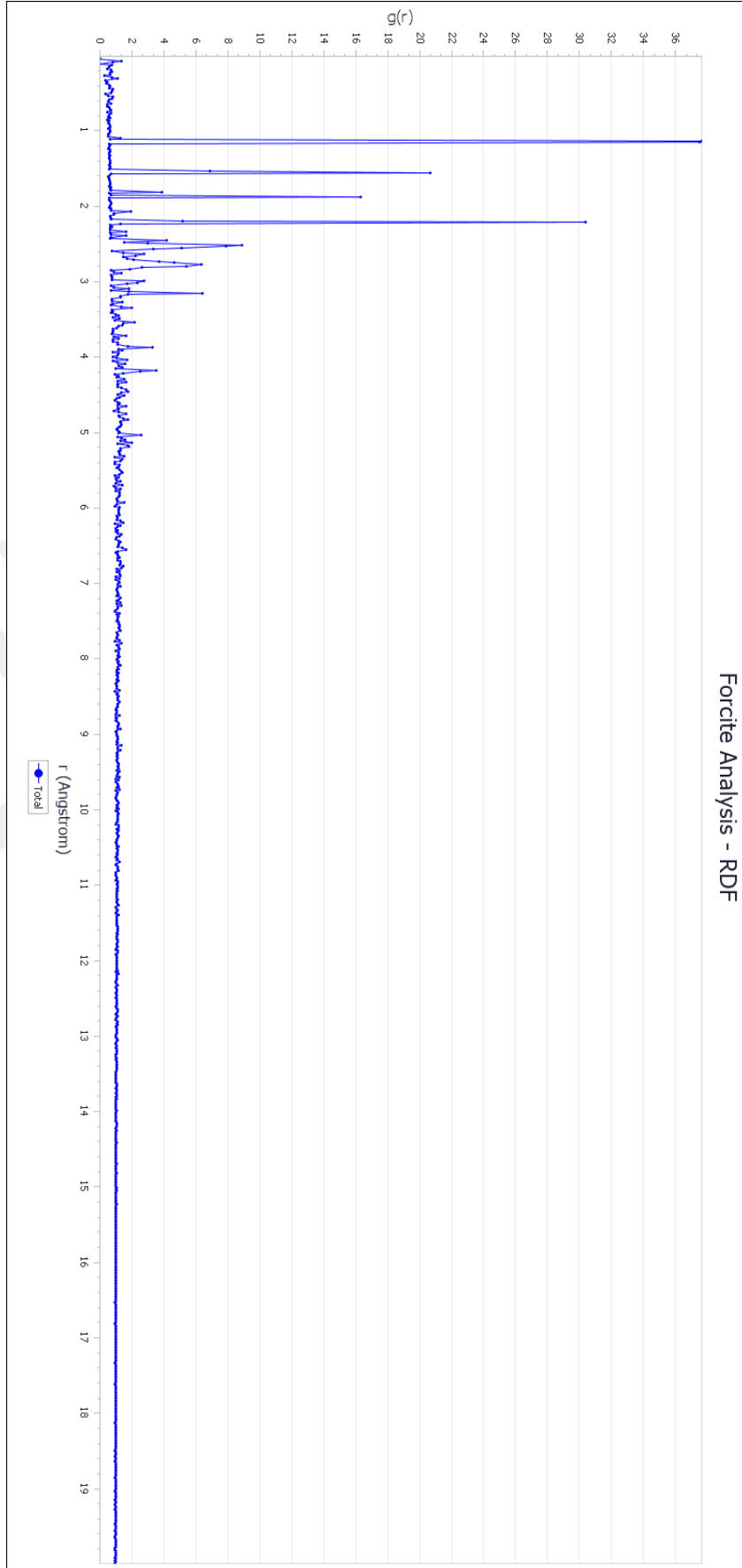
4.3.2. Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF)

3HT'nin katmanının radyal dağılım fonksiyonunun grafiği Şekil 4.6 gösterilmiştir. 1.2\AA 'de bir en yüksek pik oluşması, bir istiflenme söz konusu olmadığı ve simülasyonlardan kaynaklanan herhangi bir kristallik olmadığı göstermiştir. Bu nedenle, grafikte oluşan piklerde (1.2\AA , 1.5\AA , 1.8\AA ve 2.2\AA) amorf bölgelerini temsil etmektedir.

Tablo 4.3. 3HT'nin radyal dağılım fonksiyonunun grafiğinde oluşan piklerin değerleri.

r (\AA)	$g(r)$
1.2	38
1.5	21
1.8	17
2.2	31

Forcite Analysis - RDF



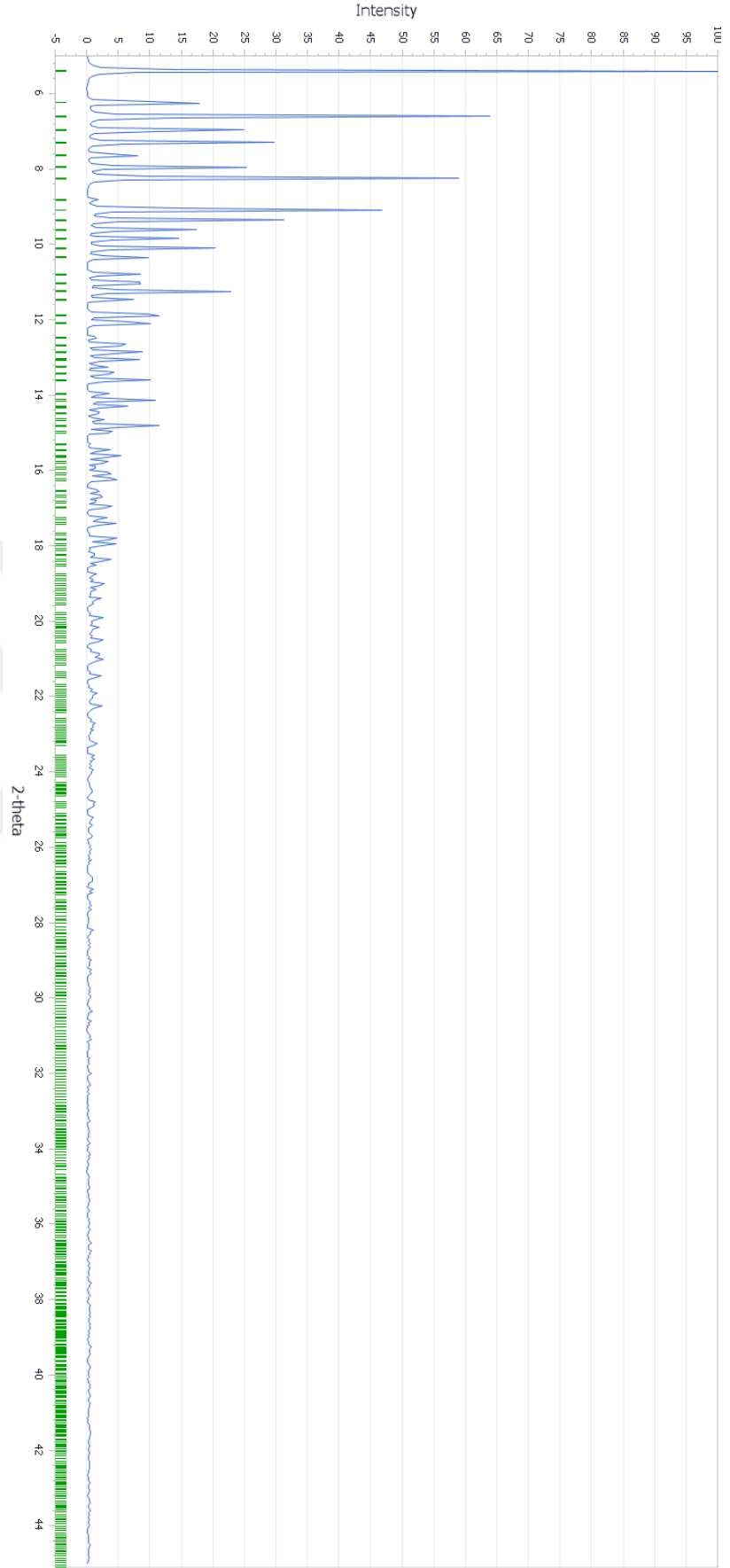
Şekil 4.6. 3HT'nin radyal dağılım fonksiyonunun grafiği.

4.3.3. X-Işını Kırınımı (XRD)

3HT'nin XRD, Şekil 4.7'de gösterilmiştir. 3HT yapısında kırınım açısı 2θ , 5° en yüksek değere ulaşmıştır. 3HT için grafikte belirten Işık Kırınım Açısı (2θ), $5,1^\circ$, $6,5^\circ$, $8,2^\circ$ ve $9,5^\circ$ 'de kuvvetli kırılma pikleri görülmüştür.

Tablo 4.4: 3HT'nin XRD grafiğinde oluşan piklerin değerleri.

Işık Kırınım Açısı (2θ)	Işık Şiddeti Yoğunluğu
$5,1^\circ$	110
$6,5^\circ$	64
$8,2^\circ$	59
$9,5^\circ$	47

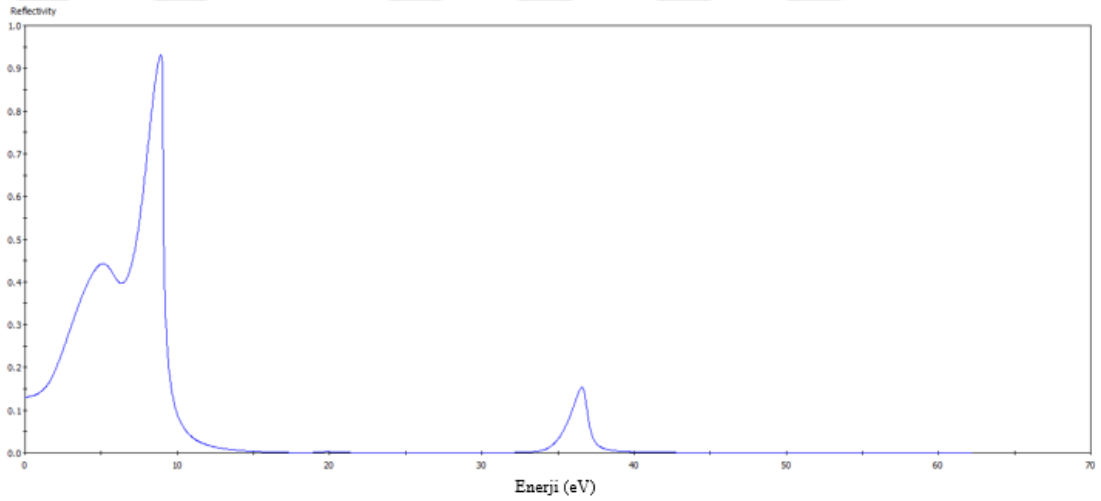


Şekil 4.7. 3HT'nin XRD grafiği.

4.4. TiO₂'in Katmanının Optik ve Elektrik Özellikleri

4.4.1. Optik yansımaya

Malzemelerin en yüksek optik yansımaya değeri 1'dir. Her hangi bir malzemenin optik yansımaya değeri 1 ise, bu malzemeye düşen ışığın tamamını yansıtır demektir. TiO₂'in Katmanına giden ışığın optik yansımaya grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir. TiO₂'in Katmanına giden ışığın optik yansımaya özelliği 1,4'ten başlayarak 8 eV değerinde 0.95'e kadar yükselip en yüksek tepe yaparak sıfıra düşmüştür. 60 eV değerine kadar sıfırda kalmıştır. En yüksek yansımaya değeri yaklaşık 8 eV değerinde görülmüştür. Optik yansımaya değeri az olması durumunda malzemenin geçireceği ışığın daha fazla olur, dolayısıyla geçireceği ışığın miktarı ve üreteceği enerjinin miktarı daha fazla olur.



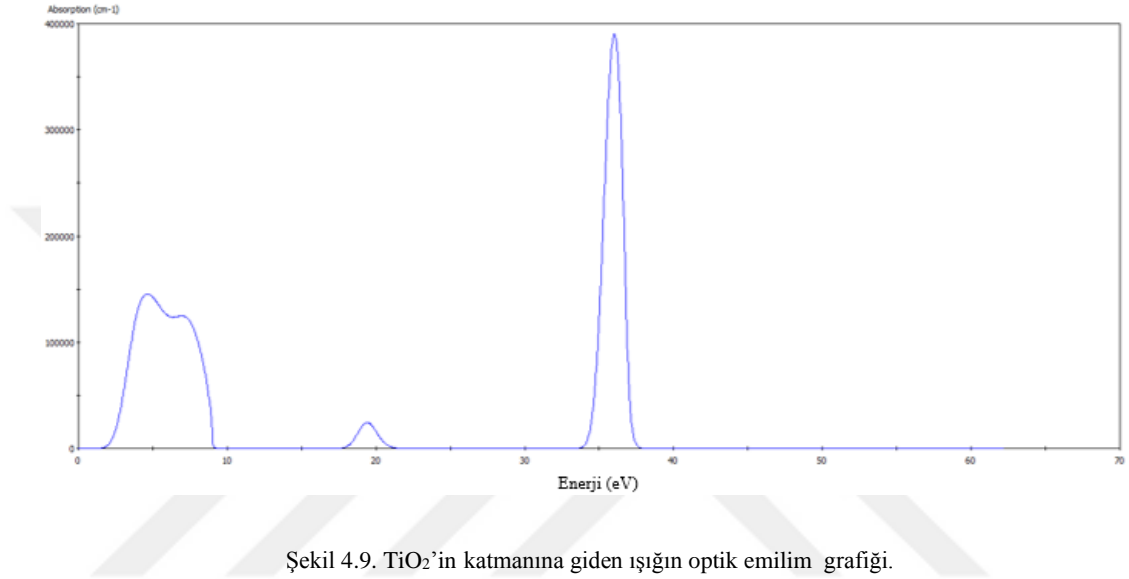
Şekil 4.8. TiO₂'in optik yansımaya grafiği.

4.4.2. Optik emilim

Güneş hücrelerinde kullanılan malzemelerin emilim katsayılarının değerlerini büyük olması istenmektedir. Çünkü emilen ışığın miktarı ve üretilen enerjinin miktarı büyük olur. TiO₂'in katmanına giden ışığın emilim grafiği Şekil 4.9'de gösterilmiştir. Sıfır eV'ta emilim sıfırdır. 3 eV'tan başlayarak 3 ile 9 eV arasında geniş bir pik yapmıştır. En yüksek emilim değeri 36 eV'ta görülmüştür.

Tablo 4.5. TiO₂'in katmanına giden ışığın optik emilim grafiğinde oluşan piklerin değerleri.

Enerji (eV)	Emilim (cm ⁻¹)
4,5	15000
8,0	12000
19	3000,0
30	39500

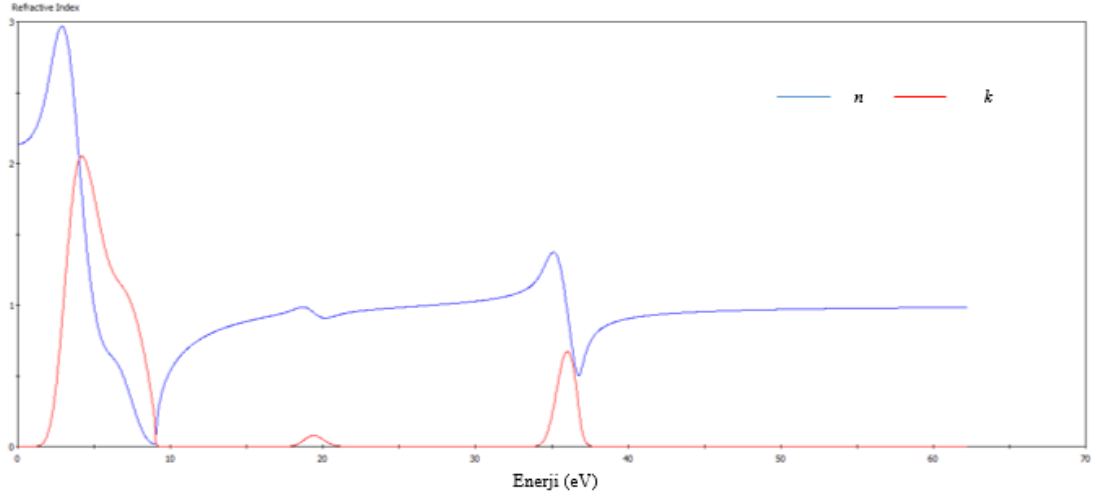


Şekil 4.9. TiO₂'in katmanına giden ışığın optik emilim grafiği.

4.4.3. Optik kırılma indisi

TiO₂'in katmanına giden ışığın kırılma indisi (n) ve emilim indisinin (k) grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir. TiO₂'in katmanına giden ışığın kırılma indisi (n) ve emilim indisinin (k) (0 -60) eV enerji aralığında hesaplanmıştır. Kırılma indisi 2,2'den başlayarak 3'e kadar yükselmiştir. En yüksek tepe yaklaşık 3 eV'te yapmıştır. 9 eV'ta sıfıra düşmüştür. Sonra tekrar yükselerek ve 1 civarında sabit bir şekilde kalarak 60 eV değerine kadar devam etmiştir.

Emilim sıfırdan başlayarak ulaştığı en yüksek değer 2 olmuştur. En yüksek tepe 5 eV'ta yapmıştır. 9 eV değerinde sıfıra düşerek 60 eV değerine kadar sıfırda kalmıştır.

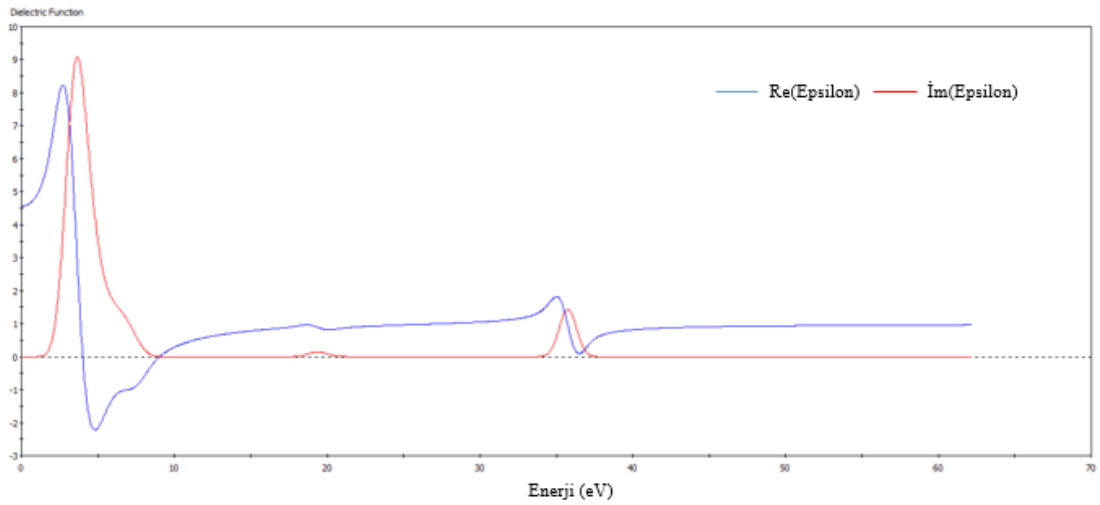


Şekil 4.10. TiO₂'in katmanına giden ışığın optik kırılma indisi grafiği (kırmızı grafik absorpsiyon indisi, mavi grafik kırılma indisi).

4.4.4. Dielektrik fonksiyonu

TiO₂'in dielektrik fonksiyonunun grafiği Şekil 4.11'de gösterilmiştir. TiO₂'in hesaplanan dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımları (0 – 60) eV enerji aralığındadır. Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının 4 eV'ta en yüksek tepe yaptığı görülmüştür. 35 eV'ta küçük bir pik görülmüştür.

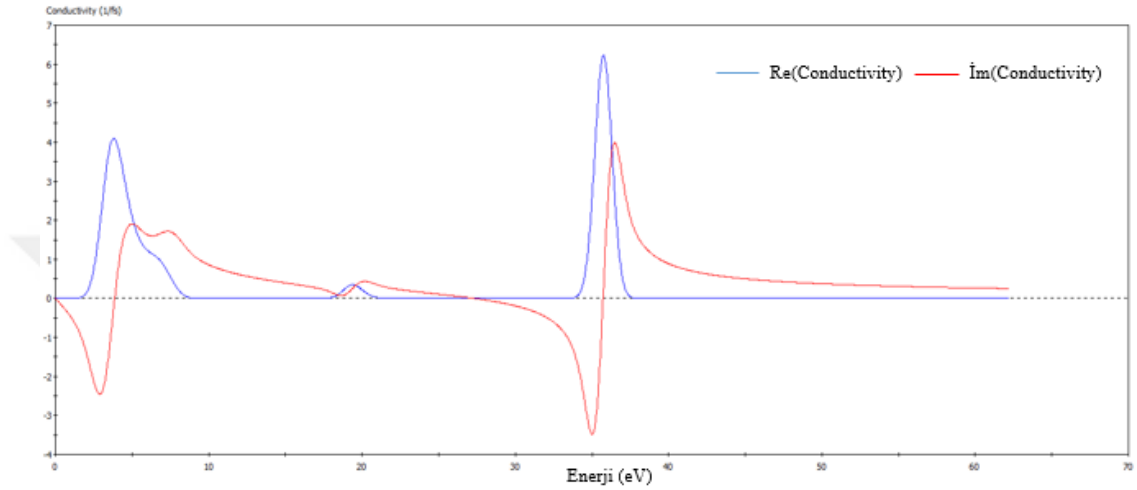
Dielektrik fonksiyonunun gerçek kısmı statik dielektrik sabitlerini verir. TiO₂ için değeri 4,6'dır. Dielektrik fonksiyonunun gerçek kısmı 4,5'ta en yüksek tepe yapmıştır.. 3,5 eV'ta -2,5 kadar düşmüştür. Dielektrik değeri eksiye düşmesi TiO₂'in bu aralıkta bir metal olarak davrandığı anlamına gelir.



Şekil 4.11. TiO₂'in dielektrik fonksiyonunun grafiği (kırmızı grafik sanal kısım, mavi grafik gerçek kısım).

4.4.5. Elektrik iletkenliği

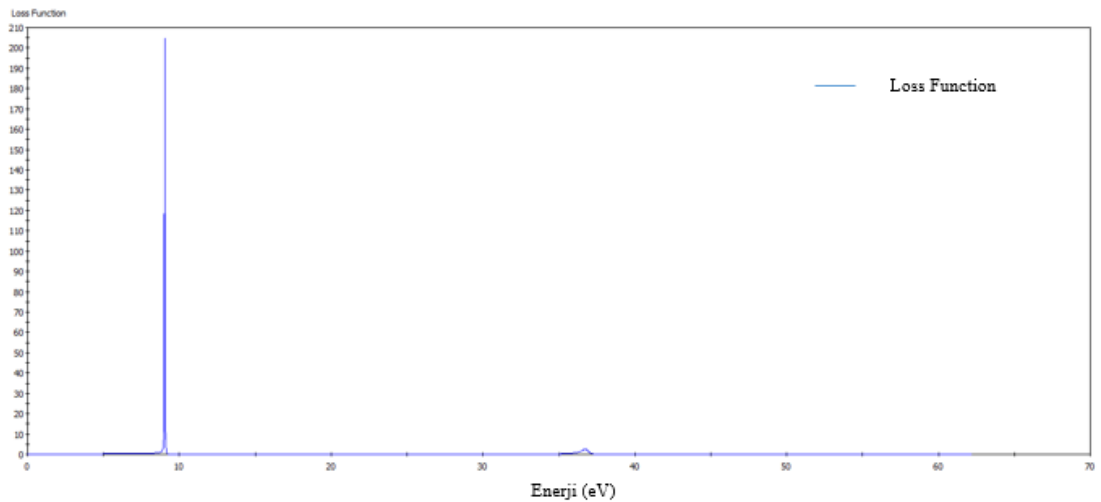
TiO₂'in elektrik iletkenliğinin grafiği Şekil 4.12'de gsterilmiŐtri. TiO₂'in hesaplanan elektrik iletkenliğinin gerçek ve sanal kısımlarını (0 – 60) eV aralığındadır. Gerçek ve sanal iltkenlik sıfırdan başlamıştır. Gerçek iltkenlik 8 eV'ta 4,2'ye 36 eV'ta 6,3'e değerlerine kardar yükselerek iki ayrı pik oluŐturmuŐlardır. Sanal iletkenlik 5 eV'ta -2,5 kadar düşmüştür. 8 eV, 35 eV ve 37 eV değerlerinde c ayrı pikler yapmıştır.



Şekil 4.12. TiO₂'in elektrik iletkenliğinin grafiği (kırmızı grafik sanal kısım, mavi grafik gerçek kısım).

4.4.6. Enerji kayıp fonksiyonu

TiO₂'in enerji kayıp fonksiyonu Şekil 4.13'te gösterilmiştir. TiO₂'in enerji kayıp fonksiyonu Şekil 4.13'te gösterildiği gibi 9 eV değerinde 205'e ulaşarak en yüksek pik yapmıştır. 60 eV'a kadar sıfırda kalmıştır.

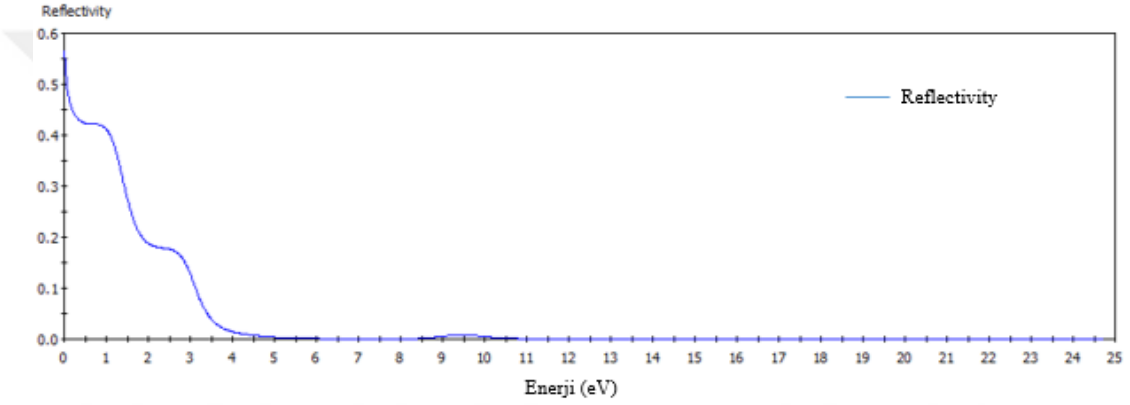


Şekil 4.13. TiO₂'in enerji kayıp fonksiyonunun grafiği.

4.5. CH₃NH₃PbI₃'ün Katmanının Optik ve Elektrik Özellikleri

4.5.1. Optik yansımaya

CH₃NH₃PbI₃'ün katmanına giden ışığın optik yansımaya grafiği Şekil 4.14'te gösterilmiştir. CH₃NH₃PbI₃'ün optik yansımaları 0,56 değerinden başlayıp hızlı bir şekilde düşmüştür. 0,42 değerinde lineer hala gelmiş sonrasında 0,18 değerine kadar hızlı bir düşüş görülmüştür. 0,18 değerinde tekrar lineer hala gelip 5 eV değerinde sifira ulaşmış ve bu şekilde devam etmiştir. Enerji arttıkça yansımaya hızlıca düştüğü görülmüştür. Yansımaya değeri küçük olduğunda güneş hücresi daha fazla ışığı geçireceği ve dolayısıyla daha fazla enerji depolayacağı anlamına gelir.



Şekil 4.14. CH₃NH₃PbI₃'ün katmanına giden ışığın optik yansımaya grafiği.

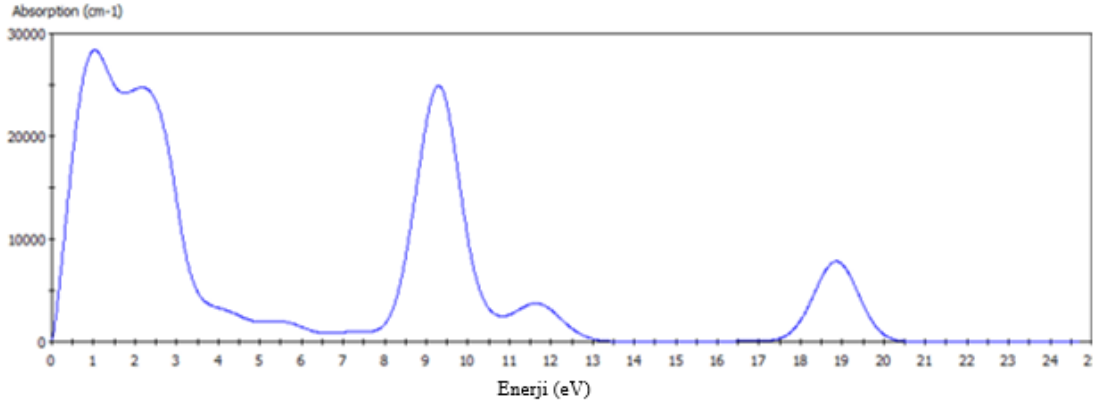
4.5.2. Optik emilim

CH₃NH₃PbI₃'ün katmanına giden ışığın optik emilim grafiği Şekil 4.15'te gösterilmiştir. CH₃NH₃PbI₃'ün katmanına giden ışığın emilime değeri sadece (0 – 25) eV enerji aralığında hesaplanmıştır. 1 eV, 2,3 eV, 9,4 eV, 11,6 eV ve 18,8 eV değerlerinde pikler görülmüştür. Emilim katsayısı büyük olması durumunda daha fazla ışık absorbe edeceği anlamına gelir.

Tablo 4.6. CH₃NH₃PbI₃'ün katmanına giden ışığın optik emilim grafiğinde oluşan piklerin değerleri.

Enerji (eV)	Emilim (cm ⁻¹)
1,0	29000
2,3	25000
9,4	26000

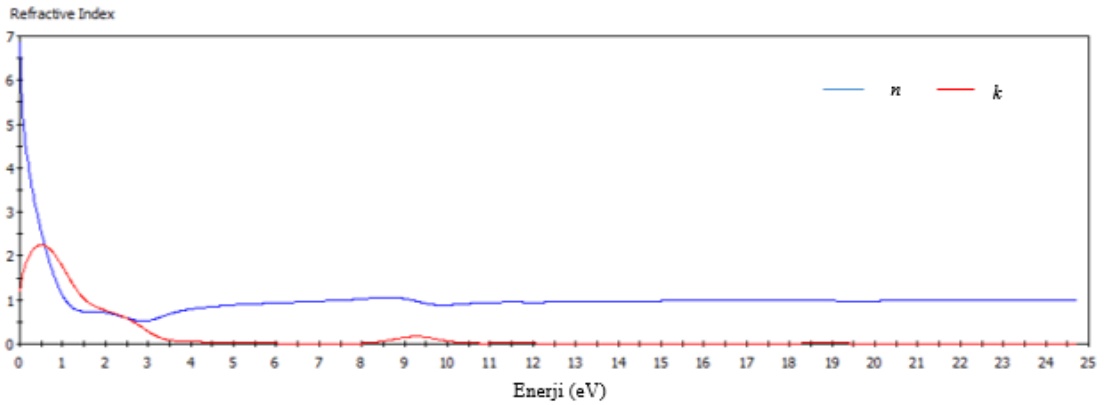
11,6	4000
18,8	8000



Şekil 4.15. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanına giden ışığın optik emilim grafiği.

4.5.3. Optik kırılma indisi

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanına giden ışığın optik kırılma indisi (n) ve emilim indisinin (k) grafiği Şekil 4.16'da gösterilmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanına giden ışığın optik kırılma indisi (n) ve emilim indisinin (k) (0 – 25) eV enerji aralığında hesaplanmıştır. Kırılma indisi 7'den başlayarak 3 eV'ta 0,7 değerine kadar düşmüştür. Emilim indisi 0,8'den başlayarak 0,6 eV'ta 2,2 değerine kadar ulaşmıştır.

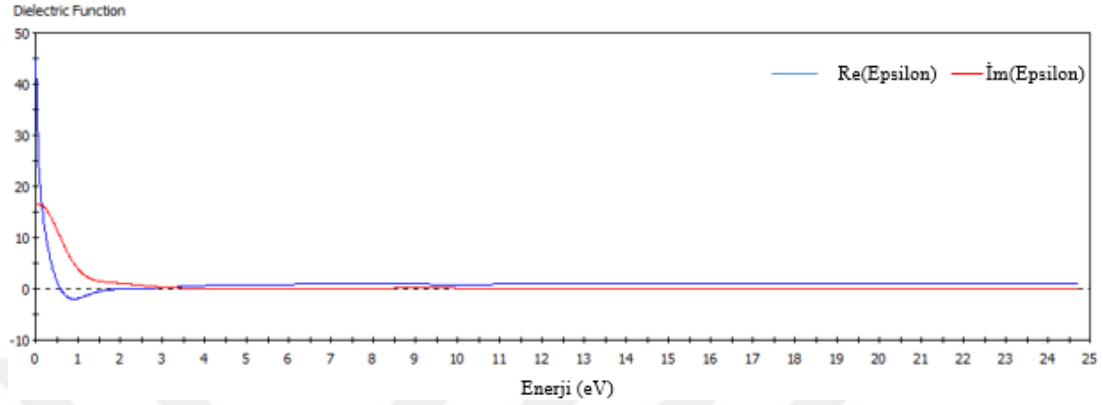


Şekil 4.16. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanına giden ışığın optik kırılma indisinin grafiği.

4.5.4. Dielektrik fonksiyonu

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanının dielektrik fonksiyonunun grafiği Şekil 4.17'de gösterilmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanının dielektrik fonksiyonunun gerçek kısmını 42'den başlayarak 0,7eV'ta -0,3 değerine kadar düşmüştür. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün

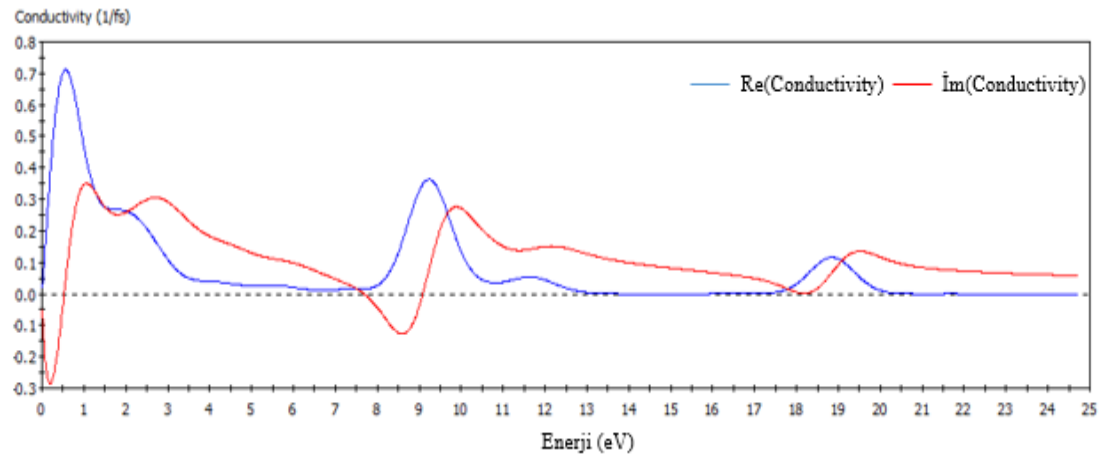
katmanının dielektrik fonksiyonunun sanal kısmını 16 değerinden başlayarak 3 eV’te sıfıra düşmüştür. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ’ün katmanının dielektrik fonksiyonunun hesaplanan sanal kısmı, yüksek değerden başladığını görülmüştür. Bunun sebebi iletken bant kenarındaki yüksek yoğunluklu durumlardan kaynaklanır.



Şekil 4.17. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ’ün katmanının dielektrik fonksiyonunun grafiği.

4.5.5. Elektrik iletkenliği

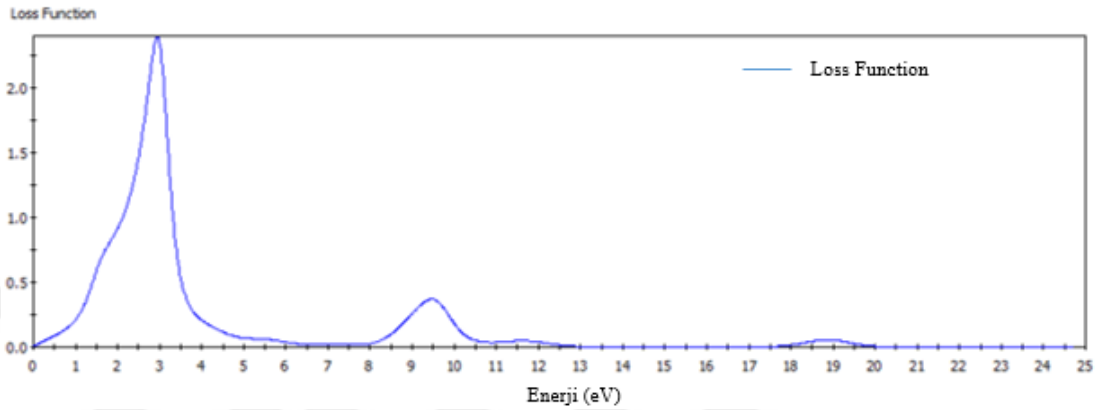
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ’ün katmanının elektrik iletkenliğinin grafiği Şekil 4.18’de gösterilmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ’ün katmanının elektrik iletkenliğinin gerçek kısmının 0,7den başladığı ve 0,9 eV değerinde 7,1’e ulaştığı görülmüştür. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ’ün katmanının elektrik iletkenliğinin gerçek kısmının grafiğinde 0,9 eV, 9,2 eV ve 19 eV değerlerinde üç ayrı pik oluştuğu görülmüştür. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ’ün katmanının elektrik iletkenliğinin sanal kısmının -0,5’ten başlayarak -3’e kadar düştüğü görülmüştür. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ’ün katmanının elektrik iletkenliğinin sanal kısmının grafiğinde 0,3 eV, 1,1 eV, 3 eV 8,7 eV 10,2 eV ve 19,7 değerlerinde pikler görülmüştür.



Şekil 4.18. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ’ün katmanının elektrik iletkenliğinin grafiği.

4.5.6. Enerji Kayıp Fonksiyonu

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanının enerji kayıp fonksiyonunun grafiği Şekil 4.19'da gösterilmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanının enerji kayıp fonksiyonunun sıfırdan başlamıştır, 3 eV'ta 2,7 değerine ulaşarak en yüksek enerji kaybı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 9,5 ve 19,4 eV değerlerinde küçük pikler görülmüştür.

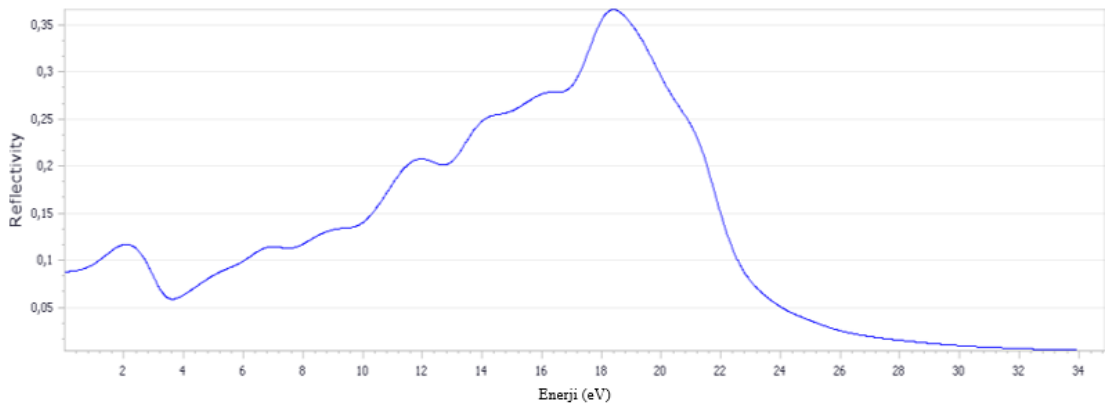


Şekil 4.19. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün katmanının enerji kayıp fonksiyonunun grafiği.

4.6. 3HT Monomerinin Optik ve Elektrik Özellikleri

4.6.1. Optik yansımaya

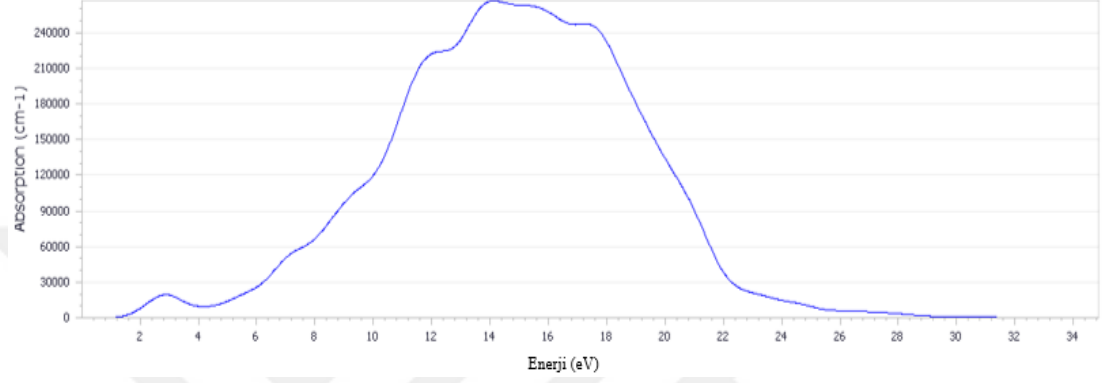
3HT'nin katmanına giden ışığın optik yansımaya grafiği Şekil 4.20'de gösterilmiştir. 3HT'nin katmanına giden ışığın optik yansımaları 0,09'den başlamıştır. 19 eV'te 0,36 yansımaya değerine ulaşarak en yüksek yansımaya değerine ulaşmıştır. 4 eV değerinden başlayan ve 23 eV değerine kadar devam eden ve 4 küçük pikten büyük bir pik oluşmaktadır. 0,36 yansımaya değerine ulaştıktan sonra düşmeye başlayarak 24 eV değerinde sıfıra ulaşmıştır.



Şekil 4.20. 3HT'nin katmanına giden ışığın optik yansımaya grafiği.

4.6.2. Optik emilim

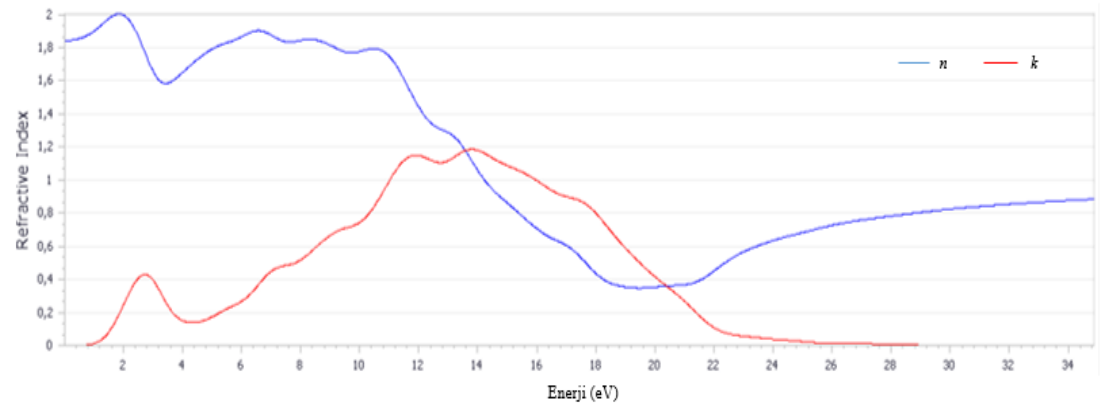
3HT'nin katmanına giden ışığın optik emilim grafiği Şekil 4.21'de gösterilmiştir. P3HT'nin katmanına giden ışığın optik emilimi 1,5 eV değerinden başlayarak 14 eV'ta en yüksek tepe yapmıştır. En yüksek tepeye ulaştıktan sonra yavaş bir şekilde düşerek 29 eV değerinde sıfıra ulaşmıştır. 4 eV değerinden başlayan ve 23 eV değerine kadar devam eden ve 4 küçük pikten büyük bir pik oluşmaktadır.



Şekil 4.21. P3HT'nin katmanına giden ışığın optik emilim grafiği.

4.6.3. Optik kırılma indisi

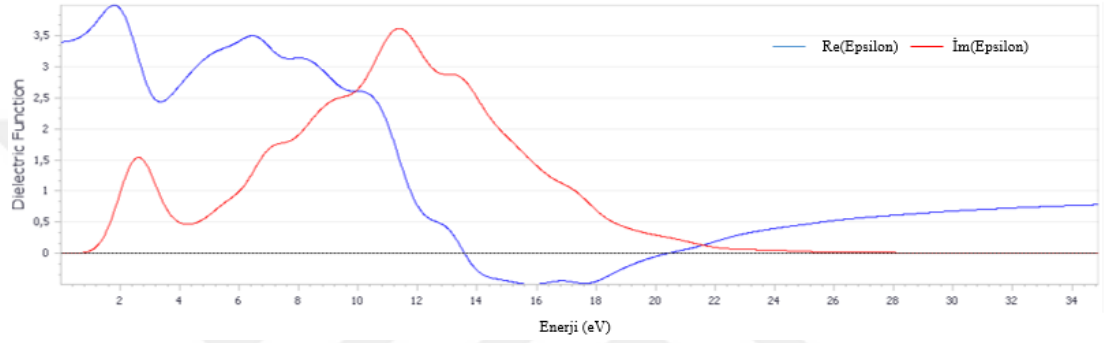
3HT'nin katmanına giden ışığın optik kırılma indisi (n) ve emilim indisinin (k) grafiği Şekil 4.22'de gösterilmiştir. 3HT'nin katmanına giden ışığın optik kırılma indisi (n) ve emilim indisi (0 – 35) eV enerji aralığında hesaplanmıştır. Optik Kırılma indisi 1,85'den başlayarak ulaştığı en yüksek değer 2 olmuştur. Kırılma indisinin hesaplanma aralığının sonuna kadar 0,35 değerinin altına düşmemiştir. Optik emilim 1,5 eV değerinden başlayarak 14 eV'ta en yüksek tepe yapmıştır. 25,5 eV değerinde sıfıra ulaşmıştır.



Şekil 4.22. 3HT'nin katmanına giden ışığın optik kırılma indisinin grafiği

4.6.4. Dielektrik Fonksiyonu

3HT katmanının dielektrik fonksiyonunun grafiği Şekil 4.23'te gösterilmiştir. 3HT katmanının dielektrik fonksiyonunun gerçek kısmı 3,4'den başlamış olup 2 eV değerinde 3,8'e ulaşarak en yüksek tepe yapmıştır. 6,5 eV değerinde bir pik yapmıştır. 13,9 eV ve 20 eV değerleri arasında dielektrik fonksiyonunun gerçek kısmının değeri sıfır altında kalmıştır. 3HT katmanının dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı 1 eV değerinden başlayarak 12 eV'ta 3,5'e ulaşarak en yüksek tepe yapmıştır. 22 eV değerinde sıfıra düşmüştür.

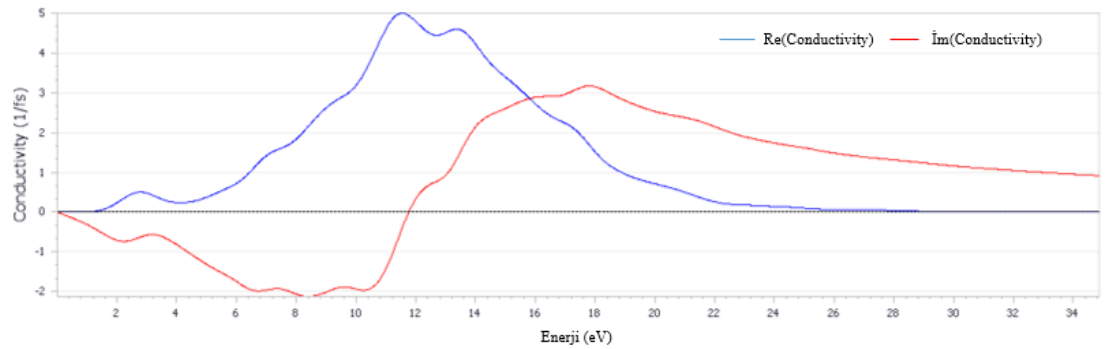


Şekil 4.23. 3HT katmanının dielektrik fonksiyonunun grafiği (kırmızı grafik sanal kısım, mavi grafik gerçek kısım).

4.6.5. Elektrik İletkenliği

3HT katmanının elektrik iletkenliğinin grafiği Şekil 4.24'te gösterilmiştir. 3HT katmanının elektrik iletkenliğinin gerçek kısmı 1,5 eV değerinden başlayıp 11 eV'ta 5'e ulaşmıştır en yüksek tepe yapmıştır. 25,5 eV'ta sıfıra ulaşır 35 eV değerine kadar sıfırda kalmıştır.

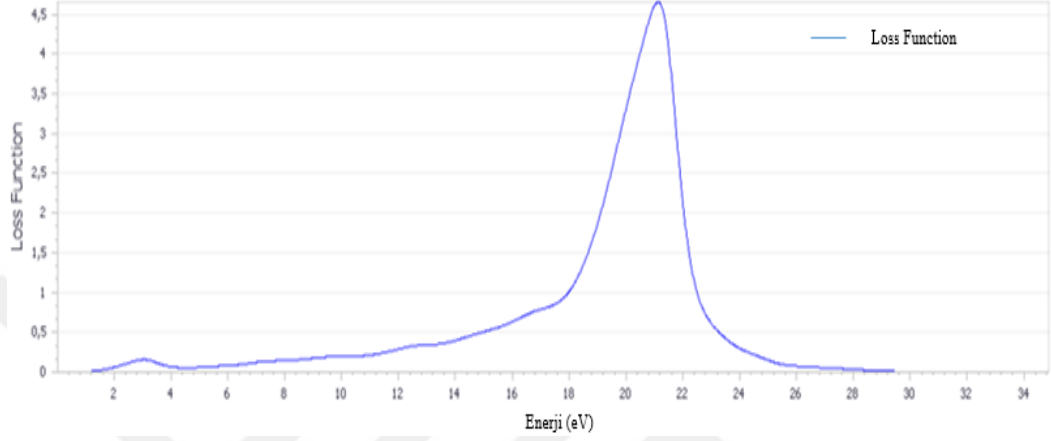
3HT katmanının elektrik iletkenliğinin hayali kısmı sıfırdan başlayıp 8,5 eV'ta -2,1'e ulaşmıştır. 18,5 eV'ta 3'e ulaşarak en yüksek tepe yapmıştır.



Şekil 4.24. 3HT katmanının elektrik iletkenliğinin grafiği.

4.6.6. Enerji Kayıp Fonksiyonu

3HT katmanının enerji kayıp fonksiyonunun grafiği Şekil 4.25'te gösterilmiştir. 3HT katmanının enerji kaybı 1,5 eV değerinden başlamıştır. 18 eV değerinden başlayan 24 eV değerine kadar devam eden bir pik görülmektedir. 3HT katmanının enerji kayıp fonksiyonunun 21 eV değerinde en yüksek tepe yapmıştır.



Şekil 4.24. 3HT'nin enerji kayıp fonksiyonunun grafiği.

Tablo 4.7. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 'in katmanlarının optik kırılma indisinin grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri.

Kırılma (n)	TiO_2	P3HT	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
Pik 1 (eV)	5,0	5,0	0,8
Pik 2 (eV)	19	19	2,3
Pik 3 (eV)	37	37	9,4

Tablo 4.8. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 'in katmanlarının optik emilim grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri.

Emilim (k)	TiO_2	P3HT	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
Pik 1 (eV)	4,5	3,0	1,0
Pik 2 (eV)	8,0	11,5	2,3
Pik 3 (eV)	19	13,2	9,4
Pik 4 (eV)	30	17,8	18,8

Tablo 4.9. CH₃NH₃PbI₃, 3HT ve TiO₂'in katmanlarının elektrik iletkenliğinin grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri.

İletkenlik (σ)	TiO ₂	P3HT	CH ₃ NH ₃ PbI ₃
Pik 1 (eV)	5,5	2,2	1,0
Pik 2 (eV)	8,0	8,5	2,8
Pik 3 (eV)	20,3	16,3	9,9
Pik 4 (eV)	36	18,7	19,5

Tablo 4.10. CH₃NH₃PbI₃, 3HT ve TiO₂'in katmanlarının dielektrik grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri.

Dielektrik (ϵ)	TiO ₂	P3HT	CH ₃ NH ₃ PbI ₃
Pik 1 (eV)	4,0	2,0	0
Pik 2 (eV)	19,5	6,4	-
Pik 3 (eV)	35	11,2	-

Tablo 4.11. CH₃NH₃PbI₃, 3HT ve TiO₂'in katmanlarının optik yansımaya grafiklerinin x ekseninde oluşan piklerin değerleri.

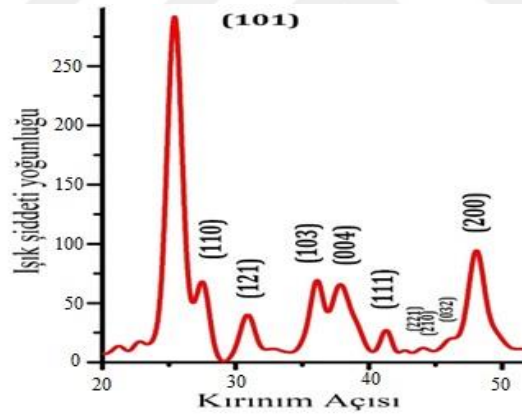
Yansımaya	TiO ₂	P3HT	CH ₃ NH ₃ PbI ₃
Pik 1 (eV)	4,8	2,3	1,0
Pik 2 (eV)	8,0	12	2,5
Pik 3(eV)	37	19,3	9,5

5. KARŞILAŞTIRMA

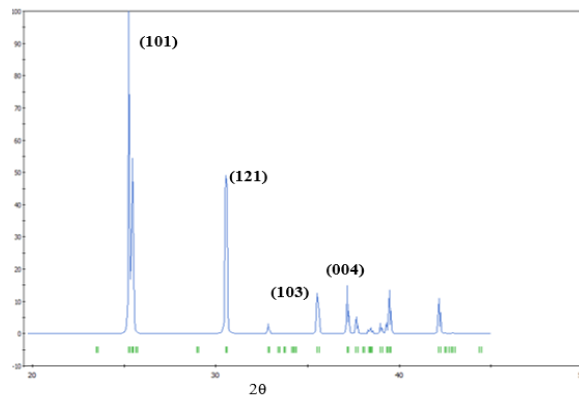
TiO₂ kristalinin deneysel *XRD* grafiği Şekil 5.1'de gösterilmiştir. TiO₂ yapısında ışık kırınım açısı 2θ , 25.4° en yüksek değerine ulaşmıştır. TiO₂ kristalinin simülasyon *XRD* grafiği Şekil 5.2'de gösterilmiştir. TiO₂ simüle ederek deneysel sonucuna benzer bir sonuç bulunmuştur (Kazmi, 2015).

Tablo 5.1. TiO₂ kristalinin deneysel ve simülasyon *XRD* grafiklerinde oluşan piklerin değerleri.

Düzlem	Işık kırınım açısı 2θ
(101)	25.4°
(121)	31,0°
(103)	36,0°
(004)	38,0°

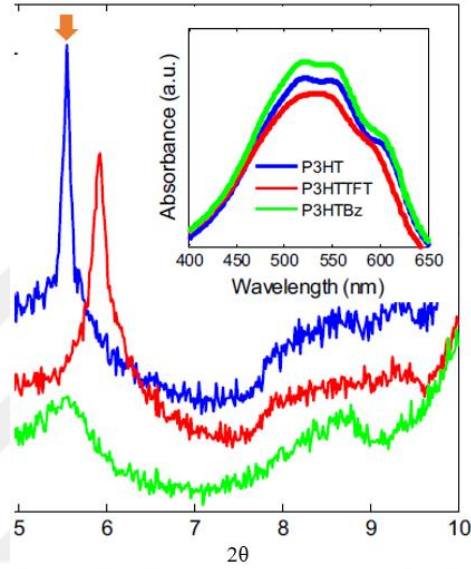


Şekil 5.1. TiO₂ kristalinin deneysel *XRD* grafiği (Kazmi, 2015).



Şekil 5.2. TiO₂ kristalinin simülasyon *XRD* grafiği.

P3HT'nin deneysel *XRD* grafiği (Sittishoktram, 2010) Şekil 5.3'de gösterilmiştir. P3HT yapısında kırınım açısı 2θ , $5,5^\circ$ en yüksek değerine ulaşmıştır. 3HT'nin simülasyon *XRD* grafiği Şekil 5.4'te gösterilmiştir. 3HT'nin simüle edilerek deneysel sonuçları ile benzer sonuçlar bulunmuştur. Grafiklerde birbirine benzeyen pikler ok iŐareti ile iŐaretlenmiŐtir. Bu tez çalışmasında, P3HT polimer Şeklinde değil monomer Şeklinde incelenmiştir. Onun için 3HT'nin simülasyon *XRD* grafiğinde pikler daha bilirdin halde grnydr (Sittishoktram, 2010).

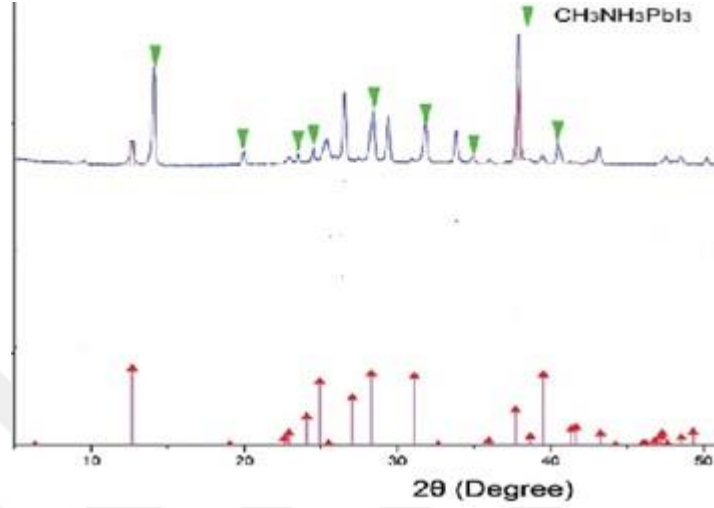


Şekil 5-3 P3HT'nin deneysel *XRD* grafiği (Sittishoktram, 2010).

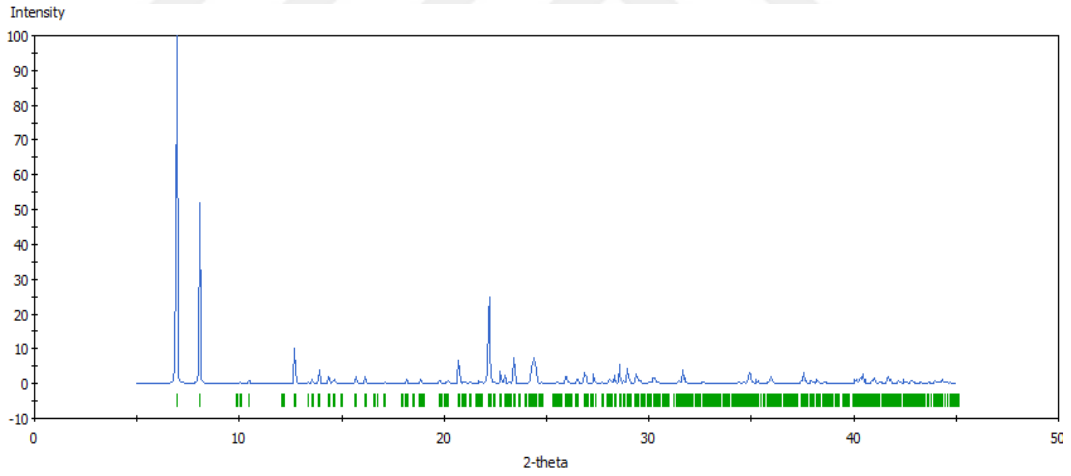


Şekil 5.4. 3HTnin simülasyon *XRD* grafiği

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün deneysel XRD grafiği Şekil 5.5'te gösterilmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün yapısında kırınım açısı 2θ , $13^\circ, 25^\circ$ ve 39° değerlerinde pikler görülmüştür. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün simülasyon XRD grafiği Şekil 5.6'de gösterilmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ü simüle edilerek deneysel sonuçlarla benzer sonuçlar bulunmuştur. (Lei, 2016).

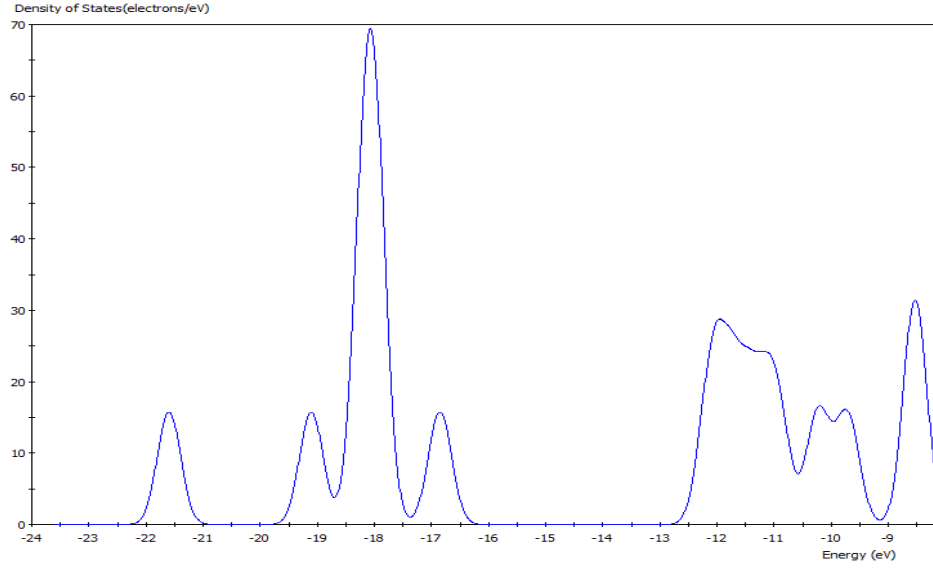


Şekil 5.5. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün deneysel XRD grafiği (Lei, 2016).

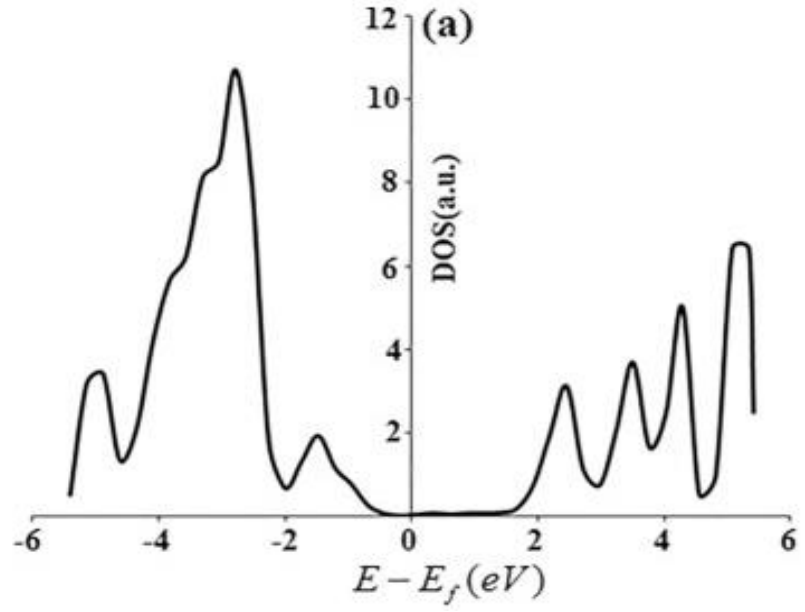


Şekil 5.6. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün simülasyon XRD grafiği.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün deneysel DOS grafiği şekil 5.8'de gösterilmiştir. En güçlü tepe değerleri değerlik bandında yaklaşık -3 eV 'ta ve iletim bandında 5 eV 'ta görülmüştür. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün simülasyon DOS grafiği şekil 5.7'de gösterilmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ü simüle edilerek deneysel sonuçları ile benzer sonuçlar bulunmuştur. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün deneysel DOS işleminde fermi enerjisi E_f çıkarılmıştır ($E - E_f$).



Şekil 5.7. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün enerji durumların yoğunluğunun grafiği.



Şekil 5.8. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün enerji durumların yoğunluğunun grafiği (Targhi, 2018).

6. SONUÇ

- Bu tez çalışmasında beş katmandan oluşan perovskit güneş hücrelerinin elektrotlar dışındaki 3 katmanı; boşluk iletim malzemesi (*HTM*) P3HT, perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, TiO_2 modellenmiştir. Modellenmiş perovskit güneş hücrelerinin katmanlarına Materials Studio CASTEP modülü ile hesaplamalar yapılmış ve yapısal, elektronik ve optik özellikleri elde edilip incelenmiştir. Elde edilen simülasyon sonuçları literatürde bulunan deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır.
- Bugüne kadar perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 'in yapısal, elektronik ve optik özellikleri sistematik olarak inceleyen bir çalışma yoktur. Bu tez çalışmasında bu özellikler incelenmiştir.
- Bu tez çalışmasında perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 3HT ve TiO_2 için incelediğimiz yapısal, elektronik ve optik özellikleri sonucunda aşağıdaki grafikler elde edilmiştir.
 - *XDR* grafiği
 - *DOS* ve *BS* grafiği
 - *RDF* grafiği
 - Optik yansıma grafiği
 - Optik emilim grafiği
 - Optik kırılma indisi grafiği
 - Elektriksel iletkenlik grafiği
 - Dielektrik grafiği
 - Enerji kayıp fonksiyonu grafiği
- Literatürde benzer çalışmalar olmadığından dolayı, incelediğimiz özelliklerin sadece bir kısmı deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır.
- Yapılan *XRD* karşılaştırmasında, TiO_2 , 3HT ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün simülasyon *XRD* sonuçları deneysel sonuçlar ile benzer olduğu tespit edilmiştir.
- Perovskit katman için yapılan *DOS* karşılaştırmasında simülasyon sonuçları deneysel sonuçlar ile benzer olduğu tespit edilmiştir.
- 3HT'nin yapısal özellikleri incelenmesinde 3HT'i polimer olarak değil, monomer şeklinde incelenmiştir.

- TiO_2 , 3HT ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün Katmanlarının optik ve elektrik özelliklerinin arasında karşılaştırma yapılmıştır.
- Bu tez çalışmasında perovskit güneş hücresinin katmanları biraraya getirilerek modellenmiştir. Fakat katmanlar çok büyük olduğu ve kullanılan bilgisayarın kapasitesi yeterli olmadığından dolayı katmanlararası arayüzey etkileşimleri incelenememiştir.



7. ÖNERİLER

- CASTEP simülasyonu yapılırken kalite seçeneği iyi yada çok iyi seçilerek daha gerçekçi sonuçlar elde edilebilir.
- Modellediğimiz katmaların arası özellikler ($K_2 - K_3$) ve ($K_3 - K_4$) arayüzey etkileşimleri Materials Studio 7.0 programı yardımıyla nano boyutta incelenip analiz edilebilir.
- Modellediğimiz katmanlara Monte Carlo (*MC*) ve Moleküler Dinamik (*MD*) simülasyonları kullanarak perovskit güneş hücrelerinin difüzyon hesaplamaları ve dinamik, mekanik ve termal özellikleri hesaplanabilir.



8. KAYNAKLAR

- Akbudak, S., Kushwaha, A.K., Kushwaha, G., Uğur, Ş. ve Yaşar Ocak, H. 2018. Structural, electronic, elastic, optical and vibrational properties of MA₂O₄ (M= Co and Mn) aluminate spinels. *Ceramics International* 44:1, 310-316.
- Atilgan, C., Inanc İ. and Atilgan A. 2012. On modifying properties of polymeric melts by nanoscopic particles. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 50: 23, 1653-1662.
- Azarhoosh, Pooya. 2018. The optical and electronic properties of organic-inorganic hybrid perovskites, King's College London. 5:1, 16-30.
- Azzolini, M., Morresi T., Garberoglio G., Calliari L., Pugno N., Taioli S. and Dapo M. 2017. Monte Carlo simulations of measured electron energy-loss spectra of diamond and graphite: Role of dielectric-response models. *Carbon* 118: 299-309.
- Boinapally, V. R. 2015. Computational study of structural and electrical properties of methylammonium lead iodide perovskite. Yüksek Lisans Tezi, The University of Toledo Digital Repository.
- Canan, C. 2012. Titanya (TiO₂) metal oksit nano malzemeler. Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı.
- Capps, N. A. 2013. Molecular dynamics simulations of cascade evolution near pre-existing defects. Yüksek Lisans Tezi, University of Tennessee, Knoxville.
- Choudhary, K. 2016. Computational design of surfaces, nanostructures and optoelectronic materials. Doktora Tezi, Florida Üniversitesi.
- Anonim 2016. Biovia Materials Studio Castep. <https://www.3dsbiovia.com/products/datasheets/castep.pdf>. (Erişim tarihi: 25/05/2019).
- Hernandez, C. A. S. 2010. Molecular dynamic simulation of thermo-mechanical properties of ultra-thin poly (methyl methacrylate) films, Doktora Tezi, Texas A&M University.
- Hou, W., Xiao, Y., Han, G. and Yu Lin, J. 2019. The Applications of Polymers in Solar Cells: A Review. *Polymers* 11: 1, 143.
- Kazmi, S., Hameed, S. and Azam. A. 2015. Investigation of electrical and optical properties of TiO₂-graphene for dye-sensitised solar cells. *2015 Annual IEEE India Conference (INDICON), IEEE*.
- Lei, B., Eze, V. O. and Mori, T. 2016. Effect of Morphology Control of Light Absorbing Layer on CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 16: 4, 3176-3182.

- Li, X. 2011. Applications of Molecular Dynamics in Atmospheric and Solution Chemistry. Doktora Tezi, Kraliyet Teknoloji Enstitüsü.
- Li, Y., Zhang, Y., Ma, Y., Ren, T., Wang, L. and Zhang, J. 2017. Effects of π -conjugation on electrochemical properties within hole-transporting materials for perovskite solar cells from first principle and molecular dynamics. *Organic Electronics* 43: 96-104.
- Ma, X., 2011. Molecular dynamic simulation of dicarboxylic acid coated aqueous aerosol: structure and processing of water vapor. Yüksek Lisans Tezi, Maryland Üniversitesi.
- Mosconi, E., Amat, A., Nazeeruddin, M., Grazel, M. and Angelis, F. 2013. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry* 117: 27, 13902-13913.
- Ono, L. K., Juarez-Perez, E. J. and Qi, Y. 2017. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions. *ACS Appl Mater Interfaces* 9: 36, 30197-30246.
- Sharma, R., Bisen, D. P. Shukla, U. and Shama, B. G. 2012. X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials. *Recent Research in Science and Technology* 4: 8, 77-79.
- Sittishoktram, M., Asawapirom, U. and Osotchan, T. 2010. Relationship between electrical properties and structure for modified poly (3-hexylthiophene) copolymer thin films. *2010 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC), IEEE*.
- Steneteg, P. 2012. Development of molecular dynamics methodology for simulations of hard materials. Linköping üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü.
- Winger, M. C. L. 2008. Classical molecular dynamics simulations at different levels of resolution: force field development and applications. Doktora Tezi.
- Zelenyak, T. Y., Kholmurodov, Kh. T., Tameev, A. R., Vannikov, A. V. and Gladyshev, P. P. 2016. Molecular dynamics study of perovskite structures with modified interatomic interaction potentials. *High Energy Chemistry* 50: 5, 400-405.
- Zhou, Y. 2015. Molecular Dynamics Study of a Water Soluble, Upper Critical Solution Temperature Polymer. Yüksek Lisans Tezi, Alberta Üniversitesi, Kimya ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- ÖZEK, E. 2009. Peyzaj Mimarisi Uygulamalarında Güneş Enerjisinin Kullanımının Değerlendirmesine Yönelik Bir Araştırma Ve Yalova-Termal Yolu Örneği. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

TİÇTİKÇİ, E., E. 2008. Taç Eterlerin Katyon Bağlama Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve Moleküler Dinamik Simülasyonu Yöntemi ile incelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

