



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



KATIHAL PEROVSKİTE GÜNEŞ HÜCRELERİNDE YÜK TRANSFER MEKANİZMALARININ AÇIKLANMASI

Doktora Tezi

Ali Koray ERDİNÇ

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

İzmir
2020

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**KATIHAL PEROVSKİTE GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
YÜK TRANSFER MEKANİZMALARININ
AÇIKLANMASI**

Ali Koray ERDİNÇ

Danışman: Prof.Dr.Ceylan ZAFER

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı
DoktoraProgramı

İzmir
2020



Ali Koray Erdiñ tarafından doktora tezi olarak sunulan “Katihal Perovskite Güneş Hücrelerinde Yük Transfer Mekanizmalarının Açıklanması.” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliđi ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değeri bulunmuş ve 20/01/2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

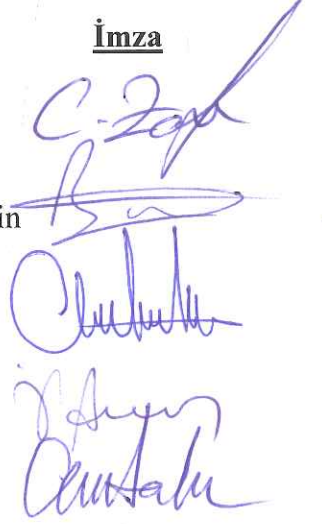
Jüri Başkanı : Prof. Dr. Ceylan Zafer

Raportör Üye : Dr.Öğr.Üyesi Burak Gültekin

Üye : Prof. Dr. Mahmut Kuş

Üye : Doç.Dr. İlbeyi Avcı

Üye : Doç.Dr. Cem Tozlu





EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi / Doktora Tezi olarak sunduğum “Katıhal Perovskite Güneş Hücrelerinde Yük Transfer Mekanizmalarının Açıklanması” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

20 / 01 / 2020

İmzası

Ali Koray Erdinç



ÖZET**KATIHAL PEROVSKİTE GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
YÜK TRANSFER MEKANİZMASININ AÇIKLANMASI**

Erdoğan, Ali Koray

Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ceylan ZAFER

Ocak 2020, 92 sayfa

Perovskit güneş hücreleri son yıllarda yaşanan büyük gelişmelerle dikkatleri üstünde toplamıştır. Bu teknolojinin şu anda kullanılan silikon tabanlı güneş hücrelerine göre maliyetinin daha ucuz ve üretiminin kolay üretilebilir olması onları cazip bir duruma getirmektedir. Perovskit güneş hücrelerinin ticarileşebilmesi için verimlerinin ve stabilitesinin daha da artırılması gerekmektedir. Bunun için mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ve çözüm geliştirilmesi gerekmektedir. Güneşten gelen fotonların elektriksel yüke çevrilmesi ve bu yükü transfer edilmesi güneş hücreleri için en önemli olaydır. Üretilen hücrelerde yaşanan kayıplar performansı önemli ölçüde düşürmektedir. Hücre içi rekombinasyonlar perovskit içerisinde olabildiği gibi elektrot/perovskit arayüzeyleri arasında da meydana gelmektedir.

Bu tezde yapılan çalışmada PSC'lerinin arayüzlerinde yaşanan kusurlara bağlı yük kayıpları ve bu kayıpların pasifize edilmesi incelenmektedir. Çalışma arayüz iyileştirilmesinde daha önce denenmemiş olan üçlü katyon perovskit ile yapılmıştır. İlk önce FTO cam altlık üzerine TiO_2 kaplanarak ve yüksek ısıya maruz bırakılarak elektrotlar hazırlanmıştır. TiO_2 elektrot ile perovskit arasındaki arayüz, birinci çalışmada lityum ve ikinci çalışmada pcbm ile kaplanarak pasifize edilmiştir. Hazırlanan filmlerin morfolojisi ve fiziksel durumu AFM, Absorbsiyon Spektrometresi, XRD, XPS gibi optik karakterizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. V_{oc} , I_{sc} , FF, PCE gibi J-V ölçümleriyle elde edilen veriler katkısız aygıtlarla karşılaştırılıp sonuçlar tartışılmıştır. Ayrıca hücrelere empedans analizi yapılarak seri, yük transfer ve rekombinasyon dirençleri, difüzyon uzunlukları ve kimyasal kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler sonucunda, arayüze katkılanan malzemeler sayesinde hücrelerin tüm performans verilerinde önemli ölçüde artış görülmüştür. Ortalama olarak %2-3'lük verim

artışları elde edilmiştir. Yapılan iyileştirmelerle elde edilen empedans analizlerinde rekombinasyon direncinin arttığı, genelde yük transfer dirençleri azaldığı yada aynı kaldığı, diffüzyon uzunluklarının da arttığı hesaplanmıştır. Tüm bu veriler ışığında üçlü katyon perovskit kullanılan hücrelerin arayüzlerindeki kayıplar azaltılarak mevcut yük transferinin iyileştirilmesi sağlanmıştır. Arayüze lityum katkılı hücrede %17.6 verim, arayüze Pcbm katkılı hücrede %15.4 verim elde edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Perovskit, güneş hücresi, rekombinasyon, arayüz, yük transferi



ABSTRACT**EXPLAINING CHARGE TRANSFER MECHANISMS
IN SOLID STATE PEROVSKITE SOLAR CELLS**

ERDİNÇ, Ali Koray

PhD. in Solar Energy

Supervisor: Prof. Dr. Ceylan ZAFER

Ocak 2020, 92 pages

Perovskite solar cells have attracted attention with the great developments in recent years. The cost of this technology compared to the currently used silicon-based solar cells which is cheaper and easier to produce, making them attractive. In order for Perovskite solar cells to be commercialized, their efficiency and stability need to be further increased. For this reason, a better understanding of the mechanisms and a solution is needed. The conversion of photons from the sun into electrical charges and transferring these charges are the most important event for solar cells. losses in the produced cells greatly reduce performance. Intracellular recombinations may occur in perovskite as well as between electrode / perovskite interfaces.

In this study, the recombination due to defects in the interfaces of PSCs and the passivation of these defects are examined. The study was carried out with triple cation perovskite which has not been tried before in the interface improvement. First, electrodes were prepared by coating TiO_2 on FTO glass substrate and sintered at 460°C temperature. The TiO_2 /perovskite interface was passivated with lithium in the first study. Similarly, second study was applicated with Pcbm. The morphology and physical condition of the prepared films were examined by optical characterization methods such as AFM, Absorption Spectrometer, XRD and XPS. The data obtained by J-V measurements such as V_{oc} , I_{sc} , FF, PCE were compared with test devices and the results were discussed. In addition, serial, load transfer and recombination resistances, diffusion lengths and chemical capacitance values were calculated by impedance analysis.

As a result of the data obtained, a significant increase was observed in all performance data. Average yield increases of 2-3% were obtained. Owing to impedance analyses, it was calculated that the recombination resistance increased, load transfer

resistances decreased or remained the same and diffusion lengths increased. In the light of all these data, the losses in the interfaces of the cells using triple cation perovskite were reduced and thus the existing charge transfer was improved. 17.6% yield was achieved from the lithium doped cell and 15.4% yield from the Pcbm doped cell.

Keywords: Perovskite, solar cell, recombination, interface, charge transfer



ÖNSÖZ

Özellikle, son 10 yılda elde edilen kayda değer verimler nedeniyle, güneş hücresi teknolojileri üzerine çalışan birçok grup, Perovskit temelli güneş hücreleri üzerine çalışmalara başlamıştır. Literatüre ilk sunulduklarında, bir boya duyarlaştırıcılı güneş hücresi (DSSC) türü olarak adlandırılmalarına rağmen, şu anda Perovskit ince film güneş hücresi sınıfı olarak ayrı tanımlanmakta ve incelenmektedirler. Perovskit, sıvı elektrolit içinde çözündüğü için, çoğunlukla katı hal güneş hücresi uygulamalarında yer bulmuştur. Perovskit güneş hücrelerinin, DSSC'lerden temel farkı, sensör boya yerine organometalik veya anorganik Perovskit türevi bir sensör kullanılmasıdır. Perovskit güneş hücrelerinin, verimleri son birkaç yıl içinde oldukça yüksek başarı sağlamıştır. NREL tarafından tescil edilen, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit türevi ile elde edilen en yüksek verim %24 olmuştur. Literatürde güneş hücresi uygulamalarındaki kullanımı yeni olan perovskit tipi yarıiletkenken malzemelerin fotofiziksel özelliklerinin ve güneş hücresi içinde elektron taşıma/aktarma mekanizmalarının anlaşılması üzerine bazı modellemeler ve yoğunluk foksyonu teorisi hesaplamaları (DFT) yapılmış, ancak konu henüz tam olarak aydınlatılamamış, birçok bilinmeyen parametre hala aydınlatılmayı beklemektedir. İdeal bir güneş hücresi tasarlayabilmek ve gerekli moleküler modifikasyonun yapılabilmesi için moleküler yapılarının modellenmesi, fotofiziksel özelliklerinin, molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerinin ve yük transfer mekanizmalarının açıklanması için hesapsal ve deneysel çalışmaların birbirlerini doğrulaması gereklidir. Konunun çok iyi bir şekilde aydınlatılması, perovskit güneş hücrelerinin ön görülen potansiyellerine ulaşabilmesi için çok büyük bir önem arz etmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde perovskit yarıiletkenlerde yük rekombinasyonuna neden olan tuzak seviyeleri belirlenecek, yük transfer mekanizmaları aydınlatılmıştır. Bu çalışmalar için hesapsal ve deneysel yöntemler birlikte kullanılmıştır. Dünyada bu kapsamda 1-2 literatür mevcut iken yapılan literatür taramasında ülkemiz kaynaklı bu kapsamda herhangi bir rapor ve yayına rastlanmamıştır. Ayrıca, Perovskit güneş hücreleri üzerine ölçek büyütme ve modül üretimi, laminasyon ve kararlılık çalışmaları da literatürün eksik olan konularından birkaçı olarak göze çarpmaktadır. Bu durum planlanan çalışmanın önemini ve özgünlüğünü açıkça ortaya koymaktadır.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
TABLolar DİZİNİ	xxi
SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ	xxiii
1 GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı	1
1.2 Fotovoltaik Etki	2
1.3 Fotovoltaik Hücreler	3
1.4 Güneş Hücresi Eşdeğer Devresi ve Parametreler	4
1.5 Fotovoltaiklerin Sınıflandırılması	6
2 PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ	9
2.1 Perovskit Malzemelerin Genel Yapısı	9
2.2 Organometalik Perovskit Kristal Yapıları	10
2.3 Perovskit Malzemelerde İkincil Faz Geçişi	12
2.4 Çoklu Katyon Perovskit	13
2.5 Perovskit Bant Aralığının Ayarlanması	15
2.6 Perovskit Güneş Hücresi Mimari Konseptleri	19
2.7 Perovskit Yüzey Morfolojileri	20
2.8 Perovskit Film Kaplama Teknikleri	21
3 TEORİK KISIM	24
3.1 Güneş Hücresi Kayıp Mekanizmaları	24
3.1.1 PSC'lerde Kusurlar ve Tuzak Mekanizmaları	27
3.1.1.1 Derin seviyeli Tuzaklar	28
3.1.1.2 Sığ seviye tuzakları	29
3.1.1.3 Aygıt üretimine bağlı kusurlar	30

İÇİNDEKİLER (devam)

sayfa

3.1.1.5 Pasivasyon yöntemleri	30
3.1.1.6 Tuzak seviyelerinin tespiti	31
3.1.2 Arayüzey rekombinasyonu	32
3.2 Empedans Analizinin Güneş Hücrelerine Uygulanması	34
3.2.1 Elektriksel devre elemanları	36
3.2.2 Güneş hücresi empedans parametrelerinin hesaplanması	38
4 MATERYAL VE YÖNTEMLER	40
4.1 Tez Çalışmasında Kullanılan Materyaller	40
4.2 Tez Çalışmasında Kullanılan Malzeme Hazırlama Yöntemleri	40
4.2.1 Flor katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplı cam filmlerin hazırlanması	40
4.2.2 TiO_2 çözeltisinin hazırlanması ve film üzerine kaplanması	41
4.2.3 Lityum çözeltisinin hazırlanması ve kaplanması	41
4.2.4 Çoklu katyon perovskit çözeltisinin hazırlanması ve kaplanması	42
4.2.5 Anti Çözücü tekniğiyle perovskit filmlerin kaplanması	42
4.2.6 Spiro-Ometad ve çözeltisinin hazırlanışı	43
4.3 Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri	45
4.3.1 Güneş hücrelerinin elektriksel karakterizasyonu	45
4.3.2 Empedans spektrometresi	45
4.3.3 Dış kuantum verimlerinin ölçülmesi	46
4.3.4 X ışınımı kırınım (XRD) analizi	46
4.3.5 Atomik kuvvet mikroskobu	47
5 ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME	47
5.1 Arayüze PCBM Katkılı (TiO_2 :PCBM) Aygıt Çalışması	47
5.1.1 PCBM- TiO_2 optik karakterizasyon bulguları	48
5.1.2 TiO_2 :PCBM J-V elektriksel analiz bulguları	53
5.2 TiO_2 Arayüze Lityum Katkılı (TiO_2 : Li) Aygıt Çalışması	55
5.2.1 Li- TiO_2 aygıtının optik karakterizasyon bulguları	56

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>sayfa</u>
5.2.2 TiO ₂ : Li aygıtının J-V elektriksel analiz bulguları	63
5.2.3 TiO ₂ :Li dış kuantum verimi analizi bulguları.....	67
5.3 Empedans Analizi Araştırma Bulguları.....	68
5.3.1 Karanlık Altında alınan EIS bulguları	68
5.3.2 Rekombinasyon direnci değişimi	74
5.3.3 Rekombinasyon ömrü.....	76
5.3.4 Kimyasal kapasitans	77
5.3.5 Aydınlık altında alınan EIS bulguları.....	79
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	82
7. KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	92



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Becquerel'in ilk fotovoltaiik hücre düzeneği	3
1.2 Güneş hücresi band yapısı ve çalışma prensibi	4
1.3 İdeal ve gerçek güneş hücresi eşdeğer devre modelleri.....	4
1.4 Aydınlik ve karanlık altında bir fotovoltaiik hücresinin I/V eğrileri.....	6
1.5 Nesillere göre fotovoltaiiklerin sınıflandırılması.....	7
2.1 Organometalik perovskit bileşiklerinde sıkça kullanılan iki katyon olan metilamonyum ve formamidinyum	10
2.2 Kübik Perovskit kafes yapısı α fazı	10
2.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ filminin XRD spektrumu	11
2.4 Perovskit kafes yapısı Tetragonal β fazı, ortorombik γ fazı	11
2.5 Perovskit kafes yapısı δ fazı	12
2.6 Sarı fazdan Siyah faza geçiş	13
2.7 Üçlü katyon perovskit kristal yapısının şematik gösterimi ve tezde hazırlanan stokiyometriye ait enerji seviyeleri diyagramı	15
2.8 Bazı perovskit çeşitlerinin bant enerji seviyeleri.....	16
2.9 Kafes parametresi, band aralığı enerjisi, absorpsiyon spektrumları, perovskit filmleri, JV grafiği ve IPCE verileri	17
2.10 Düzlemsel ve gözenekli yapıdaki aygıt tipleri	20
2.11 Yüzeyde oluşan perovskit kristalleri, DMF ve DMSO içersinde	21
2.12 VASP şematik gösterimi	22
2.13 Çift buharlaştırıcıli sistemle perovskit film kaplanması.....	23
2.14 Perovskit filmlerin sıralı kaplama yöntemiyle kaplanması	24
3.1 Hücre içi rekombinasyon mekanizmaları	25
3.2 Foto uyarım sonrası perovskit materyallerin fotofiziksel ve kayıp mekanizmaları	25
3.3 Yüzeydeki birincil kusurları veya Derin tuzak seviyelerine neden olabilecek perovskit kristallerinin tanecik sınırları	28
3.4 İnorganik güneş hücrelerinde elektronların tuzaklanması,PSC'lerde pozitif yükle yüklenen boş iyot tuzaklarının elektronlarla dolup nötr hale gelmesi	31
3.5 Cam altlık üzerine kaplanmış TiO_2 tabakasındaki oksijen boşlukları (ve lityum katkıladıktan sonra kusurların yok olması)	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil	Sayfa
3.6 Kapasitörde ve indüktörde oluşan voltaj ve akım arasındaki sinüzoidal faz kaymaları.....	35
3.7 Lissajous Figürünün kökeni	36
3.8 CPE'nin dirence paralel eşdeğer devresinin nyquist grafiği	37
3.9 Karanlık ve aydınlıkta hücrenin çalışma mekanizmaları	38
3.10 Tez çalışmasında modelleme için kullanılan eşdeğer devre ve Nyquist empedans yarı çember eğrilerinin şematik gösterimi	39
4.1 Kompakt TiO ₂ çözeltisinin hazırlanması	41
4.2 Anti Çözücü tekniğiyle perovskit filmin kaplanması	43
4.3 Spiro-OmeTAD molekülü.....	44
4.4 Empedans ölçümlerinde kullanılan Zahner Im6 model potensiyostat.....	46
5.1 Hazırlanan aygıtın, temsili yapısı ve enerji diyagramı	47
5.2 FTO cam üzerindeki TiO ₂ ve onun üzerindeki PCBM katmanlarının soğurma eğrileri	49
5.3 Si altlık üzerine TiO ₂ ve TiO ₂ :PCBM filmlerinin XRD verileri	49
5.4 TiO ₂ :PCBM kaplı filmin farklı sıcaklıklardaki XRD verilerinin kıyaslanması	50
5.5 TiO ₂ :PCBM ve TiO ₂ filmlerinin AFM faz görüntüleri (5µx5µ).....	51
5.6 2µx2µ ebatlarında TiO ₂ :PCBM filminin AFM faz, AFM topoloji, Profil ölçüleri, RMS pürüzlülük.....	51
5.7 2µx2µ ebatlarında TiO ₂ filminin AFM faz, AFM topoloji, Profil ölçüleri, RMS pürüzlülük.....	52
5.8 TiO ₂ :PCBM aygıtının aydınlık ve karanlık JV karakteristiği	53
5.9 Standart TiO ₂ aygıtının aydınlık ve karanlık J-V karakteristiği	53
5.10 TiO ₂ :PCBM ve standart TiO ₂ aygıtların J-V ileri tarama eğrileri	54
5.11 Hazırlanan aygıtların, temsili yapısı ve enerji diyagramı	55
5.12 TiO ₂ :Li ve TiO ₂ filmlerin soğurma eğrileri.....	56
5.13 TiO ₂ :Li ve TiO ₂ elektrotların XRD verileri karşılaştırması	57
5.14 TiO ₂ :Li ve TiO ₂ filmlerinin AFM faz görüntüleri (5µx5µ)	58
5.15 2µx2µ ebatlarında TiO ₂ :Li filminin AFM faz, AFM topoloji, Profil ölçüleri, RMS pürüzlülük.....	59
5.16 2µx2µ ebatlarında TiO ₂ filminin AFM faz, AFM topoloji, Profil ölçüleri, RMS pürüzlülük.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.17 FTO/TiO ₂ elektrot üstüne lityum kalsifiye edilmiş filmin XPS genel tarama analizi grafiği.....	61
5.18 TiO ₂ :Li tabakasına ait yüksek çözünürlüklü Li-1S XPS analizi	61
5.19 TiO ₂ :Li elektrotta ait O1s XPS piki.....	62
5.20 TiO ₂ elektrotta ait O1s XPS piki	62
5.21 Standart TiO ₂ aygıtının ileri ve geri gerilim taramasıyla elde edilen karakteristik J-V eğrileri	63
5.22 TiO ₂ :Li aygıtının ileri ve geri gerilim taramasıyla elde edilen karakteristik J-V eğrileri	64
5.23 TiO ₂ :Li ve standard TiO ₂ aygıtların J-V geri tarama eğrilerinin karşılaştırması	65
5.24 Tüm hücrelerin karakteristik parametrelerinin ortalama dağılım grafikleri Verim, Dolum Faktörü, Açık devre gerilimi, Kısa Devre Akımı	66
5.25 TiO ₂ :Li ve standard TiO ₂ aygıtların dış kuantum verimleri ve integre edilmiş akım yoğunluğu	67
5.26 TiO ₂ :Li aygıtına ait 100-400mV gerilim değerlerindeki karanlık EIS verileri	68
5.27 TiO ₂ :PCBM aygıtının 0-400mV gerilimindeki karanlık EIS verileri	69
5.28 TiO ₂ :Li aygıtına ait 500-700mV gerilim değerlerindeki karanlık EIS verileri	70
5.29 TiO ₂ :PCBM aygıtına ait 500-700mV gerilimindeki karanlık EIS verileri...	70
5.30 TiO ₂ :Li aygıtının 800- 1000mV gerilimindeki karanlık EIS verileri	71
5.31 TiO ₂ :PCBM aygıtına ait 800- 950mV gerilimindeki karanlık EIS verileri	72
5.32 TiO ₂ :Li ve standart TiO ₂ aygıtlarına ait 1000mV 'ta iki hücrenin EIS verilerinin karşılaştırılması	73
5.33 TiO ₂ :PCBM ve TiO ₂ aygıtlarının 950mV'da karanlık altında alınan EIS eğrilerinin karşılaştırılması	74
5.34 TiO ₂ :Li ve standart TiO ₂ aygıtlarına ait uygulanan gerilimlere göre rekombinasyon direnci değişimi grafiği	75
5.35 TiO ₂ :PCBM arayüzeyli ve standard TiO ₂ aygıtların rekombinasyon dirençlerinin karşılaştırması	75
5.36 TiO ₂ :Li ve standart TiO ₂ aygıtlarına ait uygulanan gerilime göre rekombinasyon ömrü değişimi grafiği.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)ŞekilSayfa

5.37 TiO ₂ :PCBM arayüzeyli ve standard TiO ₂ aygıtların rekombinasyon ömürlerinin karşılaştırması	77
5.38 TiO ₂ :Li ve standart TiO ₂ aygıtlarına ait uygulanan gerilime göre kimyasal kapasitans değişimi grafiği.....	78
5.39 TiO ₂ :PCBM ve standart TiO ₂ aygıtlarına ait uygulanan gerilime göre kimyasal kapasitans değişimi grafiği	78
5.40 TiO ₂ :Li ve standart TiO ₂ aygıtlarına ait aydınlık altındaki EIS grafiği	79
5.41 TiO ₂ :PCBM ve standart TiO ₂ aygıtlarına ait aydınlık altındaki EIS grafiği..	80



TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Empedans analizinde kullanılan bileşenler ve bağıntıları	37
5.1 TiO ₂ :PCBM ve standart TiO ₂ aygıtların J-V ileri tarama verileri	54
5.2 TiO ₂ : Li ve standart TiO ₂ aygıtların J-V ileri tarama verilerinin karşılaştırması	64
5.3 TiO ₂ : Li ve standart TiO ₂ aygıtların J-V geri tarama verilerinin karşılaştırması	65
5.4 TiO ₂ :Li ve standart TiO ₂ aygıtlarına ait aydınlık altında empedans verileri ..	78
5.5 TiO ₂ :PCBM ve TiO ₂ aygıtlarına ait aydınlık empedans verileri	80





SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
μA	Mikroamper
μl	Mikrolitre
μm	Mikrometre
4-TBP	4-tert butil priding
A	Absorbans
ACN	Asetonitril
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Ag	Gümüş
ASE	amplified spontaneous emission
Au	Altın
Br	Brom
CdS	Kdmiyum sulfur
CdSe	Kdmiyum selenür
CdTe	Kadmiyum tellür
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	Metil amonyum kurşun bromür
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Metil amonyum kurşun iyodür
Cl	Klor
Cm	Santimetre

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
CsI	Sezyum iyodür
C _μ	Kimyasal Kapasitans
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
eV	Elektrovolt
FAI	Formamidyum iyodür
FF	Dolum Faktörü
FK209	tris(2-(1 <i>H</i> -pirazol-1-yl)-4- <i>tert</i> -butilpiridin) kobalt(III) tri[bis(trifluoromethan)sulfonimid]
FTO	Flor doplanmış kalay oksit
HOMO	Dolu olan en yüksek moleküler orbital
HTM	Boşluk iletim malzemesi
I	İyot
IPr	İzopropil-alkol
J _{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu
Li-TFSI	Bis (triflorometan) sülfonimit lityum
LUMO	Boş olan en düşük enerjili moleküler orbital
mA	Miliamper

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MAI	Metil amonyum iyodür
mg	Miligram
ml	Mililitre
MoO _x	Molibdenyum oksit
mV	Milivolt
NiO _x	Nikel oksit
nm	Nanometre
°C	Santigrad derece
OPV	Organik güneş hücresi
P3HT	Poli (3-hekzil tiyofen 2,5 diyl)
PbBr ₂	Kurşun bromür
PbI ₂	Kurşun iyodür
PbS	Kurşun sulfur
PbSe	Kurşun selenür
PEDOT : PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)
PTAA	Poli-[bis (4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil) amin]
QD	Kuantum nokta
Rpm	Dönme hızı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
R_{rec}	Rekombinasyon direnci
R_{tr}	Transport direnci
R_s	Seri direnç
R_{sh}	Şönt direnci
s	Saniye
Spiro-Ometad	2,2',7,7'-tetrakis-(N,N'-di-p-etoksifenilamin) -9,9'-spirobifloren
ss-DSSC	Katı hal boya duyarlaştırıcılı güneş hücreleri
$Ti(OPr)_4$	Titanyum (IV) izopropoksit
TiO_2	Titanyum dioksit
V	Volt
VASP	Buharlaştırma destekli çözelti kaplama
V_{oc}	Açık devre gerilimi
VO_x	Vanadyum oksit
XRD	X-ışını kırınımı difraktometresi
XPS	X-Işını foto-elektron spektroskopisi
λ	Dalga boyu



1 GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı

Artan dünya nüfusuyla birlikte enerji ihtiyacının da hergün arttığı artık herkesce bilinen bir gerçektir. Sanayileşmenin başlamasıyla birlikte fosil kaynaklı yakıtların kullanılması sonucu atmosferdeki karbondiyoksit miktarı son 125 yıldır sürekli artmaktadır. 2018 yılında atmosferdeki karbondiyoksit miktarı 407ppm seviyesine ulaşarak son 800.000 yılda bilinen en yüksek seviyeye çıkmıştır. Salınan bu gazlar yüzünden dünyamıza giren güneş ışınları yeryüzünden yansıyıp geri çıkamakta ve dünyamızı ısıtmakta sonuçta iklim değişikliğine neden olmaktadır. Bugün dünyamızın farklı noktalarında alışılmadık iklim koşulları oluşmaya başlamıştır. Artan sıcaklıklar nedeniyle kuraklık ve orman yangınları, sel baskınları artmış bunun sonucu türlerin yok olmasıyla sonuçlanan insan ve diğer canlıların ölümleri artmıştır. Hidroelektrik, nükleer enerji gibi alternative kaynaklara başvurusada riskleri ve kaynak yetersizlikleri nedeniyle soruna çözüm olamamaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim başlamıştır. Tüm dünya ülkelerinde özellikle güneş ve rüzgar enerjisine yatırım yapacaklara destekler verilmektedir.

Güneş enerjisi ise dünyamız için vazgeçilemez olan sonsuz bir enerji kaynağıdır. Bu yüzden ondan faydalanma fikri akla ve mantığa oldukça uygun gelmektedir. Silikon tabanlı güneş hücreleri son 70 yıldır kullanılmakta olmasına karşı maliyetleri yüzünden yeterince yaygınlaşmamıştır. Ucuz kolay üretilebilir dayanıklı ve yüksek verimli güneş hücreleri ihtiyacı neticesiyle bilim dünyası da alternatif arayışlara girmiştir. Güneş hücrelerinin sınıflandırılması başlığı altında bu tezde de kısaca açıklanan 3 nesil güneş hücreleri bilim dünyasının bugüne kadarki ilgi konusu olmuştur.

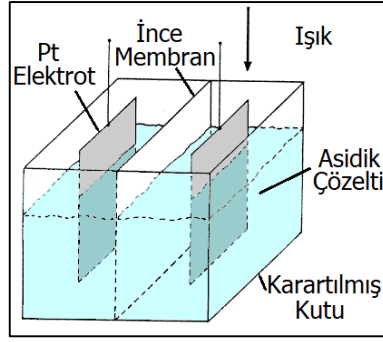
Perovskit güneş hücrelerinde son yıllarda meydana gelen çok hızlı gelişmeler bütün dünyanın ilgisinin bu konuya çevrilmesine neden olmuştur. Hızla artan verimler bugün artık %24'lere dayanmıştır. Artan ayın sayısı sayesinde oldukça dikkat çeken başarılar elde edilmiştir. Bugün bu hücrelerin silicon hücrelerle hibrit versiyonlarının dünyada yavaş yavaş ticarileşmeye başlamaya çalıştığını görmekteyiz. Perovskit güneş hücrelerindeki bu gelişme rağmen, bu aygıtların halen çözölemeyen bazı problemleride yok değildir. Bunlardan en önemlileri kararlılık problemidir. Bugün piyasadan satın alınan silicon güneş hücresinin ortalama ömrü 20 yıl iken perovskit güneş hücrelerinde bu süre bir yılı geçememektedir. Bu hücreler ısı ile yapı değiştirdiğinden laboratuvar ortamından çıkıp gerçek dünyada kullanıldığında ortam şartlarına ne kadar dayanabileceği

halen belirsizdir. Suya ve neme karşı oldukça duyarlı olduğu için çok sağlam bir enkapsüle işlemi gerektirmektedir. Diğer bir eleştiri ise genel olarak yapılarında sıkça kullanılan kurşun elementinin toksit etkileridir.

Bu tezde perovskit güneş enerjilerinin verimlerini arttırmaya yönelik bir çalışma yapmak için üretilen yüklerin ne şekilde elektrotlara iletildiği incelenmek istenmiştir. Bunu yapmak için hücre içi kayıp mekanizmalarını incelemek çok önemlidir. Kullanılacak perovskit malzemesinin türü elde edilecek verim için ne kadar önemliyse, üretilen yükün de kayıpsız bir şekilde toplanması o kadar önemlidir. Rekombinasyon mekanizmaları çok önemli ve çok geniş bir konudur. Tezin odaklandığı spesifik konu ise yük kaybını en çok yaşandığı yerlerden biri de aygıtın arayüzleridir. Bu tezde arayüzlerin yük transferine etkileri incelenmiştir. Bunu gerçekleştire bilmek için fotoakım-voltaj JV ölçümleri ve elektrokimyasal empedan analizinden faydalanılmıştır. Elde edilecek sonuçlarla sadece arayüzlerdeki yük transferi ve kayıp miktarı değil, arayüzde kullanılan malzeme çeşidi ile perovskit arasındaki ilişkide incelenmek istenmiştir. Nitekim biri inorganik bir organik iki farklı malzemeyle rekombinasyonun kayıp mekanizması azaltılmaya çalışılmıştır. Tüm bu çalışmalar yapılırken son birkaç yılda kullanılmaya başlanan ve standart perovskitlere göre oldukça kararlı ve yüksek verimler veren üçlü katyon perovskit kullanılmıştır. Bu çalışmanın neticesinin gelecekte yapılacak çalışmalara bir basamak oluşturması amaçlanmıştır.

1.2 Fotovoltaik Etki

Elektrik enerjisinin güneş ışığından nasıl üretilebileceğini açıklayan fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Edmond Becquerel tarafından keşfedildi. Becquerel 19 yaşında babasının laboratuvarında deney yaparken, dünyanın ilk fotovoltaik hücresini yarattı. Ürettiği aygıt kapsamlı ve ayrıntılı araştırma ve geliştirmeden sonra bile, fotovoltaik güç hala daha az verimli olduğu için uzunca bir süre güneş ışığının akısını ölçmek için kullanıldı.



Şekil 1.1 Becquerel'in ilk fotovoltaiik hücre düzeneği

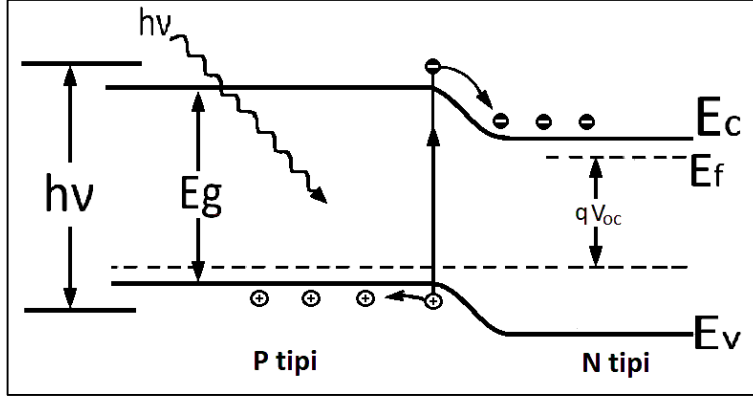
Becquerel deneyinde, asidik bir çözeltiye gümüş klorit yerleştirdi ve platin elektrotlara bağladı (Şekil 1.1) Bu elektrolit içerisinde bulunan anot ve katot üzerine ışık düşürüldüğünde elektrotlar arasında potansiyel farkı oluştuğunu farketti. Sonuç olarak, güneş enerjisinden belirli bir voltaj ve akım üretmeyi başarmıştı. İlk başta, fotovoltaiik etki “Becquerel etkisi” olarak da bilinirdi. Yaklaşık bir asır sonra transistörün icadının ardından Amerikalı bir mühendis olan Russell Ohl 1941 yılında, dünyanın ilk silikon tabanlı modern güneş pilini geliştirerek patentini aldı. Edmond Becquerel'in fotovoltaiik etkiyi keşfetmesi sayesinde insanlar güneş enerjisini, yağlara ve fosil yakıtları alternatif olarak lullanmaya başladı. Güneş, bitkilerin büyümesine, cildin sağlıklı kalmasına ve stresli bir zihnin sakinleştirilmesine yardımcı olmasının yanı sıra, insanlığın sonsuza dek kullanabileceği en güçlü enerji kaynaklarından biri haline geldi.

1.3 Fotovoltaiik Hücreler

Güneş enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürmenin en kolay yolu olarak kabul edilen Fotovoltaiik aygıtlar ticari anlamda ilk kez 1954 yılında Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson tarafından Bell laboratuvarlarında hayata geçirilmiştir. Yapılan hücre günümüzde kullandığımız konsepte benzer p-n eklemden oluşmaktaydı. Silikon tabanlı bu ilk nesil güneş hücresiyle % 6 güç dönüşüm verimliliğine (PCE) ulaşılmıştır.

Fotovoltaiik hücrelerin çalışma prensipleri temelde oldukça basittir. Güneşten gelen $h\nu$ enerjili foton, güneş hücresinin yarı iletkeni tarafından soğurulur ve onun enerji band genişliğinden daha yüksek enerjiye sahip elektron-boşluk çiftini (eksiton) oluşturur. Oluşan eksiton hücre ekleminde oluşan elektrik alanın

etkisi ile elektron ve boşluk olarak ayrılır. Eğer yeterince enerjiye sahipse elektronlar n tipi yarıiletken ve boşluklar ise p tipi iletkeni geçer ve oradan da kontaklara ulaşarak dış devre akımı tamamlanmış olur. (Şekil 1.2)

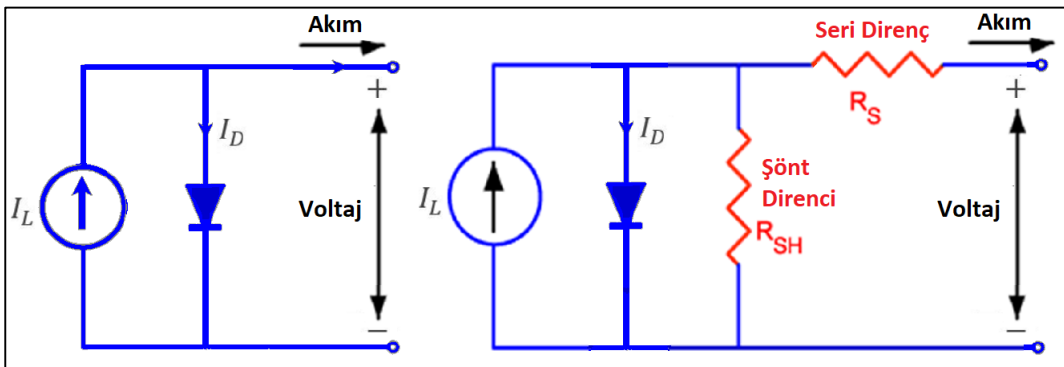


Şekil 1.2 Güneş hücresi band yapısı ve çalışma prensibi

P ve n tipi iki yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan pn eklemi aslında bir çeşit ışığa duyarlı diyottur. Karanlıkta kullanılan yarıiletkenler aynı cins malzemelerden (homoecklem) ya da farklı cins malzemelerden (heteroecklem) oluşabilir.

1.4 Güneş Hücresi Eşdeğer Devresi ve Parametreler

Şekil 1.3’de Güneş hücresinin aydınlık altındaki çalışma prensibi eşdeğer devre modeli ile verilmiştir. İdeal güneş hücresi (solda) en basit şekliyle bir fotoakım kaynağı (I_L) ve bir diyottan oluşur.



Şekil 1.3 İdeal (solda) ve gerçek (sağda) güneş hücresi eşdeğer devre modelleri

I_L bir jeneratör gibi çalışır ve harici devreye adeta elektronları pompalar. I_L , güneşten gelen $h\nu$ enerjili fotonların enerjisinin fotovoltajik etki sayesinde elektrik enerjisine çevrilmesiyle elde edilir. Elde edilen akımın büyüklüğü, güneş ışığı akısına bağlı olarak ve solar radyasyonun bant genişliğine orantılı olarak değişir. Güneş hücreleri pratikte ideal değildir. O yüzden gerçekte devreye paralel şönt (R_{sh}) ve seri direnç (R_s) ilave edilir. Seri direnç yarıiletken malzemenin ve metal kontakların iç direncinden kaynaklanır. Şönt direnci ise kristal kusurlarından kaynaklanmaktadır. Fotovoltajik hücrenin akımı (I), fotoakımın diyot akımından ve şönt direnç akımının farkı olarak hesaplanır.

$$I = I_L - I_D - I_{sh} \quad (1)$$

Bu bileşenler üzerindeki voltaj, akımların akışını yönetir ki V_D diyot üzerindeki voltaj ve şönt direnci voltajıdır. V , çıkış terminal voltajı, IR_s seri direnç üzerindeki voltajıdır. Buradan;

$$V_D = V + IR_s \quad (2)$$

Diyot akımı Shockley diyot denkleminde hesaplanabilir:

$$I_D = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV_D}{\eta kT} \right) - 1 \right] \quad (3)$$

Burada I_0 doyma akımıdır. Şönt direncinden geçen akımlar ohm yasasından hesaplanabilir

$$I_{sh} = \frac{V_D}{R_{sh}} \quad (4)$$

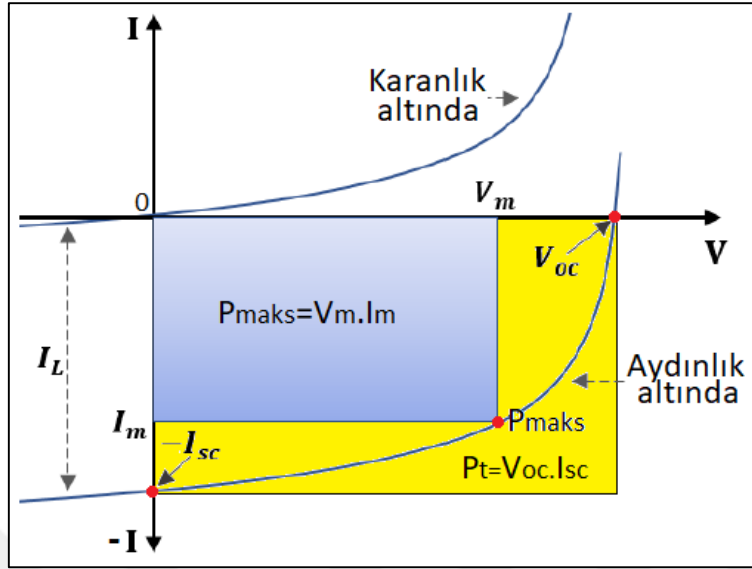
Güneş hücresinde, açık devre voltajını (V_{oc}) en çok şönt direnci etkiler. V_{oc} gerilimi hücreden akım çekilmediği durumda alabileceğimiz en yüksek gerilimdir.

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (5)$$

Burada k boltzman sabiti, n idealite faktörü, T sıcaklıktır. I_L akımını ise seri direnç etkilemektedir. Yüksek verimli hücre elde etmek için (ideal güneş hücresine yakın değerlerde) şönt direncinin mümkün olduğunca büyük olması ($R_{sh} \rightarrow \infty \Omega$), seri direncin mümkün olduğunca küçük olması ($R_s \rightarrow 0 \Omega$) arzulanır ve her iki direncin doluluk faktörü üzerinde etkisi bulunmaktadır.

Güneş hücresinden elde edilecek maksimum güç (P_{max}) V_{oc} ile I_{sc} çarpımının en yüksek olduğu noktadaki güçtür. V_{oc} ve I_{sc} noktalarında güç sıfırdır. Bu iki nokta arasındaki maksimum güç aşağıdaki denklemlerle hesaplanır. (Şekil 1.4)

$$P_{max} = V_{max} \cdot I_{max}$$



Şekil 1.4 Aydınlik ve karanlık altında bir fotovoltaiik hücresinin I/V eğrileri

Önemli parametrelerinden biri de doluluk faktörü (FF) dır. İdeal bir güneş hücresinde FF değeri bir (1) dir. Gerçekte güneş hücresinde kayıpsız dönüşüm olamayacağı için bu değer her zaman birden küçük bulunur. Aygıtın verebildiği maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımının çarpımına bölünmesiyle bulunur.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (6)$$

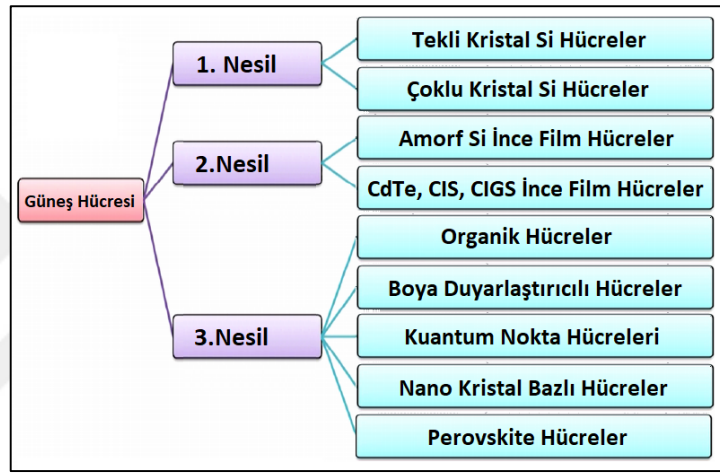
Hücreden elde edilen maksimum gücün güneşden gelen ışın gücüne (P_{in}) oranı verimi (PCE) verir ve aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (7)$$

1.5 Fotovoltaiiklerin Sınıflandırılması

Silikon tabanlı güneş hücreleri birinci nesil güneş hücreleri olarak sınıflandırılır. Günümüzün ticari güneş enerjisi pazarında kullanılan modüllerin % 90'ından fazlası tekli kristal veya çoklu kristal silikon (Si) malzemelerden oluşturmaktadır. Yaygın olarak kullanılmasının başlıca nedenleri; optik, elektriksel

ve yapısal özelliklerinin uzun süre değişmemesidir. Ayrıca uzun yıllardır üretimi yapıldığından kazanılan tecrübeler sayesinde önemli başarılar yakalanmıştır. Saf ve monokristal hücre üretmek, zor ve pahalı bir iş olduğu için bu teknolojinin dezavantajları olarak sayılabilir. Ayrıca silisyum hücrelerin esneklik ve ışık geçirgenliği yoktur. Silisyum malzemeyle üretilen güneş pilleri kızılötesi ışığa oldukça duyarlıdır. Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgedeki radyasyon enerjisi, uv ve görünür bölgedeki radyasyona göre daha düşük enerjili olduğu için bu hücrelerin verimi yaklaşık %25 ile sınırlıdır. Şekil 1.5’de nesillere göre fotovoltaiğin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 1.5 Nesillere göre fotovoltaiğin sınıflandırılması

İnce film güneş hücreleri ikinci nesil güneş hücreleri olarak da kabul edilir. Esnek bir altlık üzerine kaplanmış 10µm veya daha az kalınlığında foton emici malzeme katmanlarının oluşturulması esasına dayanır. Bu nedenle bu teknoloji, monolitik entegrasyon ile üretim maliyetlerinde önemli bir düşüşe neden olan tek parçalı güneş modüllerinin üretimi açısından silikon bazlı muadillerine göre üstündür. Bugüne kadar, amorf silikon (a-silikon), kadmimum tellürür (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenid ($\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ veya CIGS) gibi büyük ölçekli güneş pillerinin üretimi için üç ana teknoloji önerilmiştir. Ancak, hem sanayi hem de araştırmacılar tarafından, özellikle CdTe bazlı ince dolgu güneş pilleri üzerinde çok fazla çaba sarf edilmesine rağmen, Cd'nin toksik bileşeni nedeniyle günümüzde üretimi yapılmamaktadır.

Organik Fotovoltaiğin (OFV'ler) üçüncü nesil güneş hücreleri olarak sınıflandırılır. Temel olarak, organik güneş hücreleri, boyaya duyarlı güneş

hücreleri, kuantum nokta güneş hücreleri ve perovskit güneş hücreleri tarafından temsil edilen üçüncü nesil fotovoltaiik hücreler, düşük maliyet, hafif, esnek ve geniş alana uygulanabilir (giyilebilir aygıtlar, bina fotovoltaiikleri) olması nedeniyle yoğun kullanım sağlayabildikleri için yoğun ilgi görmüşlerdir. Pratik uygulamaların gerekliliklerini yerine getirmek için, OFV'lerin hem optik hem de elektronik olarak üstün performans göstermesi gerekir. Fotonik kristalleri kullanan ışık yönetimi yönteminin, üçüncü nesil OFV'lerin performansını daha da arttırmak için en umut verici yöntemlerden biri olduğu düşünülmektedir. OFV'lerin fiziksel özellikleri inorganik özelliklerden farklıdır. Zamanla, bilim adamları yapılan araştırmalar sayesinde daha derin bilgiler edinmiş ve güç dönüşüm verimliliğinde (PCE) artan iyileştirmeler sağlanmıştır. Özellikle, çözelti işleminin geliştirilmesinden sonra OFV'lere akademik ve endüstriyel ilgi artmıştır, çünkü polimer malzemeler ve küçük moleküller baskı hatları ve ıslak kaplama gibi sık kullanılan endüstriyel teknikler uyarlanarak şeffaf elektrotlar ve yoğun absorpsiyona dolayısıyla yüksek verime sahip yarı saydam güneş pilleri üretilmiştir. Bu gelişme temel olarak uygun maliyetli, ince, esnek plastik bazlı OFV'ler üretmemize olanak sağlamaktadır. Yine de bu ürünlerin ticarileşebilmesinin önünde kararlılık ve verim gibi faktörlerin daha da geliştirilmesi gerekmektedir.

Kuantum nokta güneş pilleri (QDSC), büyüleyici fotovoltaiik malzeme olarak kuantum noktaları kullanan güneş hücreleridir. Kuantum noktaları yapay atomlar olarak kabul edilir ve noktaların boyutunu değiştirerek çok çeşitli enerji seviyelerinde bant aralığı ayarlanabildiği için tercih edilmektedir. Dünyaya ulaşan güneş enerjisinin yarısı kızılötesi bölgededir. QDSC'ler, kızıl ötesi enerjiyi diğerlerinden daha erişilebilir hale getirir. Mevcut güneş hücreleri dönüşüm verimleri teorik olarak en fazla % 33'e kadar yükselebilmeye karşın, çatılara kurulan güneş pillerinin üretimi ortalama olarak daha düşük bir verime sahiptir. Normalde güneşten gelen fotonların fazlalık enerjisi termal enerjiye dönüşür. QDSC'ler bu fazlalık enerjiyle tek seferde birden fazla elektroni uyararak normalden üç kat daha fazla elektrik üretebilirler. Bu nedenle, gelecekte kuantum nokta güneş pilleri ucuza üretilabilirse, mevcut üretilen güneş pillerinden en az üç kat daha verimli olabilecektir. QDSC'ler güneş enerjisinin yüzde 65'inden fazlasını elektriğe dönüştürebilir. Günümüzde laboratuvarlarda QDSC'lerin verimleri %16'ya ulaşmıştır. Kuantum noktaları, yüksek miktarda, uygun maliyetli rulodan ruloya işleme teknolojilerine uygun bir şekilde işlenebilir. Bu teknolojinin gelecekte daha iyi nktalara geleceği tahmin edilmektedir.

Perovskit güneş hücrelerinin üçüncü nesil güneş hücrelerinin sonuncu üyesi olarak kabul edilmesi 2008 yılında verimlerinin kayda değer bir biçimde artmasıyla başlamıştır. Başlangıçta iki elin parmaklarını geçmeyecek kadar olan literatür çalışmaları ve raporların sayısı bugün 6000 adedi geçmiştir. Yüksek PCE'leri, kolay üretilebilirlik, nispeten uygun maliyet ve geniş ölçekli güneş enerjisi üretimine katkıda bulunma şansı çok yüksek perovskitler bugün artık ticarileşme aşamasına gelmiştir. Tarihte bugüne kadar güneş hücreleri araştırmalarının hiç birinde PCE'nin artırılmasında bu kadar hızlı ilerleme olmamıştır. Silikon hücrelerle hibrit olarak üretilebilen hücrelerden %28'e kadar verim alınmaktadır. Yine de çözülmesi gereken kararlık ve toksidite gibi sorunları bulunmaktadır.

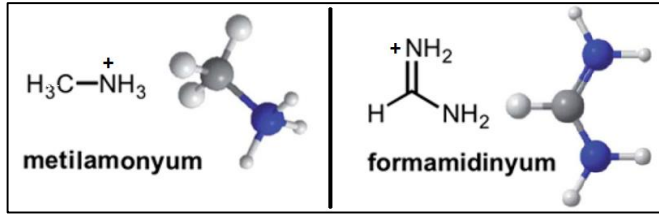
2 PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ

2.1 Perovskit Malzemelerin Genel Yapısı

1839 yılında Ural dağlarında ilk kez keşfedilen perovskit mineralleri (CaTiO_3) ismini Rus mineralog Lev Perovski'den almaktadır. Aslında anorganik yapıda dünyamızın manto katmanında bolca ve çok çeşitli formlarda bulunmaktadır. Perovskitlerin kafes yapıları kübik fazdadır. Anorganik perovskitlerin genel formu ABO_3 ile gösterilir ve kristalografik yapıya sahiptirler. Bu yapıda, A katyonu ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ olabilir.) 12 tane O anyonu ile paylaşılır ve bu kısım kübik oktahedral kristal yapıyı oluşturur. Daha küçük olan B katyonu (Ti) ise 6 tane O anyonu tarafından paylaşılır (Sum et al., 2014) ve oktahedral kristal yapı tarafını oluşturur (Moreira et al., 2009)

Perovskit malzemeler, kafes yapılarında farklı atomlar kullanılabilmesi sayesinde, geniş bir band enerji aralığına sahip olabildiği için birçok uygulama alanında (süperiletkenlik, devasa manyetik direnç, ferroelektrik) yer almaktadır. Perovskitler yukarıda bahsedildiği üzere, anorganik formda olabildikleri gibi organik-metalik (organometalik) ABX_3 formunda da olabilmektedirler. Güneş hücresi olarak organometalik formda ilk kez, Misayaka ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yayınladıkları çalışmada kullanılmıştır (Kojima et al., 2009). Bu çalışmada iki perovskit türevi kullanılmış ve %3,81'lik güç dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Miyasaka çalışmasında A katyonu olarak metilamonyum (MA^+ veya CH_3NH_3) ve B katyonu iki değerlikli metal olarak kurşun (Pb^{2+}) kullanmış X anyonu olarak iyot (I^-) ve Brom (Br^-) kullanmıştır. Literatürde, yapılan çalışmalarda sıkça, A katyonu olarak MA^+ , formamidinium (FA^+ veya $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$) ve sezyum (Cs) (tekli, ikili yada üçlü kombinasyonları karışık olarak) kullanılabilmektedir (Şekil 2.1). İki değerlikli metallere B katyonu olarak Pb^{2+} , Sn^{2+} veya Ge^{2+} , X

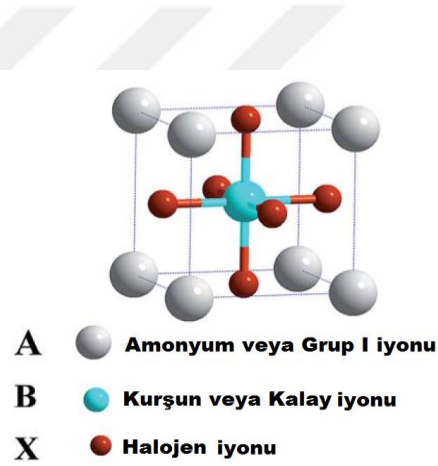
anyonlu olarak I^- , Cl^- , Br^- , TFSI, BF_4^- , PF_6^- , SCN ve bunların farklı kombinasyonları kullanılabilmektedir (Saliba et al., 2016).



Şekil 2.1 Organometalik perovskit bileşiklerinde sıkça kullanılan iki katyon olan metilamonyum ve formamidinyum

2.2 Organometalik Perovskit Kristal Yapıları

Genel anlamda fotovoltaik hücrelerde kullanılan halojen perovskit yapılar ABX_3 formülüyle tanımlanırlar. Birim hücreleri 5 atomun yer aldığı kübik (α fazı) yapıdadırlar (Şekil 2.2). Kristal yapılarındaki B katyonunun 6 adet X anyonuyla, A katyonunun ise 12 adet yakın komşusu vardır (Yin et al., 2015). A, B ve X'in iyonik yarıçapları (sırasıyla r_A , r_B , r_X) oluşturdukları kafes hücresinin kübik yapıya yakın olabilmesi için çok önemlidir. Yüksek simetrikli kübik yapıda istenen Perovskit geometrisi Goldsmidt tolerans faktörünün bire yakın olduğu ($t \cong 1$) durumlarda sağlanabilir.



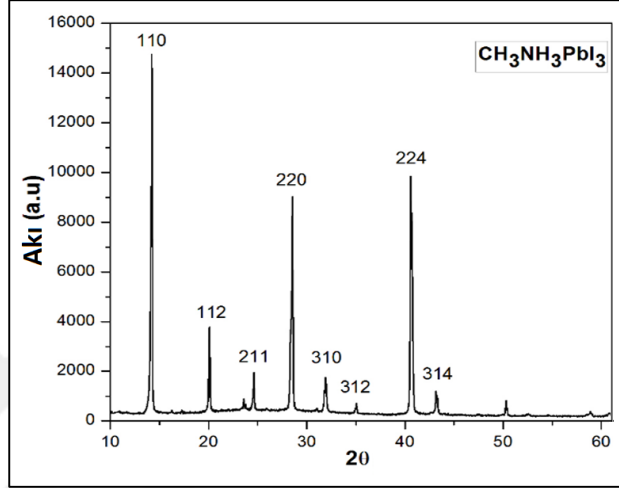
Şekil 2.2 Kübik Perovskit kafes yapısı (α fazı)

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (8)$$

Tolerans faktörünün bire yakın yada eşit olabilmesi için A iyonunun yarıçapının B iyon yarıçapından çok büyük olması gerekir. ($r_A \gg r_B$)

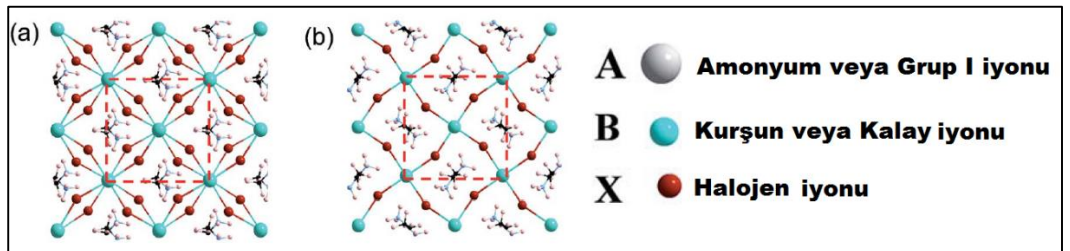
Tolerans faktörün $0.89 < t \leq 1$ arasındaki değerinde, belirli bir kritik geçiş sıcaklığında α fazındaki kübik yapı oluşur. α fazına aynı zamanda siyah **fazda** denilmektedir. Genellikle tolerans faktörün daha küçük değerleri β fazında tetragonal ve γ fazında ortorombik yapıları oluşturur. Bunun yanında büyük t değerleri ($t \geq 1$) kararsız 3 boyutlu yapılar ve iki boyutlu katmanlar oluşturur.

Halojen perovskit kristallerde B genellikle kurşun (Pb) yada kalay (Sn) olmaktadır. Bu yüzden kullanılacak A kationunun iyonik yarıçapı çok büyük olmak zorundadır. 1A grubu alkali bir metal olan sezyum (Cs) periyodik tablonun en büyük yarıçaplı elementidir. Buna rağmen sezyumun iyonik yarıçapı bile kararlı kübik yapıyı sağlamak için yetersiz kalabilmektedir. Bu yüzden sezyumdan daha büyük yarıçaplı CH_3NH_3 (metil amonyum) molekülüyle oluşturulan organometalik perovskit aygıtlar daha kararlı ve yüksek performans verebilmektedir



Şekil 2.3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ filminin XRD spektrumu

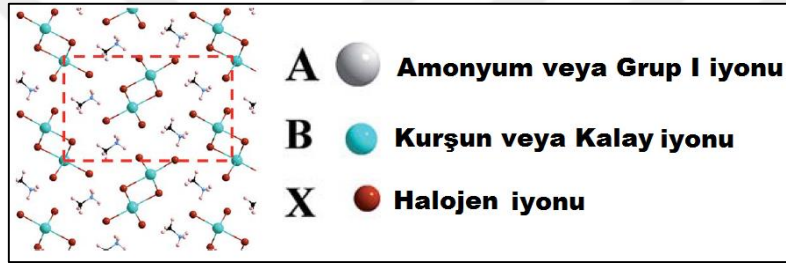
Şekil 2.3’de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ filminin kristalografik özelliklerini belirlemek için XRD ölçümlerinden elde edilen kırınım spektrumu verilmektedir. 14.19° , 20.1° , 23.6° , 24.5° , 28.5° , 31.9° , 35.1° , 40.6° and 43.20° ‘lerde kuvvetli kırınım pikleri sırasıyla (110), (112), (211), (202), (220), (310), (312), (224) ve (314) düzlemleriyle ilişkili tetragonal kristal yapı perovskit yapısını göstermektedir (Drahansky et al., 2016).



Şekil 2.4 Perovskit kafes yapısı (a) Tetragonal β fazı, (b) ortorombik γ fazı

Şekil 2.4’de Perovskit kafes yapısının tetragonal β fazı ve ortorombik γ fazı gösterilmektedir. Yapılan DFT çalışmaları 273K° sıcaklıkta en kararlı yapının γ fazı

olduğunu, α fazının ise en kararsız yapı olduğunu göstermiştir. Çoğu Perovskit kristal bu fazlar arasındaki geçişlerini belirli kritik sıcaklıkta yaparlar. Farklı perovskitlerin geçiş sıcaklıkları ve kararlılıkları değişik ölçüleri nedeniyle değişir. Örnek olarak halojen perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) α fazından β fazına 330K° 'de, γ fazına 160K° 'de geçiş yapar. İlginç olan nokta, perovskit fazı olmayan δ fazı, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (Formamidyum kurşun iyodür), CsPbI_3 , CsSnI_3 gibi perovskit çeşitlerinde gözlenmiştir(Stoumpos et al., 2013). β ve γ fazından farklı olarak δ fazı, α fazındaki B-X-B bağlarının açısız değişimlerinden oluşmaz. δ Fazında B-X bağı ayrı oluşmuştur. (Şekil 2.5)

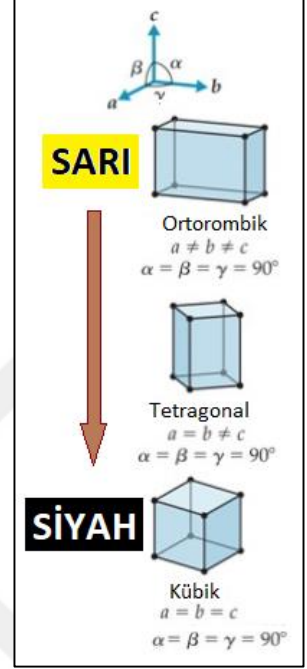


Şekil 2.5 Perovskit kafes yapısı δ fazı

Organometalik halojen perovskitlerin atomik yapıları inorganik halojen perovskitlere göre daha karmaşıktır. Bunun nedeni organik moleküllerin merkezi olmayan olası yönelimlerinin bulunmasıdır. MAPbI_3 içersindeki CH_3NH_3 (Metil Amonyum) molekülleri yüksek sıcaklıklarda α fazında rastgele yönelimler gösterirler. Kristaller genel olarak O_h simetrisini korurlar. Kübik faza dönüşen perovskit kristalleri koyu bir renk alırlar. Orta sıcaklıklarda β fazı oluşur. Bu fazda CH_3NH_3 moleküllerinin serbestlikleri bir şekilde azalır fakat yönelimleri hala sırasızdır. Bu fazda genelde perovskit kristalleri sarı renkte olurlar. Düşük sıcaklıklarda (160K°) γ fazında, CH_3NH_3 molekülleri donmuştur ve yönelimler sabitlenmiştir.

2.3 Perovskit Malzemelerde İkincil Faz Geçişi

PSC yapımı için elde edilecek uygun perovskit kafes geometrisi yukarıda bahsedildiği gibi α (kübik) fazda elde edilir. Faz dönüşümü sırasında yada faz dönüşümü tamamladıktan sonra bazı kafes yapıları kendiliğinden tekrar sarı faza (δ fazı) geçerler. (Şekil 2.6) Bu istenmeyen geçiş ikincil (sarı) faz geçişi olarak adlandırılır. Bu faz geçişleri birden fazla etkene bağlı olarak gelişebilir. Tavlama sıcaklığının çok yüksek olması, fotovoltaiik performans için zararlı olan ilave PbI_2 oluşumuna yol açabileceği gibi (Dualeh et al., 2014), oda sıcaklığında da siyah fazdan ikincil faza geçişler oluşur ve bu kristal yapıyı azaltır, aygıt performansını ve stabiliteyi düşürür (Xie et al., 2017). Bununla beraber absorblayıcı perovskit yapısının bozunması sırasında ortaya çıkan fazla PbI_2 'ün aygıt performansına faydalı olduğunu gösteren çalışmalar da vardır. Film kaplama sırasında ikincil faz olarak reaksiyona girmemiş kalan PbI_2 'nin, perovskit / katod arayüzünde şarj taşıyıcı rekombinasyonunu baskıladığı, böylece aygıtın performansını arttırdığı bildirilmektedir (Du et al., 2017). Ayrıca ortamdaki nem ve su sarı faza geçişlere neden olmaktadır. Çevresel nemin, yaygın olarak kullanılan metilamonyum kurşun triiyodürü (MAPbI_3) perovskitin hazırlanması sırasında (morfoloji, kristal kalitesi vb. olarak) etkilediği bilinmektedir. MAPbI_3 oda sıcaklığında düşük nem koşullarındayken neme maruz kaldığında, su, perovskit tanecik sınırları boyunca kolayca nüfuz edebilir (García-Fernández et al., 2019). Daha sonra, yeni sulu fazları, $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oluşur ve tekrar ısıtılması halinde MAPbI_3 'e geri susuz fazına geri döner. Çok ilginç bir şekilde, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, perovskit yüzeyine su emiliminin, yüzeye yakın metilamonyum katyonlarının yönelmesini büyük ölçüde etkilediğine işaret etmiştir (Mosconi et al., 2015). Ayrıca, Rappe ve arkadaşları (Koocher et al., 2015), yapıdaki metilamonyum oryantasyonuna bağlı olarak, su moleküllerinin, yüzeyin oyuk alanlarına sızabileceğini ve sıkışabileceğini göstermiştir.



Şekil 2.6 Sarı fazdan

Siyah faza geçiş

2.4 Çoklu Katyon Perovskit

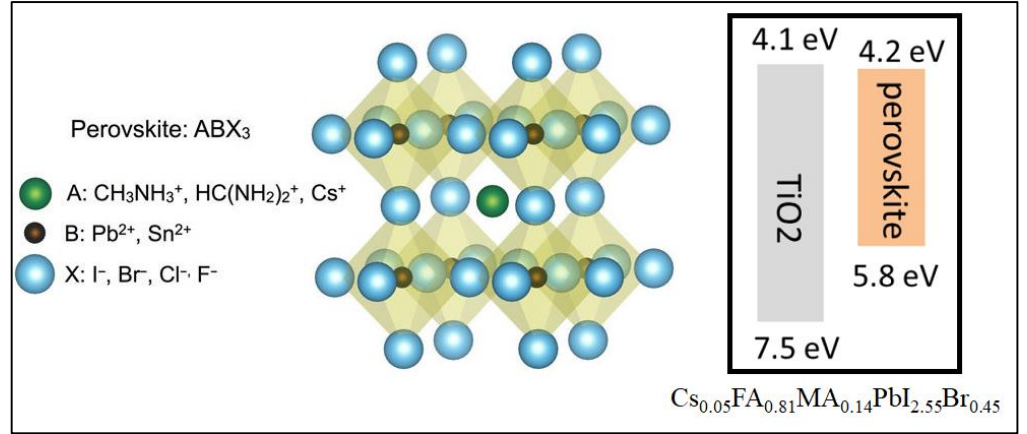
Yüksek performanslı bir Perovskit güneş hücresi elde etmek için, görünür spektrumda kayda değer absorpsiyon, düşük eksiton bağlanma enerjisi, uygun yük

taşıyıcı difüzyon uzunluğu, keskin bir optik bant kenarı, 1.1 ila 2.3 eV arasında ayarlanabilir bir bant aralığı gibi istisnai malzeme özelliklerine gerekmektedir.

MAPbX₃, FAPbX₃ ve CsPbX₃ (X = Br veya I) saf perovskit bileşiklerinin birbirlerinden farklı çok sayıda dezavantajları vardır (Saliba et al., 2016). Örneğin MAPbI₃ perovskit Alandaki araştırmaların ilk günlerinden bu yana yapılan sayısız girişime rağmen %20'den daha büyük verim elde edilememiştir. Dahası MAPbI₃ ile yapılan hücrelerde, 55C°'den büyük sıcaklıklardaki yapısal faz geçişi, nem ile bozunma, termal kararlılığın olmayışı, ışığın tetiklemesiyle oluşan tuzak yardımcı rekombinasyon ve çoklu halojen içeren perovskitlerde halojenlerin ayrılması gibi kaygılar vardır. MAPbI₃ yerine FAPbI₃ kullanılması, band boşluğunu düşürüp daha yüksek verim elde etmemizi sağlasa da, saf FAPbI₃ 'in çözgene ve neme bağlı olarak oda sıcaklığında yapısal kararsızlıkları (perovskit olmayan hekzagonal bir δ fazında kristalleşebilmesi) gibi olumsuzlukları bulunmaktadır. Yüksek termal kararlılığı nedeniyle alternatif olarak düşünülen inorganik sezyum kurşun bromür (CsPbBr₃)FV'ler için ideal bir bant aralığına sahip değildir (Kulbak et al., 2016).

Öte yandan, inorganik sezyum kurşun iyodürün perovskit fazı (CsPbI₃), 1.73 eV'la daha uygun bir bant boşluğuna ve emisyonu sahiptir. Ne yazık ki oda sıcaklığında fotoaktif olmayan δ fazında (sarı faz) kristalleşir. Fotoaktif perovskit α fazı fazına (siyah faz) yani kararlı faza sadece 300 C° ve üzerindeki sıcaklıklarda geçer. Seok ve arkadaşları en iyi verimi katyonları ve halojen anyonları karıştırarak elde etmiştir (Jeon et al., 2015). Çözgen uzaklaştırma yöntemiyle MA_{0.17} FA_{0.83} Pb(I_{0.83} Br_{0.17})₃ stokiometrisiyle zaman içerisinde %20.8 'e kadar verim elde edilmiştir.

Bu sonuçlar, MA/FA karışımıyla hazırlanan çözeltinin, fotoaktif FA fazı içersine ilave edilen az miktarda MA'un arzulan kristalleşmeyi tetiklemek için yeterli olduğunu ve termal ve yapısal olarak bu karışımın daha kararlı bir yapı ortaya çıktığını göstermiştir. Buradan, MA'nın, siyah fazlı FA perovskitinin "kristalleştiricisi" (veya dengeleyicisi) olduğu sonucuna varılabilir. MA gibi küçük katyonlar, FA perovskit içerisinde yapısal olarak kararlı α fazı için kilit rol oynarlar. Bununla birlikte, çözelti içerisinde az miktarda MA konması, en yüksek verimli hücrelerde bile sarı faz safsızlıklarını sıkça görmemizi engellemez. Sarı faz safsızlıklarının küçük miktarlar da olması bile, kristal büyümesini etkiler, morfolojisini bozar, yük transfer mekanizmasını ve dolayısıyla performansını düşürür (Pellet et al., 2014).



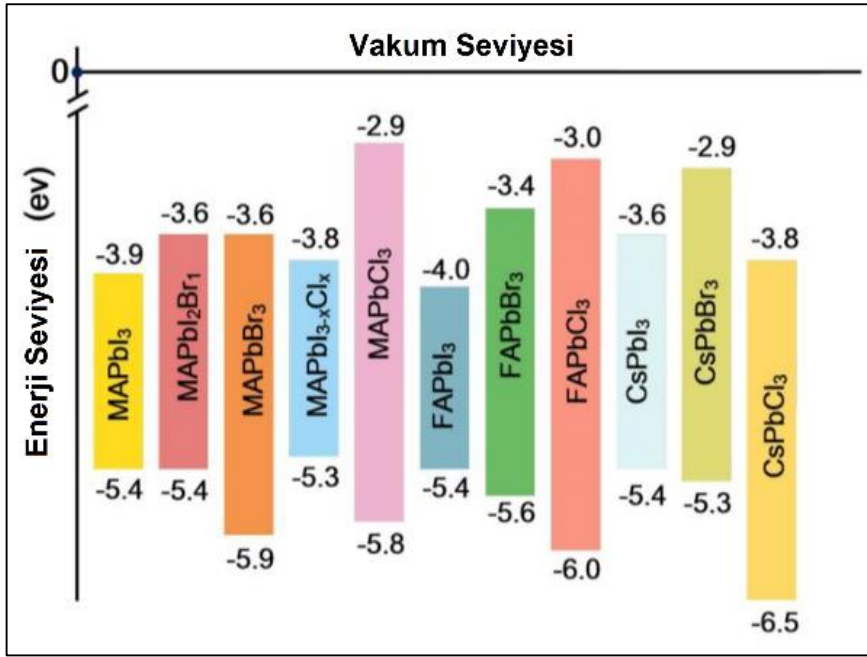
Şekil 2.7 Üçlü katyon perovskit kristal yapısının şematik gösterimi ve tezde hazırlanan stokiometriye ait enerji seviyeleri diyagramı

İyonik olan inorganik sezyumun (Cs) yarıçapı MA ve FA'dan küçüktür. Choi ve ark., az miktarda Cs içeren Cs / MA karışımlarının $MAPbI_3$ yapısı içerisinde verimi % 8'e ulaşan kararlı bir perovskit filmi oluşturabildiğini göstermişlerdir (Choi et al., 2014). Ayrıca, Cs / FA karışımlarının gelişmiş termal ve nem kararlılığına sahip perovskit yapılar oluşturduğunu göstererek %16.5 verime ulaşılmıştır (Lee et al., 2015). Yi ve ark. FA perovskite içerisinde gelişmiş yapı oluşumunun nedenini, yapı içerisinde kullanılan Cs'in kararlı entropik yapısından kaynaklanması ve bunun siyah faz kristalleşmesine yardımcı olması olarak açıklamışlardır (Yi et al., 2016). Diğer bir çalışmada Li ve arkadaşları, Cs/FA katyonunun etkin iyonik yarıçapının yapısal olarak daha kararlı bölgelere doğru goldsmith tolerans faktörünü daha iyi ayarlayabildiğini göstermişlerdir (Li et al., 2016). Buradan Cs ile FA arasındaki büyük boyut farkının siyah faz oluşumuna faydalı etkisi olduğu çıkarımı yapılır. MA her ne kadar FA içerisinde kristalizasyonu tetiklesede aralarındaki iyonik yarıçap farkı az olduğu için sarı faz oluşumunun tam önüne geçemez. Üçlü Cs / MA / FA katyon karışımı saf, hatasız perovskit filmler hazırlanmasına izin verir. Burada az bir miktar Cs, MA / FA içerisindeki sarı fazı baskılar ve ayrıca kararlılığı geliştirmek için kullanılır. Şekil 2.7'de bu tezde kullanılan üçlü katyon perovskitin yapısı ve enerji düzeyleri gösterilmektedir.

2.5 Perovskit Bant Aralığının Ayarlanması

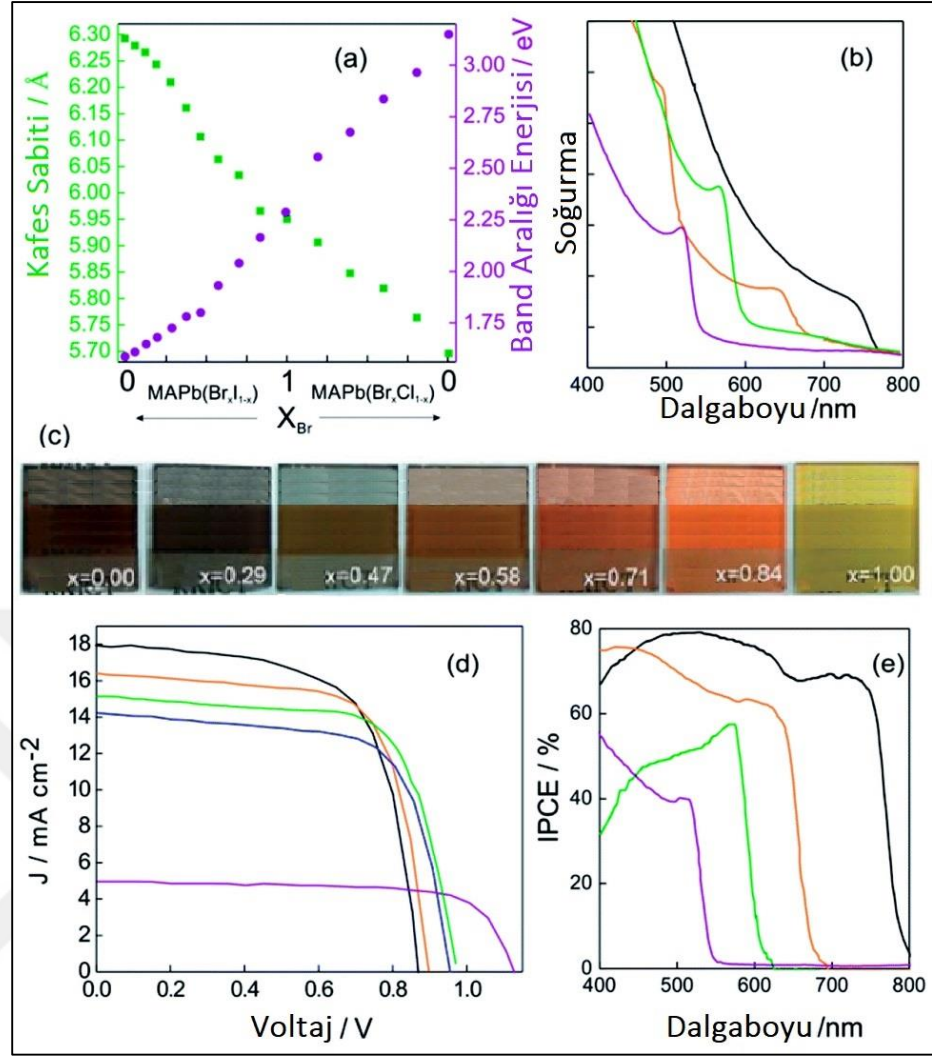
Perovskit katmanındaki halojenlerin değiştirilmesi (I^- , Br^- , Cl^-) bant aralığı enerjisini ayarlamanın veya rengini değiştirmenin en etkili yoludur. Halojenlerin atom sayısı aşağıya doğru inerken (Cl^- 'den I^- 'e), elektronegatiflik azalır, Pb (II) veya Sn (II) katyonlarına değerlerine benzer hale gelir (Chen et al., 2015). Bu etki M-X

bağının kovalent karakteri etkisini arttırır, band aralığı enerjisinin azalmasına ve sonuç olarak emilim spektrumunun kırmızıya kaymasına neden olur. Perovskit yapıların bant aralığı enerji değerleri MAPbI_3 , MAPbBr_3 and MAPbCl_3 için sırasıyla yaklaşık 1.55 eV, 2.34 eV ve 3.11 eV civarındadır. Halojenler birbirlerinin yerlerine geçtiği zaman oktohedral koordinasyonun metalik merkezi çok değişmez. Bununla birlikte, bromür-iyodür ve bromür-klorür perovskitler yüksek oranda karışabilirlik gösterir, ancak klorür ve iyodür karışımı AMX_3 perovskitlerde bu durum olmaz (Calvo, 2017). Şekil 2.8’de bazı perovskit türlerinin enerji band seviyeleri verilmektedir.



Şekil 2.8 Bazı perovskit çeşitlerinin bant enerji seviyeleri

Şekil 2.9(a)’da bir dizi MAPbX_3 perovskit için kafes parametrelerinin yanı sıra bant parametrelerini, X’in I/Br veya Br/Cl kombinasyonu olduğu enerji aralıklarında açıklamaktadır. Bu fark edilebilir band aralığı enerjisindeki artış, küçük anyon birleşmesiyle üretilen hücredeki parametrelerin uzunluğundaki azalma ile ilişkilidir. Eğimdeki temsil edilen büyüklükteki küçük değişiklik (kafes sabiti ve band aralığı enerjisi) ABX_3 perovskit kristal fazı değişiminde yer alan halojenin yerine konmasıyla ilişkilendirilir.



Şekil 2.9 (a) Kafes parametresi (yeşil) ve Band aralığı enerjisi (mor) $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ ve $\text{MAPb}(\text{I}(1-x)\text{Br}_x)_3$ formüllü katmanları için (merkezden klorür sağda, iyodür, solda) (b) $\text{MAPb}(\text{I}(1-x)\text{Br}_x)_3$ 'den elde edilen absorpsiyon spektrumları kat $x=0$ (siyah), $x=0.33$ (turuncu), $x=0.66$ (yeşil) ve $x=1$ (mor). (c) $\text{MAPb}(\text{I}(1-x)\text{Br}_x)_3$ için x 'in resimde gösterilen farklı değerleri için hazırlanan perovskit filmleri. (d) $\text{MAPb}(\text{I}(1-x)\text{Br}_x)_3$ içeren PSC'ler, JV grafiği $x=0$ (siyah), $x=0.13$ (turuncu), $x=0.2$ (yeşil), $x=0.29$ (mavi), $x=1.0$ (mor). (e) $\text{MAPb}(\text{I}(1-x)\text{Br}_x)_3$ serisi için IPCE verileri renk dizini aynı. Grafikler ref.(Calvo, 2017)'den alınmıştır.

Şekil 2.9(b)'de farklı kompozisyonlardaki dört ABX_3 perovskit için elde edilen optik absorpsiyon profili göstermektedir. Bu durumda, bromür içeriği yavaş yavaş iyot ile değiştirilir ki bu da daha büyük dalga boylarına kaymaya neden olur. Başlangıç çözeltisindeki molar oranın değiştirilmesiyle ABX_3 perovskit katmanındaki I/Br veya Br/Cl oranları deneysel olarak modifiye edilebilir. ABX_3 perovskit film kaplamak amacıyla istenen bileşim hazırlanırken, Metil amonyum halojenür ve kurşun halojenürler tek adımda birlikte çözülebilir.

Seok ve ark. sıvı çözeltilerinde I / Br oranı yavaş yavaş değiştirerek ve daha sonra dönel kaplayıcıda filmleri kaplayarak perovskit filmlerinin renginin ayarlanmasına öncülük etti (Noh et al., 2013). Ayrıca Bromür içeriği azaldıkça tetragonal veya kübik MAPb[Br_xI_(1-x)]₃ kafes parametrelerin arttığı, daha ilginç olanı, bu bileşim oranının perovskit çözeltisine çok benzer olduğu gösterilmiştir. Diğer EDS çalışmaları (Cui et al., 2016) veya iyon kromatografisi, karışık halojenürlü ABX₃ perovskitlerinin kaplanmış katmanlarının bileşimlerinin, çözelti halindeki perovskit stokiyometrisi ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir.

Şekil 2.9(c)'de bir dizi, perovskit katmanın, farklı Br / I oranlarına sahip perovskit çözeltileriyle hazırlanmış ve dönel kaplama yöntemiyle kaplanmış filmlerini göstermektedir. Daldırarak kaplama ve sıralı kaplama gibi başka kaplama yöntemleri de kullanılabilir. Bu durumda, istenen MAPb[Br_xI_(1-x)]₃ bileşimini elde etmek için daldırma süresi veya daldırma kabındaki çözeltinin perovskit konsantrasyonu değişkendir. Bu Br-I karma perovskit sistemlerinde, (hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın), MAPbBr perovskitin band aralığı enerji sınır değeri (ly 530 nm) nedeniyle renk paleti sarımsı turuncuya kadar uzatılmaz. Beklendiği gibi, perovskit çözeltisindeki bromür içeriğindeki bir artış, açık devre voltajında (V_{oc}) bir artış ve güneş hücresinin kısa devre foto-akımında (I_{sc}) bir azalma meydana getirir. Bunun nedeni MAPb ile karşılaştırıldığında daha büyük band aralığı enerjisi olan MAPbBr'nin, PSC tarafından soğurulan ışığın oranını azaltması ve bunun sonucu olarak iletim bandında ışıqla üretilen elektronların elektrokimyasal potansiyelinin artmasıdır. Bu etki, farklı MAPb[Br_xI_(1-x)]₃ bileşimleri için elde edilen bir dizi I / V eğrilerinin temsil edildiği, Şekil 2.9(d) 'de güzel bir şekilde açıklanmıştır.

Ölçülen IPCE eğrileri, halojenür bileşimi değiştikçe bant aralığı kenarının modifiye olduğunu onaylamaktadır. Bununla birlikte, Br-I karışımından oluşan perovskit katmanları, hücrenin V_{oc}'inde sınırlamalara neden olan ışığa bağlı faz ayrımlarına neden olur. Metil amonyumun, sezyum veya formamidinyum ile kısmen değiştirilmesi, perovskit tabakasının stabilitesini artırır. Bu durumlarda, güneş hücresini tüm Br-I bileşimlerinde kararlı hale getirmek mümkündür (Beal et al., 2017). Bu yöndeki son gelişmeler, üçlü A katyonları içeren perovskit katmanlarının zamana bağlı foto-dönüşüm verimliliği ile arzulanan bileşimler olduğunu göstermiştir. PSC'lerin renk paletini genişletmek için, elektromanyetik spektrumun mavi ve yeşilimsi-mavi bölgesini kaplayabilen Br-Cl karışımı perovskit sistemlerine geçmek gerekir. Ancak, Br-Cl karışımı perovskit sistemleri geniş band aralığı enerji seviyeleri ve düşük foto dönüşüm verimliliği nedeniyle pek ilgi

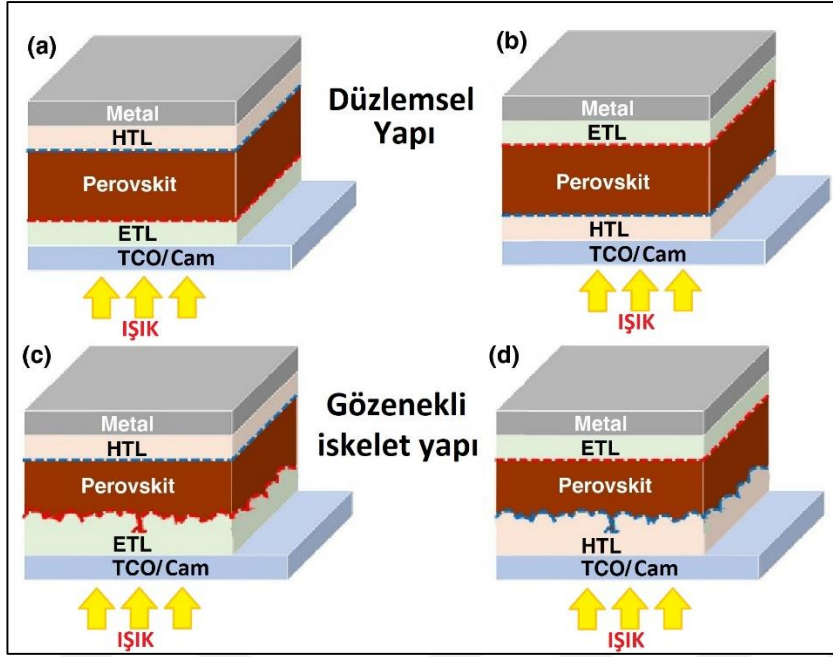
görmemişlerdir. Bununla birlikte, bu sistemler ışık emisyonu uygulamaları için uygundur.

2.6 Perovskit Güneş Hücresi Mimari Konseptleri

Aygıt yapılandırması, perovskit güneş hücrelerinin genel performansını değerlendirmek için en önemli faktörlerden biridir. Bugüne kadar çeşitli araştırmacılar tarafından dört tipte perovskit güneş pili mimarisi çalışılmıştır (Şekil 2.10). PSC'ler, ışık geçirgen ve iletken cam altlığın (TCO) üstünde hangi tipte yarıiletken olduğuna göre sınıflanır. Normal tipte olan hücrelerde TCO üstünde n tipinde yarıiletken malzeme bulunur ve n-i-p yapılar olarak sınıflandırılır. Tersinir tipteki hücreler TCO üstünde p tipi bulunan hücrelerdir ve p-i-n yapılar olarak sınıflandırılabilir. Bu iki yapı ayrıca kendi içinde gözenekli ve düzlemsel olmak üzere iki ayrı kategoriye ayrılabilir.

Gözenekli yapı, TiO_2 , ZnO , NiO ve benzeri metaloksit yarıiletken malzemelerden oluşur ve katman yüzeyinde ve içinde çok geniş yüzeyler oluşturmaya yarar. Ayrıca yük transferini kısaltarak yük birikimini arttırdığı ve böylece sızıntı akımının azalttığı rapor edilmiştir. Bu sayede gelen ışığın soğurma yüzeyi artar. Gözenekli yapısı olduğu için ETL ya da HTL katmanında genelde bloke edici kompakt katman üzerine kaplanır. Başlarda gözenekli yapıdaki PSC'ler daha çok kullanıldıysa da zamanla düzlemsel yapıli hücrelerin verimleri gözenekli hücreleri yakalamış hatta geçmiştir. Düzlemsel yapıli hücrelerde gözenekli katman kullanılmaz. Sadece elektron ve deşik iletim katmanı olarak kompakt katman bulunur. Tüm düzlemsel tabakalardan oluşur. Tüm konseptlerde çok farklı çeşitlerde malzeme kombinasyonları kullanılabilir.

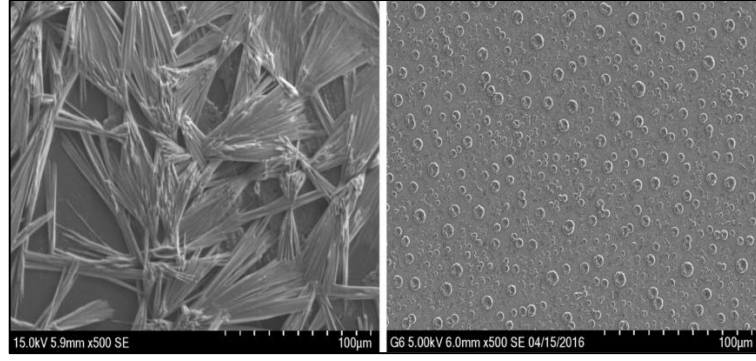
P tipi olarak genelde spiro-OMeTAD, PTAA, PEDOT:PSS, P3HT, PCDTBT gibi organik yarıiletkenler yada NiO , CuO , CuI gibi metaloksit yarıiletkenler sıkça kullanılır. N tipi organik yarıiletken olarak en çok PCBM ve fulleren ailesi, inorganik metaloksitler olarak TiO_2 , ZnO gibi yarıiletkenler kullanılır. Tüm konseptlerde hücrenin en üst katmanında kontakt alabilmek için metal katman bulunur. Altın, gümüş, alüminyum gibi tasarlanan aygıtın enerji seviyelerine uygun iş fonksiyonu olan metaller kullanılır.



Şekil 2.10 Düzlemsel ve gözenekli yapıdaki aygıt tipleri

2.7 Perovskit Yüzey Morfolojileri

Yüksek performanslı bir aygıt üretmenin en önemli şartlarından biri ışığı soğurucu katmanın işini düzgün yapmasıdır. Perovskit film üretimi sırasında morfolojiyi etkileyen pek çok etken vardır. Kullanılan stokiyometri, katyon anyon oranı, seçilen çözügen ya da çözügen karışımı, tavlama sıcaklığı ve süresi, ortam atmosferi ve nemi, kristalleşme süresi gibi etkenler yüzey morfolojisini etkilemektedir. Boşluksuz, sık ve düzgün yapılı kristal taneciklerin olduğu morfoloji arzulanan yüzey yapısıdır. Şekil 2.11’de DMF ve DMSO çözeltileriyle oluşturulan iki ayrı filmin SEM görüntüleri verilmektedir. Görüldüğü üzere, polariteleri ve yoğunlukları farklı iki çözügenle oluşturulan filmler, birbirinden oldukça farklı morfolojiye sahip olabilmektedir. DMF içersinde hazırlanan film çubuk biçimli ve oldukça kristal yapılıdır. Yapının kristalitesinin yüksek olması istenen bir özellik olmasına rağmen aradaki boşluklar yük kaybı oluşturacağı için performansı kötü etkilemektedir. Ayrıca oluşturulan film yüzeyinde 3.bölümde açıklanmakta olan sığ ve derin tuzaklar oluşabilmektedir. Yük transferi sırasında bu tuzak aygıt performansını düşürmektedir. Uygun bir yapı oluşturmak için birçok koşulun kontrollü olarak biraraya getirilmesi gerekmektedir. Kontrollü uygun morfolojiyi oluşturmak için çeşitli üretim teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerden en çok tercih edilenleri aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 2.11 Yüzeyde oluşan perovskit kristalleri, (solda) DMF çözeltisi içersinde, (sağda) DMSO içersinde

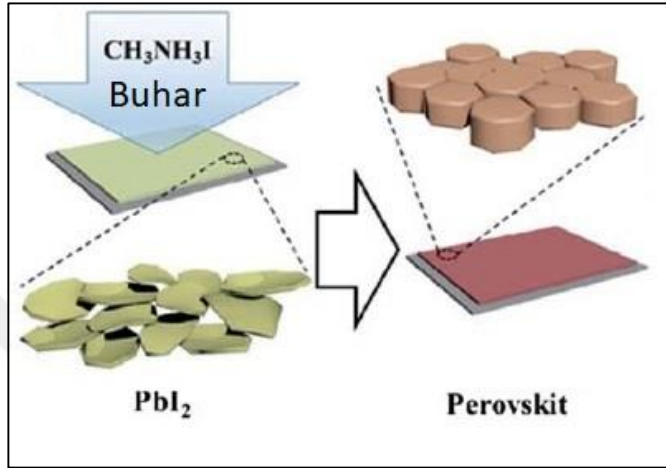
2.8 Perovskit Film Kaplama Teknikleri

PSC'lerin üretim teknikleri belirlenirken elde edilmek istenen yapı, verim, kolaylık ve maliyet gibi etkenlere dikkat edilmesi gerekir. Üretim sıcaklığının düşük tutulması maliyet ve üretim kolaylığı açısından istenen bir ölçütdür. Düşük sıcaklıklar esnek yapıda hücre üretimine olanak verir. Snaith ve arkadaşları 2013 yılındaki makalelerinde, düşük sıcaklıkta işlenmiş gözenekli yapıli alüminyum oksit üstüne $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ yapıli perovskit kaplayarak ilk kez 150°C 'nin altında çözelti süreciyle yüksek verimli perovskit güneş hücresi üretilebildiğini göstermişlerdir (Ball et al., 2013). Şunu da belirtmek gerekir ki PSC tipi bir hücrede verimi etkileyen tek şey sadece perovskit materyaller değildir. Kullanılan ETM (n tipi) ve HTM (p tipi) malzemeler de hayati öneme sahiptir. Yüksek molar absorpsiyon katsayıları sayesinde daha ince kaplama kalınlığına izin verir ki, bu da güneş hücresinde foton kaynaklı yüklerin toplanmasını kolaylaştırır (Green et al., 2014). Ayrıca harcanan malzemenin daha az kullanılmasına imkân verir. Perovskit malzemelerin kristal yapıda olmasına karşın çözelti prosesi uygulamalarda kullanılabilir olması da çok büyük bir avantajdır.

Metaloksit üzerine farklı perovskit kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Klasik yöntemde, önceden sentezlenen çözelti halindeki perovskit, metaloksit üzerine dönel kaplayıcı kaplanır. Bu işlemten sonra 100°C 'de ısıtılarak kristal yapısının izotropik bir şekil alması sağlanır. Bu safhada filmde ani renk değişikliği gözlenir.

Bu tezde kullanılan anti-çözücü ile kaplama yöntemi materyel ve yöntemler bölümünde anlatılmaktadır. Son dönemde yapılan çalışmalarda oluşan başka bir

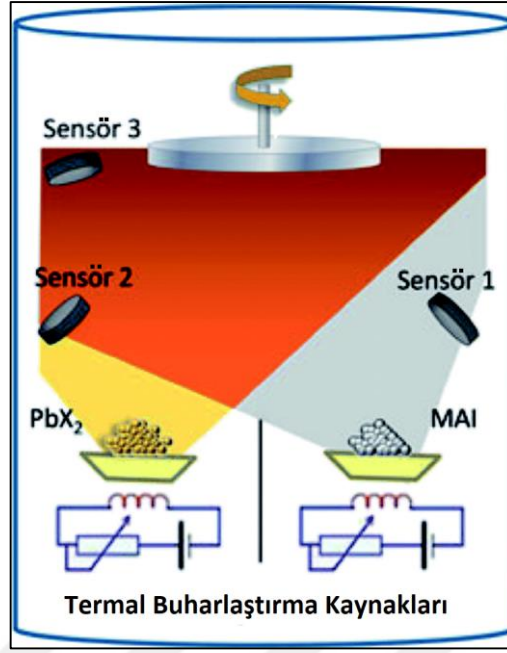
konseptte, buharlaştırma destekli çözelti kaplama (VASP) tekniğidir. Şekil 2.12’de şematik olarak gösterilen Chen ve arkadaşlarının 2013 yılındaki çalışması iki aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada, metal oksit tabakasının üzerine PbI_2 dönel kaplayıcı ile kaplanır. İkinci aşamada ise kaplanan bu elektrot üzerine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ buharlaştırılır ve böylece film üzerinde $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ birkaç saniye içinde oluşur.



Şekil 2.12 VASP şematik gösterimi

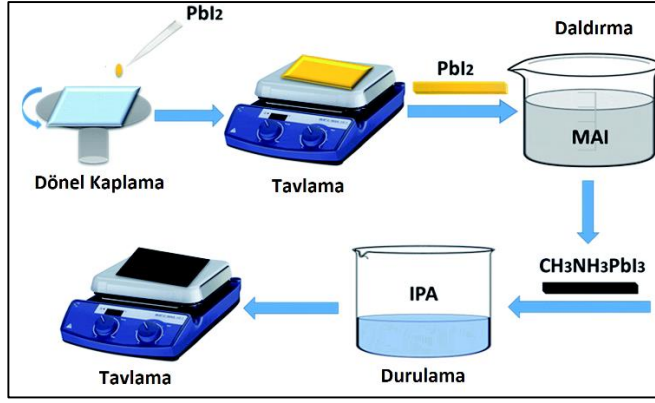
Perovskit oluşumunun dinamikleri optik soğurma-emisyon spektroskopisiyle ve X ışını kırınım (XRD) ölçümleriyle belirlenebilir. Dönel kaplayıcı ile önceden PbI_2 kaplanması, metaloksitin gözeneklerine PbI_2 ’ün daha iyi dolmasını sağlar ve dolayısıyla ışığın daha iyi harmanlanarak verimin artmasına önemli katkıda bulunur (Chen et al., 2014).

Çözelti tabanlı kaplamadan farklı olan bir başka yönemi Snaith ve arkadaşlarının 2013 yılında uygulamışlar ve %15,4 verim elde etmişlerdir. Şekil 2.13’de gösterildiği gibi, bu yöntemde çift kaynaklı bir buharlaştırıcıda potalardan birine PbI_2 diğerine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ yerleştirilerek kompakt TiO_2 üzerine buharlaştırılır. Buharlaştırılarak oluşan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ film uniform yapıda ve birkaç yüz nanometre genişliğindedir. Bu katman kompakt TiO_2 ile elektron-boşluk transferi yapan (HTM) spiro-OMeTAD arasında sandviç olmaktadır (Liu et al., 2013 a).



Şekil 2.13 Çift buharlaştırıcılı sistemle perovskit film kaplanması

Sık kullanılan ve oldukça popüler olan bir diğer yöntem ise sıralı kaplama (sequential deposition) yöntemidir. Bu yöntem oldukça kullanışlı basit ve az maliyetli olmasının yanı sıra sonuçları açısından da oldukça tatmin edici olduğundan dolayı yukarıda özetlenen yöntemlere göre popüler olmuştur. Sıralı kaplama ile son derece düzgün morfolojili, sık ve düzgün tanecik elde edilebilmektedir. Bu yöntemle genelde DMF çözeltisi içerisinde çözünen PbI_2 ilk önce dönel kaplayıcı ile cam altlık üzerine kaplanır ve ardından ısıtıcı üstünde tavlansak filmdeki çözgen uzaklaştırılır. Az bir miktar MAI ile izopropil-alkol ile beher yerleştirilerek çözünmesi sağlanır. Kaplanan PbI_2 film, bu MAI çözeltisi içersine daldırılır. Bu işlem sırasında film aniden kararır. Kısa bir süre beklendikten sonra film susuz izopropil-alkol ile durulanır ardından tekrar tavlansak hazır hale getirilir. (Şekil 2.14). Bu çalışmada kullanılan anti çözücü tekniğiyle perovskit filmlerin kaplanması 4. bölümde “Materyal ve Yöntemler” kısmında anlatılmaktadır.



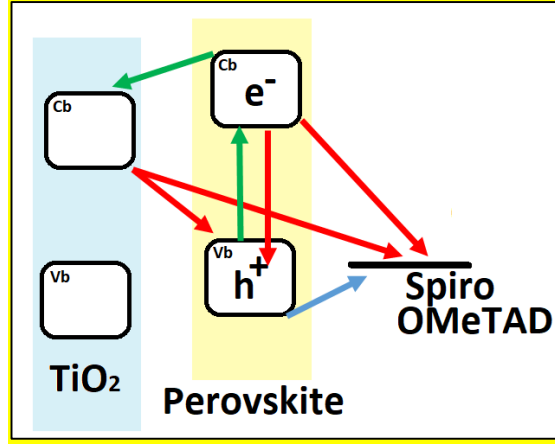
Şekil 2.14 Perovskit filmlerin sıralı kaplama yöntemiyle kaplanması

3 TEORİK KISIM

3.1 Güneş Hücresi Kayıp Mekanizmaları

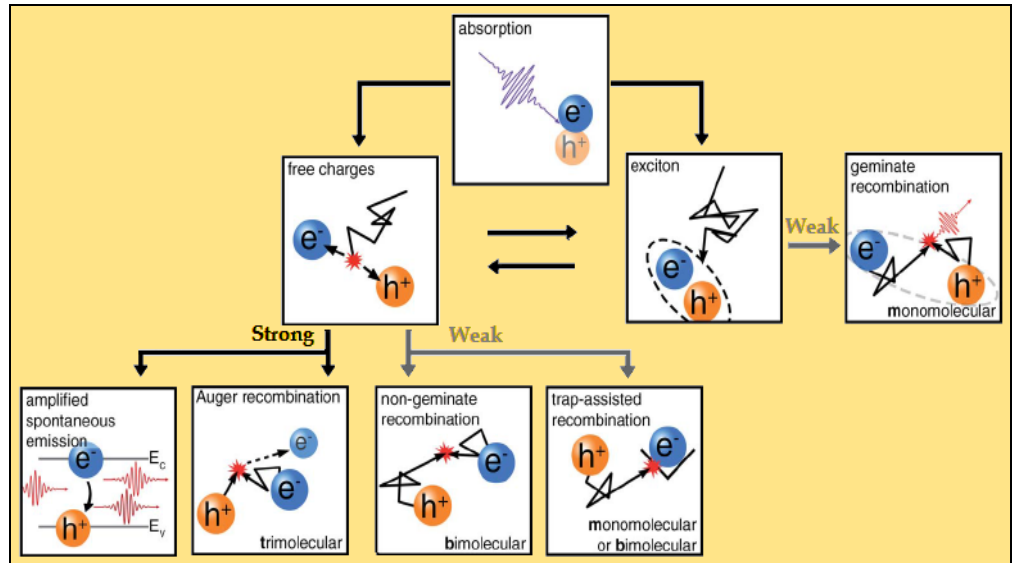
Hücre içi Kayıp Mekanizmalarının en önemlilerinden biri ETL üzerindeki tuzak yardımıyla oluşan rekombinasyondur. Bu rekombinasyon, ETL üzerinde yapılacak pasifleştirmeye azaltılarak elektronların enerji kayıpları azaltılıp, hücre verimi arttırılabilir.

Güneş hücresinde kullanılan malzemelerin yük difüzyon mesafesinin yüksek olması, yüklerin taşınım sırasında daha az kayba uğrayıp (rekombinasyon), daha uzun mesafelere ulaşmasını sağlar. Snaith ve arkadaşlarının 2013 yılındaki makalesinde çözelti tabanlı proses ile üretilen ve pek çok aygıtta gözlenen düşük difüzyon mesafesine karşın (10nm civarı), perovskit ile üretilen solusyon tabanlı aygıtlarda 1 μm aşan değerlere ulaştığını göstermişlerdir (Green et al., 2014). Buna karşın difüzyon mesafesinin yüksek olmasına neden olan mekanizmanın gizemi henüz çözülememiştir. Ayrıca yine Snaith ve arkadaşları THz geçiş spektroskopisi ile yüksek frekansta perovskit moleküllerin oldukça yüksek yük hareketliliği olduğunu belirleyerek, bu değerleri $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ için $11.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}$ için ise $8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak saptamışlardır (Wehrenfennig et al., 2014). Bu yük taşınım değerleri organik yarı iletken malzemeler ile kıyaslanamayacak kadar yüksektir. Aynı zamanda bu çalışmada rekombinasyon oranının oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.1’de hücre içi rekombinasyon mekanizmalarının oluşum şekilleri ve yönleri daha iyi anlaşılabilmesi için şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Hücre içi rekombinasyon mekanizmaları

Sum ve arkadaşlarının 2014 yılındaki makalelerinde, perovskit ince filmlerin değişen fotofiziksel süreçlerdeki dinamik etkileşimleri ve rekombinasyon (kayıp) mekanizmalarını incelemişlerdir. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi absorpsiyon sonucu oluşan elektron-boşluk çiftleri, termalizasyondan sonra hızlı delokalize wannier eksitonlarına dönüşebilir. Bir bölümü de aynı anda serbest yüklere ayırır. Bu serbest yükler ve eksitonlar (elektron-boşluk çifti) değişen ömürleriyle beraber birlikte bulunabilirler



Şekil 3.2 Foto uyarım sonrası perovskit materyallerin fotofiziksel ve kayıp mekanizmaları. Siyah renkli hatlar güçlü, gri renkli hatlar zayıf mekanizmaları temsil etmektedir(Sum et al., 2014).

Eksitonların çiftlenmiş rekombinasyonu (geminate recombination) ya da elektron-boşluk ikilisinin sönümlenmesiyle oluşan eksitonlar zayıf ve etkileri az süreçlerdir. (Şekil 3.2) Benzer şekilde tuzak seviyelerinin desteğiyle (trap assisted) olan rekombinasyon diğer bir mono moleküler süreçtir ve $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ türü perovskit tarafından baskılanır. Daha güçlü ışık akılarında, iki serbest yükün rekombinasyonundan kaynaklanan “çiftlenmemiş rekombinasyon da (non-geminate recombination)” perovskit filmlerde oldukça düşük gerçekleşir. Auger rekombinasyonu (üç parçacığın süreciyle) ve ASE (amplified spontaneous emission) güçlü rekombinasyon türleridir. Fakat Auger rekombinasyonu $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ tabanlı perovskit filmlerde düşük etki göstermektedir. Şunu vurgulamak gerekir ki, güneş ışığı altında (zayıf akılı uyarım) Auger ve ASE rekombinasyonları güçlü bir şekilde baskılanır. Işımasız rekombinasyonun zayıf olması, perovskit materyallerin neden mükemmel fotovoltaiik malzemeler olduğunu anlamamızı sağlar(Sum et al., 2014).

Bununla beraber oda koşullarında eksitonun serbest halde mi yoksa bağlı halde mi kaldığı henüz belirlenememiştir. Bu belirsizliğin, termal enerjinin 25 meV olduğu oda koşullarında, eksiton bağlanma enerjisinin 19 ile 50 meV arasında değişen değerler almasından kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Bu eksiton ve serbest yüklerin birlikte yaşama hali yaşam ömürlerine bağlı olarak değişmektedir(Sum et al., 2014).

Perovskit yarıiletkenler, diğer boyalar gibi yalnızca absorpsiyon yapmakla kalmayıp, aynı zamanda ambipolar özellik göstermektedirler. Yani oluşturulan farklı hibrit ve OPV uygulamalarında, bu materyaller düzeneğe göre farklı özellikler sergilemişlerdir. Örneğin birçok ss-DSSC güneş hücresinde perovskit, n tipi elektron transfer materyali gibi davranırken, diğer bazı tip güneş hücrelerinde aynı malzeme p tipi olarak kullanılmış ve boşluk transferi yapmıştır (Kazim et al., 2014). Ayrıca perovskit malzemelerin içlerinde bir miktar elektron depolayabildikleri yani kapasitif etki gösterdikleri ortaya çıkarılmıştır. Karanlık ve aydınlık ortamlarda yapılan ölçümlerde, DSSC hücrelerinde kullanılan diğer boyalardan farklı olarak perovskit hücrelerde kuantum noktalı DSSC'lere (QDSSC) benzer empedans ölçümleri gözlenmiştir. Özellikle nano yapıları TiO_2 ve ZrO_2 elektrotlar üzerinde yapılan deneylerde, sistemin kabul ettiği kimyasal kapasitans ya da ilave taşıyıcı

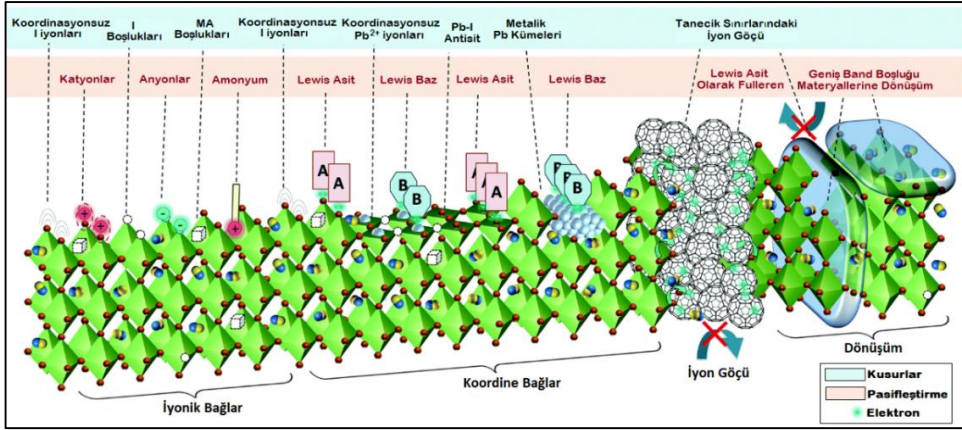
yük oluşumu fermi seviyelerindeki değişimlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Tüm bu gözlemler perovskit güneş hücrelerinin yeni bir tür fotovoltaiik aygıt olduğunu göstermektedir (Kazim et al., 2014).

3.1.1 PSC'lerde Kusurlar ve Tuzak Mekanizmaları

PSC'lerin verimliliği, ışııkla uyarılan yük taşıyıcılarının rekombinasyon süreciyle belirlenir. Yük taşıyıcıları ışıınımlı yada ışıınımsız olarak rekombinasyona maruz kalabilir. Rekombinasyona uğrayan fazla elektron ve deşiklerin enerjisi sonunda sırasıyla bir foton veya fonon olarak transfer edilir (Chen et al., 2019). Organometalik perovskit filmlerdeki kusurlar PSC'lerin açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), dolum faktörü (FF) ve PCE gibi fotovoltaiik parametreleri etkileyebilir. Güneş hücrelerinin çalışması sırasında, gelen ışıığı uyarımı elektronların değerlik bandından iletken bandına geçmesine neden olur, elektronların ve deşiklerin kuasi-fermi seviyeleri bölünür. Kuasi-Fermi seviyesinin bölünmesi, yük yoğunluğuyla kontrol edilir ki, yük rekombinasyon oranı yük üretim oranına eşittir. V_{oc} , deşğin ve elektronun kuasi-fermi seviyelerinin bölünmesinden elde edilir. ışıınımsız bir rekombinasyon sürecinde, fazla serbest yük taşıyıcı rekombinasyonu olduğunda bir boşaltım yaratır. Bu sabit durum yük yoğunluğunu azaltır ki bu kuasi-fermi seviyelerinin bölünmesini azaltır ve bu da sonuçta güneş hücrelerinin V_{oc} 'sini azaltır. V_{oc} ve rekombinasyon arasındaki ilişki dış kuantum verimi ile tanımlanabilir (η_{ext}) (Pazos-Outón et al., 2018).

$$V_{oc} = V_{oc,rad} + \frac{kT}{q} \ln(\eta_{ext}) \quad (9)$$

Denklemden $V_{oc,rad}$ ışıınımsız rekombinasyon tamamen baskılandığında açık devre geriliminin ışııma sınırır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu nispeten yüksek olduğunda derin seviye kusurlarının tuzak etkilerinden dolayı Shockley–Read–Hall süreci yoluyla baskın ışıınımsız rekombinasyon süreci meydana gelir. Bu yüzden elektronik pasivasyon yoluyla derin yük tuzak yoğunluğunu devre dışı bırakmak veya azaltmak önemlidir. Ayrıca, rekombinasyon film yüzeyinde ve tanecik sınırlarında da etkilidir. PSC'lerin yük çekme verimliliğini, J_{sc} ve FF'lerini etkileyebilir. Pasivasyon, perovskit / yük transfer katmanı arayüzündeki temas direncini de değıştirebilir. Perovskit çözeltisi içersine ilave edilen pasive edici katkı maddeleri, film morfolojisini, yüzeyindeki delikleri azaltıp şönt yolunu değıştirerek FF öncülük ettiğı değışimlere neden olur.



Şekil 3.3 Yüzeydeki birincil kusurları veya Derin tuzak seviyelerine neden olabilecek perovskit kristallerinin tanecik sınırlarını göstermektedir(Sherkar et al., 2017).

Organometalik perovskit materyallerde ışınlı radyasyona neden olan temel kusurları çokça gerçekleştiği çeşitli kusur nedenlerini sayabiliriz.(Şekil 3.3)

- Bazı noktasal kusurlar
- Safsızlık nedeniyle oluşan kusurlar örneğin Spiro-OMETAD içersindeki Li^+ 'dan ve/veya buharlaştırılan altın elektrotlardan ve diğer birçok hammaddeden kaynaklanan kusurlar gibi (Domanski et al., 2016)
- Morfolojiye bağlı, iki boyutlu tanecik sınırları ve yüzey dahil genişletilmiş kusurlar, kristal büyümesi veya aygıt üretim koşullarından kaynaklanan kusurlar PSC'lerde baskın türde kusurların olduğu rapor edilmiştir. Bu tür kusurların görülme sıklığı ve aygıtın üretim şekline ve perovskit bileşimine bağlıdır (Son et al., 2016). Örneğin, stokiyometrik olmayan PbI_2 ve MAI oranına sahip perovskit çözeltileri farklı türdeki kusurlarla birlikte genişletilmiş kusurlara neden olabilir ve ayrıca nokta kusurlarının enerji biçimlerini değiştirebilir.
- Kurşun kümeleşmeleri gibi üç boyutlu kusurlar (Sadoughi et al., 2015)

3.1.1.1 Derin seviyeli Tuzaklar

Önceki çalışmalarda perovskit materyallerinin yüksek ışınlı rekombinasyonuna sahip olduğu rapor edilmiştir. Yarıiletken materyallerde ışınlı yük rekombinasyonu, yük taşıyıcılarının konsantrasyonu yüksek olduğu durumda genellikle derin tuzak seviyeleri yoluyla yada auger rekombinasyonu meydana gelir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, perovskit solar hücrelerinde Auger

rekombinasyonunun 1 güneş ışığı altında nispeten zayıf olduğunu ortaya koymuştur (Pazos-Outón et al., 2018).

Kusurlar derin tuzak seviyeleri oluşturduğunda termal aktivasyonun yardımıyla kaçamayan elektron ve boşluklar ve Shockley Read Hall teorisi ile tanımlanan ışımsız radyasyon yoluyla yok edilecek karşıt yüklü taşıyıcılar tuzaklanacaktır. Shockley Read Hall teorisi rekombinasyonu yoluyla derin tuzak seviyelerinin oluşması, perovskit malzemelerde yük taşıyıcıların kaybı için etkin bir yol olduğu belirlenmiştir (Pazos-Outón et al., 2018). Koordine edilmemiş halojenür iyonları ve Pb^{2+} iyonları veya Pb-I gibi antisit kusurları (PbI^{3-}) derin tuzaklara neden olabilir.

3.1.1.2 Sığ seviye tuzakları

Organometalik perovskit materyallerinin kendine özgü bazı iç noktalarındaki kusurlar, malzemenin özünde oluşan ve sığ seviye tuzaklarına neden olan I veya MA gibi noktasal kusurlardır (Yin et al., 2014). Derin seviyeli tuzakların aksine, sığ tuzaklar gibi kolayca oluşan nokta kusurlarıdır ve fotovoltailer için derin seviyeli tuzaklar kadar zararlı değildir.

Sığ tuzak seviyeleriyle kusurlar oluştuğunda, tuzaklanan yükler maksimum iletkenlik bandı içerisinde veya maksimum değerlik bandı içerisinde fonon absorpsiyonu yoluyla geri ışıma yapabilirler (Ran et al., 2018). Çeşitli kusurların etkileri göz önüne alındığında, çoğu noktasal kusurun düşük enerji oluşumlu sığ seviye tuzaklarından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Böylece ihmal edilebilecek düzeyde olan ışımsız radyasyonun muhtemelen organometalik perovskit malzemelerinin uzun difüzyon uzunlukları ve yüksek hata toleransı ile ilgili olduğu belirtilmektedir (Agiorgousis et al., 2014). Ancak organometalik perovskit malzemelerinin iyonik doğası ve yüksek iyon göçü hızları nedeniyle, bu yüklü nokta kusurları bir elektrik alanı altında arayüzlere ilerleyebilir ve arayüzlerde yüklü iyon birikimine neden olur. Bu da arayüzlerde istemsiz katkılama etkileri oluşturur ve PSC'nin fotovoltailer performansını etkileyebilir (Tress et al., 2015). Bu nedenle, yüksek verimli ve istikrarlı PSC'ler için önemli olan yalnızca derin tuzaklardan sorumlu bozuklukların pasifize edilmesiyle değil, aynı zamanda kusur kaynaklı sığ seviye tuzaklarının da pasifleştirilmesi yoluyla iyonların göçünün de etkili bir şekilde baskılanması gerekir. Bu kusurların göçü veya yeniden dağılımı (örneğin boşluklar veya antisitler) yerel bant bükülmelerine akım yoğunluğu - voltajında (J-V), histerisiste, faz ayrımında, ve perovskit malzemelerde ve metal

elektrotlarında bozunmalara neden olur. PSC’lerde bu hareketli kusurların göçü en çok tanecik sınırları sayesinde olur (Chen et al., 2019).

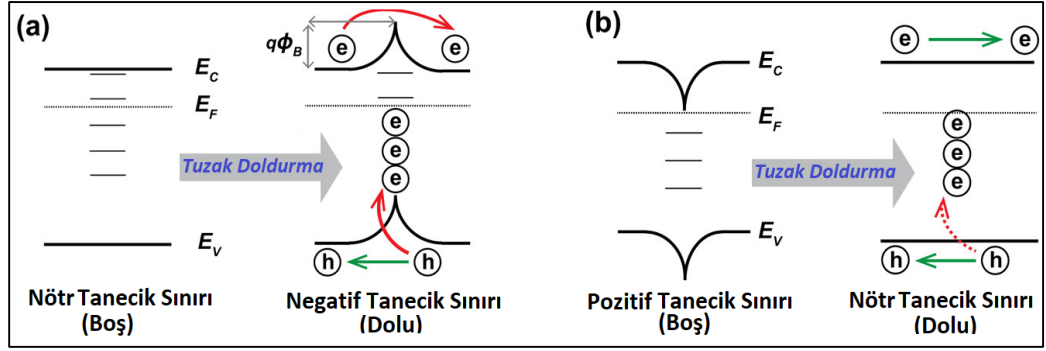
3.1.1.3 Aygıt üretimine bağlı kusurlar

- Termal olarak daha uzun bir süre veya daha yüksek tavlama sıcaklıklarına maruz bırakmak, organik katyonların ve halojenürlerin buharlaşarak fazladan PbI_2 oluşumuna veya yüzeyde koordinasyonsuz Pb^{2+} iyonlarının kalmasına neden olabilir (Chen et al., 2014 b).
- Hibrit perovskitler yoğun derin tuzakların oluşmasına neden olur. Bu nedenle hibrit perovskit aygıtlarada pasivasyon kavramına sıkça rastlanılır (Chen et al., 2019).
- Önemli konulardan biri de perovskit / yük taşıma katmanı arasındaki enerji seviyelerinin hizalanmasıdır. Bu iki katman arasındaki enerji seviyelerinin hizalanması, hücrelerin V_{oc} ’lerini maksimuma çıkarmak için oldukça yararlı olur. Bir başka deyişle elektron (deşik) kuasi-fermi seviyeleri, perovskit yarı iletkeninde veya elektron (deşik) taşıma katmanları içinde herhangi bir eğim sergilememelidir (Sherkar et al., 2017).

3.1.1.5 Pasivasyon yöntemleri

Perovskitte güneş hücrelerinde kusurların pasivize edilmesi için kullanılan yöntemler ışınımsız yük rekombinasyonunu azaltır ve iyon göçünü baskılar. PSC’deki yük kusurlarına uygulanabilecek pasivasyonlar, organometalik perovskit malzemelerinin iyonik doğasından dolayı kovalent bağ esaslı silikon yarı iletkenlerden farklıdır.

Tipik inorganik güneş hücrelerinde (poli-Si, CdTe), tanecik sınırlarındaki ve arayüzlerdeki boş nötr tuzaklar elektronlarla dolduğu zaman, $q\phi_B$ potansiyel bariyerinden dolayı elektron aktarımı zayıflar. (Şekil 3.4) Bu durumda tuzaklanan elektronlar vedeşikler arasındaki ışınımsız rekombinasyon güçlüdür. Silikon malzemelerin yüzeyinde sarkan bağların pasivasyonu silikon dioksitin, Silisyum nitrür veya alüminyumoksit büyümesiyle yapılabilir.



Şekil 3.4 a) İnorganik güneş hücrelerinde elektronların tuzaklanması b) PSC'lerde pozitif yükle yüklenen boş iyot tuzaklarının elektronlarla dolup nötr hale gelmesi (Sherkar et al., 2017)

PSC'lerde, tanecik sınırlarındaki ve arayüzlerdeki boş tuzaklar biriken iyodür boşlukları nedeniyle pozitif (V_I^+) olarak yüklenmiştir. Bu nedenle, elektronlarla dolduğundan tuzaklar nötr duruma geçer, elektron transferi nispeten aksamaz ve ışınımsız rekombinasyon da zayıftır (Sherkar et al., 2017).

Organometalik perovskit malzemelerin doğasındaki yüklü tuzaklardan dolayı uygulanan koordinat bağlaması iyonik bağlanma gibi benzersiz pasivasyon yöntemleri derin seviyeli tuzakları nötrale ve devre dışı bırakabilir. Örnek olarak, koordinasyonsuz iyot (I^-) iyonlarının fazlalık elektronları ve Pb-I antisit kusurları negatif yüklü kusurlardır. Lewis asit yoluyla koordine bağlar oluşturulup yada katyonlarla iyonik bağ oluşturup kusurlar pasifize edilebilir (Abdi-Jalebi et al., 2018). Geniş bant bant boşluklu malzemeler kullanarak perovskitlerin tanecik sınırlarının veya yüzeyin dönüştürülmesi, tuzakların pasifize edilmesi için başka bir yaklaşımdır. Filmlerdeki boşluk oluşumunun baskılamasına yardımcı olması amacıyla perovskit bileşiklerinde kullanılan module edici diğer unsurlardan biri de küçük izovalent iyonlarıdır (Chen et al., 2019). Kusur çeşitliliği ve yoğunlukları nedeniyle, çeşitli pasivasyon yöntemleri ve pasifleştirici katkı maddelerinin etkili bir şekilde kullanıldığı raporlar bulunmaktadır.

3.1.1.6 Tuzak seviyelerinin tespiti

Tuzak seviyesi yoğunluğunu ölçmek için kullanılan bazı teknikler, taramalı tünelleme mikroskopu (STM), anlık soğurma spektroskopisi (TAS), ultraviyole fotoemisyon spektroskopisi (UPS), termal stimule akım (TSC), ve derin seviye defekt analizi olarak sayılabilir. Kusurların tipini ve tuzağın derinliği tespit etmek zor bir iştir. Bilinenlerin yöntemlerin çoğu TAS, UPS ve TSC gibi ölçümler kusurlara özel değildir. STM gibi yüzeye duyarlı teknikler yüzey kusurlarını incelemek amacıyla kullanılmıştır. Çözelti bazlı yada buharlaştırmayla oluşturulan

çoklukristal perovskit filmlerde kusur konfigürasyonu tekli kristallere göre çok daha karmaşıktır. Ayrıca arayüzeylerde tuzak yardımcı rekombinasyon elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemiyle de belirlenmektedir.

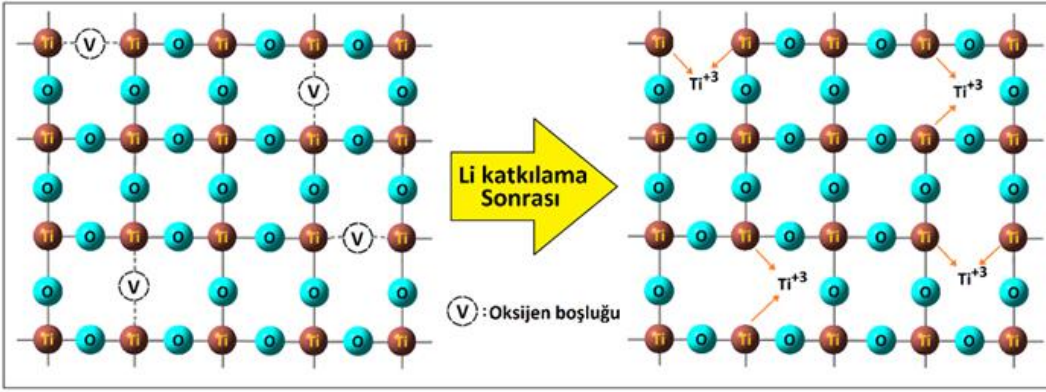
3.1.2 Arayüzey rekombinasyonu

Standart PSC'ler, elektron transfer materyalinden (ETM) ve deşik transfer materyalinden (HTM) oluşan katmanlarının arasında yeralan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ gibi bir soğurucu perovskit katmanından meydana gelir. Bu aygıtlarda, arzulanan yük oluşum süreçleri ve elektron ve deşik ayrılma süreçleri, istenmeyen rekombinasyon kayıplarına neden olabilecek tuzak oluşum süreçleriyle rekabet içindedir. Bu nedenle, ETM ve HTM katmanlarının ana rolü, elektrotlara yük taşınmasını kolaylaştırmak, istenmeyen geri enjeksiyonunu bloke etmek ve PSC'lerin uzun vadeli stabilitesine yardımcı olmaktır (Liu et al., 2013 b).

Genel olarak, fotovoltaiıklar söz konusu olduğunda, gelen fotonlar yarı iletken malzeme tarafından soğurulduğunda serbest taşıyıcılar oluşturur. PSC'lerde, bu serbest taşıyıcılar (elektronlar ve deşikler), perovskit içinden yük seçici kontaklara ait olan arayüzlere geçerler. Kaplama tekniklerine ve kullanılan perovskit bileşimine bağlı olarak temel olarak tanecik sınırlarında rekombinasyon noktaları olarak işlev gören, etkili bozukluklar bulunabilir. Bu rekombinasyon alanlarını en aza indirmek ve perovskit katmanlarının kalitesini geliştirmek için, kompozit mühendisliği, arayüz pasivasyonu, gaz fazı gibi işleme yöntemleri veya vakum ile kaplama metodlarıyla yoğun çaba sarf edilmiştir. Bununla birlikte arayüzler, özellikle açık devre koşullarında güneş hücresi performansında düşmelere neden olan kayıplara karşı korunmasızdır. Bu kayıplar yük akümülyasyonuna neden olan arayüz kusurları veya yanındaki kontakla olan enerji seviyesi uyumsuzluğundan dolayı olabilir (Sum et al., 2014). Bu nedenle, enerji kaybını en aza indirmek ve aygıt performansını iyileştirmek için arayüzler arasında yük aktarımını kontrol etmek ve anlamak çok önemlidir. Çeşitli aygıt yapıları arasında bugüne kadar en iyi PCE'yi ve stabiliteyi veren yapılar incelenmiştir. Bunlar düzlemsel, gözenekli ve bazlı gözenekli tersinir yapılar, elektronlar için TiO_2 ve deşikler için Spiro-OMeTAD arayüzlü aygıtlardır. Sadece Spiro-OMeTAD'in yüksek üretim maliyeti nedeniyle değil aynı zamanda UV karasızlığı ve daha sonra performansı etkileyen dopantlara duyulan ihtiyaç gibi diğer dezavantajları nedeniyle, farklı deşik transfer katmanına (HTL) odaklanan önemli araştırmalar yapılmıştır. Gözenekli yapıli aygıtlarda en sık rastlanan ETL TiO_2 'dir (Sum et al., 2014).

Son birkaç yılda yük aktarımını iyileştirmek ve nanoparçacık kümelenmesini azaltmak için farklı stratejiler uygulanmıştır. Örneğin, Grätzel ve Ahmad ve ark. TiO_2 'nin iletkenliğini artırmak amacıyla Yttrium- TiO_2 filmi kullandı(Qin et al., 2014). Sonuçlar, TiO_2 tabakası modifiye olduktan sonra daha iyi şarj aktarımı nedeniyle PCE'de bir artış olduğunu gösterdi. Benzer bir strateji, Cojocar ve ark. (Cojocar et al., 2017), TiO_2 tabakasına TiCl_4 ile bloke edici bir iyileştirme sonrası gerçekleştirmiş ve ileri ve geri tarama ölçümleri karşılaştırıldığında %3 'lük bir verimlilik artışı sergilemiştir. Benzer şekilde, Grätzel ve ark. (Giordano et al., 2016) ve Friend ve ark. (Abdi-Jalebi et al., 2016), gözenekli TiO_2 'i Li^{2+} ile iyileştirme yaptığında faydalı etkiler gözlemlemişlerdir. Lityum tuzunun arayüzü pasifize ettiği ve tuzak yoğunluğunu azaltabileceği rapor edilmiştir. Bu etkiler, sadece histerisi azaltılmış ve elektron transferi arttırılmış aygıtların üretilmesine neden olmakla kalmamış, aynı zamanda aygıtlardaki kararlılığıda arttırmıştır. Günümüzde, empedans spektroskopisi (IS), yoğunluk modülasyonlu foto-akım spektroskopisi (IMPS) ve yoğunluk modülasyonlu foto-voltaj spektroskopisi (IMVS) gibi elektrokimyasal analizler, yük rekombinasyonunu, birikimini ve taşınmasını açıklamak için kullanılmaktadır (Kaae et al., 2010). ETL olarak, yüksek sıcaklıkta işlenmiş gözenekli TiO_2 ya da esnek yapılandırmalar için ideal düşük sıcaklıkta işlenmiş düzlemsel TiO_2 yapılara alternatif perovskit aygıt mimarileri araştırılmaktadır.

Yük transfer katmanının pasivasyonu sayesinde iyon göçünü baskılanarak tuzaklanmış yüklerin miktarı azalır. Örneğin, TiO_2 'nin lityum tuzlarıyla veya klor iyonlarıyla, katkılanmasının veya elektron transfer katmanı olarak TiO_2 'nin SnO_2 ile değiştirildiği, n-i-p-tipi perovskit güneş hücrelerinin J-V histeresi eğrileriyle iyon göçünü etkili bir şekilde bastırdığı ve ortadan kaldırdığı rapor edilmiştir (Chen et al., 2019). Bu tezde yeralan 2 çalışmada da TiO_2 kompakt katman Li tuzu ile katkılanmış ve tuzak yardımcı rekombinasyon belirgin bir biçimde azaltılmıştır.



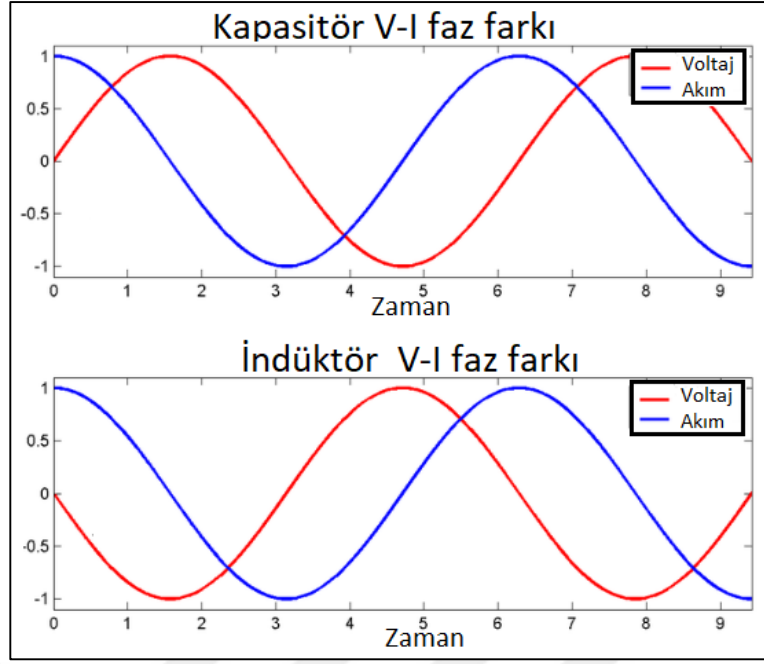
Şekil 3.5 Cam altlık üzerine kaplanmış TiO₂ tabakasındaki oksijen boşlukları (solda) ve lityum katkıladıktan sonra kusurların yok olması (sağda)

Nitekim bu tez çalışmasında kompakt TiO₂ katmanı üzerine lityum pasivasyonu yapılmış ve etkileri araştırılmıştır. Film yüzeyinde TiO₂ kafes yapısı içerisinde, +4 değerlikli titanium (Ti⁴⁺) elementlerinin bazılarında oluşmuş kullanılmayan Ti bağlarına bağlı oksijen boşlukları bulunur. Bunlar perovskit iletim bandından gelen, ışıkla oluşturulan elektronları kolayca hapsederler. TiO₂ yüzeyindeki elektron atlama olayı, perovskit/TiO₂ arayüzünde tuzak yardımlı taşıyıcı rekombinasyonuna neden olabilir. Tuzak seviyesi pasivasyonu, tuzak seviyelerini ve dolayısıyla rekombinasyon azaltır. TiO₂ üzerine lityum katkılması sayesinde Li⁺ iyonları oksijen boşluklarını pasifize eder ve buralardaki titanium elementi Ti³⁺ seviyesine yükseltgenir. Böylece yüzeydeki kusur yok edilmiş olur. (Şekil 3.5)

3.2 Empedans Analizinin Güneş Hücrelerine Uygulanması

Elektrokimyasal empedans genellikle bir elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulayarak ve daha sonra hücreden geçen akımı ölçerek ölçülür. Sinüzoidal bir potansiyel uyarma uyguladığımızı varsayın. Bu potansiyelin cevabı bir AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali sinüzoidal fonksiyonların toplamı olarak analiz edilebilir (bir Fourier serisi).

Elektrokimyasal empedans normalde küçük bir uyarma sinyali kullanılarak ölçülür. Bu, hücrenin tepkisi sözde doğrusal olacak şekilde yapılır. Doğrusal (veya sözde doğrusal) bir sistemde, sinüzoidal bir potansiyelle verilen mevcut cevap aynı frekansta sinüzoidal olacaktır. Sinüzoidal voltaj uygulanan kapasitör ve indüktör'den alınan akımda, birbirine ters yönde sinüzoidal faz farkı oluşur. (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Kapasitörde ve indüktörde oluşan voltaj ve akım arasındaki sinüzoidal faz kaymaları

Uyarma sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilir ve

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (10)$$

E_t , t zamanındaki potansiyeldir, E_0 , sinyalin genliğidir ve ω , radyal frekanstır. Radyal frekans ω (radyan / saniye olarak ifade edilir) ve f frekansı (hertz cinsinden ifade edilir) arasındaki ilişki şöyledir:

$$\omega = 2\pi f \quad (11)$$

Doğrusal bir sistemde, cevap sinyali, I_t faz (ϕ) kadar kaydırılır ve I_0 ' den farklı bir genliğe sahiptir.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (12)$$

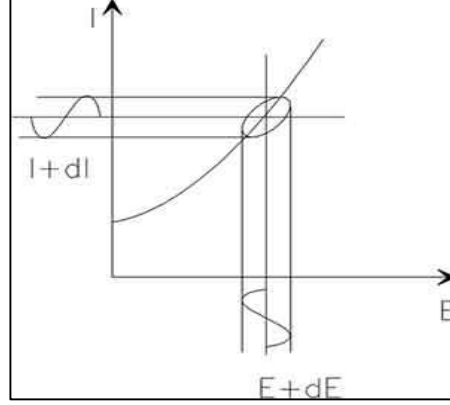
Ohm Yasasına benzer bir ifade, sistemin empedansını şu şekilde hesaplamamıza izin verir:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (13)$$

Bu nedenle empedansın büyüklüğü Z_0 ve faz kayması ϕ olarak ifade edilir.

Uygulanan sinüzoidal sinyali $E(t)$ grafiğin X eksenine ve sinüzoidal alınan yanıt sinyalini $I(t)$ Y ekseninde çizersek, sonuç oval olur (Şekil 3.7). Bu oval bir "Lissajous Figürü" olarak bilinir. Osiloskop ekranlarında Lissajous Figürlerinin

analizi, modern EIS enstrümantasyonunun kullanılabilirliğinden önce kabul edilen empedans ölçüm yöntemidir.



Şekil 3.7 Lissajous Figürünün kökeni

Eulers bağıntısıyla;

$$e^{(j\varphi)} = \cos \varphi + j \sin \varphi \quad (14)$$

empedansı karmaşık sayı fonksiyonu olarak yazmak mümkündür.

E_t Potensiyeli;

$$E_t = E^0 \cdot e^{(j\omega t)} \quad (15)$$

ve akım karşılığı olarak

$$I_t = I^0 \cdot e^{(j\omega t - \varphi)} \quad (16)$$

Buradan empedans karmaşık sayı olarak alınabilir.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot e^{(j\varphi)} = Z_0(\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (17)$$

3.2.1 Elektriksel devre elemanları

EIS verileri genellikle eşdeğer bir elektrik devresi modeline uyarak analiz edilir. Modeldeki devre elemanlarının çoğu, dirençler, kapasitörler ve indüktörler gibi ortak elektrikli elemanlardır. Yararlı olması için, modeldeki elemanların sistemin fiziksel elektrokimyasında bir temeli olması gerekir. Örnek olarak, çoğu model hücrenin çözüm direncini modelleyen bir direnç içerir. Bu nedenle standart devre bileşenlerinin empedansı hakkında bazı bilgiler oldukça yararlıdır. Tablo 3.1,

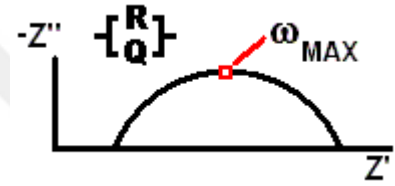
ortak devre elemanlarını, akım-gerilim ilişkisi için denklemleri ve empedanslarını listelemektedir..

Tablo 3.1 Empedans analizinde kullanılan bileşenler ve bağıntıları

Komponent	Akım/Voltaj	Empedans
Direnç	$E=I.R$	$Z=R$
İndüktör	$E= L.di/dt$	$Z_L= j\omega L$
Kapasitör	$I = C.dE/dt$	$Z_C = 1/j\omega C$

Tabloda gösterilen Z_L , indüktörün empedansı (indüktans), Z_C kapasitörün empedansı (kapasitans) olarak ifade edilir. İndüktans etkileri genellikle en yüksek frekanslarda görülür. İndüktans frekansla artarken, kapastans azalır.

Sabit faz elemanı (CPE), çift tabakanın davranışını modelleyen, ideal olmayan bir kapasitörün olan eşdeğer elektrik devresi bileşenidir. Gerçek dünya sistemlerinin tepkisine bakarken keşfedilen sezgisel olmayan bir devre elemanıdır. Ölçülebilir fiziksel bir değer değildir. CPE aynı zamanda eşdeğer devre modellemesinde ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi verilerinin uyumu için de kullanılır. (Şekil 3.8) Genelde sistemin homojen olmayan fiziksel dağılım gösteren yerlerde kullanılır. Altlıkların üzerine kaplanan yüzeyler ve kalınlıkları tam anlamıyla homojen olmadığı için tam olarak bir kapasitans olarak davranmazlar. CPE kapasitörün empedansı şöyle ifade edilebilir:



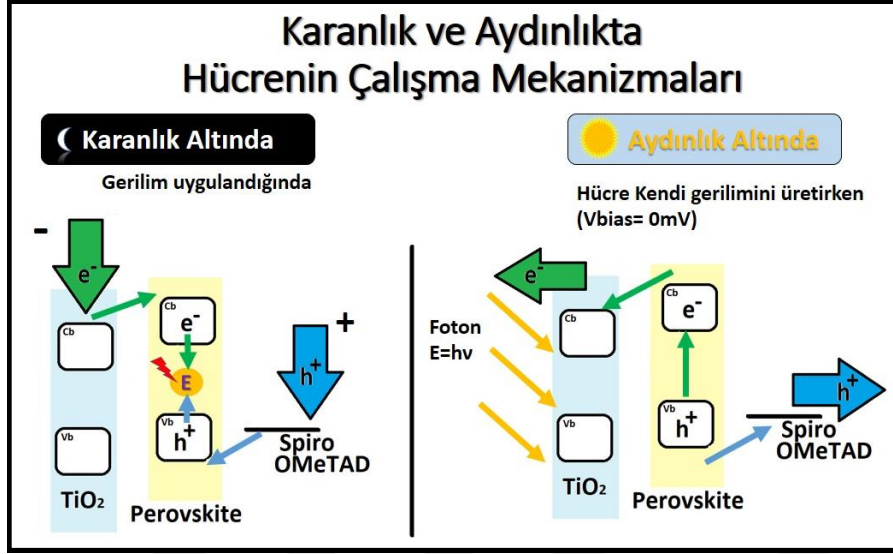
Şekil 3.8 CPE'nin dirence paralel eşdeğer devresinin nyquist grafiği

$$Z_{cpe} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_0} \quad (18)$$

Burada Y_0 kapasitans, α idealite faktörü 0 ile 1 arasındaki bir değerdir. İdeal kapasitör için bu değer 1'e, 0 ise dirence karşılık gelir.

3.2.2 Güneş hücresi empedans parametrelerinin hesaplanması

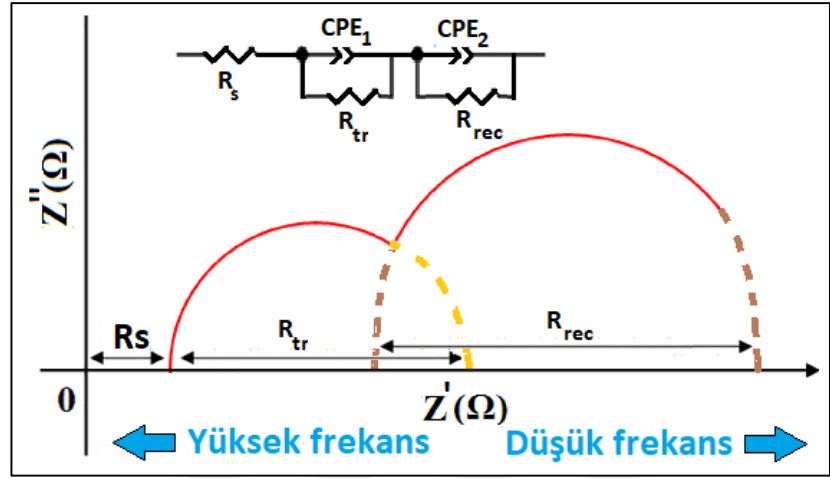
Günümüzde güneş hücrelerinin iç parametrelerini hesaplamak için kullanılan, pratik ve ucuz yöntemler olan, empedans spektroskopisi (IS), yoğunluk modülasyonlu foto-akım spektroskopisi (IMPS) ve yoğunluk modülasyonlu foto-voltaj spektroskopisi (IMVS) gibi elektrokimyasal analizler, yük rekombinasyonunu, birikimini ve taşınmasını açıklamak için kullanılmaktadır.



Şekil 3.9 Karanlık ve aydınlıkta hücrenin çalışma mekanizmaları

Bu tez çalışmasında EIS ölçümleri aynı hücre için karanlık ve aydınlık altında ayrı ayrı yapılmıştır. Karanlık ölçümlerde güneş hücresine ışık verilmediği için aygıtın kendi enerjini üretmez. Bu durumda bir çeşit diyot gibi davranması beklenir. Potansiyotata bağlanan aygıtta ETL elektrot tarafından negatif, HTL elektrot tarafından pozitif gerilim uygulandığında, güneş hücresine ters yönde yük pompalayıp rekombinasyon yapmaya çalışılmış olunur(Şekil 3.9). Potensiyotat tarafından uygulanan harmonik gerilime ek olarak genliği ve frekansı ufak olan uyarıcı bir sinyal daha uygulanır. Her ölçümde uygulanan gerilim V_{oc} seviyesine kadar kademe kademe arttırılarak belirli frekans aralıklarında alınan sinyaller değerlendirilir. Bu sayede R_{tr} ve R_{rec} , kimyasal kapasitans (C_{μ}), elektron ömrü hesaplanır. Aydınalık altında alınan EIS ölçümlerinde ise aygıtta bir gerilim uygulanmaz. Işık kaynağı uygulanan aygıt kendi gerilimini ve akımını üretir. Belirlenen frekanslarda alınan reel (Z') ve sanal (Z'') empedans değerleri baştan belirlenen eşdeğer devreye göre modellenerek yukarıda bahsedilen parametreler bulunur. Şekil 3.10'de Tez çalışmasında modelleme için kullanılan eşdeğer devre

ve empedans yarı çember eğrilerinin şematik gösterimi verilmiştir. R_s hücrenin seri direncini göstermektedir.



Şekil 3.10 Tez çalışmasında modelleme için kullanılan eşdeğer devre ve Nyquist empedans yarı çember eğrilerinin şematik gösterimi

Hücredeki üretilen toplam yüklerin transferini temsilen transfer direnci R_{tr} ve buna paralel CPE_1 devre elemanı alınmıştır. Yük taşıyıcı katı her iki taraftaki elektrot/taşıyıcı yük katmanı/perovskit arasındaki kısmı içermektedir. Alınan empedans eğrilerinde yüksek frekans bölgesindeki yarı çemberimsi eğriyi temsil etmektedir. Hücredeki toplam rekombinasyon direnci temsilen R_{rec} ve buna paralel CPE_2 devre elemanı alınmıştır. Alınan empedans grafiğinde sol taraftaki orta ve düşük frekans bölgesinde gösterilmiştir.

Taşıyıcı difüzyon uzunluğu aşağıdaki formüleden hesaplanabilir.

$$L_d = \left(\frac{R_{rec}}{R_{tr}} \right)^{\frac{1}{2}} L \quad (19)$$

Burada L katman kalınlığıdır. Kimyasal kapasitans aşağıdaki formülden hesaplanmıştır. Sonuçlar 5. bölümde verilmiştir.

$$C_\mu = (R_{rec})^{\frac{1-N}{N}} (Q)^{\frac{1}{N}} \quad (20)$$

Burada Q sabit faz elementi, N idealite faktörünü göstermektedir. rekombinasyon ömrü (21) nolu denklemle hesaplanmıştır.

$$T_n = R_{rec} \cdot C_\mu \quad (21)$$

4 MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1 Tez Çalışmasında Kullanılan Materyaller

Tez çalışması kapsamındaki deneysel çalışmalarda aygıt üretimi ışığı geçiren iletken oksit tabaka olan florl  kalay oksit (FTO) kaplı cam üzerinde gerçekleştirilmiştir. FTO kaplı camların temizliğinde çeşitli firmalardan alınan teknik aseton ve izopropanol, sıvı deterjan ve saf su kullanılmıştır. TiO_2 hazırlanmasında titanyum (IV) izopropoksit ($Ti(OPr)_4$) Aldrich marka %97'lik, hidroklorik asit (HCL) vwr marka %37'lik kullanılmıştır.

Perovskit   zelteleri, Kurşun iy d r (PbI_2) TCI marka %99.9'luk, Kurşun bromür ($PbBr_2$) Aldrich marka %99.99'luk, sezyum iyodür (CsI) Acros marka %99.9'luk, metil amonyum bromür (MABr) lumtec marka %99'luk, formamidinium iyodür (FAI) lumtec marka %99'luk, dimetilformamit (DMF) Acros marka %99'luk, dimetilsülfoksit Sigma Aldrich (DMSO) %99.9'luk, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan hazırlanmıştır. Perovskit güneş hücrelerinde n tipi materyal ya da diğer bir deyişle elektron transport malzeme olarak 6,6-fenil C61 b t rik asit metil ester (PCBM) Lumtec marka %99.5'lik, kullanılmıştır. P tipi 2,2',7,7'-tetrakis-(N, N'-di-p-metoksifenilamin)-9,9'-spirobifloren (Spiro-Ometad) Lumtec marka çözgen olarak klorobenzen (CB) Sigma Aldrich marka %99'luk kullanılmıştır. 4 tert b tilpiridin (4tbp) Aldrich marka kullanılmıştır. Metal kontak olarak gümüş ve altın elementi için %99.99 saflıkta altın kuyumcudan temin edilmiştir.

4.2 Tez Çalışmasında Kullanılan Malzeme Hazırlama Yöntemleri

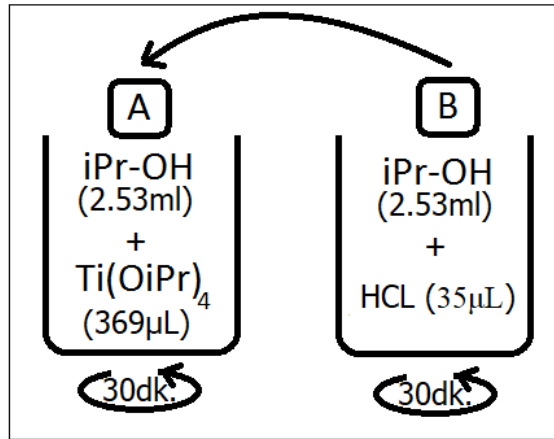
4.2.1 Flor katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplı cam filmlerin hazırlanması

Kullanılacak cam filmler 25x25mm ebatlarında kesilir. Daha sonra aşındırma (etching) ile 10 mm'lik bir şerit kaldırılır. Aşındırma işlemi için, aşındırmanın yapılmayacağı alan güçlü bir bant ile kapatılır. Açıkta kalan kısımlara az bir miktar  inko (Zn) tozu sürülür ve üzerine saf su ile seyreltilmiş hidroklorik asit (HCL)   zeltisi uygulanır. 20 dakika beklendikten sonra film kurulanır ve bol saf su ile durulanır. Aşındırılan kısma iletkenlik testi yapılarak o bölgenin yalıtkan olup olmadığı kontrol edilir. Filmin bir köşesine cam kalemi ile numara verilir. Bu işlemden sonra filmlere yıkanma işlemi uygulanır. Filmlerde yağ tabakası veya sentetik, çıkmayan lekeler varsa ilk önce toluen ile temizlenir. Daha sonra su ile durulanarak lekeler kontrol edilir. Eğer belirlenen lekeler çıkmışsa, deterjanlı su ve

fırça ile filmler iyice yıkanır ve saf su ile durulanır. Daha sonra aseton çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda 20 dakika bekletilir. Tekrar bol saf su ile durulanarak ultrasonik banyoda izopropil-alkol çözeltisi içerisinde 20 dakika daha bekletilir. Daha sonra filmler çıkarılarak azot tabancasıyla kurutulur ve filmler kaplamaya hazır hale getirilir. Kalan organik safsızlıkları gidermek 8 dakika boyunca oksijen plazmada tutulur.

4.2.2 TiO₂ çözeltisinin hazırlanması ve film üzerine kaplanması

Bu tezde kullanılan kompakt titanyumdioksit (c-TiO₂) çözeltisi sol-gel metoduyla sentezlenmiştir (Şekil 4.1). Çözeltiyi hazırlamak için önce iki ayrı beherin herbirine 2.53 mL izopropil-alkol konulur. Ardından birinci behere (Beher A) hızlıca 369µL titanium (IV) izopropoksit, ikinci behere (Beher B) 35µL hidroklorik asit ilave edilir. Her iki beherde 30dk. karışma bırakılır. Daha sonra beher B'deki çözelti beher A'ya yavaş bir şekilde damla damla ilave edilerek TiO₂ çözeltisi hazırlanmış olur. Hazırlanan çözelti FTO filmler üstüne dönel kaplayıcı ile 2000rpm devirde 30s süre ve 2000rpm/s ivme ile döndürülerek kaplanır, ardından sıcaklık kontrol aygıtı bulunan sıcak plaka üzerinde 1 saat 460 C°'de tavllanır. Kaplanan TiO₂ katmanı ortalama 40nm civarında olmaktadır.



Şekil 4.1 Kompakt TiO₂ çözeltisinin hazırlanması

4.2.3 Lityum çözeltisinin hazırlanması ve kaplanması

Lityum çözeltisi, asetonitril içerisinde 0.1 M Li-TFSI eklenip 2 saat karışma bırakılarak hazırlanır. Ardından daha önce hazırlanan c-TiO₂ katmanının üstüne

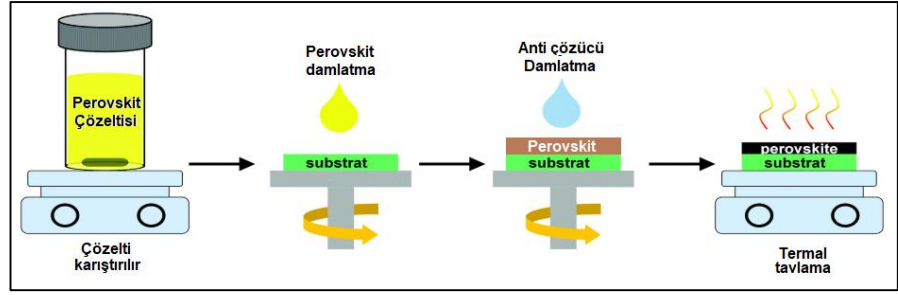
dönel kaplayıcı ile 3000 rpm devirde 30s süre ve 2000 rpm/s ivme ile döndürülerek kaplanır. Hazırlanan lityum katkılı elektrotlar oda ortamı koşullarında sıcaklık kontrol aygıtı bulunan sıcak plaka üzerinde 2 saat 460°C'de tavlansak kalsifikasyon basamağı tamamlanır. Elektrotlar 120°C'ye kadar soğutulduktan sonra azot atmosferinden oluşan eldivenli kutu içersine aktarılır.

4.2.4 Çoklu katyon perovskit çözeltisinin hazırlanması ve kaplanması

Kullanılan üç katyonlu perovskit çözeltisi $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.14}\text{PbI}_{2.53}\text{Br}_{0.45}$ molar stokiyometrisinde hazırlanmaktadır. 1ml çözelti hazırlamak için 470mg kurşun iyodür (PbI_2), 66mg kurşun bromür (PbBr_3), 18.8mg metil amonyum bromür (MABr_3), 167.1 mg formamidium iyodür (FAI) ve 15.6mg sezyum iyodür (CsI) bir şişecik içersine konularak 0.8ml dimetil formamid (DMF) ve 0.2ml dimetilsülfoksit (DMSO) ilave edilir ve iki saat karışma bırakılır. Hazırlanan perovskit çözeltisi kaplama işlemleri tamamen azot atmosferinden oluşan eldivenli kutu içersinde gerçekleşir. Birinci aşaması 2000 rpm'de 10 saniye 500 rpm/s ivme ile, ikinci aşaması 5000 rpm 20 saniye 500 rpm/s ivme ile olmak üzere dönel kaplayıcı ile kaplanır. İkinci aşamanın 10'nuncu saniyesinde susuz 100µL klorobenzen mikro pipet vasıtasıyla altlık merkezine gelecek şekilde dönerken damlatılarak film yüzeyinde düzgün bir perovskit kristal morfolojisi oluşturulur. Perovskit filmler daha sonra azot atmosferinde eldivenli kutu içersinde sıcak bir plaka üzerinde 1 saat 100°C'de tavlansak. Ortalama film kalınlıkları bu yöntemle 400-500nm arasında olmaktadır.

4.2.5 Anti Çözücü tekniğiyle perovskit filmlerin kaplanması

PSC'ler için çeşitli üretim/kaplama teknikleri ve aygıt mimarileri test edilmiş olsa da hızlı bir şekilde mükemmel güneş hücresi elde etmenin bir yolu da, taşıyıcıların verimli bir şekilde fotojenerasyonunu sağlamak için kullanılan perovskit filminin kristalizasyon kalitesidir. Bu tez çalışmalarında istenen kalitede kristalizasyona sahip perovskit filmleri elde etmek için anti çözücü tekniği kullanılmıştır. (Şekil 4.2)

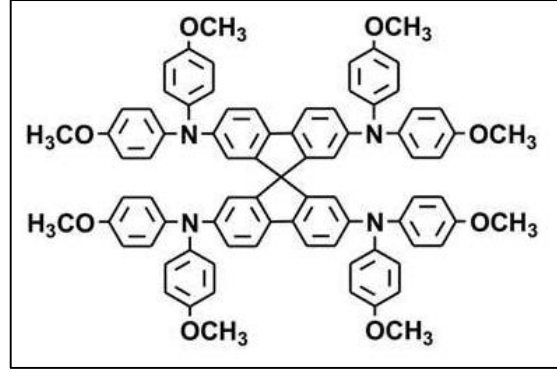


Şekil 4.2 Anti Çözücü tekniğiyle perovskit filmin kaplanması

Bir materyali kristalleştirmek için kimyadaki en tipik yöntemlerden biri, anti-çözücü çökeltmesidir. Bu klasik çökeltme metodu, perovskit mono kristallerinin büyümesi için çok etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde, perovskit çözeltisi altlık cam film üzerinde üzerine dinamik (dönel kaplayıcıyla döndürülürken) yada statik (durağan) olarak kaplanır ve film dönerken hızlı bir şekilde üzerine anti çözücü bir çözgen damlatılır. Perovskit çözeltisi hazırlanırken kullanılan DMF, DMSO veya GBL gibi çözgenlerin polaritesi oldukça yüksektir. Anti çözücü olarak kullanılan CB (klorobenzen), toluene yada iPr (izopropil-alkol) polaritesi ise son derece düşüktür. Dolayısıyla perovskit malzemeler bu çözgenler içerisinde çözünmez. Perovskit kaplanan altlık dönerken damlatılan anti çözgen aniden polar çözgenin filminden atılmasını ve çok hızlı bir biçimde amorf perovskitin tanecik kristalleri oluşumuna neden olur. Dönel kaplayıcıdan alınan filmler vakit kaybetmeden 100°C 'de tavlansak kaplanan perovskit kristallerinin siyah α fazına geçmesi ve kalan çözgenin buharlaşarak uzaklaştırılması sağlanır. Oluşan bu çok düzgün yüzey kaplaması ile birlikte saf ve kararlı kristal fazlara sahip polikristal perovskit filmler de hazırlanmış ve %22 'ye yakın yüksek oranda tekrarlanabilir verimlilik elde edilmiştir.

4.2.6 Spiro-Ometad ve çözeltisinin hazırlanışı

Anlam olarak bükülmüş, kıvrımlı kimyasal bileşiklerde çoklu halkalı üç eksene yayılan yapı anlamında kullanılmaktadır. Tanımından da anlaşılacağı üzere spiro OmeTAD halkalı 3 eksene yayılan yapısıyla yük transferini diğer düzlemsel p tipi yarıiletkenlere göre daha başarılı yapmaktadır. (Şekil 4.3)



Şekil 4.3 Spiro-OmeTAD molekülü

Spiro-OMetad Perovskit hücresine dönü kaplama yöntemiyle uygulanabildiği gibi buharlaştırma yöntemiyle de uygulanabilmektedir. Dönü kaplama yöntemiyle uygulanabilmesi için sulu çözeltisinin hazırlanması gerekmektedir. Dönü kaplama yöntemiyle hazırlanması sırasında kaplama üstünde gözenek oluşması problemi sık gözüken bir problemdir. Sulu çözeltisinin hazırlamak için çözgen olarak kullanılan klorobenzen ya da diklorobenzenin haricinde, iletkenliği arttırmak için lityum tuzu, fermi seviyesini ayarlamak için tert bütıl piridin kullanılmaktadır. Spiro OmeTAD'a değişik oranlarda Li-TFSI ekleyerek fermi seviyesini Homo seviyesine indirilebilir. Spiro Ometad çözeltisinin ideal hazırlanma sıcaklığı 80°C'dir.

HTM çözeltisi için önce, bir şişecik içersine 1ml susuz klorobenzen içersine 73mg spiroOMeTAD eklenerek karışıma bırakıldı. Ayrı bir şişecik içersinde 1ml susuz asetonitril içersine 520mg Li-TFSI tuzu ilave edilerek 2 saat karışıma bırakıldı. Ardından bu lityum tuzu karışımından 16µL ve tBP çözeltisinden 30 µL htm çözeltisi içersine ilave edilip tekrar karışıma bırakıldı. Hazırlanan htm çözeltisi perovskit filmlerin üzerine dönel kaplayıcı ile 4000 rpm devirde 20s süre ve 500rpm/s ivme ile döndürülerek kaplandı. Daha sonra 80nm kalınlığında altın üst elektrot kontağı, termal buharlaştırıcı ile yüksek vakum altında (2×10^{-6} mbar) buharlaştırıldı. Buharlaştırma için kullanılan maskenin aktif alanı sabit olup 0.095cm² kullanıldı.

4.3 Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

4.3.1 Güneş hücrelerinin elektriksel karakterizasyonu

Hücrelerin (J-V) akım yoğunluğu-voltaj karakteristikleri elde edebilmek için, hücreye değişen harici gerilim uygulanarak akım cevabı ölçülmüştür. Ölçümler karanlık ve aydınlık altında ayrı yapılmıştır. Hücreye ait genel karakteristik, hücreye uygulanan ileri ve geri potansiyel tarama ile elde edilmiştir. Açık devre gerilimi (V_{oc}), akımın sıfır olarak ölçüldüğü noktaya karşılık gelen gerilim değeri olarak belirlenmiştir. I_{sc} ise uygulanan gerilimin sıfır olduğu noktaya karşılık gelmektedir. Ölçümler Keithley marka 2400 model kaynak metre ile gerçekleştirilmiştir. Normal voltaj tarama hızı 10 mV/s^{-1} idi. Tüm J-V ölçümleri, güneş simülatörü ile AM1.5G filtresi ve 100 mW/cm^2 ışık gücü kullanılarak alanmıştır. Işık akısı 4 cm^2 aktif alanlı silikon güneş hücresi kullanılarak kalibre edilmiştir.

4.3.2 Empedans spektrometresi

Empedans ölçümleri Zahner Elektrik IM6 potansiyostat kullanılarak, elde edilen verilerin modellenmesi, önceden belirlenen eşdeğer devre modeli girilerek Zman yazılımı (WonATech Co., Ltd.) ile yapılmıştır. (Şekil 4.4)

Ölçümler karanlık ve aydınlık olmak üzere iki aşamada yapıldı. Hazırlanan aygıtlara uygulanan bir AC potansiyeli ve bu potansiyel üzerine bindirilmiş 20 mV genlikli 1 kHz frekanslı pertürbasyon sinyali uygulayarak, 0.1 Hz - 3 MHz frekans aralığındaki empedans verileri kaydedilmiştir. AC gerilimleri 0 - 1000 mV aralığında (J-V ölçümlerinden elde edilen V_{oc} değerlerininin doğrultusunda) 100 mV 'luk basamaklar halinde uygulanmıştır. Aydınlık ölçümlerde 100 mW/cm^2 şiddetindeki ışık kaynağına %10 'luk filtre kullanılarak aygıtın korunması sağlandı ve aygıtta herhangi bir potansiyel gerilim uygulanmadı.



Şekil 4.4 Empedans ölçümlerinde kullanılan Zahner Im6 model potansiyotat

Karanlık altında alınan ölçümlerde hücreye dışardan bir gerilim uygulanmaktadır. Bu gerilimin etkisiyle iletim bandından elektron, değerlik bandından boşluk enjekte edilen hücre rekombinasyon yapmaya zorlanmaktadır. Bu yüzden karanlık ölçümlerde alınan empedans eğrilerinde rekombinasyon baskın olmaktadır. Aydınlık altında alınan ölçümlerde ise hücreye herhangi bir gerilim uygulanmamaktadır. Karanlık ve aydınlık altında yürütülen empedans ölçümlerinde hücre içi çalışma mekanizması Şekil 3.9’da verilmiştir.

4.3.3 Dış kuantum verimlerinin ölçülmesi

Dış Kuantum verimleri (IPCE) Enlitech marka QE-R model cihaz ile elde edildi. Ölçümler (AC-EQE) AM 1.5G ışık standardı altında alınmıştır. Önce 575W’lık metal halojen bir lambadan gelen monokromatik ışın referans silikon foto-diyot ile kalibre edilmiştir. Daha sonra 300-800nm dalga boyları arasında ölçümler kaydedilmiştir.

4.3.4 X ışınımı kırınım (XRD) analizi

XRD analizleri yüksek çözünürlükteki Rigaku marka Ultima IV model X-Ray difraktometre sayesinde alınmıştır. CuK- α X-ışınlarının dalgaboyu 1.524 Å ve odaklanan ışının enerjisi 0.8 keV’dur. Detektör olarak pırıldama sayıcısı kullanılmış, ölçümler düzlemsel modda Cross-Beam Optics (CBO) kullanılarak alınmıştır. Kristal yapılar hakkındaki bilgiye aygıtla gelen PDXL yazılımının içinde yer alan kütüphaneden faydalanılmıştır.

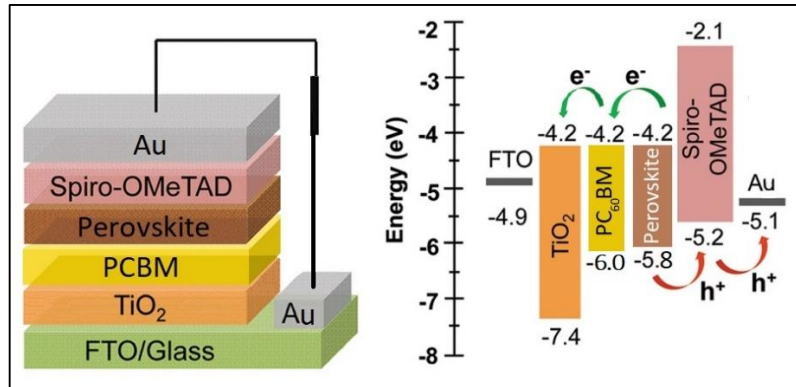
4.3.5 Atomik kuvvet mikroskobu

Bu çalışmada, üretilen filmlerin morfolojileri açık atmosfer koşulunda Ambious Technology Q-Scope 250 marka atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak alınmıştır. Topografik ve faz görüntüleri 48 N/m'lik yay sabitine sahip bütünleşmiş manivelaya (cantilever) bağlı silikon nitrat tiplerle, $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ ve $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 'lik ebatta, 1024×1024 piksel çözünürlükte ve kontak dışı mod kullanılarak alınmıştır. Tiplerin çapları 10 nm'den daha azdır ve tınlaşım frekansları ise 146khz ile 236 khz arasındadır. Görüntülerdeki ortalama ada kalınlığı, pürüzlülük ve yükseklik analizleri WSXM programı yardımıyla yapılmıştır.

5 ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME

5.1 Arayüze PCBM Katkılı (TiO_2 :PCBM) Aygıt Çalışması

Bu çalışmada ETL/perovskit arayüzeyde tuzak yardımcı rekombinasyonu azaltmak, elektrotlara giden yük miktarını arttırmak amacıyla, Kompakt TiO_2 katmanı (40nm) üzerine PCBM kaplanan aygıtların üstüne sırasıyla üçlü katyonlu perovskit (400nm), p tipi Spiro-OMeTAD (80nm) ve altın elektrot(60nm) kaplanmıştır. Aygıtın p tipi katmanı FK-209 (kobalt tuzu) ile katkılanmıştır. Yani ETLve HTL'nin her ikisinde katkılıdır. Bu şekilde hazırlanan aygıt bu tezde TiO_2 :PCBM olarak anılacaktır. Şekil 5.1'de hazırlanan aygıtın temsili yapısı ve aygıtın enerji diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 5.1 Hazırlanan aygıtın, temsili yapısı (solda) ve enerji diyagramı (sağda)

TiO_2 :PCBM aygıtını kıyaslamak için hazırlanan standart aygıt, TiO_2 olarak anılacaktır. Hazırlanan PCBM katkılı TiO_2 filmlerin soğurma eğrileri, X ışını kırınım parametreleri, yüzey morfolojileri araştırılmış, sonrasında oluşturulan aygıtların elektriksel J-V karakteristikleri ve parametreleri empedans hesaplanarak

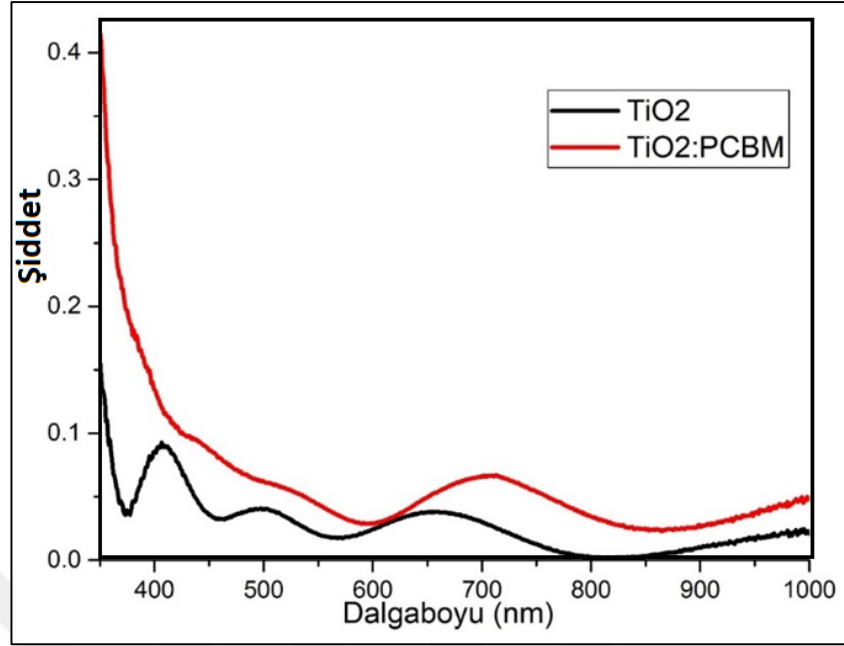
çizdirilmiştir. Aygıtların aydınlık ve karanlık altında alınan empedans analizi bulguları Bölüm 5.3’de verilmektedir.

Aygıtın üretimi sırasında %2’lik PCBM düşük polariteli CB içerisinde çözünerek hazırlanmıştır. Hazırlanan TiO_2 elektrot üzerine PCBM kaplandıktan sonra DMF ve DMSO gibi yüksek polariteli çözügen içeren perovskit çözeltisinin kaplanması, düzgün tanecik yapılı kristal morfolojisi oluşturmada zorluklar yaratmıştır. Bu pürüzü aşmak için filmi yüksek vakumda kurutma dahil bir çok yöntem denenmiştir. Kabul edilebilir sonuçlar CB içersine az bir miktar gama butirolakton (GBL) katılarak çözülmüştür. Bu şekilde %15 verim alınabilmektedir. Diğer bir konu ise literatürde de vurgulanmaktadır. Önce yapılan çalışmalarda, kompakt yapılı katman olarak kullanılan çinko filminin yüzeyinde oluşan tuzak seviyelerini pasifize etmek için üzerine [6,6]-fenil C61 bütirik asit metil ester (PCBM) katmanı kullanıldığı bildirilmiştir. PCBM benzeri organik katmanların, perovskitin kristalizasyon sürecini tetiklemek için 100 °C civarı sıcaklıklarda tavlandığında kararsızlıklar göstererek film üzerinde topaklanmaya ya da yayılıma uğradığı dolayısıyla organic material PCBM’in PSC’ler için çok iyi bir pasifize edici malzeme olmadığı rapor edilmiştir (Cheng et al., 2015). Sözü edilen problemi incelemek için XRD ve AFM ölçümlerine başvurulmuştur.

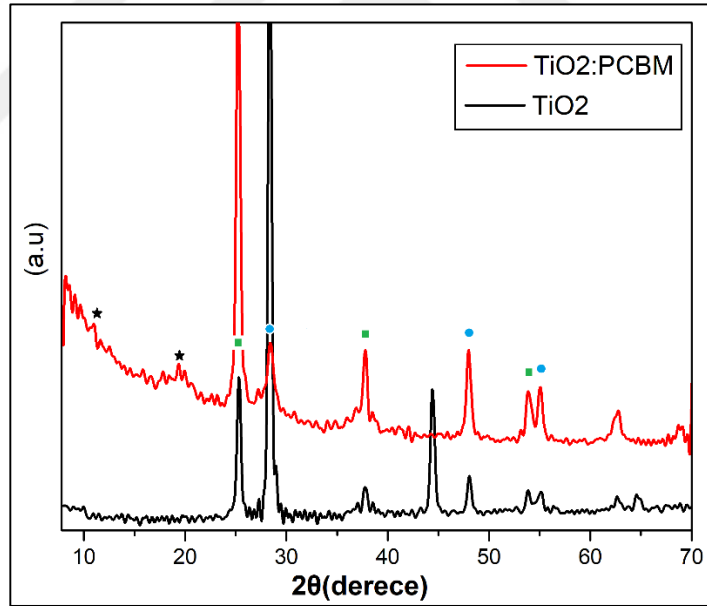
5.1.1 PCBM- TiO_2 optik karakterizasyon bulguları

Şekil 5.2’de FTO cam üzerindeki TiO_2 ve onun üzerine kaplanan PCBM katmanının film soğurma eğrileri verilmiştir. Her iki filmde alınan soğurma eğrilerinin akıları oldukça düşüktür. TiO_2 in sadece UV bölgede soğurma piki bulunur. FTO altlık üzerine TiO_2 kaplandığı için tipik 500nm ve 650nm civarında zayıf kalayoksit pikleri grafikte görünmektedir. PCBM’in literatürde 400nm’den 800nm’ye azalan spesifik pik olmayan bir soğurma eğrisi bulunmaktadır.(Mikroyannidis et al., 2011) PCBM katmanı FTO/ TiO_2 filmin üstüne kaplandığından TiO_2 film üzerindeki piklerin kırmızıya kaydığı gözlenmektedir.

XRD analizi için, iki adet n tipi silisyum plaka altlık üzerine TiO_2 kaplanarak yüksek sıcaklıkta katılaştırılıp ve kristalleştirildi. Filmlerden birinin üzerine PCBM kaplanarak kurumaya bırakıldı. Daha sonra bu iki film arasındaki kristalografik değişimler 7.8° - 70° 2θ aralığında gözlemlendi. (Şekil 5.3)



Şekil 5.2 FTO cam üzerindeki TiO_2 ve onun üzerindeki PCBM katmanlarının soğurma eğrileri

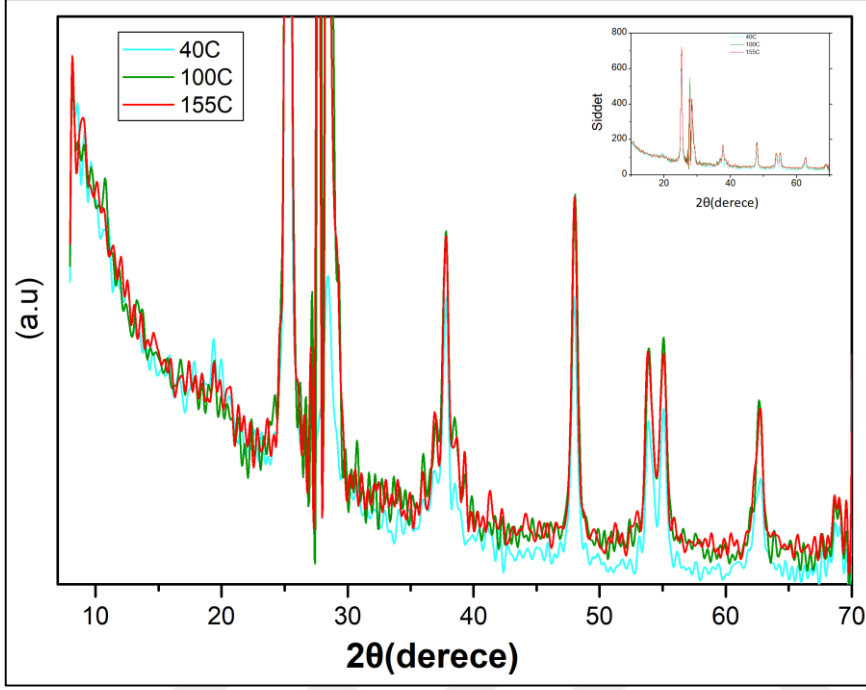


Şekil 5.3 Silisyum altlık üzerine TiO_2 ve TiO_2 :PCBM filmlerinin XRD verileri

(Si: daire, TiO_2 : kare, Pcbm: yıldız)

TiO_2 kaplama üzerinden alınan ölçümde, ilk bakışta literatüre uygun olarak Silisyum (111), (220) and (313) düzlemlerine ait sırasıyla yüksek akıllı 28° , 48° , 55° 2θ pikleri gözlemlendi. (Ali et al., 2013) TiO_2 kristallerine ait sırasıyla (101), (004), (105), (211) düzlemleriyle ilişkili 2θ pikleri 25.3° , 37.7° ve 53.9° 55.1° de Şekil

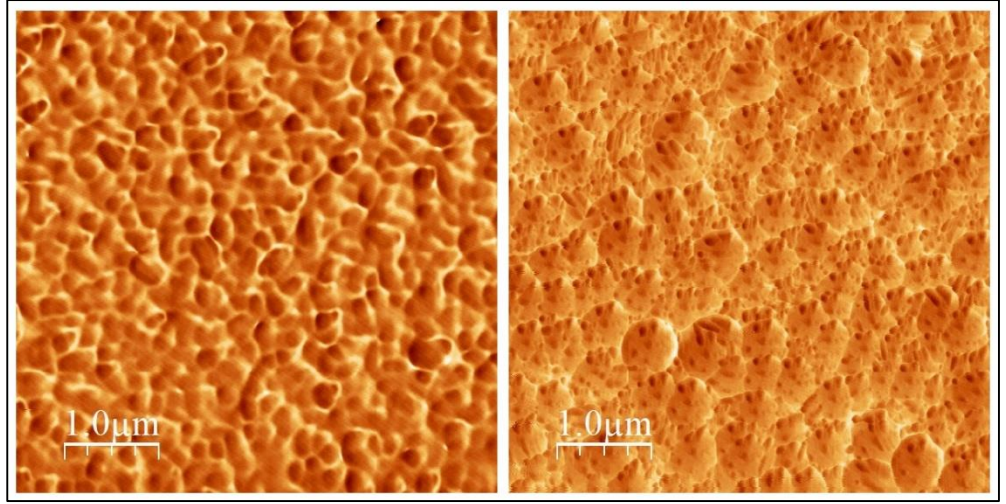
5.3’de gözlemlenmektedir. (Bakri et al., 2017) Şekil 5.3’deki kırmızı eğriye bakıldığında ise PCBM kaplandıktan sonra grafik zeminindeki eğim malzemenin amorf yapılı olduğunu işaret etmektedir. Öte yandan 10° ve 19.5° ‘de gözlemlenen literatürle uyumlu pikler gözlenmektedir (Sun et al., 2011).



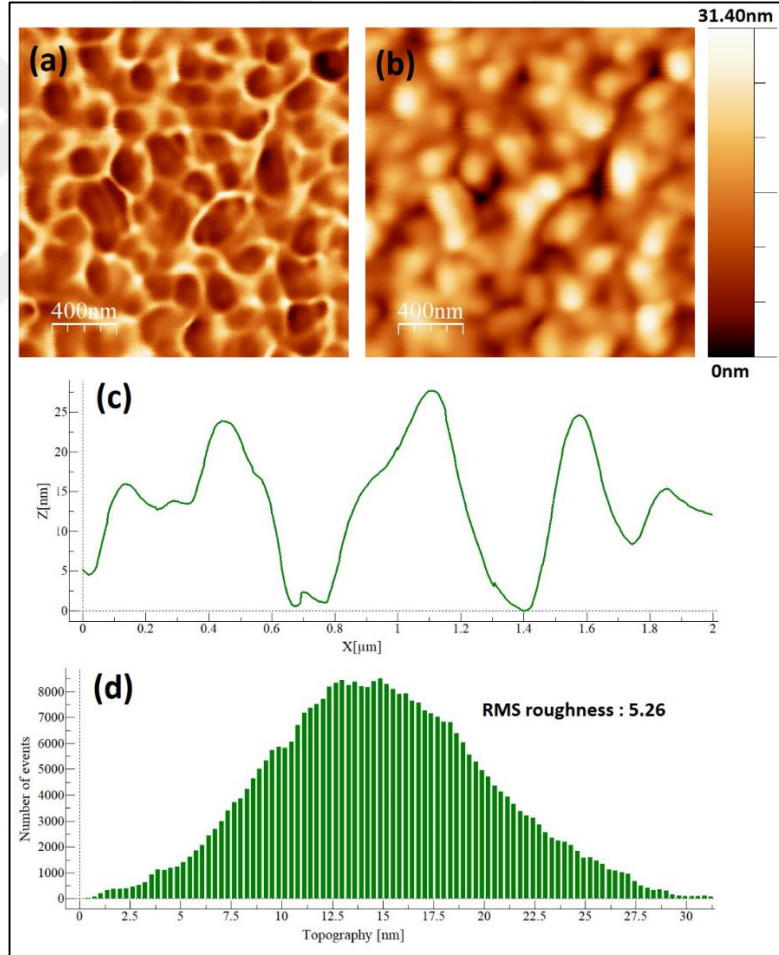
Şekil 5.4 TiO₂:PCBM kaplı filmin farklı sıcaklıklardaki XRD verilerinin kıyaslanması

Yukarıda bahsedilen tavlama sıcaklığı artışı ile topaklanma arasındaki bağıntıyı tespit etmek amacıyla, PCBM yüzeyinden sırasıyla 40°C , 100°C , 155°C ’deki sıcaklıklarında alınan XRD ölçümlerindeki değişimler gözlenmiştir(Şekil 5.4). Sıcaklığın arttırılmasıyla özellikle PCBM’e ait $2\theta=19.5^\circ$ de gözlemlenen pikin akısında azalma, 37.7° gözlenen pikin genişliğinde bir artış olmuştur. Ayrıca $30^\circ-70^\circ$ arasında sıcaklıktaki artışla birlikte belirgin bir biçimde XRD zemin seviyesinde bir artış gözlemlenmiştir. XRD analiziyle PCBM filme uygulanan sıcaklığın kristal yapısını etkilediği gösterilmiştir. PCBM’in büyük termal tetiklenmesiyle ($>300^\circ\text{C}$) yeni pentasiklik [6,6] PCBM izomerine dönüştüğü gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda dönüşen yeni PCBM izomerinin orijinali ile arasında bir fark olmadığı rapor edilmiştir. Yapılan hesapsal DFT çalışmaları da bunu desteklemektedir. (Larson et al., 2014)

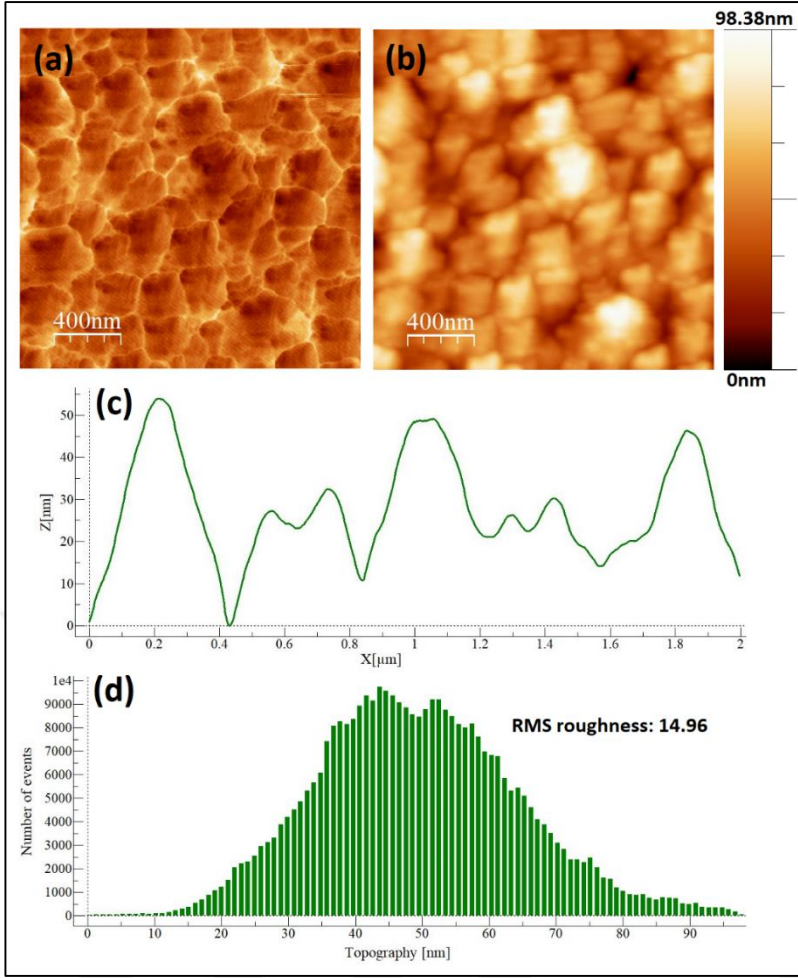
Alınan AFM faz görüntüleri, TiO₂ ve üzerine PCBM kaplanmış 2 filmin morfolojisini göstermektedir. Şekil 5.5’de $5\mu \times 5\mu\text{m}$ ebatlarındaki PCBM kaplı filmin homojen yapılı olmadığı gözlemlenmektedir.



Şekil 5.5 $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ (solda) ve TiO_2 (sağda) filmlerinin AFM faz görüntüleri ($5\mu\text{x}5\mu$)



Şekil 5.6 $2\mu\text{x}2\mu$ ebatlarında $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ filminin a) AFM faz b) AFM topoloji c) Profil ölçüleri d) RMS pürüzlülük



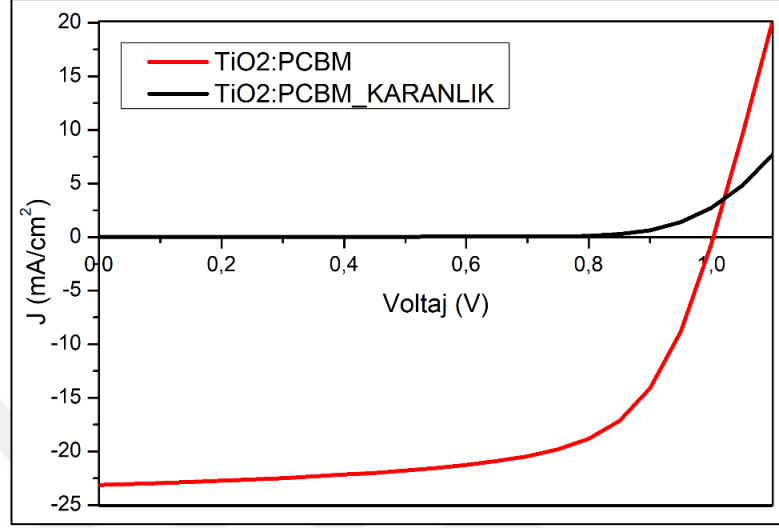
Şekil 5.7 $2\mu\text{x}2\mu\text{m}$ ebatlarında TiO_2 filminin a) AFM faz b) AFM topoloji c) Profil ölçüleri d) RMS pürüzlülük

Tanecik sınırları belirgin olarak daha açık renkte olduğundan film kalınlığının bu bölgelerde daha az olduğu söylenebilir. Taneciklerin bazılarının ise diğerlerine göre çok koyu olduğu, dolayısıyla bu bölgede malzeme kalınlığının daha fazla olduğu ve bunun istenmeyen topaklanmaya işaret ettiği gözlenmiştir. Öte yandan alının TiO_2 film görüntüsünde daha homojen görümlü, düzgün ve sık yapılı tanecikler gözlemlenmiştir. Taneciklerin üzerlerinde daha ufak yapılı yükselteler dikkat çekmektedir.

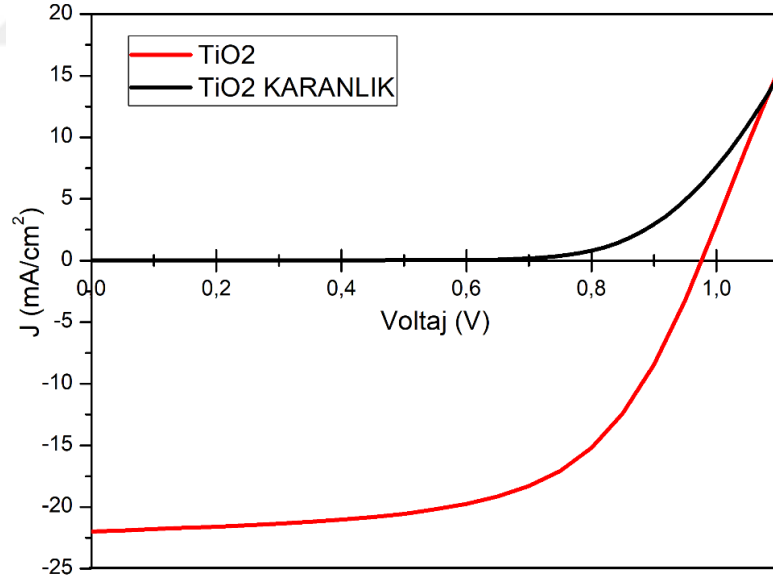
Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de $2\mu\text{x}2\mu\text{m}$ ebatlarındaki her iki filmin yapılarını daha yakından göstermektedir. PCBM in TiO_2 tanecikleri arasında tabanda biriktiği ve kalan tanecik yüksekliğinin 50nm’den 25 nm’ye kadar azaldığı görülmektedir. Bu durumda pürüzlülük de 14.96’dan 5.26’ya düşmektedir.

5.1.2 TiO₂:PCBM J-V elektriksel analiz bulguları

Şekil 5.8’de TiO₂:PCBM ve Şekil 5.9’de kontrol amaçlı hazırlanan standart TiO₂ aygıtının ve akım gerilim eğrileri incelenerek sayısal sonuçlar Tablo 5.1’de verilmiştir.



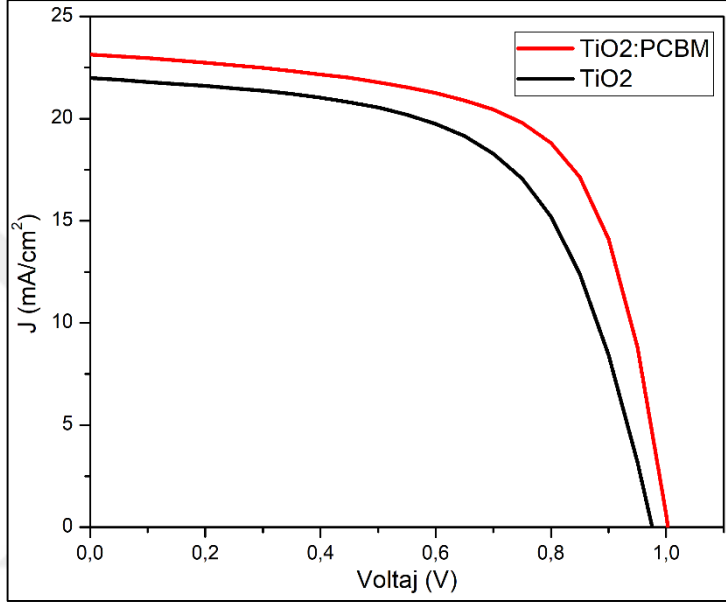
Şekil 5.8 TiO₂:PCBM aygıtının aydınlık ve karanlık JV karakteristiği



Şekil 5.9 Standart TiO₂ aygıtının aydınlık ve karanlık J-V karakteristiği

Tablo 5.1 TiO₂:PCBM ve standart TiO₂ aygıtların J-V ileri tarama verileri

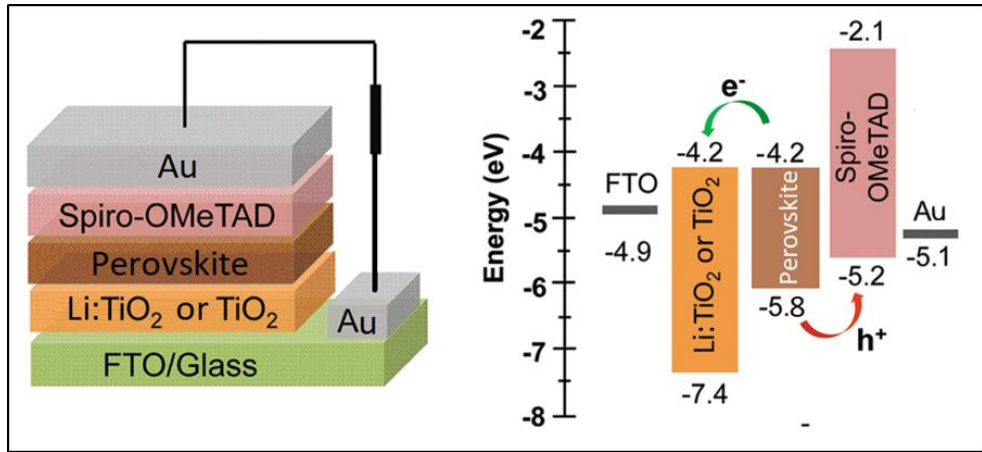
Aygıt	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
TiO ₂ :PCBM	1000	23.12	65	15.04
TiO ₂	980	21.99	59	12.86

Şekil 5.10 TiO₂:PCBM ve standart TiO₂ aygıtların J-V ileri tarama eğrileri

Şekil 5.10'da TiO₂:PCBM ve standart TiO₂ aygıtlarının JV grafikleri birlikte verilmektedir. Kırmızı eğrinin eksenler arasında kalan alanı ile siyah eğrinin eksenler alan arasında kalan alanı arasındaki fark, PCBM ile yapılan arayüz iyileştirmesinin etkisini göstermektedir. TiO₂:PCBM aygıtından V_{oc}, I_{sc}, FF ve PCE olarak tüm parametrelerden standart TiO₂ aygıtı göre daha yüksek verim elde edilmiştir. Dolum faktöründeki artması hücre içindeki düşük seri direnci ve yüksek şönt direnci göstermektedir. Düşük seri direnç hücreden elektronların daha kolay geçtiğini gösterir. I_{sc}'nin artması daha iyi yük transferinin gerçekleştiğini ve verimin %12.86'dan %15.04'e çıkması hücrede üretilen yükün daha az kayıpla elektrotlarda daha iyi toplandığını göstermektedir.

5.2 TiO₂ Arayüze Lityum Katkılı (TiO₂: Li) Aygıt Çalışması

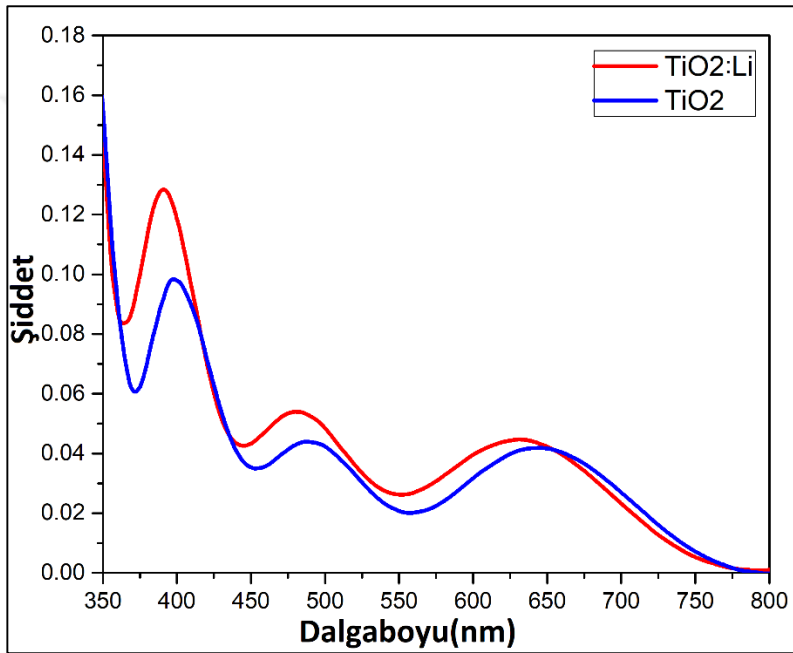
Bu çalışmada, tuzak yardımcı rekombinasyonu azaltarak performans arttırmak amacıyla TiO₂/Perovskit arayüzüne uygulanan lityum pasivasyonun etkileri araştırılmıştır. Kompakt TiO₂ katmanı (40nm) üstüne lityum kalsifikasyonu yapılan aygıtların üstüne sırasıyla üçlü katyonlu perovskit (400nm), p tipi Spiro-OMeTAD (80nm) ve altın elektrot (60nm) kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan aygıt TiO₂:Li olarak anılacaktır. Bu çalışmada yapılan pasivasyon ile önceki yapılan çalışmadaki pasivasyonun amacı prensipte aynı olmakla birlikte yapısal olarak bazı farklılıklar göstermektedir. Bir önceki çalışmada pasivasyon malzemesi olarak kullanılan PCBM organik bir malzeme, lityum ise inorganik bir malzemedir. Lityumun iletkenliği, kararlılığı PCBM'e göre daha fazladır. Ayrıca önceki çalışmada PCBM, sadece TiO₂ üzerine bir katman olarak kaplanırken, bu çalışmada lityum TiO₂ üzerine kaplandıktan sonra yüksek sıcaklıkta kalsifiye edilmiştir. Böylece TiO₂'ye ait taneciklerle bütünleşip tek yapı haline gelmiştir. Bu durum AFM görüntülerinde de kolayca görülmektedir. Bu çalışmada hazırlanan lityum katkılı TiO₂ filmlerin soğurma eğrileri, X ışını kırınım parametreleri, XPS ölçümleri, yüzey morfolojileri araştırılmış, sonrasında oluşturulan aygıtların elektriksel J-V karakteristikleri çizdirilmiştir. Aygıtların aydınlık ve karanlık altında alınan empedans analizi bulguları Bölüm 5.3'de verilmektedir. Hazırlanan aygıtın yapısı ve enerji diagramı Şekil 5.11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 Hazırlanan aygıtların, temsili yapısı (solda) ve enerji diyagramı (sağda)

5.2.1 Li-TiO₂ aygıtının optik karakterizasyon bulguları

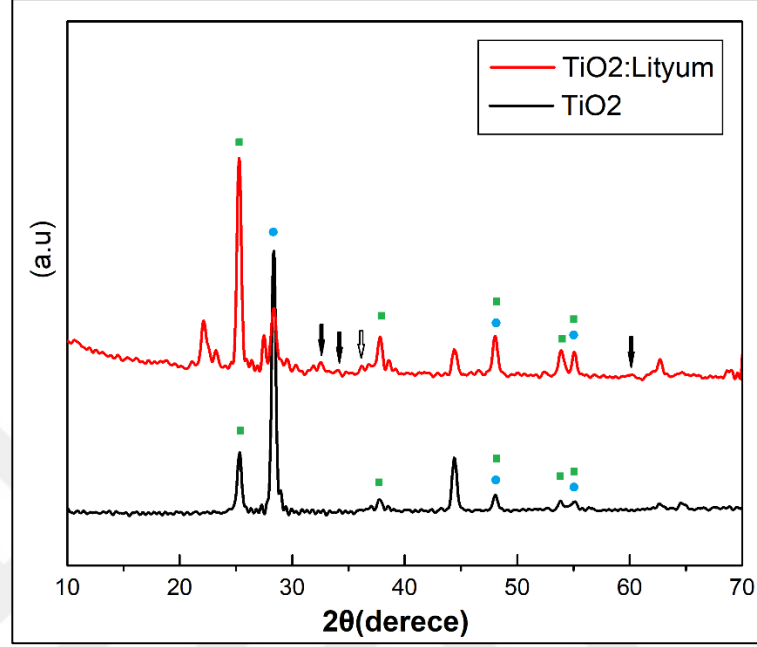
Şekil 5.12’de TiO₂:Li ve TiO₂ filmlerinin soğurma eğrileri verilmektedir. İlk bakışta 450-800nm arasındaki düşük şiddet yoğunluğu ve TiO₂ bant boşluğuna bağlı olarak 350-450nm arasındaki daha yüksek şiddet yoğunluğu gözlemlendi. TiO₂ ‘in sadece UV bölgede soğurma piki bulunduğu için, UV bölgesindeki soğurmanın, kullanılan kalın FTO cam içersindeki demirden kaynaklanabileceği düşünüldü. Bununla beraber soğurma grafiğindeki maviye kaymanın nedeni, FTO/TiO₂/Li elektrotundaki TiO₂’in Ti⁺⁴’den Ti⁺³’ye yükseltgenmesinden dolayı olduğu değerlendirildi.



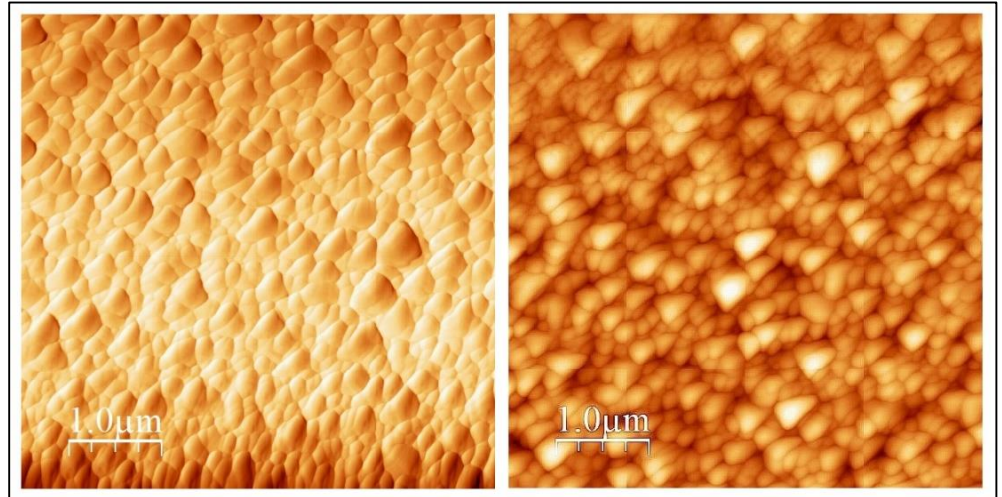
Şekil 5.12 TiO₂:Li ve TiO₂ filmlerin soğurma eğrileri

Şekil 5.13’de TiO₂:Li ve standart TiO₂ elektrotların XRD verileri karşılaştırması verilmektedir. Standart TiO₂ elektrot n tipi silisyum plaka üzerine TiO₂ kaplanarak 460°C katılaştırılmıştır. TiO₂:Li elektrot ise hazırlanan TiO₂ elektrotun üzerine lityum kaplanıp 460°C ‘de kalsifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Her iki filmten alınan ölçümde, ilk bakışta literatüre uygun olarak Silisyum (111), (220) and (313) düzlemlerine ait sırasıyla yüksek akıllı 28°, 48°, 55° 2θ pikleri gözlemlendi(Alı et al., 2013). TiO₂ kristallerine ait sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211) düzlemleriyle ilişkili 2θ pikleri 25.3°, 37.7°, 48.0° ve 53.9° 55.1° de gözlemlendi(Bakri et al., 2017).

Li_2O_2 pikleri 32.4° , 33.4° , 59.2° (Li et al., 2017), Lityum metal 35.9° 'de gözlemlendi(Mashtalir et al., 2018).

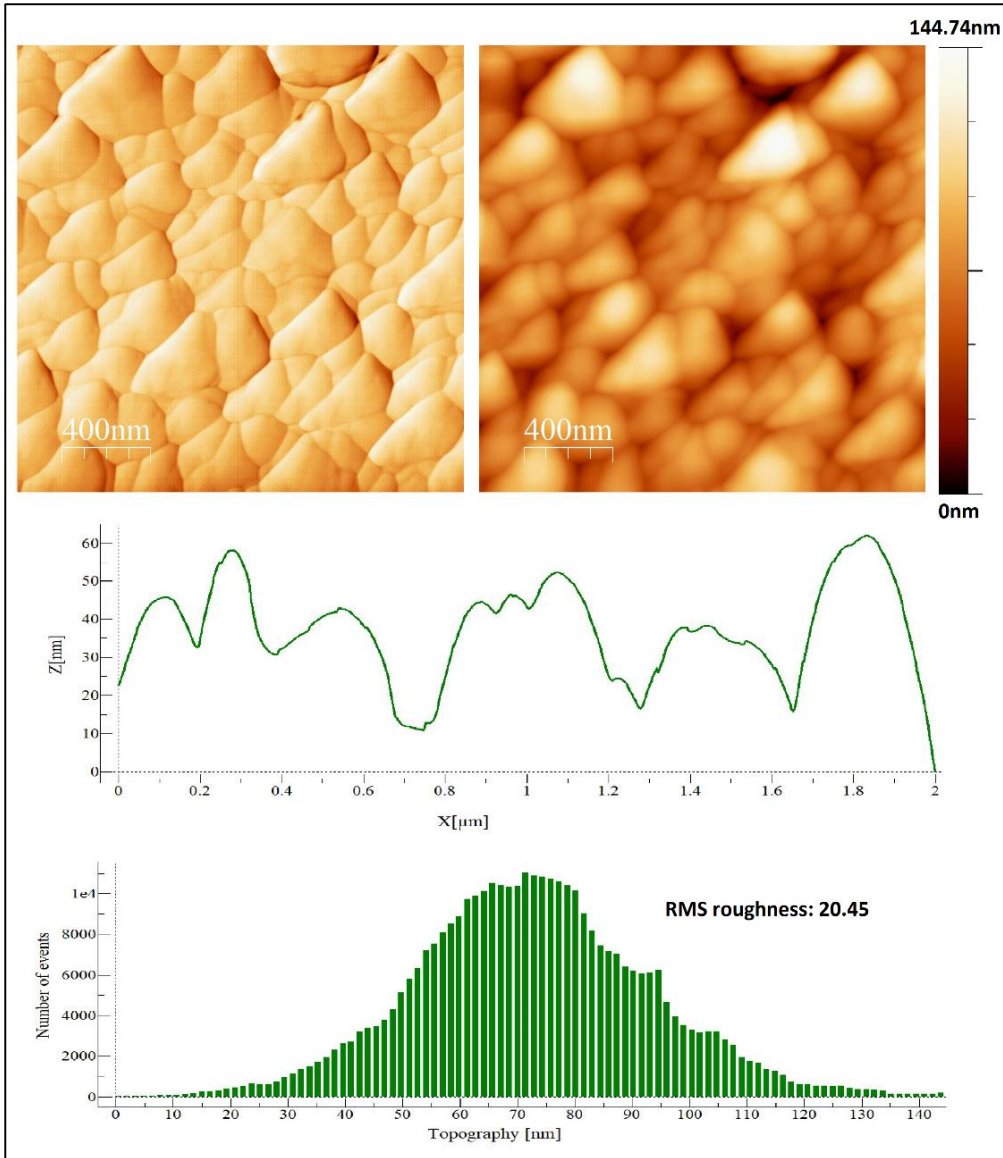


Şekil 5.13 $\text{TiO}_2\text{:Li}$ ve TiO_2 elektrotların XRD verileri karşılaştırması
(Si: daire , TiO_2 : kare, Li_2O_2 : aşağı dolu ok, Li metal: aşağı boş ok)



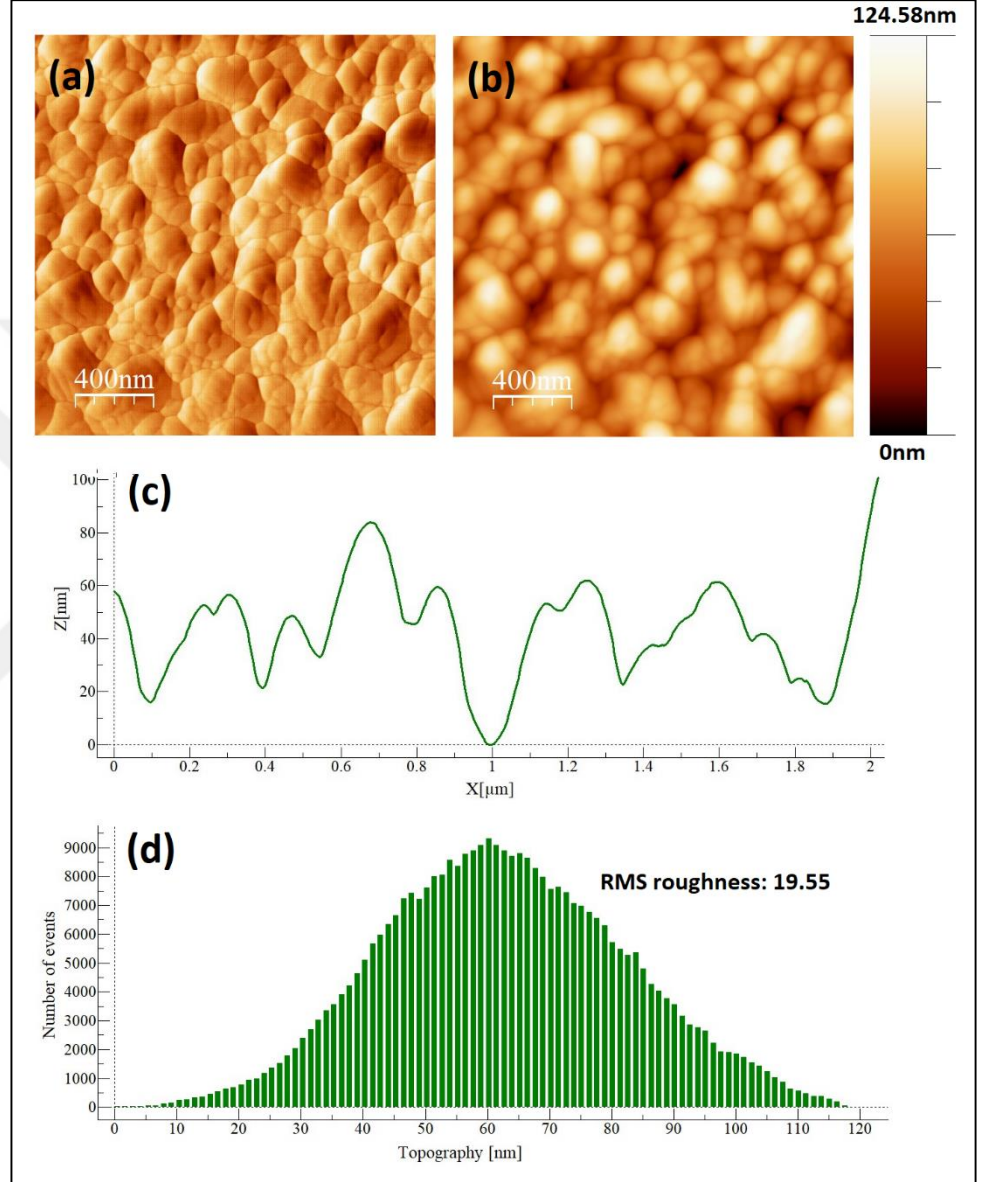
Şekil 5.14 $\text{TiO}_2\text{:Li}$ (solda) ve TiO_2 filmlerinin (sağda) AFM faz görüntüleri ($5\mu\text{x}5\mu$)

Şekil 5.14'deki AFM faz görüntülerinde, biri TiO_2 , diğeri önce TiO_2 üzerine Li-TFSI kaplanarak 460°C 'de kalsifiye edilmiş 2 filmin morfolojisini göstermektedir. TiO_2 üzerine lityum kaplanmış filmin oldukça homojen yapılı olduğu, taneciklerin dolgun ve dağılımının düzgün şekilde olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca tanecik boyutlarının da genelde birbirine yakın olduğu söylenebilir. TiO_2 film üzerindeki tanecik boyutlarının dağılımının oldukça farklı olduğu, diğeri film morfolojisinin de diğeri göre dalgalı bir yüzey dokusuna sahip olduğu söylenebilir. Lityumun kalsifikasyonu, TiO_2 taneciklerinin üzerine kaplanmış bir katman olmaktan ziyade lityum oksitin TiO_2 tanecikleriyle bütünleştiği gözlenmektedir.



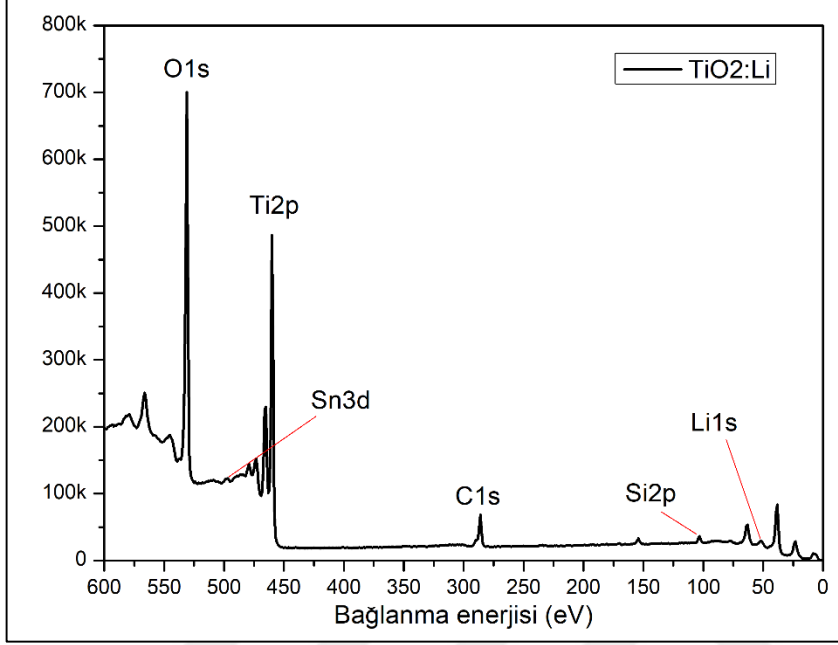
Şekil 5.15 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ebatlarında TiO_2 :Li filminin a) AFM faz b) AFM topoloji c) Profil ölçüleri d) RMS pürüzlülük

Şekil 5.15 ve şekil 5.16'da $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ebatlarındaki her iki filmin yapılarını daha yakından göstermektedir. TiO_2 filmde pürüzlülük 19.55 iken $\text{TiO}_2\text{:Li}$ filmdeki pürüzlülük 20.45 olmaktadır.

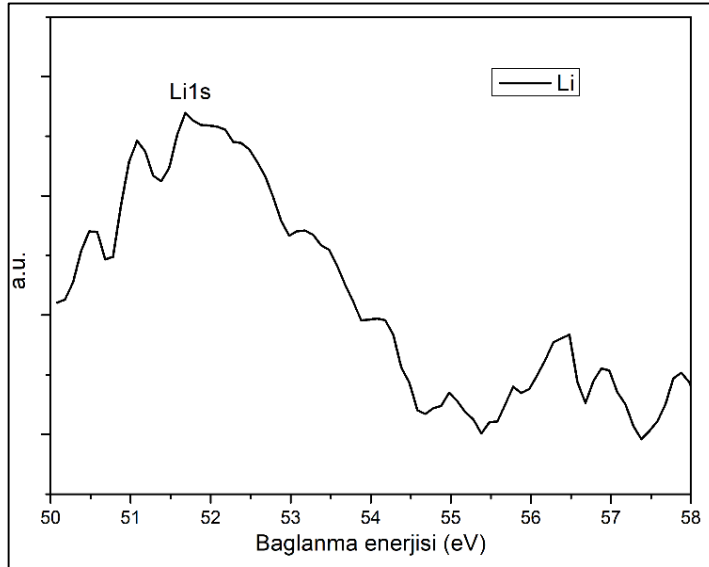


Şekil 5.16 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ebatlarında TiO_2 filminin a) AFM faz b) AFM topoloji c) Profil ölçüleri d) RMS pürüzlülük

Şekil 5.17'de $\text{TiO}_2\text{:Li}$ filminin XPS genel tarama analiz grafiği verilmektedir. FTO üzerinde $\text{TiO}_2\text{:Li}$ kaplanmış ve kalsifiye edilmiş filmde O1s (531.17 eV), Ti2p (459.94 eV), C1s (286.20 eV), Si2p (103.14 eV), Sn3d (486.13 eV), Li1s (51.85 eV) pikleri görülmektedir.

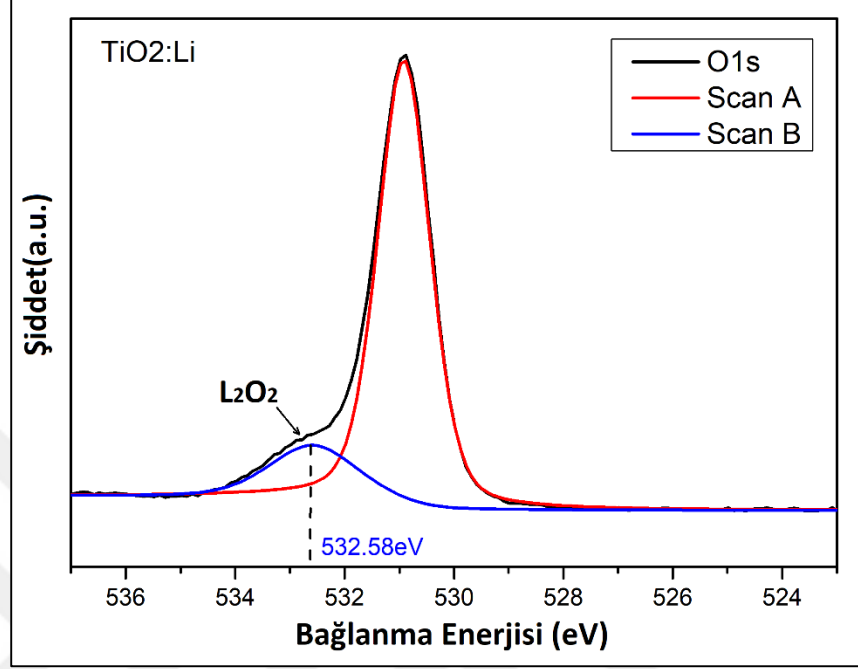


Şekil 5.17 FTO/TiO₂ elektrot üstüne lityum kalsifiye edilmiş filmin XPS genel tarama analizi grafiği

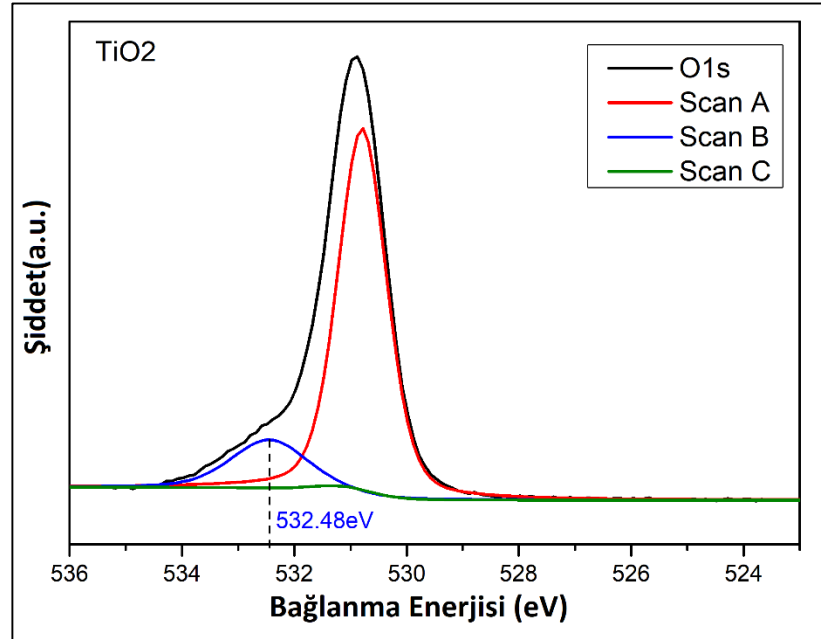


Şekil 5.18 TiO₂:Li tabakasına ait yüksek çözünürlüklü Li-1S XPS analizi

Şekil 5.18’da FTO üzerinde TiO_2/Li kaplanmış ve kalsifiye edilmiş filme ait yüksek çözünürlüklü $\text{Li}1s$ XPS analizi gösterilmektedir. Lityum piki 51.8 eV ’da görülmektedir.



Şekil 5.19 $\text{TiO}_2:\text{Li}$ elektrota ait O1s XPS piki

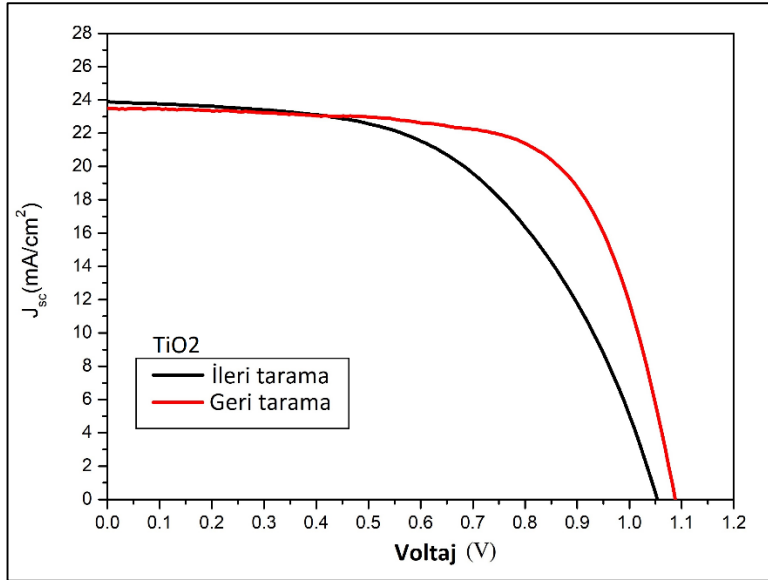


Şekil 5.20 TiO_2 elektrota ait O1s XPS piki

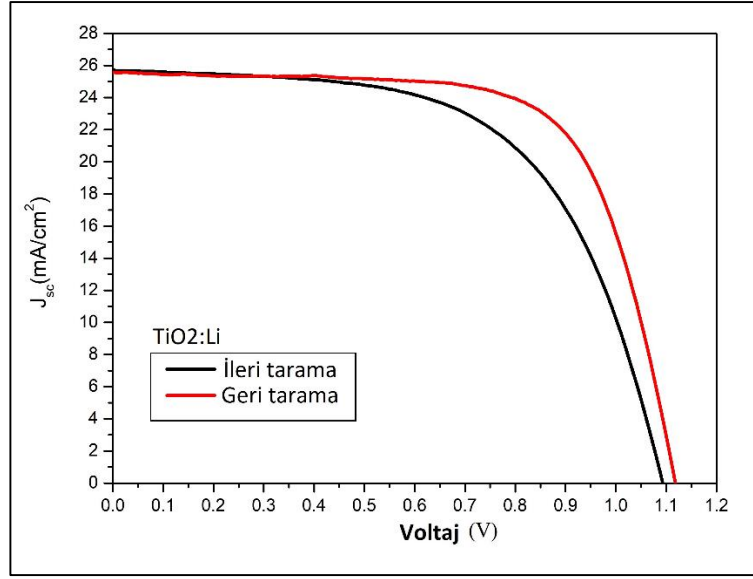
Literatüre uygun olarak Ti 2p spektrumlarında TiO₂: Li ve TiO₂ arasında belirgin bir fark görülmemiştir(Liu et al., 2017). Şekil 5.19 'da TiO₂:Li ve Şekil 5.20'de TiO₂ elektrotlarının O1s spektrumları gösterilmiştir. TiO₂:Li'nin O1s spektrumu, TiO₂'den daha geniş bir omuza sahip olduğu görülmüştür. Genişleme daha yüksek bağlanma enerjisi tarafındadır. Daha önce yapılan araştırmalarda, spektrumundaki O1s piki omuz genişlemesinin oksijen lityum etkileşimi ile ilgili olduğunu bildirmiştir(Liu et al., 2017).

5.2.2 TiO₂: Li aygıtının J-V elektriksel analiz bulguları

Yük transfer verilerinin alınması amacıyla hazırlanan yapılandırma, daha önceki dönem çalışmalarında da anlatıldığı üzere, FTO üzerine TiO₂ kaplı düzlemsel konsepte hazırlanmıştır. Daha sonra üstüne Spiro-OMeTAD ve altın elektrod kaplanarak aygıt oluşturuldu. Hazırlanan lityum arayüzlü aygıtı kıyaslayabilmek için ayrıca lityum içermeyen katkısız bir aygıt da oluşturuldu. Ölçümü yapılan lityumlu aygıtın ve katkısız aygıtın ileri ve geri taramalı J-V karakteristikleri alınarak V_{oc}, I_{sc}, PCE ve FF değerleri tespit edildi. Lityumlu aygıtın verimi %20.2, V_{oc} gerilimi ise 1.2 volt kısa devre akım yoğunluğu ise 25.6 mA/cm² olarak kaydedildi.

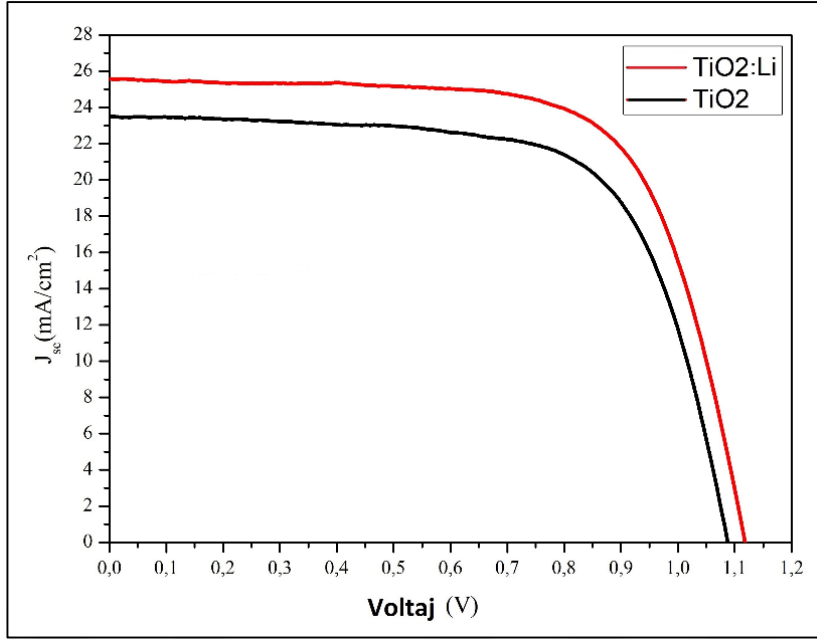


Şekil 5.21 Standart TiO₂ aygıtının ileri ve geri gerilim taramasıyla elde edilen karakteristik J-V eğrileri



Şekil 5.22 TiO₂:Li aygıtının ileri ve geri gerilim taramasıyla elde edilen karakteristik J-V eğrileri

Aynı aygıt üzerinde yapılan ileri-geri gerilim tarama ölçümleri arasında histerisis farkı olması, güneş hücresi arayüzlerinde meydana gelen kusurlar ve bu bölgedeki kayıp oranlarıyla ilgilidir. Histerisis mekanizması tam olarak bilinmemesine karşın (Liu et al., 2017), önceki çalışmalarda tuzakların yoğunluğu, mobil iyonik kusurların yoğunluğu ve histerezis derecesi arasında doğrudan bir korelasyon gözlenmiştir (Sherkar et al., 2017). Bu konu hakkında 3.bölümde gerekli teorik bilgiler verilmiştir. Şekil 5.21’te verilen standart TiO₂ aygıtına ait ileri-geri gerilim tarama farkının oldukça büyük çıkması, TiO₂/Perovskit arayüzünde yük kaybının fazla olduğunu işaret etmektedir. Yapılan lityum pasivasyonu sonrasında elde edilen histerisis eğrisi Şekil 5.22 ‘te gösterilmektedir. Buna göre ileri-geri taramada elde edilen V_{oc} gerilim farkı, standart TiO₂ aygıtına göre daha azalmış, dolayısıyla eğriler arasında kalan alan da azalmıştır. Bu sonuçlar perovskit içersinden tetiklenen daha fazla yükün arayüzlerden geçerek elektrotlardan toplandığını göstermektedir. Şekil 5.23’te, iki aygıtın geri tarama verileri karşılaştırılmış aradaki fark gösterilmiştir.



Şekil 5.23 TiO₂:Li ve standard TiO₂ aygıtların J-V geri tarama eğrilerinin karşılaştırması

J-V ölçümlerinden elde edilen verilerde lityum katkılanan aygıtın tüm elektriksel parametrelerinde bir artış gözlenmektedir.

Tablo 5.2’de ise iki aygıtın ileri tarama verileri kıyaslanmaktadır. Her iki yönde taramada da pasivasyon uygulanan hücrenin üstünlüğü dikkat çekmektedir. Buna göre geri tarama da verim (PCE) %14.4’den% 17.59’a yükselmiştir. V_{oc} değerinde ayrıca 1055mV’dan 1095mV’a çıkmıştır. V_{oc} artışı hücrede daha az rekombinasyonun dolayısıyla kayıp mekanizmasının azaldığını göstermektedir. Kısa devre akımının I_{sc} ’nin artması daha iyi yük transferinin gerçekleştiğini, dolum faktörünün artması hücre içindeki düşük seri direnci ve yüksek şönt direnci göstermektedir.

Tablo 5.2 TiO₂: Li ve standard TiO₂ aygıtların J-V ileri tarama verilerinin karşılaştırması

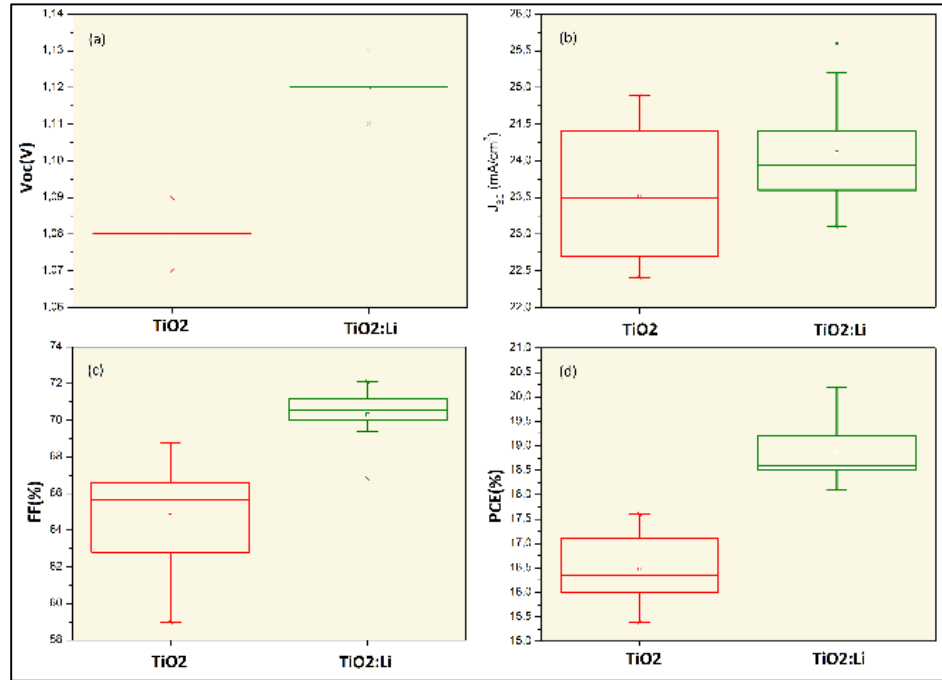
Aygıt	Tarama	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF (%)	PCE (%)
TiO ₂ : Li	İleri	1095	25.6	59.41	17.59
TiO ₂	İleri	1055	23.88	54.4	14.4

J-V ölçümlerinden elde edilen verilerde lityum katkılanan aygıtın tüm elektriksel parametrelerinde bir artış gözlenmektedir. Tablo 5.3'te iki aygıtın geri tarama verileri kıyaslanmaktadır. PCE %17.6'dan% 20.2'ye yükselmiştir. V_{oc} değerinde ayrıca 1090mV'dan 1120mV'a çıkmıştır. V_{oc} artışı hücrede daha az rekombinasyonun dolayısıyla kayıp mekanizmasının azaldığını göstermektedir. Kısa devre akımının I_{sc} 'nin artması daha iyi yük transferinin gerçekleştiğini, dolum faktörünün artması hücre içindeki düşük seri direnci ve yüksek şönt direnci göstermektedir.

Tablo 5.3 TiO_2 : Li ve standard TiO_2 aygıtların J-V geri tarama verilerinin karşılaştırması

Aygıt	Tarama	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF (%)	PCE (%)
TiO_2 : Li	Geri	1120	25.6	70.5	20.2
TiO_2	Geri	1090	23.5	68.7	17.6

Çalışmada hazırlanan tüm hücrelerin jv karakteristik parametreleri için ağırlıklı ortalamalar hesaplanarak Şekil 5.24'de gösterilen dağılım grafikleri hazırlanmıştır. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere lityum katkılanmış aygıtlarının, katkısız aygıtlara göre tüm performans ölçütlerinde üstünlüğü gözükmemektedir.



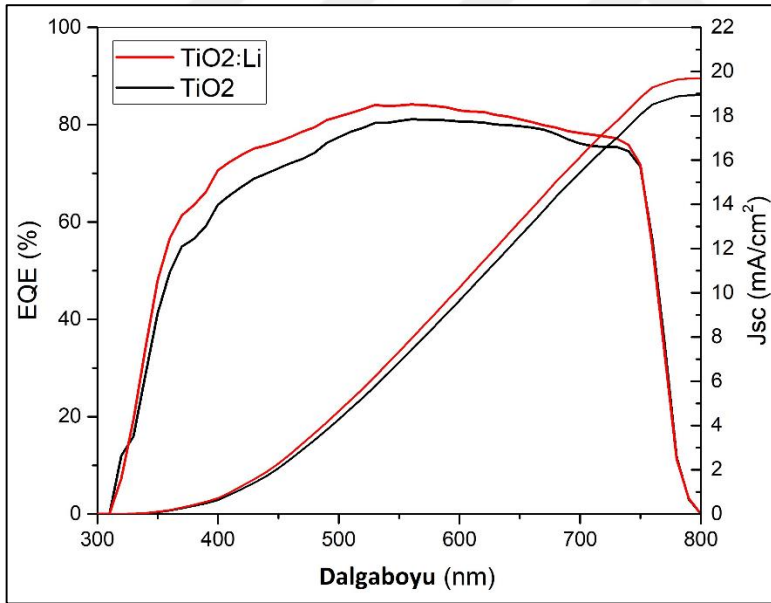
Şekil 5.24 Tüm hücrelerin karakteristik parametrelerinin ortalama dağılım grafikleri a)Verim b)Dolum Faktörü c)Açık devre gerlimi d) Kısa Devre Akımı

5.2.3 TiO₂:Li dış kuantum verimi analizi bulguları

Kuantum Verimliliği (EQE), aygıtın gelen ışığı belirli bir dalga boyunda elektrik enerjisine ne kadar verimli dönüştürdüğünün bir ölçüsüdür. Dış kuantum verimi gelen ışığın dalgaboyuna göre verimini ve bunun akıma olan katkısını göstermesi bakımından önemli bir ölçümdür. Verimi ölçülen tüm dalgaboylarına karşılık gelen akımlar integre edilerek toplam I_{sc} akımına ulaşılır.

$$J_{sc} = q \int \Phi(\lambda) \cdot EQE(\lambda) d\lambda \quad (22)$$

Yukarıdaki denklemde q elektron yükü, $\Phi(\lambda)$ foton akısı, $EQE(\lambda)$ dalgaboyuna ait dış kuantum verimidir. Hazırlanan aygıtların dış kuantum verimleri’de ölçülerek I_{sc} ’ler integre edilip hesaplandı. (Şekil 5.25) Görünür bölgede 400nm-750nm dalgaboyları arasında TiO₂:Li aygıtının dış kuantum verimi TiO₂ aygıtına göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bununla beraber şekildeki integre edilmiş akım yoğunluğu ile ileri gerilim taramasında elde edilen kısa devre akım yoğunluğu arasında yaklaşık 5mA/cm² lik bir fark çıkmıştır.



Şekil 5.25 TiO₂:Li ve standard TiO₂ aygıtların dış kuantum verimleri ve integre edilmiş akım yoğunluğu

Aradaki bu fark güneş simülatöründen alınan ışığın geniş spektrumda dalgaboylarını içermesi, IPCE cihazından alınan tek dalgaboyunun kullanılmasına

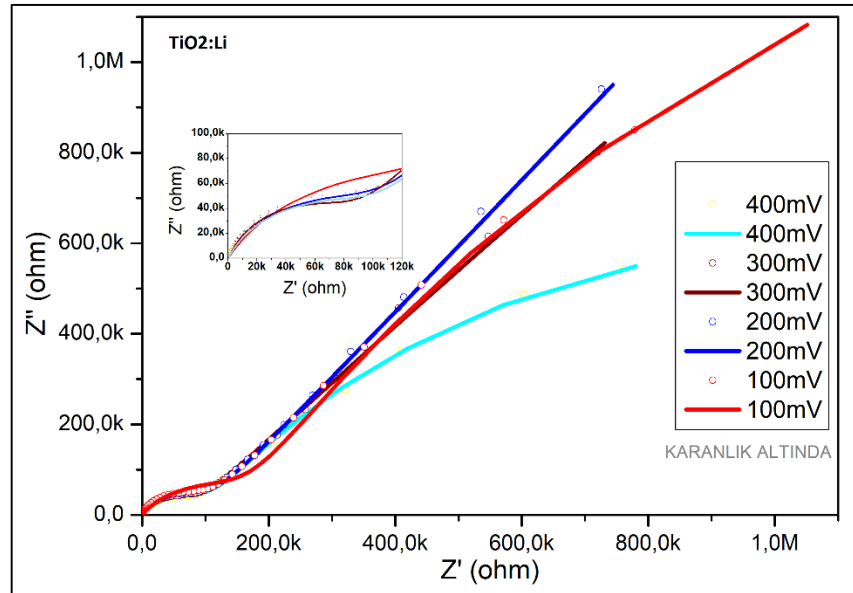
bağlayabiliriz. Ayrıca IPCE cihazını kalibre ederken inorganik silikon dedektör kullanılmış, ölçümü yapılan aygıt ise organometalik kristal yapıdadır.

5.3 Empedans Analizi Araştırma Bulguları

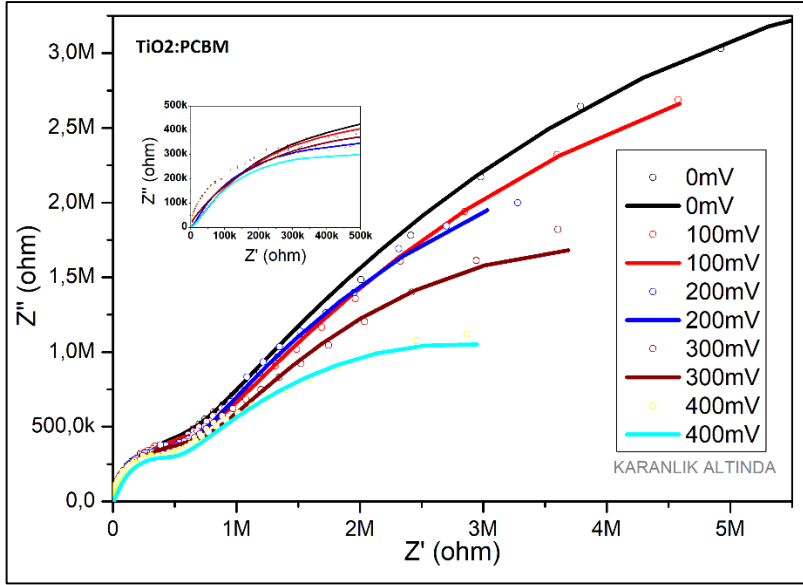
Bu bölümde kullanılan hesaplama yöntemleri, terim ve eşdeğer modelin açıklaması 3. Bölüm teorik kısımda verilmiştir. Tarama verileri 100mhz-3Mhz frekans aralığında ve 20mV genlikli 1khz frekanslı uyarma sinyali uygulanarak karanlık altında kaydedilmiştir. Bu bölümde $\text{TiO}_2\text{:Li}$ ve $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ aygıtlarının bulguları birlikte verilmektedir.

5.3.1 Karanlık Altında alınan EIS bulguları

Şekil 5.26'da $\text{TiO}_2\text{:Li}$ aygıtına ait 100-400mV gerilim değerlerindeki karanlık EIS verileri gösterilmektedir. Seri direnç değeri (R_s) değeri yaklaşık 37Ω dır. Yarı çemberimsilerden elde edilen R_{tr} ve R_{rec} değerleri uygulanan gerilimin arttırılmasıyla küçülmektedir. R_{rec} ile R_{tr} arasındaki oranın çok büyüktür. İç şekilde R_{tr} 'lerin yakından görüntüsü verilmektedir. PSC aygıttan bu seviyelerde küçük gerilim altında olduğu için çok az bir yük geçişi olmaktadır ve aygıtın iç direnci bu yüzden oldukça yüksek okunmaktadır. 0-0.4V aralığında, diyotun elektriksel cevabı R_{sh} ve geometrik kapasitansın (C_g) baskısı altındadır(Yadav et al., 2017).

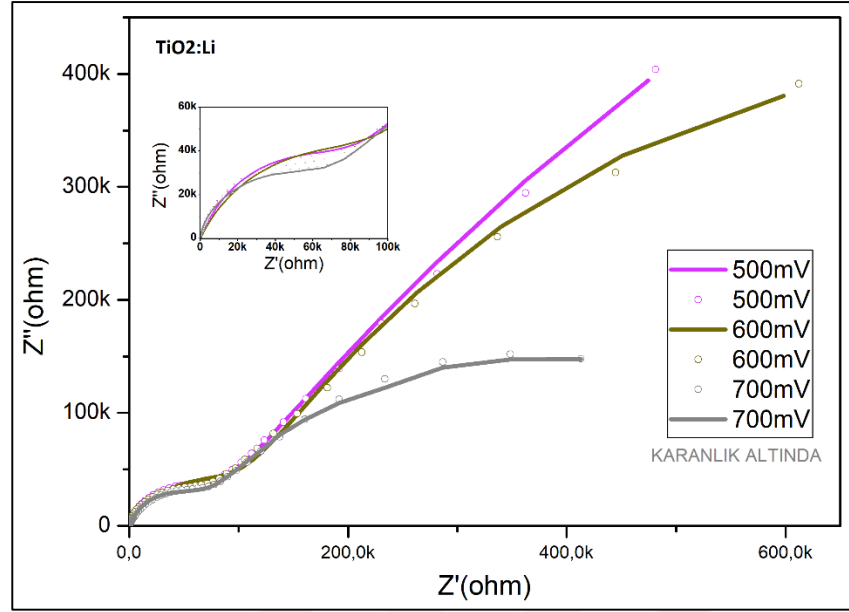


Şekil 5.26 $\text{TiO}_2\text{:Li}$ aygıtına ait 100-400mV gerilim değerlerindeki karanlık EIS verileri (Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

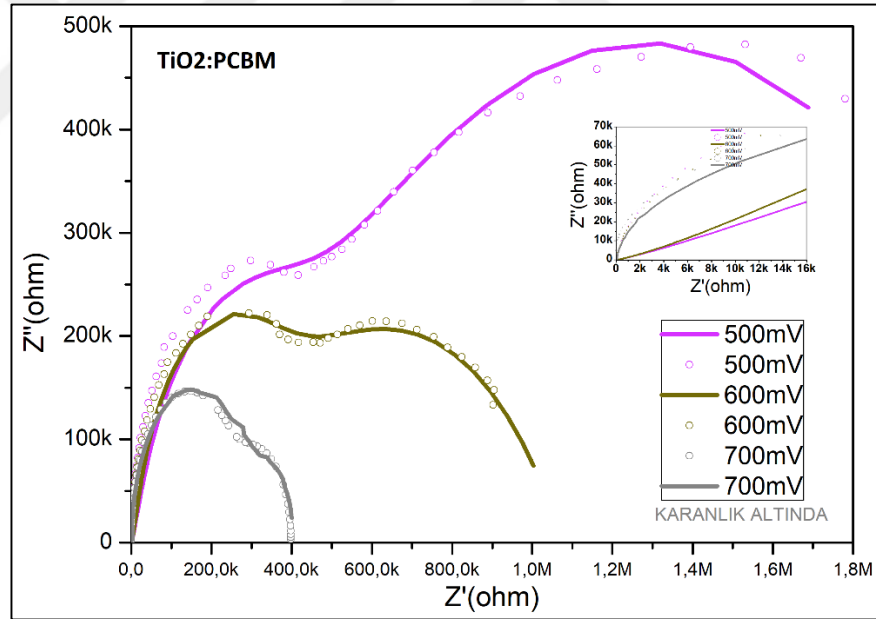


Şekil 5.27 TiO₂:PCBM aygıtına ait 0-400mV gerilimindeki karanlık EIS verileri
(Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

Şekil 5.27’de benzer olarak TiO₂:PCBM aygıtına ait 0-400mV gerilimindeki karanlık EIS verileri grafiği gösterilmektedir. Şekil 5.28 ve Şekil 5.29’da 500-700mV gerilim aralığında alınan 3’er adet karanlık empedans eğrisi gözlenmektedir. Bu aralıktaki IS eğrileri, yüksek frekans bölgesindeki basık yarım daire ve düşük frekans bölgesindeki düz bir çizgiden sonra yarım daireden oluşur. Uygulanan voltajlar, eşik voltajından daha yüksek olduğunda (700mV) , yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin yarıçapları da azalır; bununla birlikte, düşük frekans bölgesindeki düz çizgi yarım daire yayına dönüşür (Yadav et al., 2017). TiO₂:Li aygıtının 600mV’deki eğrisine bakıldığında 2.5M Ω olan R_{rec} değeri 700mV’a gelindiğinde aniden 671k Ω ’a düşmektedir. Eğrilerde kırılmanın başladığı bu seviyeler gerçek manada yük geçişinin başladığı, dolayısıyla rekombinasyonun başladığı seviyeler olarak kabul edilebilir. Aynı durum standart TiO₂ aygıtı için de geçerlidir. 500mV’da 2M Ω olan R_{rec} değeri 600mV’a gelindiğinde 790 k Ω ’a, 700mV’a gelindiğinde 303k Ω düşmektedir. Graetzel ve ark. 500 ve 600mV’da düşük frekanslı bölgede 45 °’de belirgin lineer çizgiler görülmektedir. Bisquert ve ark. 2014 yılındaki çalışmasında bu lineer çizgileri tranmission çizgisi olarak tanımlanırken(Gonzalez-Pedro et al., 2014), Graetzel ve ark. 2017 yılı çalışmasında bu belirgin çizgilerin warburg özelliklerini sergilediğini savunmuştur. (Yadav et al., 2017).



Şekil 5.28 TiO₂:Li aygıtına ait 500-700mV gerilim değerlerindeki karanlık EIS verileri
(Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)



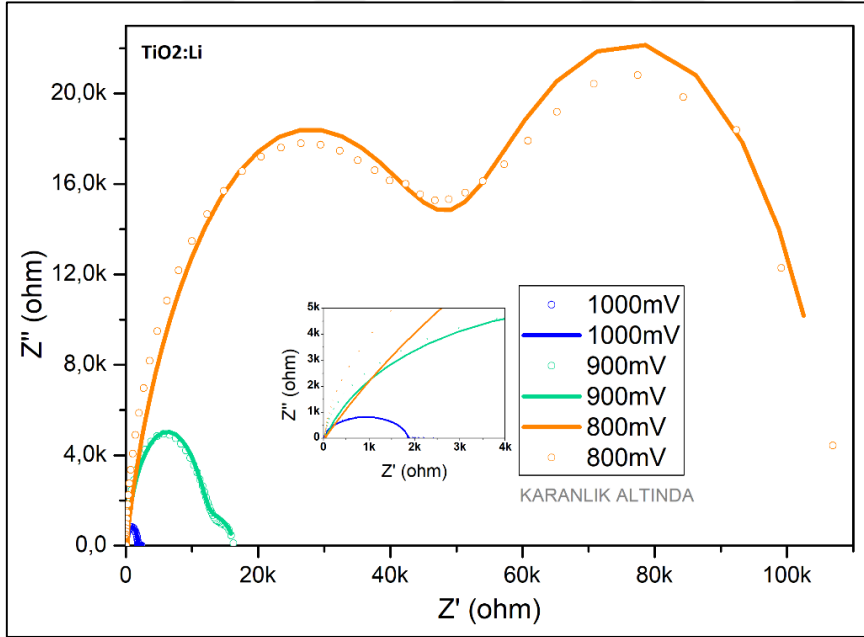
Şekil 5.29 TiO₂:PCBM aygıtına ait 500-700mV gerilimindeki karanlık EIS verileri
(Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

Aygıtta uygulanan voltaj, kademeli olarak eşik voltajını aştıkça, yüksek frekanslı yarım dairelerin yarıçapları daha hızlı bir oranda azalır ve düşük frekanslı çizgi yarım daire arkına dönüştürülür. Graetzel ve ark. bu voltaj seviyelerinde, düşük frekansdaki yarım daire değişim oranının, yüksek frekans yarım daireye karşılık gelen hızdan daha hızlı olduğunu bulmuştur(Yadav et al., 2017). Bu durum

yük ve iyon hareketinin birleştirilmiş etkisinin düşük frekans bölgesinde daha yüksek bir azalmaya neden olabileceğini düşündürmektedir.

Öteyandan V_{oc} gerilim seviyesinde, (Şekil 3.9’da gösterilen mekanizmadaki gibi) ETL ve HTL üzerinden aygıtta maksimum gerilim uygulanarak yükler adeta aygıtta pompalanıp hücre rekombinasyon yapmaya zorlanmaktadır. Her iki eğriye de baktığımızda baskın rekombinasyon altında R_{tr} ’nin yok olduğunu gözlemlemekteyiz. Aslında R_{tr} yarı çemberimsisi dışardan uygulanan gerilimin etkisiyle baskın R_{rec} eğrisinin içinde kaldığı için gözükmemektedir.

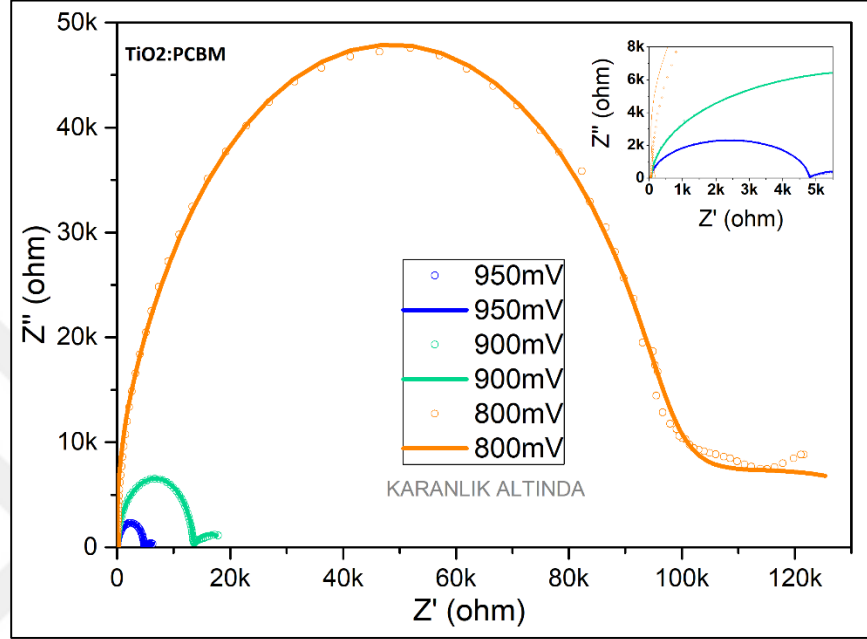
Şekil 5.30’da $TiO_2:Li$ ve Şekil 5.31’de $TiO_2:PCBM$ aygıtına ait, 800mV ile 1000mV V_{oc} gerilimi aralığında alınan 3’er adet karanlık empedans eğrisi gözlenmektedir. 800mV seviyesi ile artık aygıt içersinden geçen akım dolayısıyla hücre içi rekombinasyon da artmıştır. 800mV seviyesinde R_{rec} değeri 63k Ω seviyelerindeyken 1000mV seviyesinde 1.85k Ω seviyesine düşmektedir. R_{rec} ve R_{tr} artan gerilim ile beraber hızla düşerken 800mV seviyelerinde direnç büyüklükleri birbirlerine yaklaşmıştır.



Şekil 5.30 $TiO_2:Li$ aygıtına ait 800- 1000mV gerilimindeki karanlık EIS verileri
(Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

Öteyandan V_{oc} gerilim seviyesinde, (Şekil 3.9’da gösterilen mekanizmadaki gibi) ETL ve HTL üzerinden aygıtta maksimum gerilim uygulanarak yükler adeta aygıtta pompalanıp hücre rekombinasyon yapmaya zorlanmaktadır. Her iki eğriye

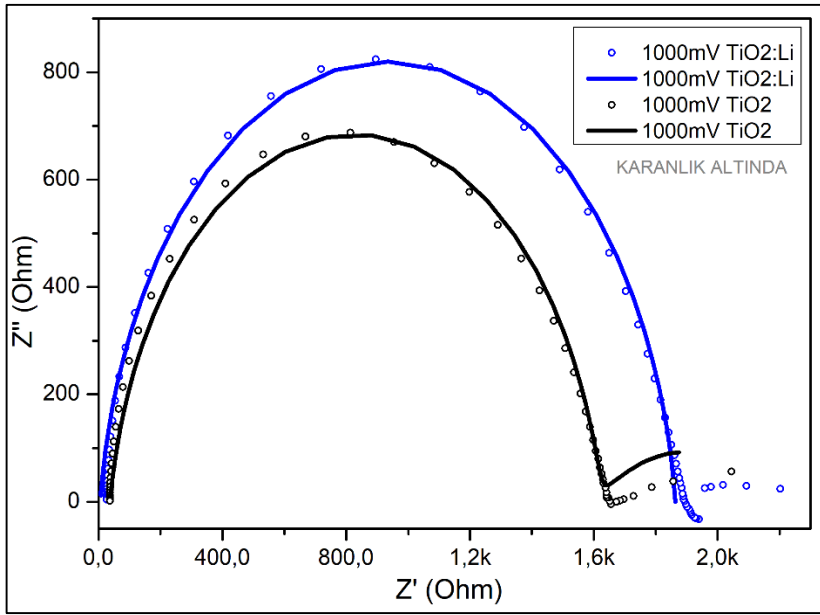
de baktığımızda baskın rekombinasyon altında R_{tr} 'nin yok olduğunu gözlemlemekteyiz. Aslında R_{tr} yarı çemberimsisi dışardan uygulanan gerilimin etkisiyle baskın R_{rec} eğrisinin içinde kaldığı için gözükmemektedir.



Şekil 5.31 TiO₂:PCBM aygıtına ait 800- 950mV gerilimindeki karanlık EIS verileri
(Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

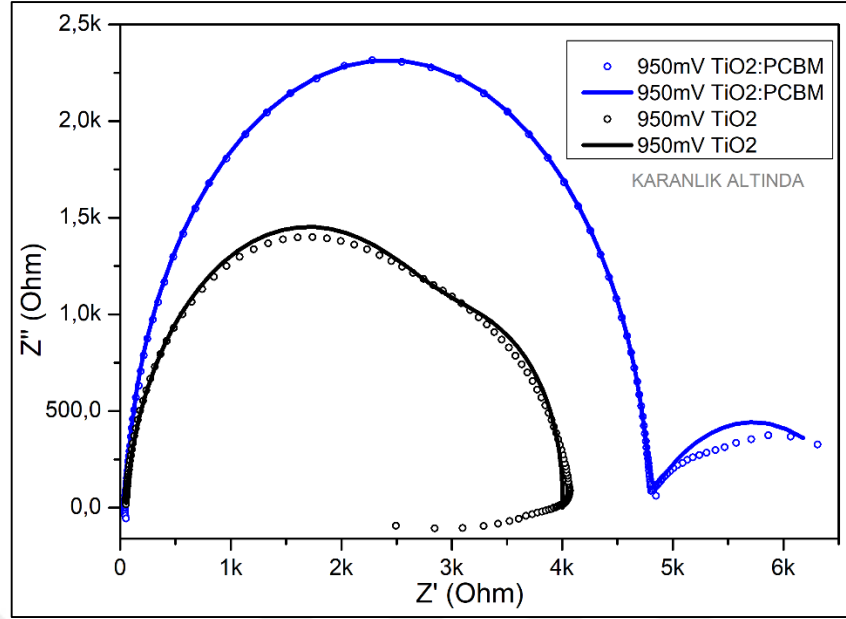
Bu nedenle Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'den R_{tr} 'yi belirlemekte imkânsızdır. Ayrıca standart TiO₂ aygıtıyla ile kıyaslandığında TiO₂:Li aygıtına ait R_{rec} daha yüksek çıkmaktadır. Böylece arayüzde yapılan iyileşme sayesinde tuzak yardımcı rekombinasyonun azaldığı gözlenmektedir. Grafikte dikkat çeken bir diğer konu ise düşük frekans bölgesinde her iki eğride de gözlemlenen ufak negatif çevrim eğrileridir. Grafikteki Z'' ekseninde negatif değerlere sahip bu eğriler bir indüktör gibi davranmaktadır. Literatürde aygıtın maksimum gerilim altında olduğu seviyelerde hücre içersinde artık iyon göçünün başladığı ve bu tür çevrim eğrilerinin de bu olayla ilişkili olduğu belirtilmektedir. Perovskitlerde biri tanecik sınırlarında diğeri katman kütlesinden kaynaklanan iki tip iyon göçü olduğu değerlendirilmiştir. Bu iyon göçü morfoloji ve kalınlıkla ilgili olarak ortaya çıktığı değerlendirilmektedir.(Todinova et al., 2017).

Şekil 5.32’te verilen karanlık altında 1000mV V_{oc} gerilimi altında $TiO_2:Li$ aygıtının TiO_2 ile empedans eğrilerinin karşılaştırması verilmektedir. Şekil 5.33’de ise 950mV V_{oc} gerilimi altında $TiO_2:PCBM$, aygıtının, standart kontrol aygıtı TiO_2 ile empedans eğrilerinin karşılaştırılması verilmektedir. Arayüzde yapılan iyileşme sayesinde $TiO_2:Li$ aygıtına ait R_{rec} 1.85k Ω , katkısız TiO_2 aygıtına ait R_{rec} ise 1.6k Ω olarak çıkmıştır. R_{rec} ’in büyük olması rekombinasyonun daha az olduğu anlamına gelmektedir. Böylece arayüzde yapılan lityumlu iyileştirmesi ile tuzak yardımcı rekombinasyonun azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.32 $TiO_2:Li$ ve standart TiO_2 aygıtlarına ait 1000mV ‘ta iki hücrenin EIS verilerinin karşılaştırılması (Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

Yine aynı şekilde $TiO_2:PCBM$, aygıtında R_{rec} 4.8 k Ω , TiO_2 aygıtında 3k Ω olarak çıkmıştır.

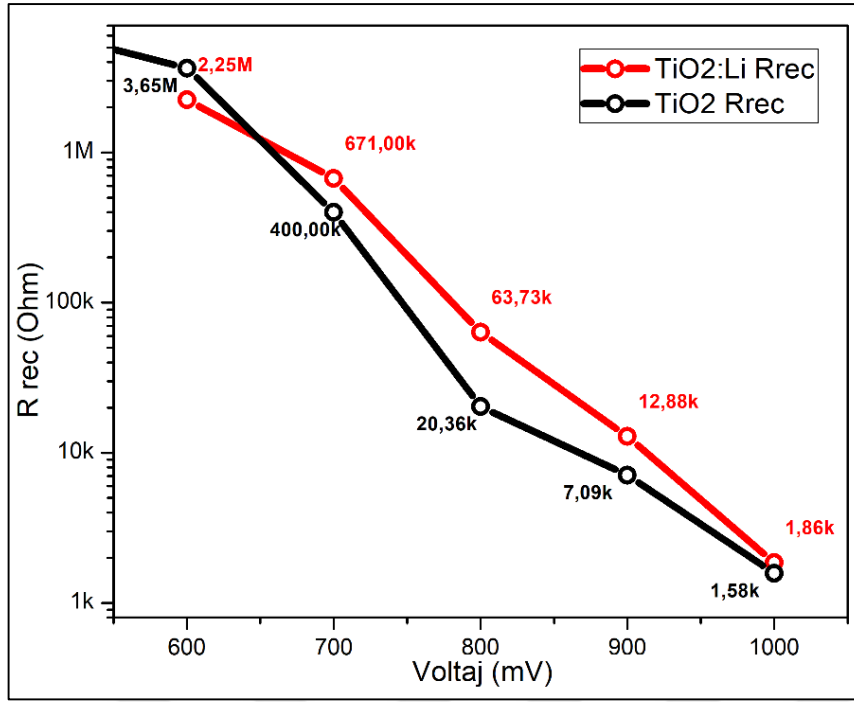


Şekil 5.33 TiO₂:PCBM ve TiO₂ aygıtlarının 950mV'da karanlık altında alınan EIS eğrilerinin karşılaştırılması (Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

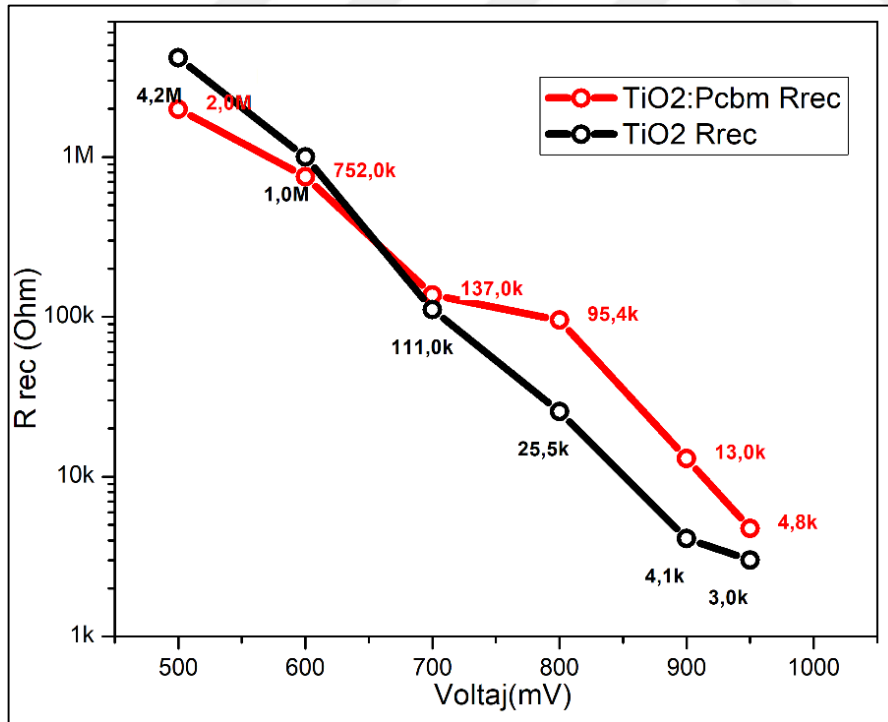
5.3.2 Rekombinasyon direnci değişimi

Şekil 5.34'te TiO₂:Li ve standart TiO₂ aygıtlarına ait karanlık altında uygulanan gerilimlere göre rekombinasyon direnci değişimi grafiği verilmiştir. Literatürdeki çalışmaların sonuçlarına uyumlu olan (Pascoe et al., 2015) rekombinasyon değişim grafiği incelendiğinde, 700mV'tan 1000mV'a kadar TiO₂:Li aygıtının ait R_{rec} değerlerinin standart TiO₂ aygıtından daha büyük olduğu gözlenmektedir. Buradan aygıtın arayüzde yapılan iyileştirmenin yük kaybını azaltıldığı bir kez daha görülmektedir. Öte yandan dikkat çekici bir diğer konu, iki aygıtın R_{rec} değerlerinin voltaj değerleri arttıkça azalması yani rekombinasyonun artmasıdır. Aygıt eşik değeri olan 600mV gerilim seviyesinde standart TiO₂ aygıtına ait R_{rec} değeri TiO₂:Li aygıtının ait R_{rec} değerinden daha büyük çıkmaktadır.

Benzer durum Şekli 5.35'de de görülmektedir. V_{oc} gerilimi olan 950mV'dan 700mV'a kadar TiO₂:PCBM aygıtının karanlık altındaki R_{rec} direnci standart TiO₂ aygıtından daha yüksektir. 500mV ve 600mV değerlerinde ise durum tam tersine dönmektedir. TiO₂:PCBM aygıtının ETL ve HTL elektrotları da katkılanmıştır.



Şekil 5.34 TiO₂:Li ve standart TiO₂ aygıtlarına ait uygulanan gerilimlere göre rekombinasyon direnci değişimi grafiği

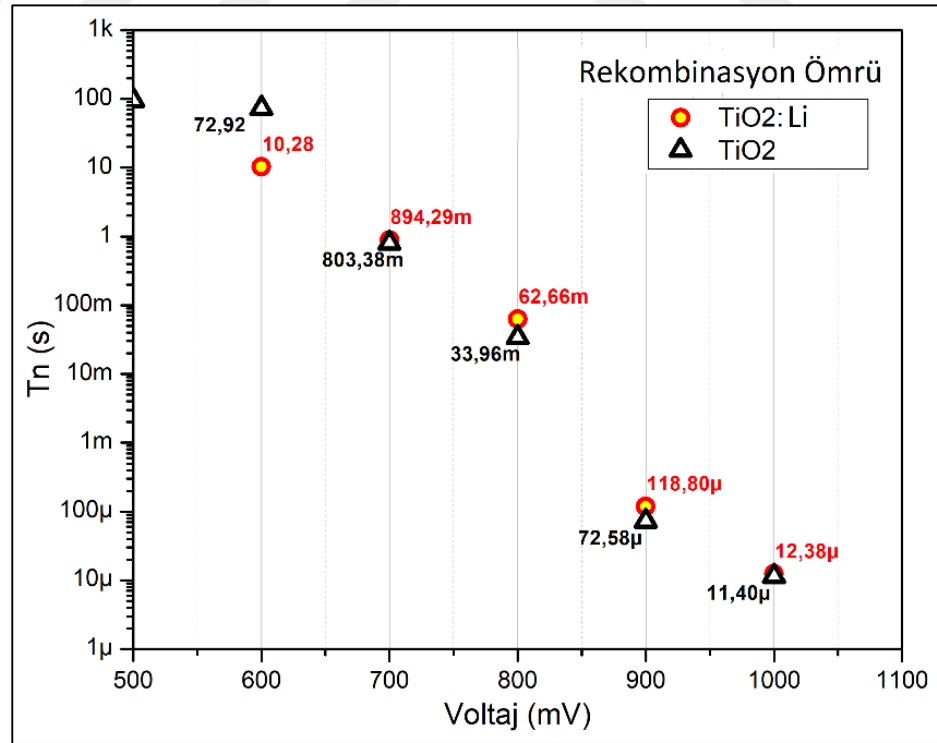


Şekil 5.35 TiO₂:PCBM arayüzeyli ve standart TiO₂ aygıtların rekombinasyon dirençlerinin karşılaştırması

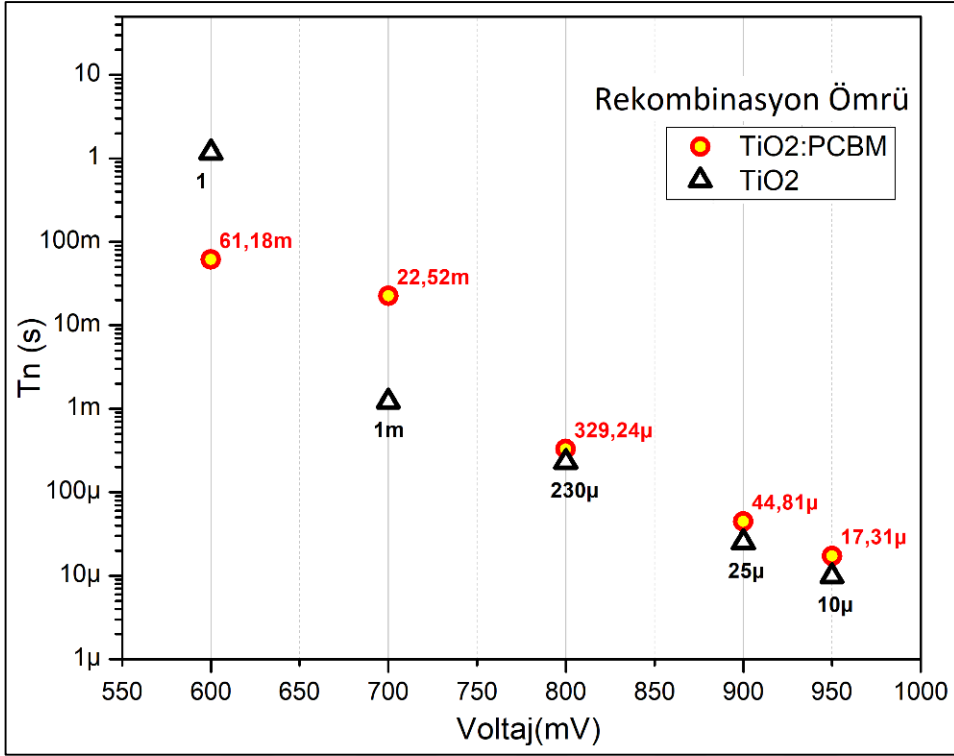
5.3.3 Rekombinasyon ömrü

Rekombinasyon ömrü, elektronun uyarılmış bir durumdan, denge durumuna geri döndüğü zamanı ifade eder. P-N ekleminde fotonun soğurulmasıyla, elektron uyarılarak enjeksiyon işlemi gerçekleşir. Elektronun tekrar denge durumunda geri döner ve uyarmanın bıraktığı boşluğu işgal eder. Yarı iletkenler teorisinde bu boşluk, aynı elektron yükü ancak farklı kütleye sahip bir parçacık gibi tanımlanır. Uyarılma işlemi ile elektronun tekrar denge durumuna dönmesi arasında geçen süre rekombinasyon ömrü olarak adlandırılır(De Laurentis et al., 2014).

Şekil 5.36 ve Şekil 5.37’de $\text{TiO}_2\text{:Li}$ ve standart TiO_2 aygıtlarına ait uygulanan gerilime göre etkin rekombinasyon ömrü τ_n değişimi grafiği verilmektedir. Her iki grafikte literatüre uygun bulunmuştur(Guillén et al., 2014). 700mV’dan 1000mV’a doğru rekombinasyon ömrü her iki aygıtta da üssel olarak azalmaktadır. Öte yandan lityum pasivasyonu yapılan aygıttaki rekombinasyon ömrü, 700-1000mV aralığında standart aygıtta göre daha uzun çıkmıştır. 600mV’luk gerilimde durum tam tersi çıkmakla beraber, bu gerilim seviyesindeki saniyeler bazındaki ömür verileri anlamlı bulunmamıştır. Aygıtların bu seviyelerde etkin çalışmadıkları düşünülmektedir. Şekil 5.37’de de benzer bir durum görünmektedir.



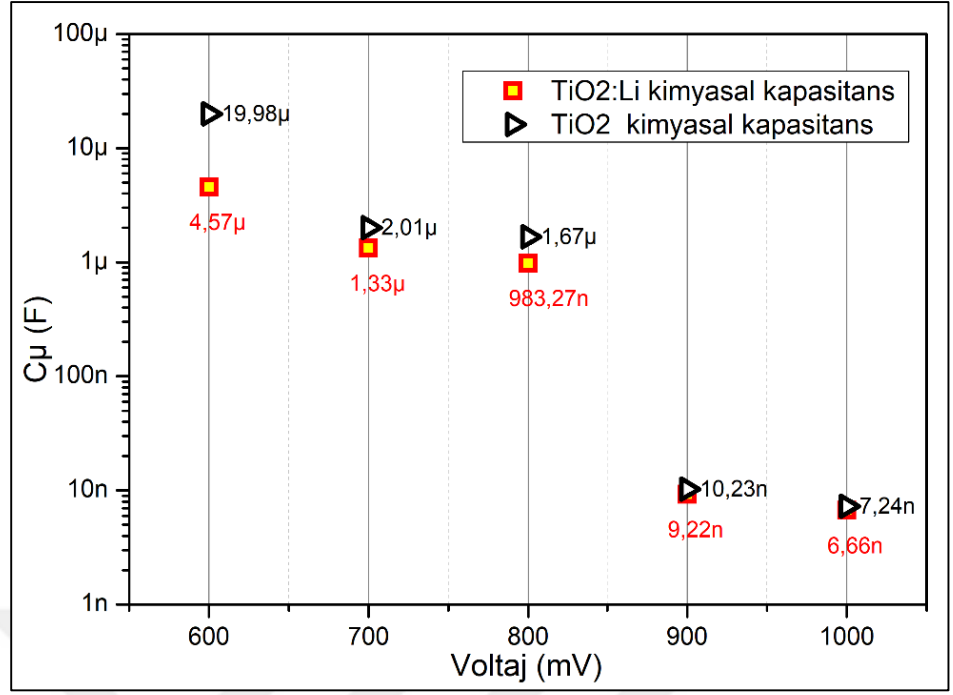
Şekil 5.36 $\text{TiO}_2\text{:Li}$ ve standart TiO_2 aygıtlarına ait uygulanan gerilime göre rekombinasyon ömrü değişimi grafiği



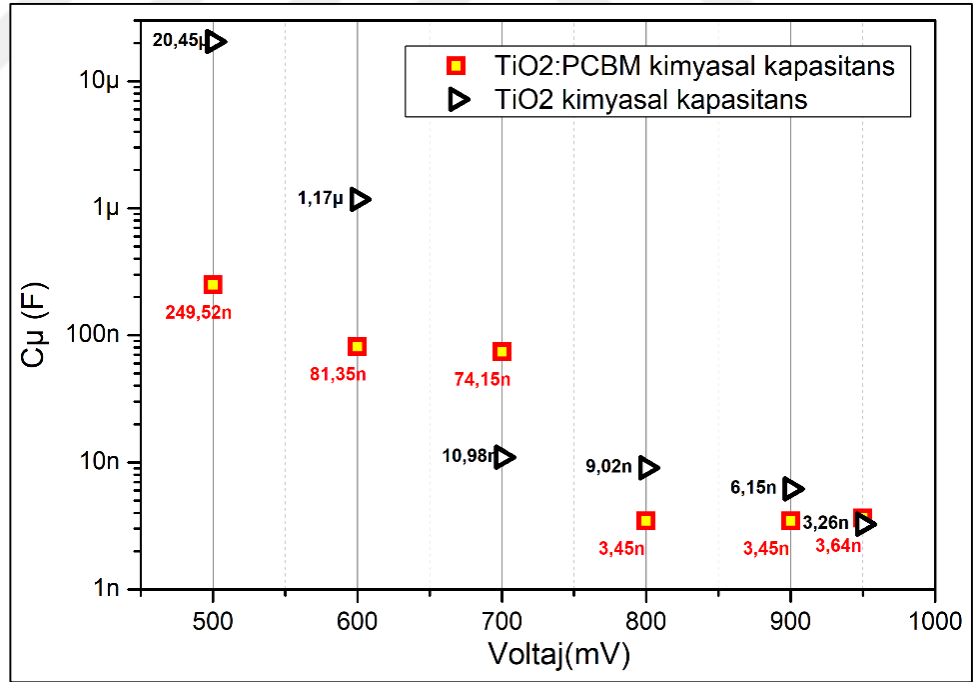
Şekil 5.37 TiO₂:PCBM arayüzeyli ve standard TiO₂ aygıtların rekombinasyon ömürlerinin karşılaştırması

5.3.4 Kimyasal kapasitans

IS'nin düşük frekans bölgesi rekombinasyon direnci ve kimyasal kapasitans ile tanımlanmıştır. Kimyasal kapasitans (C_μ), TiO₂ elektrotundaki fermi elektron seviyesiyle ilişkilidir (Christians et al., 2014). Şekil 5.38'de TiO₂:Li aygıtının, Şekil 5.39'da TiO₂:PCBM aygıtının standart TiO₂ aygıtıyla beraber kimyasal kapasitansın uygulanan gerilime karşı değişimi verilmiştir. Her iki şekilde de gerilim artışıyla üstel olarak azalan bir C_μ gözlemlenmektedir. Bununla beraber TiO₂ elektroda yapılan lityum pasivasyonu sonucu bu aygıtta gerilim değerine göre hesaplanan C_μ değerleri, standart aygıtta göre daha küçük olarak bulunmuştur.



Şekil 5.38 TiO₂:Li ve standart TiO₂ aygıtlarına ait uygulanan gerilime göre kimyasal kapasitans değişimi grafiği

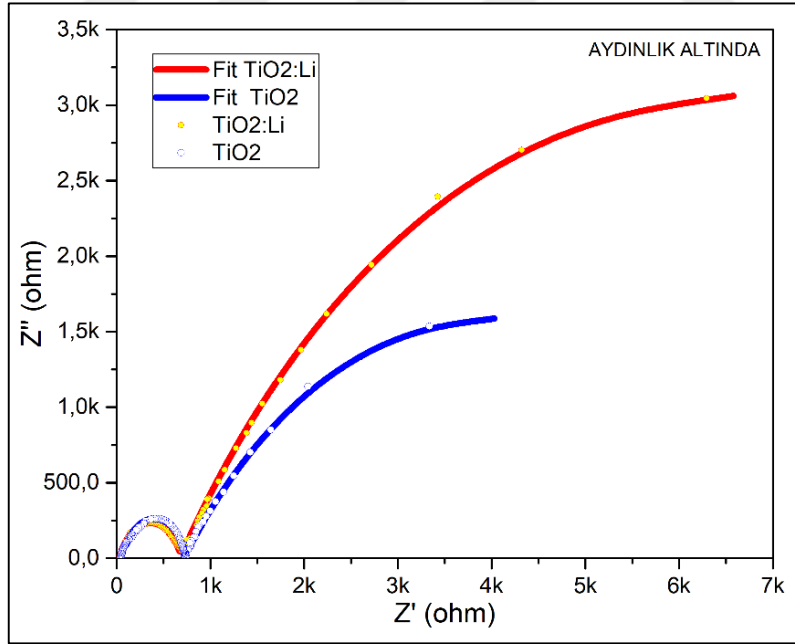


Şekil 5.39 TiO₂:PCBM ve standart TiO₂ aygıtlarına ait uygulanan gerilime göre kimyasal kapasitans değişimi grafiği

5.3.5 Aydınlik altında alınan EIS bulguları

Aydınlık altındaki ölçümler güneş simülatörü ile 100mW/cm^2 ışık akısı altında herhangi bir gerilim uygulanmadan yapılmıştır. Bu şekilde aydınlık altındaki aygıttan alınan veriler sadece kendi ürettiği karakteristik değerleri vermektedir. (Şekil 3.9’da gösterilen mekanizmadaki gibi)

Şekil 5.40’da $\text{TiO}_2/\text{Perovskit}$ arayüzeyine lityum katkılanmış $\text{TiO}_2:\text{Li}$ aygıtı ve standart TiO_2 aygıtına ait aydınlık EIS eğrileri verilmektedir. Her iki aygıtta R_{tr} değerleri birbirine çok yakındır. Bununla beraber R_{rec} karanlık EIS verilerine uygun olarak $\text{TiO}_2:\text{Li}$ aygıtında daha yüksek bulunmuştur. Daha yüksek R_{rec} değeri daha az rekombinasyon anlamına gelmektedir. Difüzyon uzunlukları her iki tip aygıt için de ayrı ayrı hesaplanmış, perovskit katman kalınlığı $L=400\text{nm}$ ve hücre aktif alanı 0.095cm^2 olarak alınmıştır. Difüzyon uzunluğu 0.94nm ’den 1.68 m ’ye çıkmıştır. Sonuçla yapılan arayüzey iyileştirmesinin sayesinde difüzyon uzunluğunun da arttığı bulunmuştur. Difüzyon uzunluğunun artması yüklerin katman içinde daha uzak mesafeleri taşınmasını dolayısıyla aygıt performansında artış olmasına neden olmaktadır. Tablo 5.4 de aydınlık altında elde edilmiş empedans verileri verilmektedir.

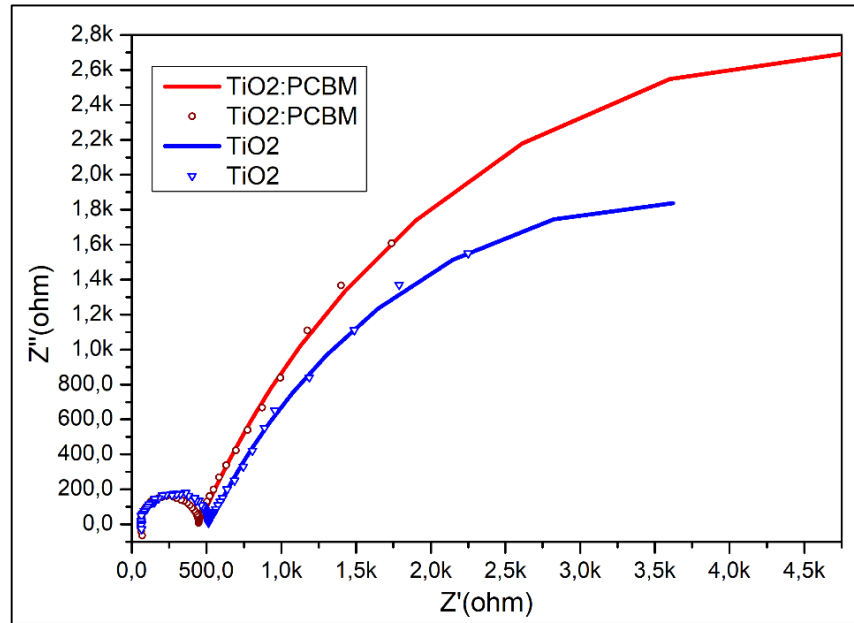


Şekil 5.40 $\text{TiO}_2:\text{Li}$ ve standart TiO_2 aygıtlarına ait aydınlık altındaki EIS grafiği (Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

Tablo 5.4 $\text{TiO}_2:\text{Li}$ ve standart TiO_2 aygıtlarına ait aydınlık altında empedans verileri

Aygıt	R_s (Ωcm^2)	R_{tr} (Ωcm^2)	R_{rec} (Ωcm^2)	$C\mu$ (μFcm^2)	Ld (μm)
TiO ₂ :Li	3.7	62.4	1100	1.30	1.68
TiO ₂	4.37	63.13	355	1.42	0.94

Şekil 5.41’de TiO₂:PCBM ve standart TiO₂ aygıtlarına ait aydınlık altındaki EIS grafiği verilmektedir. Bu grafikte diğer çalışmadan farklı olarak TiO₂:PCBM aygıtında ölçülen R_{tr} ’si, kontrol aygıtı TiO₂’in R_{tr} ’sinden küçük çıkmıştır. TiO₂:PCBM ve TiO₂ kontrol aygıtının her ikisinde R_{rec} dirençleri, bir önceki çalışmadaki TiO₂:Li aygıtından küçük çıkmıştır. TiO₂:PCBM aygıtının verimi, TiO₂:Li aygıtından daha düşük olmasına karşın, R_{rec}/R_{tr} oranlarına bakıldığında TiO₂:PCBM daha iyi bir oran yakaladığından difüzyon uzunluğu (Ld) biraz daha iyi fazla bulunmuştur. Bu kafa karıştıran durumun nedeni, TiO₂:PCBM hücresinin ETL ve HTL’sinin her ikisi birden katkılanması olduğu değerlendirilmektedir. Bu durumun neticesi olarak aygıt daha iyi yük taşıması yapabilmış ve R_{tr} daha düşük çıkmış olabilir. TiO₂:Li aygıtının ise sadece ETL’si katkılanmıştır. TiO₂:PCBM topaklanabilen organik PCBM ile yapıldığı için ETL katmanından gerçekleşen yük kaybı TiO₂:Li aygıtından büyük olabileceği için R_{rec} TiO₂:PCBM aygıtında daha küçük çıkmış olduğu düşünülmüştür. Tablo 5.5’de difüzyon uzunluğunun 1.46 μm den 1.86 μm ye çıktığı gösterilmiştir.



Şekil 5.41 TiO₂:PCBM ve standart TiO₂ aygıtlarına ait aydınlık altındaki EIS grafiği
(Halkalar ham, düz çizgiler modellenmiş verileri göstermektedir)

Tablo 5.5 TiO₂:PCBM ve TiO₂ aygıtlarına ait aydınlık empedans verileri

Aygıt	R_s (Ωcm^2)	R_{tr} (Ωcm^2)	R_{rec} (Ωcm^2)	$C\mu$ (μFcm^2)	Ld (μm)
TiO ₂ :PCBM	4.65	38.1	824	17.40	1.86
TiO ₂	5.41	44.17	589	24.38	1.46

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu tezde PSC'lerinin arayüzlerinde yaşanan kusurlara bağlı yük kayıpları ve bu kayıpların pasifize edilmesi, 2 ayrı çalışma ile incelenmiştir. n-i-p türündeki hücrenin ETL arayüzüne yapılan pasivasyonda, üçlü katyon perovskit türü malzeme kullanılması yönüyle daha önce denenmemiş bir çalışmadır. Her iki çalışmada kullanılan veriler, denemelerde elde edilen en yüksek parametre verilerine aittir. Hazırlanan aygıtların yük transferi ve rekombinasyon miktarları empedans analizi yöntemiyle hesaplanmıştır. Bu yönü ile de bu çalışma bir yenilik getirmiş sayılabilir.

Birinci çalışmada TiO_2 /Perovskit arayüzüne tuzak kaynaklı rekombinasyonu azaltmak amacıyla PCBM kaplanmıştır. Standart hücreye göre ileri gerilim taramasında verimler %12.86'dan %15.04'e çıkmıştır. Ayrıca diğer hücre parametreleri I_{sc} , FF ve V_{oc} de artmıştır. EIS analizlerinde yük taşıma mekanizmasında iyileşme, gerilime göre R_{rec} değişimi incelendiğinde görülmüştür. Difüzyon uzunluğu 1.46 μm den 1.68 μm 'ye çıkmıştır. Artan difüzyon uzunluğu hücre içersinde üretilen yüklerin daha uzaklara taşınabilmesine olanak sağlamaktadır. Bununla beraber PCBM kullanımına bağlı literatürde de rapor edilen bazı bozukluklar tespit edilmiştir. PCBM organik bir materyaldir ve TiO_2 /Perovskit arayüzünde kullanıldığında 100°C civarı sıcaklıklarda topaklaşmalar meydana getirmektedir. Bu da malzemenin TiO_2 katmanı üzerinde homojen kalmasını engellemektedir. Ayrıca ıslak dönel kaplama yöntemiyle CB çözgenli PCBM katmanı üzerine DMF-DMSO çözgeniyle hazırlanan üçlü katyonlu perovskit malzemesinin kaplanması, uygun morfolojiyi sağlamak açısından çalışmaya ilave zorluklar getirmiştir. Sonuçta PCBM verimi ve diğer parametreleri arttırsada hücre içinde kullanılabilirliği yeterince uygun bulunmamıştır.

İkinci çalışmada TiO_2 /Perovskit arayüzünde inorganik bir materyal olan lityum kullanılmıştır. İlk çalışmadan farklı olarak, TiO_2 üzerine Li-TFSI olarak kaplanan malzeme, 460°C kalsifiye edildiği için TiO_2 kristal tanecikleriyle adeta bütünleşmiştir. XRD ve XPS analizleriyle lityum varlığı ver türü tespit edilmiştir. AFM görüntüleriyle de yüzey morfolojisindeki iyileşme açıkça görüntülenmiştir. Hazırlanan aygıtların ileri gerilim tarama verimleri %14.4'ten %17.59'a çıkmıştır. Ayrıca diğer hücre parametreleri I_{sc} , FF ve V_{oc} de artmış, hysteresis azalmıştır. FF'ün artması ve histeresisin azalması arayüzlerdeki rekombinasyonun azaldığını işaret eder. Ayrıca EIS analizlerinde yük taşıma mekanizmasında iyileşme, rekombinasyonda ise azalma tespit edilmiştir. Difüzyon uzunluğu 0.94 μm den 1.68 μm 'ye çıkmıştır. Empedans analizinde TiO_2 :Li ve standart TiO_2 aygıtlarının R_{tr} 'leri

birbirine çok yakın çıkmıştır. Yapılan lityum katkılamanın taşıma direncinde çok fazla bir etki göstermediğini ortaya koymuştur. Bununla beraber $\text{TiO}_2\text{:Li}$ R_{rec} direnci kontrol cihazına göre oldukça büyük çıkmıştır. Bu da yapılan katkılamanın yük kaybını önemli ölçüde azalttığını göstermektedir.

İki çalışmayı birbiriyle karşılaştırmak, aralarındaki bazı farklılıklar nedeniyle doğru değildir. PCBM organik bir malzemedir ve TiO_2 yüzey üzerine dönele kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Empedans ölçümlerini yürütebilmek için gerekli verim alınamaması nedeniyle, yüksek verim değerlerine ulaşabilmek için (%12 ve üzeri) hücrenin P tipi katmanı da(Spiro-Ometad) katkılanmıştır (FK-209). İkinci çalışmada kullanılan lityum ise inorganik bir malzemedir. Li-TFSI, TiO_2 katmanı üzerine kaplandıktan sonra 460°C 'de kalsifiye edildiği için ligand kısmını kaybederek, lityum ve/veya lityum-oksit halinde kristalleşip TiO_2 kristalleri üzerinde yapıya dahil olmuştur. Birinci ve ikinci çalışma sonuçları beraber değerlendirildiğinde, 2. çalışma olan lityum çalışmasının daha başarılı sonuçlar verdiği görülmektedir. Literatürde $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ile PCBM'in kullanıldığı yüksek verimli başka çalışmalar da bulunmaktadır. TiO_2 'in düzgün tanecik yapılı olduğu filmlerde, PCBM'in de topaklanmadan homojen dağılım gösterdiği bölgelerden yüksek verim elde edilebileceği, PCBM'in topaklanmaya uğradığı bölgelerden daha düşük verim elde edildiği kanısına varılmıştır.

Empedans analizinden alınan sonuçlara göre, $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ ve ona ait standart TiO_2 aygıtlarının her ikisinde de, R_{rec} dirençleri bir önceki çalışmadaki $\text{TiO}_2\text{:Li}$ aygıtından küçük çıkmıştır. $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ aygıtının verimi $\text{TiO}_2\text{:Li}$ aygıtından daha düşük olmasına karşı, difüzyon uzunluğunu (L_d) veren $R_{\text{rec}}/R_{\text{tr}}$ oranlarına bakıldığında daha iyi bir oran yakaladığından L_d biraz daha iyi fazla bulunmuştur. Bu kafa karıştıran durumun nedeninin, $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ hücresinin ETL ve HTL'sinin her ikisinin birden katkılanmış olması, bunun neticesi olarak yük taşıma mekanizmasında iyileşme ve toplam R_{tr} dirençinde düşme olmuş olabileceği düşünülmektedir. $\text{TiO}_2\text{:Li}$ aygıtının ise sadece ETL'si katkılanmıştır. $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ topaklanabilen PCBM ile yapıldığı için ETL katmanından gerçekleşen yük kaybı $\text{TiO}_2\text{:Li}$ aygıtından büyük olabileceği için, $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ aygıtının R_{rec} değeri $\text{TiO}_2\text{:Li}$ aygıtınkin den daha küçük çıkmış olduğu düşünülmüştür. $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ aygıtının taşıma direncinin $\text{TiO}_2\text{:Li}$ aygıtına göre daha iyi çıkmasına paralel olarak yük taşıma ömrü $\text{TiO}_2\text{:PCBM}$ 'de daha iyi çıkmıştır. Bu çalışmanın diğer bilimsel çalışmalar gibi, perovskit hücrelerin daha da geliştirilmesi ve ticarileşebilmesi için bir basamak olması ümit edilmektedir.

7. KAYNAKLAR

Abdi-Jalebi, M.; Dar, M. I.; Sadhanala, A.; Senanayak, S. P.; Giordano, F.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Friend, R. H., 2016: Impact of a Mesoporous Titania-Perovskite Interface on the Performance of Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters.*, **7**, 3264–3269pp.

Abdi-Jalebi, M.; Andaji-Garmaroudi, Z.; Cacovich, S.; Stavrakas, C.; Philippe, B.; Richter, J. M.; Alsari, M.; Booker, E. P.; Hutter, E. M.; Pearson, A. J.; Lilliu, S.; Savenije, T. J.; Rensmo, H.; Divitini, G.; Ducati, C.; Friend, R. H.; Stranks, S. D., 2018: Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation. *Nature.*, **555**, 497–501pp.

Agiorgousis, M. L.; Sun, Y. Y.; Zeng, H.; Zhang, S., 2014: Strong covalency-induced recombination centers in perovskite solar cell material CH₃NH₃PbI₃. *Journal of the American Chemical Society.*, **136**, 14570–14575pp.

Ali, M. K. M.; Ibrahim, K.; Mkawi, E. M.; Salhin, A., 2013: Characterization of phosphoric acid doped N-type silicon thin films printed on ITO coated PET substrate. *International Journal of Electrochemical Science.*, **8**, 535–547pp.

Bakri, A. S.; Sahdan, M. Z.; Adriyanto, F.; Raship, N. A.; Said, N. D. M.; Abdullah, S. A.; Rahim, M. S., 2017: Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties. *AIP Conference Proceedings.*, **1788**.

Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J., 2013: Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science.*, **6**, 1739–1743pp.

Beal, R. E.; Slotcavage, D. J.; Leijtens, T.; Bowring, A. R.; Belisle, R. A.; Nguyen, W. H.; Burkhard, G. F.; Hoke, E. T.; McGehee, M. D., 2017: Fully inorganic cesium lead halide perovskites with improved stability for tandem solar cells. *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2017.*, 1–4pp.

Calvo, M. E., 2017: Materials chemistry approaches to the control of the optical features of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A.*, **5**, 20561–20578pp.

Chen, B.; Rudd, P. N.; Yang, S.; Yuan, Y.; Huang, J., 2019: Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. *Chemical Society Reviews.*, **48**, 3842–3867pp.

Chen, Q.; Zhou, H.; Hong, Z.; Luo, S.; Duan, H. S.; Wang, H. H.; Liu, Y.;

Li, G.; Yang, Y., 2014a: Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society.*, **136**, 622–625pp.

Chen, Q.; Zhou, H.; Song, T. Bin; Luo, S.; Hong, Z.; Duan, H. S.; Dou, L.; Liu, Y.; Yang, Y., 2014b: Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Letters.*, **14**, 4158–4163pp.

Chen, Q.; De Marco, N.; Yang, Y.; Song, T. Bin; Chen, C. C.; Zhao, H.; Hong, Z.; Zhou, H.; Yang, Y., 2015: Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today.*, **10**, 355–396pp.

Cheng, Y.; Yang, Q. D.; Xiao, J.; Xue, Q.; Li, H. W.; Guan, Z.; Yip, H. L.; Tsang, S. W., 2015: Decomposition of organometal halide perovskite films on zinc oxide nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces.*, **7**, 19986–19993pp.

Choi, H.; Jeong, J.; Kim, H. B.; Kim, S.; Walker, B.; Kim, G. H.; Kim, J. Y., 2014: Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. *Nano Energy.*, **7**, 80–85pp.

Christians, J. A.; Fung, R. C. M.; Kamat, P. V., 2014: An inorganic hole conductor for Organo-lead halide perovskite solar cells. improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of the American Chemical Society.*, **136**, 758–764pp.

Cojocar, L.; Uchida, S.; Jayaweera, P. V. V.; Kaneko, S.; Wang, H.; Nakazaki, J.; Kubo, T.; Segawa, H., 2017: Effect of TiO₂ Surface Treatment on the Current–Voltage Hysteresis of Planar-Structure Perovskite Solar Cells Prepared on Rough and Flat Fluorine-Doped Tin Oxide Substrates. *Energy Technology.*, **5**, 1762–1766pp.

Cui, D.; Yang, Z.; Yang, D.; Ren, X.; Liu, Y.; Wei, Q.; Fan, H.; Zeng, J.; Liu, S., 2016: Color-Tuned Perovskite Films Prepared for Efficient Solar Cell Applications. *Journal of Physical Chemistry C.*, **120**, 42–47pp.

De Laurentis, M.; Irace, A., 2014: Optical Measurement Techniques of Recombination Lifetime Based on the Free Carriers Absorption Effect. *Journal of Solid State Physics.*, **2014**, 1–19pp.

Domanski, K.; Correa-Baena, J. P.; Mine, N.; Nazeeruddin, M. K.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M., 2016: Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells. *ACS Nano.*, **10**, 6306–6314pp.

Drahansky, M.; Paridah, M. .; Moradbak, A.; Mohamed, A. .; Owolabi, F. abdulwahab taiwo; Asniza, M.; Abdul Khalid, S. H. ., 2016: We are IntechOpen ,

the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %. *Intech.*, **i**, 13pp.

Du, T.; Burgess, C. H.; Kim, J.; Zhang, J.; Durrant, J. R.; McLachlan, M. A., 2017: Formation, location and beneficial role of PbI₂ in lead halide perovskite solar cells. *Sustainable Energy and Fuels.*, **1**, 119–126pp.

Dualeh, A.; Tétreault, N.; Moehl, T.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., 2014: Effect of annealing temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells. *Advanced Functional Materials.*, **24**, 3250–3258pp.

García-Fernández, A.; Moradi, Z.; Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Gimeno, V. A.; Castro-García, S.; Senaris-Rodríguez, M. A.; Mas-Marzá, E.; Garcia-Belmonte, G.; Fabregat-Santiago, F., 2019: Effect of Environmental Humidity on the Electrical Properties of Lead Halide Perovskites. *Journal of Physical Chemistry C.*, **123**, 2011–2018pp.

Giordano, F.; Abate, A.; Correa Baena, J. P.; Saliba, M.; Matsui, T.; Im, S. H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Hagfeldt, A.; Graetzel, M., 2016: Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Communications.*, **7**, 1–6pp.

Gonzalez-Pedro, V.; Juarez-Perez, E. J.; Arsyad, W. S.; Barea, E. M.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J., 2014: General working principles of CH₃NH₃PbX₃ perovskite solar cells. *Nano Letters.*, **14**, 888–893pp.

Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J., 2014: The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics.*, **8**, 506–514pp.

Guillén, E.; Ramos, F. J.; Anta, J. A.; Ahmad, S., 2014: Elucidating transport-recombination mechanisms in perovskite solar cells by small-perturbation techniques. *Journal of Physical Chemistry C.*, **118**, 22913–22922pp.

Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il, 2015: Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature.*, **517**, 476–480pp.

Kaake, L. G.; Barbara, P. F.; Zhu, X. Y., 2010: Intrinsic charge trapping in organic and polymeric semiconductors: A physical chemistry perspective. *Journal of Physical Chemistry Letters.*, **1**, 628–635pp.

Kazim, S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Ahmad, S., 2014: Perovskite as light harvester: A game changer in photovoltaics. *Angewandte Chemie - International Edition.*, **53**, 2812–2824pp.

Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., 2009: Organometal

halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050–6051pp.

Koocher, N. Z.; Saldana-Greco, D.; Wang, F.; Liu, S.; Rappe, A. M., 2015: Polarization Dependence of Water Adsorption to CH₃NH₃PbI₃ (001) Surfaces. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 4371–4378pp.

Kulbak, M.; Gupta, S.; Kedem, N.; Levine, I.; Bendikov, T.; Hodes, G.; Cahen, D., 2016: Cesium Enhances Long-Term Stability of Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**, 167–172pp.

Larson, B. W.; Whitaker, J. B.; Popov, A. A.; Kopidakis, N.; Rumbles, G.; Boltalina, O. V.; Strauss, S. H., 2014: Thermal [6,6] → [6,6] isomerization and decomposition of PCBM (phenyl-C61-butyric acid methyl ester). *Chemistry of Materials*, **26**, 2361–2367pp.

Lee, J. W.; Kim, D. H.; Kim, H. S.; Seo, S. W.; Cho, S. M.; Park, N. G., 2015: Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell. *Advanced Energy Materials*, **5**.

Li, Z.; Yang, M.; Park, J. S.; Wei, S. H.; Berry, J. J.; Zhu, K., 2016: Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chemistry of Materials*, **28**, 284–292pp.

Li, Z.; Ganapathy, S.; Xu, Y.; Heringa, J. R.; Zhu, Q.; Chen, W.; Wagemaker, M., 2017: Understanding the Electrochemical Formation and Decomposition of Li₂O₂ and LiOH with Operando X-ray Diffraction. *Chemistry of Materials*, **29**, 1577–1586pp.

Liu, D.; Li, S.; Zhang, P.; Wang, Y.; Zhang, R.; Sarvari, H.; Wang, F.; Wu, J.; Wang, Z.; Chen, Z. D., 2017: Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with Li-doped compact TiO₂ layer. *Nano Energy*, **31**, 462–468pp.

Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J., 2013a: Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, **501**, 395–398pp.

Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J., 2013b: Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, **501**, 395–398pp.

Mashtalir, O.; Nguyen, M.; Bodoïn, E.; Swonger, L.; O'Brien, S. P., 2018: High-purity lithium metal films from aqueous mineral solutions. *ACS Omega*, **3**, 181–187pp.

Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Sharma, S. S.; Sharma, G. D., 2011: Synthesis of a broadly absorbing modified PCBM and application as electron acceptor with poly(3-Hexylthiophene) as electron donor in efficient bulk heterojunction solar cells. *Journal of Physical Chemistry C.*, **115**, 7806–7816pp.

Moreira, M. L.; Paris, E. C.; do Nascimento, G. S.; Longo, V. M.; Sambrano, J. R.; Mastelaro, V. R.; Bernardi, M. I. B.; Andrés, J.; Varela, J. A.; Longo, E., 2009: Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. *Acta Materialia.*, **57**, 5174–5185pp.

Mosconi, E.; Azpiroz, J. M.; De Angelis, F., 2015: Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Degradation by Water. *Chemistry of Materials.*, **27**, 4885–4892pp.

Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. Il, 2013: Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters.*, **13**, 1764–1769pp.

Pascoe, A. R.; Duffy, N. W.; Scully, A. D.; Huang, F.; Cheng, Y. B., 2015: Insights into planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells using impedance spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C.*, **119**, 4444–4453pp.

Pazos-Outón, L. M.; Xiao, T. P.; Yablonovitch, E., 2018: Fundamental Efficiency Limit of Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters.*, **9**, 1703–1711pp.

Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T. Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M., 2014: Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angewandte Chemie - International Edition.*, **53**, 3151–3157pp.

Qin, P.; Domanski, A. L.; Chandiran, A. K.; Berger, R.; Butt, H. J.; Dar, M. I.; Moehl, T.; Tetreault, N.; Gao, P.; Ahmad, S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., 2014: Yttrium-substituted nanocrystalline TiO₂ photoanodes for perovskite based heterojunction solar cells. *Nanoscale.*, **6**, 1508–1514pp.

Ran, C.; Xu, J.; Gao, W.; Huang, C.; Dou, S., 2018: Defects in metal triiodide perovskite materials towards high-performance solar cells: Origin, impact, characterization, and engineering. *Chemical Society Reviews.*, **47**, 4581–4610pp.

Sadoughi, G.; Starr, D. E.; Handick, E.; Stranks, S. D.; Gorgoi, M.; Wilks, R. G.; Bär, M.; Snaith, H. J., 2015: Observation and Mediation of the Presence of Metallic Lead in Organic-Inorganic Perovskite Films. *ACS Applied Materials and Interfaces.*, **7**, 13440–13444pp.

Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J. Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J. P.;

Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M., 2016: Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy and Environmental Science.*, **9**, 1989–1997pp.

Sherkar, T. S.; Momblona, C.; Gil-Escrig, L.; Ávila, J.; Sessolo, M.; Bolink, H. J.; Koster, L. J. A., 2017: Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions. *ACS Energy Letters.*, **2**, 1214–1222pp.

Son, D. Y.; Lee, J. W.; Choi, Y. J.; Jang, I. H.; Lee, S.; Yoo, P. J.; Shin, H.; Ahn, N.; Choi, M.; Kim, D.; Park, N. G., 2016: Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient CH₃ NH₃ PbI₃ perovskite solar cells. *Nature Energy.*, **1**, 1–8pp.

Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G., 2013: Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic Chemistry.*, **52**, 9019–9038pp.

Sum, T. C.; Mathews, N., 2014: Advancements in perovskite solar cells: Photophysics behind the photovoltaics. *Energy and Environmental Science.*, **7**, 2518–2534pp.

Sun, Y.; Onwona-Agyeman, B.; Miyasato, T., 2011: Properties of charge carrier transport in Au/Phenyl C61 butyric acid methyl ester/Au structure. *Japanese Journal of Applied Physics.*, **50**.

Todinova, A.; Contreras-Bernal, L.; Salado, M.; Ahmad, S.; Morillo, N.; Idígoras, J.; Anta, J. J. A., 2017: Towards a Universal Approach for the Analysis of Impedance Spectra of Perovskite Solar Cells: Equivalent Circuits and Empirical Analysis. *ChemElectroChem.*, **4**, 2891–2901pp.

Tress, W.; Marinova, N.; Moehl, T.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., 2015: Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃ NH₃ PbI₃ perovskite solar cells: The role of a compensated electric field. *Energy and Environmental Science.*, **8**, 995–1004pp.

Wehrenfennig, C.; Eperon, G. E.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M., 2014: High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Advanced Materials.*, **26**, 1584–1589pp.

Xie, L. Q.; Chen, L.; Nan, Z. A.; Lin, H. X.; Wang, T.; Zhan, D. P.; Yan, J. W.; Mao, B. W.; Tian, Z. Q., 2017: Understanding the Cubic Phase Stabilization and Crystallization Kinetics in Mixed Cations and Halides Perovskite Single Crystals. *Journal of the American Chemical Society.*, **139**, 3320–3323pp.

Yadav, P.; Prochowicz, D.; Saliba, M.; Boix, P. P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., 2017: Interfacial kinetics of efficient perovskite solar cells. *Crystals.*, **7**, 1–9pp.

Yi, C.; Luo, J.; Meloni, S.; Boziki, A.; Ashari-Astani, N.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Röthlisberger, U.; Grätzel, M., 2016: Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science.*, **9**, 656–662pp.

Yin, W. J.; Shi, T.; Yan, Y., 2014: Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters.*, **104**.

Yin, W. J. W.; Yang, J. H. J.; Kang, J.; Yan, Y.; Wei, S. H., 2015: Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry A.*, **3**, 8926–8942pp.



TEŞEKKÜRLER

Doktora çalışmalarım boyunca danışmanlığımı yapan ve bana destek olan Sayın Prof.Dr. Ceylan ZAFER'e ayrıca bu enstitüye girmemde beni motive eden ve emekli olmadan önce 1 yıl danışmanlığımı yapan Sayın Prof. Dr. Sıddık İÇLİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bana yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr.üyesi Burak Gültekin'e, doktora öğrencisi Adem Mutlu'ya ve Dr. Deniz Kıymaz'a, moral motivasyon konularında destek olan arkadaşlarım Fulya Aydın Kandemir, Merve Kıran Hergün ve Macit mucit Hakan Bozkurt'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca laboratuvarında beraber çalıştığım eski ve yeni tüm çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ediyorum.

Son olarak iyi ve kötü günümde yanımda olan ve bana destek veren eşim Funda Erdinç'e, beni yaşama bağlayan oğlum Mehmet Ali Erdinç'e de minettar olduğumu belirtirim.

Ali Koray Erdinç

ÖZGEÇMİŞ

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, 1995

Yüksek Lisans: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümü, 2012

Doktora: Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı, 2019

YAYINLARI

1. Asmat Nawaz, Ali Koray Erdinc, Burak Gultekin, Muhammad Tayyib, Ceylan Zafer, Kaiying Wang, M. Nadeem Akram, 2016, “Morphology Study of Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells in Sequential Deposition”, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Energy and Power Engineering, Vol:10, No:7
2. Asmat Nawaz, Ali Koray Erdinc, Burak Gultekin, Muhammad Tayyib, Ceylan Zafer, Kaiying Wang, M Nadeem Akram, Ka Kan Wong, Sajad Hussain, Lukas Schmidt-Mende, Azhar Fakharuddin, 2017, “Insights into optoelectronic properties of anti-solvent treated perovskite films” , Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20, 15630–15636 pp.
3. Ali Koray Erdinc, Adem Mutlu, Burak Gultekin, Ceylan Zafer, 2019, “The Effects of Interface Optimization on Charge Transfer Mechanism of Triple Cation Perovskite Solar Cells”, Journal of Power Source dergisine gönderildi.

KATILMIŞ OLDUĞU ULUSAL VE ULUSLAR ARASI KONGRELER

1. “Türkiye’de ve Avrupa Birliği’nde, Geleceğin Yenilikçi – Çevre Dostu Enerjileri ve Bölgesel Kaynakların Kullanımı”, 2013, Humboldt-Kolleg Istanbul, Yıldız Üniversitesi İstanbul, Konuşmacı
2. “A New Phenanthrene Based Sensitizer for Dye Sensitized Solar Cells: Electrochemical and Photovoltaic Characterization”, 2015, “SolarTR-3 Third Turkish Solar Electricity Conference and Exhibition”, ODTÜ kampüsü Ankara, poster sunumu

3. “Controlling the morphology of Perovskite Solar Cells by Solvent and Stoichiometry variations”,2015, 1st International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-1), Lozan, İsviçre, poster sunumu
4. “Controlling the morphology of Perovskite Solar Cells by Solvent and Stoichiometry variations”,2015, e-car Workshop on Photonics: Fundamentals & Applications, poster sunumu
5. “Morphology Study of Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells in Sequential Deposition”,2016, 18th International Conference on Renewable Energy and Environmental Technology (ICREET),poster sunumu
6. “The impact of the crystallization on solution-processed organolead halide perovskite thin films”, 2016, International Workshop of Advanced Materials and Process for Energy Applications, İstanbul, konuşmacı
7. “Performance and Stability Improvement By Interface Engineering On Triple-Cation Perovskite Solar Cells”, 2018, International Conference on Photovoltaic Science and Technologies (PVCON), Ankara, Poster sunumu
8. “Evaluation of Charge Extraction Parameters of Efficiency Improved Perovskite Solar Cells by Defect Passivation”, 2019, 5th International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-5), Lozan, İsviçre, poster sunumu

GÖREV ALDIĞI ARAŞTIRMA PROJELERİ

1. Yeni nesil fotovoltaik altyapısını güçlendirme, DPT projesi, 2013
2. Fenantren Merkezli Multi Fonksiyonel Donor-Akseptör Tipi Makro Moleküllerin Sentezi ve Opto-Elektronik Uygulamaları, Tübitak 113Z581, 2014-2016
3. “Yeni nesil fotovoltaik teknolojilerin üretim ve karakterizasyon alt yapısının geliştirilmesi”, Kalkınma bakanlığı projesi 16- DPT- 002, 2017-2019