

T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PEROVSKİT METİL AMONYUM BİZMUT
İYODÜR ($\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) İNCE FİLM SOĞURUCU
TABAKASININ VE FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au
GÜNEŞ HÜCRELERİNİN STRES FAKTÖRLERİ
ALTINDA KARARSIZLIKLARININ
İNCELENMESİ

Asuman KOÇU

Danışman: Doç. Dr. Gökhan YILMAZ

BURDUR, 2023

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Perovskit Metil Amonyum Bizmut İyodür ($\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) İnce Film Soğurucu Tabakasının ve $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{P3HT}/\text{Au}$ Güneş Hücrelerinin Stres Faktörleri Altında Kararsızlıklarının İncelenmesi**” 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,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- 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,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

04/08/2023

(İmza)

Asuman KOÇU

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması sırasında değerli bilgilerini benimle paylaşan, bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımdan emin olduğum kıymetli Danışman Hocam Doç. Dr. Üyesi Gökhan YILMAZ'a teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Deneylerimi yapmam için laboratuvarlarını bana açan ve araştırmalarımnda hiçbir yardımı esirgemeyen değerli hocalarım Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi değerli hocalarım Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN'e, Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Neslihan KAYA KINAYTÜRK'e, Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Murat KALELİ'ye, Öğr. Gör. Dr. Salih AKYÜREKLİ'ye, Havva Elif LAPA'ya, Ramazan ALTINKAYA'ya ve laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan Öğr. Gör. Dr. Ayşegül TAŞÇIOĞLU'na ve Enerji Sistemleri Mühendisi Fatma Nur SARIKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında gösterdikleri sonsuz sevgi, destek ve anlayış için çok kıymetli babam Levent KOÇU'ya, çok kıymetli annem Süheyla KOÇU'ya ve değerli kardeşim Elektrik Elektronik Mühendisi Yunus Emre KOÇU'ya gönülden sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

0772-YL-21 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Ağustos, 2023

Asuman KOÇU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Güneş Hücrelerinin Nesilleri	3
2.2. Kaynak Özetleri	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM	16
3.1. Materyal	16
3.2. Aletler ve Cihazlar	16
3.3. Yöntem.....	16
3.3.1. Pürüzsüz Cam Taban Malzeme Temizleme Prosedürü.....	16
3.3.2. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ İnce Filmin Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Üretimi	17
3.3.3. Üretilen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ İnce Filmlere Isıl İşlem uygulanması	21
3.4. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Perovskit Güneş Hücresi Üretim Süreçleri.....	23
3.4.1. FTO Kaplı Cam Taban Malzeme Temizleme Prosedürü.....	23
3.4.2. FTO Kaplı Cam Taban Malzemenin Aşındırılması	24
3.4.3. FTO Kaplı Cam Taban Malzeme Üzerine TiO_2 Malzemesinin Püskürterek Kaplama (Spray Pyrolysis) Yöntemi ile Üretilmesi.....	27
3.4.4. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Perovskit Güneş Hücresinin Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Üretimi	27
3.4.5. P3HT Tabakasının Kaplanma Yöntemleri	28
3.4.6. Termal Buharlaştırma Sistemi ile İnce Film ve Perovskit Güneş Hücresine Metal Kontak Büyütülmesi	29
3.5. İnce Film ve Perovskit Güneş Hücresi Karakterizasyon Yöntemleri	31
3.5.1. İnce Film Yapısal Karakterizasyon Yöntemi	31
3.5.1.1. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	31
3.5.1.2. Morötesi ve görünür bölge (UV-Vis) soğurma spektroskopisi..	32
3.5.1.3. X-ışını kırınım yöntemi (XRD).....	35
3.5.1.4. Taramalı elektron mikroskop (SEM) yöntemi.....	36
3.5.2. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ İnce Filmlerin ve $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Güneş Hücresinin Elektriksel Karakterizasyonları	37
3.5.2.1. Kararlı durum karanlık öz iletkenlik mekanizması.....	40
3.5.2.2. Perovskit güneş hücresinin elektriksel karakterizasyon yöntemleri	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	43
4.1. İnce Film Karakterizasyon Bulguları.....	43
4.1.1. Termal Analiz Bulguları.....	43
4.1.2. UV-Vis Analiz Bulguları.....	44
4.1.3. XRD Kırınım Analiz Bulguları	52
4.1.4. SEM Analiz Bulguları	54

4.1.5. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ İnce Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Karakterizasyon Bulgular	60
4.2. Perovskit $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Güneş Hücresi Karakterizasyon Bulguları.....	64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	74



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Güneş hücrelerinin nesilleri	2
Şekil 2.1. Güneş hücrelerinin yıllara göre rekor verimliliği	5
Şekil 2.2. Güneş hücresinin rekor verimliliği	5
Şekil 2.3. Perovskit malzemesinin yapısı	6
Şekil 2.4. a) n-i-p formunda b) p-i-n formunda perovskit tabanlı güneş hücresinin katmanları.....	7
Şekil 2.5. MAPbI ₃ perovskit ince filmlerin a) termal buharlaştırma yöntemi ve b) spin kaplama yöntemi ile elde edilen SEM görüntüleri.....	9
Şekil 2.6. Pb ve Sn'nin ikamesi için uygun metal adayları	11
Şekil 2.7. MA ₃ Bi ₂ I ₉ ve MAPbI ₃ arasındaki karşılaştırma	12
Şekil 2.8. Metilamonyum bizmut iyodür	13
Şekil 3.1. Termal buharlaştırma sistemi	17
Şekil 3.2. Termal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.3. Eldivenli kutu	19
Şekil 3.4. Cam kuvars pota	19
Şekil 3.5. Termal buharlaştırma sistemi potaların konumlandırılması	20
Şekil 3.6. Termal buharlaştırma sisteminde kullanılan maske tasarımları	20
Şekil 3.7. Termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen MA ₃ Bi ₂ I ₉ ince filmler.....	21
Şekil 3.8. Isıl işlem uygulaması	22
Şekil 3.9. MA ₃ Bi ₂ I ₉ perovskit güneş hücresinin tabakaları	23
Şekil 3.10. Kısa devre olan konfigürasyon	24
Şekil 3.11. Aşındırma işlemi yapılarak tasarlanan konfigürasyon	25
Şekil 3.12. FTO kaplı cam taban malzemenin bantlanması.....	26
Şekil 3.13. FTO kaplı cam taban malzemeyi çinko tozuyla aşındırılması.....	26
Şekil 3.14. FTO kaplı cam taban malzemenin çinko tozuyla aşındırma sonrası	26
Şekil 3.15. TiO ₂ kaplamak için özel tasarlanan maske.....	27
Şekil 3.16. Perovskit güneş hücresi üretiminde kullanılan aktif alan maskesi	28
Şekil 3.17. FTO/TiO ₂ /MA ₃ Bi ₂ I ₉ kaplanan perovskit optik soğurucu tabakası	28
Şekil 3.18. Spin kaplama ile üretilen P3HT tabakası.....	29
Şekil 3.19. P3HT kaplanan malzemeler.....	29
Şekil 3.20. Metal kontak için tasarlanan maske.....	30

Şekil 3.21. Gümüş kontak büyütülen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmler.....	30
Şekil 3.22. FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au/ Perovskit güneş hücresi için altın kontak büyütülen malzemeler	31
Şekil 3.23. Termogravimetrik Analiz Cihazı	32
Şekil 3.24. Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) soğurma spektroskopisi cihazı	33
Şekil 3.25. Işığın ince film içerisinde geçişinin şematik çizimi	34
Şekil 3.26. X-Işını Kırınım cihazı.....	35
Şekil 3.27. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı	36
Şekil 3.28. Ölçüm sisteminde kullanılan kriyostatın tasarımı	38
Şekil 3.29. Kriyostat sisteminde kullanılan kontrol paneli	38
Şekil 3.30. Kriyostata yerleştirilen malzemenin karanlık ortamdaki ölçüm prosedürünün akış diyagramı	39
Şekil 3.31. Malzeme geometrisi	40
Şekil 3.32. I-V Grafiği	41
Şekil 4.1. Toz formundaki BiI_3 için TG/DTG/DTA eğrileri	43
Şekil 4.2. Toz formundaki MAI için TG/DTG/DTA eğrileri	44
Şekil 4.3. TE-1 kodlu ısıtma işlem uygulanmamış malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği	45
Şekil 4.4. TE-2 kodlu 30 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği ..	46
Şekil 4.5. TE-3 kodlu 80 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği ..	47
Şekil 4.6. TE-4 kodlu 100 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği ..	48
Şekil 4.7. TE-5 kodlu 120 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği ..	49
Şekil 4.8. TE-6 kodlu 160 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği ..	50
Şekil 4.9. TE-7 kodlu 200 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği ..	50
Şekil 4.10. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin sıcaklığa bağlı optik gap değişim grafiği.....	51
Şekil 4.11. MAI ve BiI_3 toz malzemelerin X ışını kırınım deseni grafiği	52
Şekil 4.12. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin X ışını kırınım deseni grafiği.....	54
Şekil 4.13. TE-1 kodlu ısıtma işlem uygulanmamış malzeme	55
Şekil 4.14. TE-2 kodlu 30 °C ısıtma işlem uygulanmış malzeme.....	55
Şekil 4.15. TE-3 kodlu 80 °C ısıtma işlem uygulanmış malzeme.....	56
Şekil 4.16. TE-4 kodlu 100 °C ısıtma işlem uygulanmış malzeme.....	57
Şekil 4.17. TE-5 kodlu 120 °C ısıtma işlem uygulanmış malzeme.....	58
Şekil 4.18. TE-6 kodlu 160 °C ısıtma işlem uygulanmış malzeme.....	58

Şekil 4.19. TE-7 kodlu 200 °C ısıtma işlemi uygulanmış malzeme.....	59
Şekil 4.20. TE-1 kodlu ısıtma işlemi uygulanmamış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin stres faktörleri etkisi ile zamana bağlı karanlık öz iletkenlik değerlerindeki değişim grafiği	61
Şekil 4.21. TE-3 kodlu 80 °C ısıtma işlemi uygulanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin stres faktörleri etkisi ile zamana bağlı karanlık öz iletkenlik değerlerindeki değişim grafiği	62
Şekil 4.22. TE-5 kodlu 120 °C ısıtma işlemi uygulanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin stres faktörleri etkisi ile zamana bağlı karanlık öz iletkenlik değerlerindeki değişim grafiği	64
Şekil 4.23. FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde ısıtma işlemi uygulanmadan elde edilen I-V grafiği ..	65
Şekil 4.24. FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde 30 °C ısıtma işlemi uygulanması sonrası elde edilen I-V grafiği	66
Şekil 4.25. FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde 80 °C ısıtma işlemi uygulanması sonrası elde edilen I-V grafiği	66
Şekil 4.26. FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde 100 °C ısıtma işlemi uygulanması sonrası elde edilen I-V grafiği	67
Şekil 4.27. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ güneş hücresi üretim yapıldıktan hemen sonra alınan I-V grafiği	68
Şekil 4.28. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ güneş hücresi üretim yapıldıktan 6 gün sonra alınan I-V grafiği.	69
Şekil 4.29. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ güneş hücresi üretim yapıldıktan 12 gün sonra alınan I-V grafiği	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Üretilen ve ısıt işlemler uygulanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin listesi	22
Çizelge 4.1. Üretilen ve ısıt işlemler uygulanan malzemelerin indirekt bant aralığı enerji değerleri.....	51



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Kesit alanı
Ag	: Gümüş
Cm	: Santimetre
°C	: Sıcaklık
d	: Kontaklar Arası Mesafe
E	: Elektrik Alan
Ev	: Elektron volt
ETL	: Elektron İletim Tabakası
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit
G	: Gram
HTL	: Boşluk İletim Tabakası
Isc	: Kısa devre akımı
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
J	: Akım Yoğunluğu
K	: Kelvin
L	: Kontak Boyu
mBar	: Milibar
nm	: Nanometre
PCE	: Güç Enerji Dönüşümü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
t	: İnce Film Kalınlığı
T	: Sıcaklık
V	: Gerilim
Voc	: Açık devre voltajı
XRD	: X-Işını Kırınımı
σ	: İletkenlik

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Perovskit Metil Amonyum Bizmut İyodür ($\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) İnce Film Soğurucu Tabakasının ve FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au Güneş Hücrelerinin Stres Faktörleri Altında Kararsızlıklarının İncelenmesi

Asuman Koçu

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gökhan YILMAZ

Ağustos, 2023

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en başında “Güneş” gelmektedir. Güneş enerjisinden hem ısı hem de elektrik üretmek mümkündür. Geleneksel güneş hücrelerine bakıldığında silisyum tabanlı güneş hücreleri ile karşılaşılmaktadır. Ancak silisyum güneş hücrelerinin birim maliyeti oldukça yüksektir. Bu nedenle bilim insanları düşük maliyetli güneş hücreleri üretmeye odaklanmışlardır. Üçüncü nesil güneş hücrelerinden perovskit güneş hücreleri verimlilikleri ile bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. Ancak perovskit güneş hücrelerinin kararsızlık ve Pb gibi toksite problemi bulunmaktadır. Periyodik tabloda Pb yerine kullanılabilecek ve toksik olmayan elementler araştırılmıştır. Bu elementler arasında en umut vaat eden ise bizmuttur. Bizmutun kurşun yerine perovskit güneş hücrelerinde kullanılması ile daha kararlı, doğa dostu ve uzun ömürlü perovskit güneş hücresi üretilmesi mümkündür. Böylesi bir durum perovskit güneş hücrelerinin ticari olarak silisyum güneş hücreleri ile rekabet edebilme potansiyelini doğurmaktadır.

Bu çalışmada perovskit güneş hücresi optik soğurucu tabakası olan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmler termal buharlaştırma yöntemi ile büyütülerek farklı sıcaklıklarda (30°C, 80°C, 100°C, 120°C, 160°C ve 200°C) tavlansmıştır. Tavlanan ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik analizleri gerçekleştirilmiştir. Optik soğurucu tabakası ince film ile aynı şekilde üretilen FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au formundaki perovskit güneş hücresi de aynı sıcaklıklar da tavlansarak argon gazı atmosferinde I-V verileri kayıt altına alınmıştır. Aynı formdaki diğer bir perovskit güneş hücresi ise laboratuvar atmosferinde bekletilerek farklı günlerde alınan I-V ölçümleri kayıt alınmıştır. İnce film ve güneş hücresinden elde edilen bulgular gelecekte kararlı $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskit güneş hücresi üretilmesi açısından karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: perovskit güneş hücresi, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskit güneş hücresi, kararsızlık, termal buharlaştırma sistemi, zamana bağlı bozunma

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 0772-YL-21 proje numarası ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Investigation of Instability of Perovskite Methyl Ammonium Bismuth Iodide ($\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$) Thin Film Absorber Layer and FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au Solar Cells Under Stress Factors

Asuman Koçu

Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Energy Systems Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Gökhan YILMAZ

August, 2023

Sun is most prominent renewable energy sources. It is possible to generate both heat and electricity from solar energy. When conventional solar cells are examined, it can be seen that they are mostly silicon-based solar cells. However, the unit cost of silicon solar cells is quite high. For this reason, scientists have focused on making low-cost solar cells. Perovskite solar cells, one of the third generation solar cells, have attracted the attention of scientists with their efficiency. However, perovskite solar cells have instability and toxicity problems like Pb. Non-toxic elements that can be used instead of Pb in the periodic table have been investigated. Among these elements, the most promising is bismuth. It is possible to produce more stable, environmentally friendly, and long-lasting perovskite solar cells by using bismuth instead of lead in perovskite solar cells. This creates the potential for perovskite solar cells to compete commercially with silicon-based solar cells.

In this study, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ thin films, which are perovskite solar cell optical absorber layers, were grown by thermal evaporation method and annealed at different temperatures (30°C, 80°C, 100°C, 120°C, 160°C and 200°C). Structural, morphological and optical analyzes of annealed thin films were made. The perovskite solar cell in the form of FTO/ TiO_2 / $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /P3HT/Au produced in the same way as the optical absorber layer thin film was annealed at the same temperatures and I-V data were recorded in an argon gas atmosphere. Another perovskite solar cell in the same form was kept in the laboratory atmosphere and the IV measurements taken on different days were recorded. Findings from thin film and solar cells are presented comparatively for the future production of stable $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cell, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite solar cell, instability, thermal evaporation system, time dependent decay

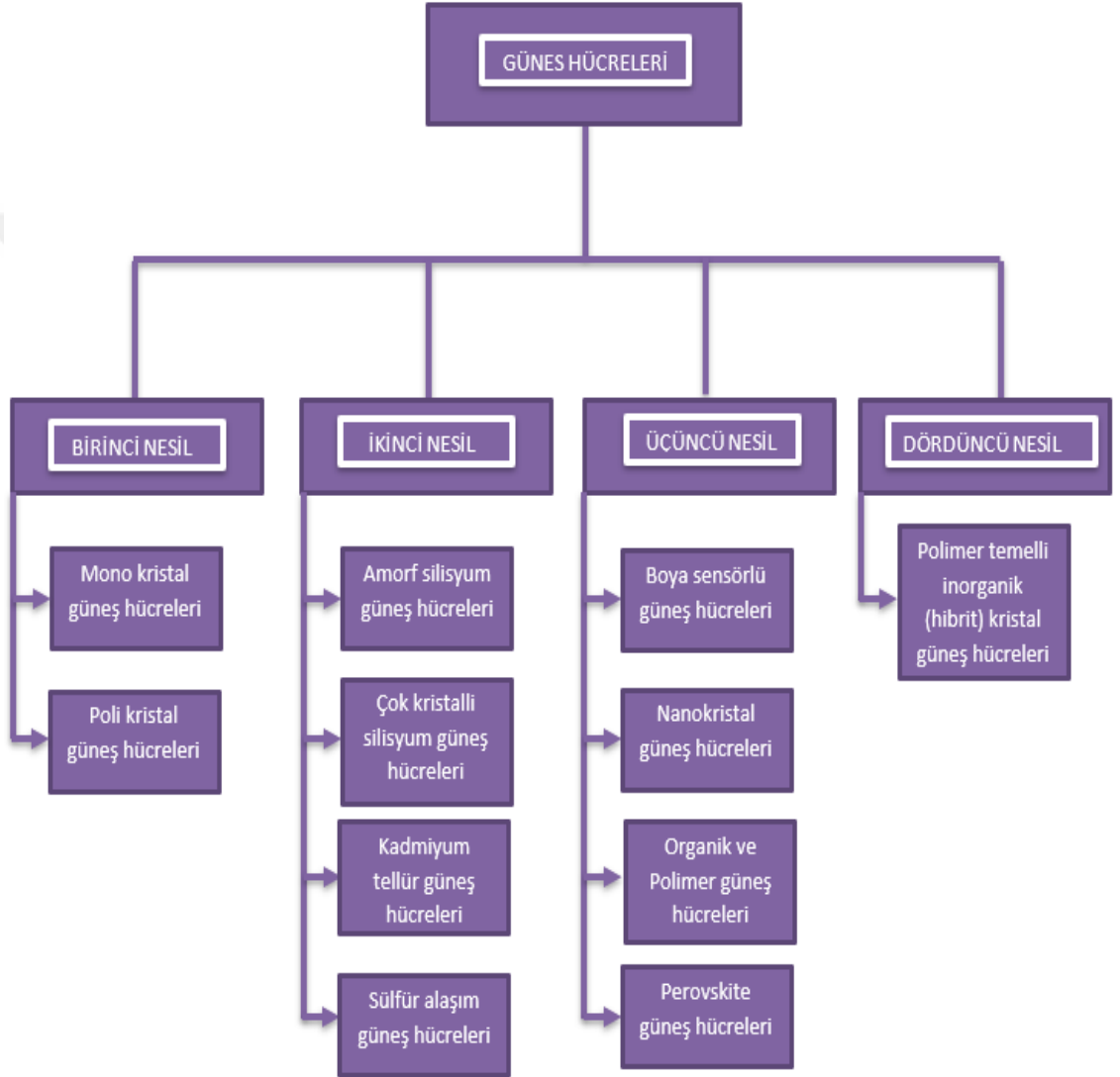
The present M.Sc Thesis was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Coordinatorship under the Project number of 0772-YL-21.

1. GİRİŞ

Dünya’da var oluşun başladığı andan itibaren enerji canlılar için en temel ihtiyaçlardan biridir. Enerji, özellikle insanın yaşam kalitesinin artması ile doğrudan ilişkilidir. Sanayileşmenin artması ile enerjiye duyulan ihtiyaçta sürekli bir artış göstermiştir. Sanayinin ihtiyaç duyduğu enerji 1970’lere kadar petrol kaynaklı olarak karşılanmaktaydı. Ancak Amerika’da başlayan petrol arz ve talep dengesinin bozulması petrolün temininde sıkıntılar oluşmasına neden olmuştur. Bunun nihayetinde 1970’lerde petrol krizi patlak vermiş ve sanayinin kalbi olarak tanımlanan işletmeler enerji sıkıntısından dolayı ya durdurulmuş ya da kapanmanın eşiğine gelmişlerdir. Enerji krizi ve fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olduğunun farkına varılmasından dolayı bilim insanları gelenekselin dışında yeni enerji kaynakları arayışına girmiştir. Bu arayış içerisinde yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli fark edilmiş ve bilim insanlarının ilgisini çekerek araştırmaların odağını oluşturmaya başlamıştır. Yenilenebilir kaynakların en başında, temiz ve yüksek miktarda enerji elde edebileceğimiz yaşamın da en büyük enerji kaynağı olan, “Güneş” gelmektedir. Güneş enerjisi farklı enerji dönüşüm alternatifleri (direk ısı üretimi, ısıdan elektrik üretimi, direk elektrik üretimi gibi) sunması nedeniyle bilim insanlarının farklı disiplinlerde oldukça fazla çalışılan bir konu haline gelmiştir. Güneşten yer yüzüne her yıl yaklaşık olarak 2.500.000 TWh enerji ulaşmaktadır. 2021 yılında dünyanın bir gün de ihtiyaç duyduğu enerji miktarı yaklaşık olarak 94.1M varil petrol yani yaklaşık olarak 150TWh’lık bir enerjidir. Dünyanın harcadığı enerjiyi kabaca yıllık bazda hesaplayacak olursak karşımıza yaklaşık olarak 54.750 TWh’lık enerji çıkmaktadır. Güneşten gelen enerjinin tamamının kullanılması durumunda dünyanın ihtiyaç duyduğu enerjinin tam 46 kat fazlası rahatlıkla üretilebilmektedir. Teorik olarak yer küreye ulaşan enerjinin tamamının enerji dönüşümünde kullanılması mümkün olsa da gerçek hayatta bunun mümkün olmadığı gayet nettir. Ancak bu durum temiz ve sürdürülebilir enerji kaynakları arasında Güneş enerjisinin potansiyeli en yüksek enerji kaynağı olduğuna dair bilim insanlarına bir projeksiyon vermektedir.

Güneş ışığının elektrik enerjisine doğrudan dönüşümü ‘fotovoltaik etki’ olarak adlandırılmıştır. İlk olarak Becquerel tarafından asidik bir çözelti içinde gümüş klorür veya gümüş bromür kaplı platin elektrotlar kullanılarak fotovoltaik etki tarif edilmiştir (Becquerel, 1839). Becquerel’in çalışmalarının ardından güneşten elektrik enerji üretim konusu bilim insanları için oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Ancak bilimsel çalışmalar sonucu üretilen ürünler istenilen seviyelere ulaşamadığından ilgi azalmıştır.

1970 yılında çıkan petrol krizi ile yenilenebilir enerji alanlarındaki çalışmalar güneş hücresinden elektrik enerjisi üretiminin hatırlanmasına ve bilim insanlarının gelişen teknolojiler ile yeniden bu alanda çalışmalarına imkân sağlamıştır. Bu çalışmaların sonucunda ticari karşılığı olan güneş hücreleri üretilmiştir. Güneş hücreleri üzerindeki çalışmalar yıllar geçtikçe farklı nesil başlıkları altında sınıflandırılmıştır. Şekil 1.1’de bu sınıflandırma gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Güneş hücrelerinin nesilleri

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Güneş Hücrelerinin Nesilleri

Ohl ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdikleri iyileştirmelerle ilk “modern” silisyum güneş hücresi üretilmiştir (Kingsbury ve Ohl, 1952). Chapin ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen güneş hücresi ile güneş enerjisinin %6’sını elektrik enerjisine dönüştürmüşlerdir (Chapin vd., 1954). Günümüzde ticari olarak kullanılan fotovoltaiik ürünlerin %80’i silisyum teknolojisidir (Kumar vd., 2011). Silisyum güneş hücreleri tek kristal veya çok kristal olarak üretilmektedir. Silisyum güneş hücrelerinin en büyük avantajı yüksek performanslarının yanı sıra kararlı bir davranış göstermeleridir. Dezavantajı ise dikkat gerektiren uzun bir üretim sürecinin olması ve maliyetinin yüksek olmasıdır (Glunz vd., 2012). Dünyada en çok bulunan ikinci element olması silisyumun tercih edilmesinin en önemli sebebidir. Diğer sebepleri ise tamamen kararlı ve toksik olmayan bir malzeme olmasıdır. Silisyum güneş hücresi üretiminde günümüzde çok tercih edilmesine rağmen daha ucuz daha az malzeme kullanılarak daha yüksek verimler elde edilen güneş hücrelerine ihtiyaç duyulmuştur (Kumar vd., 2011).

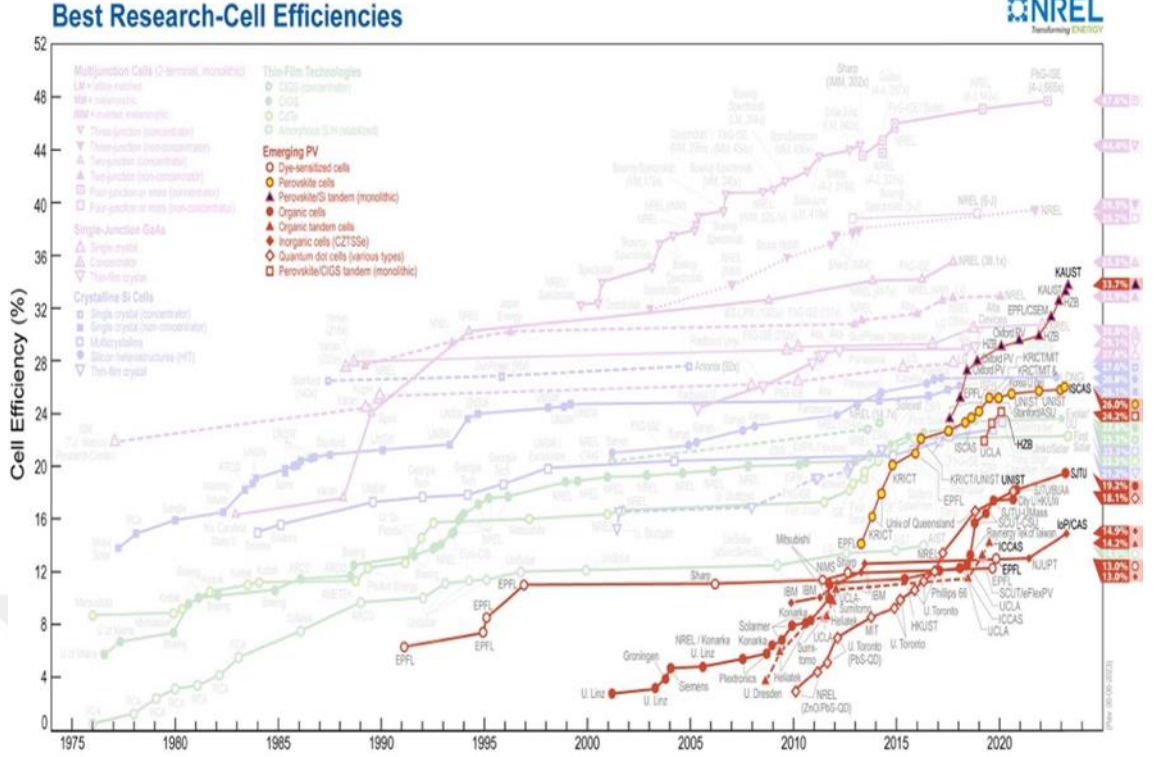
İkinci nesil güneş hücreleri; amorf silisyum, çok kristalli silisyum, kadmiyum tellür, sülfür alaşım olarak sınıflandırılabilir. İkinci nesil güneş hücreleri birinci nesil hücrelere göre düşük maliyetlidir. Bunun sebebi ise silisyum tabaka kullanılmaması ve maliyeti düşük malzemeler tercih edilmesidir (Öztürk, 2012). İkinci nesil güneş hücreleri düşük maliyetli olmasına rağmen kullanımının yaygınlaşmaması veriminin ~%10 olmasından dolayıdır. Ancak verimi arttırmak için yapılan çalışmalar devam etmektedir. Uzun ve uydu uygulamalarında kullanıldığında verimi %28-30 civarındadır fakat bu da maliyeti yükseltmektedir (Boz, 2011).

Üçüncü nesildeki hücreler perovskit güneş hücreleri, boya duyarlı güneş hücreleri, nanokristal güneş hücreleri ve organik ve polimer güneş hücreleridir. Bu nesildeki hücreler de daha az maliyet ile yüksek verim elde edilmesini amaçlamaktadır (Green, 2006). Diğer nesillere göre avantajlarından biri aktif madde kullanımının daha düşük olmasıdır. Çözelti prosesi ile üretiltiklerinden süreç kolaydır ve bu sebeplerle düşük maliyetlidir (Boz, 2011).

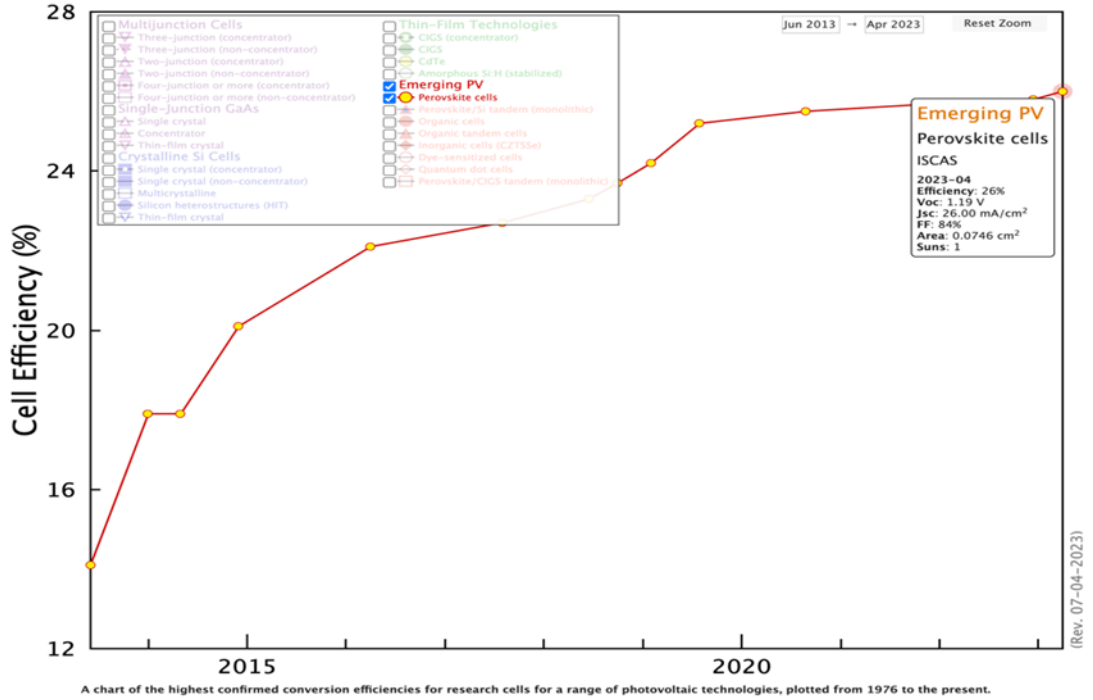
Dördüncü nesil güneş hücreleri diğer nesillerdeki sorunlara çözüm olarak ortaya çıkmıştır. Bu nesilde polimer temelli hibrit-inorganik güneş hücreleri bulunmaktadır. Organik ve inorganik malzemelerin nano yapılarının karışımıdır. Buna ek olarak, ince film cihazlarının düşük maliyetli sentezi ve çok yönlü üretimi açısından ön plandadır

(Günes ve SarıciŖci, 2008). Ancak günümüzde dördüncü nesil güneş hücrelerinin verimlerinden kaynaklı olarak ticari potansiyele kavuşamamıştır.

Üçüncü nesil güneş hücreleri arasında yer alan perovskit malzemelerin, yüksek absorpsiyon katsayıları, ayarlanabilir bant aralıkları, uzun taşıyıcı rekombinasyon ömürleri, üstün taşıyıcı hareketliliği ve iyi kusur toleransına sahip olması bu malzeme grubunun optoelektronik uygulamalar için çok iyi bir aday olmasını sağlamıştır. Bunlara ek olarak metal halide perovskitler, örneğin güneş hücreleri, lazerler, fotokatalistler, ışık yayan diyotlar gibi çeşitli uygulamalar için hem bilimsel hem de endüstriyel topluluklardan büyük beklentiler kazanmıştır(Steele vd., 2018). Şekil 2.1’de NREL’in güneş hücreleri rekor verimlilikleri kayıtları incelendiğinde “yakın zamanda ismi duyulmaya başlanmış ve ünlenen/yakın geleceğin popüler güneş hücreleri” (Emerging PV) başlığı altında yeni nesil güneş hücrelerinin rekor performans göstergeleri sunulmuştur. Şekil 2.1’de görüleceği gibi verimlilik değerleri en yüksek olan güneş hücreleri perovskit güneş hücreleridir. Hatta perovskit güneş hücrelerinin silisyum tandem mololitik formlarında üretilmesi ile Güç Dönüşüm Verimliliği (Power Conversion Efficiency, PCE) PCE değerlerinin %33,2 değerlerine ulaşıldığı görülmektedir(Anonim t.y.-b). Sadece perovskit güneş hücrelerinin özelinde üretim ve PCE değerlerinin yıllara göre değişimi Şekil 1.3’te detaylı olarak sunulmuştur. Şekil 2.2’de görüleceği gibi perovskit güneş hücreleri ilk üretimlerinden çok kısa bir zaman diliminde (2012-2023) PCE değerleri %26 seviyelerine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 2.1. Güneş hücrelerinin yıllara göre rekor verimliliği (NREL, 2023)



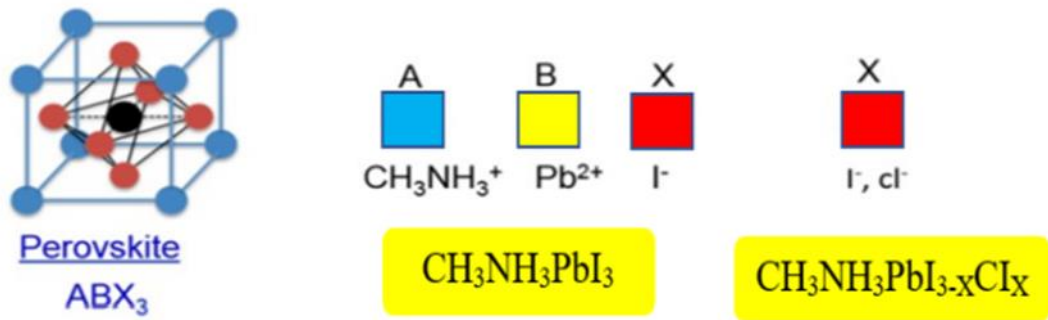
Şekil 2.2. Güneş hücresinin rekor verimliliği (NREL, 2023)

Yapılan çalışmalar sonucunda %26'lık PCE değerlerine ulaşan perovskit güneş hücreleri silisyum tabanlı güneş hücreleriyle rekabet edebilir bir duruma gelmiştir. Fakat literatürde kararsızlık probleminden dolayı perovskit güneş hücrelerinin üretiminden kısa

bir süre sonra bu değerde sabit kalmadığı düştüğü gözlemlenmiştir. Bilim insanları perovskit güneş hücrelerinde oluşan bu değişimi “kararsızlık problemi” olarak adlandırmışlardır. Kararsızlık problemi aşılabildiği takdirde gelecekte güneş hücresi piyasası için yüksek potansiyele sahip malzemeler olacağı ön görülmektedir.

2.2. Kaynak Özetleri

Perovskitler adını L.A. Perovski’den almış ve ABX_3 formülüne sahiptir. Perovskit yapıları ilk kez Miyasaka ve çalışma arkadaşları tarafından güneş hücreleri çalışmalarında kullanılmıştır (Kojima vd., 2009). Kojima ve çalışma arkadaşları tarafından $CH_3NH_3PbX_3$ formülü ile tanımlanan perovskitlere X yerine Br (Brom) kullanarak %3,1 ve X yerine I (İyot) kullanarak ise %3,8 PCE ile üretmişlerdir (Kojima vd., 2009). Şekil 2.3’te perovskit malzemesinin yapısı gösterilmektedir (Berhe vd., 2016).

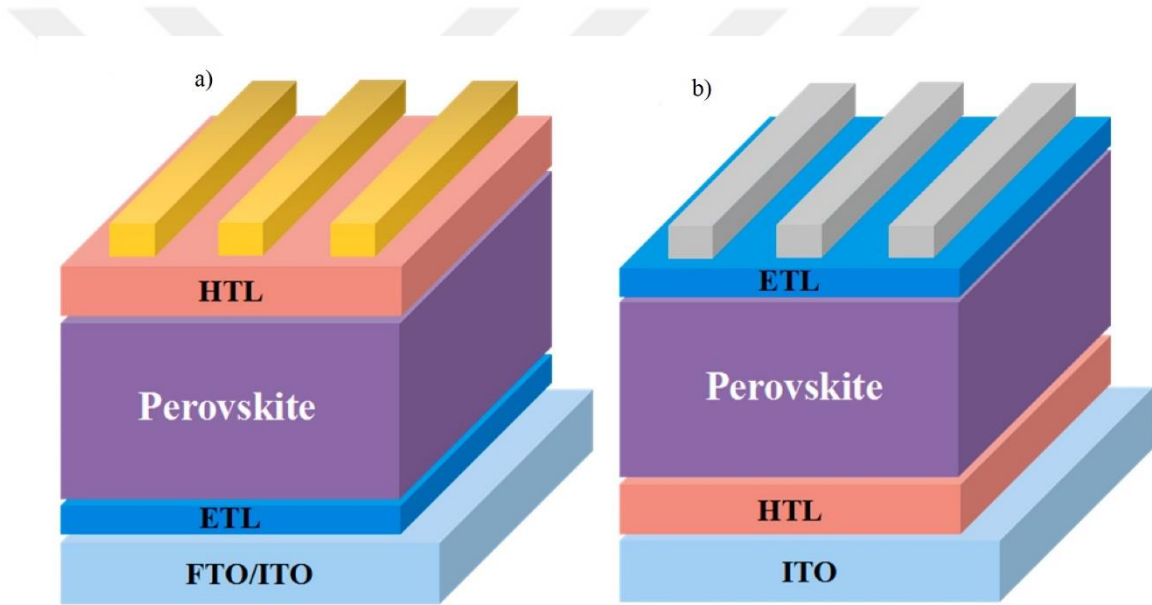


Şekil 2.3. Perovskit malzemesinin yapısı (Berhe vd., 2016)

Perovskit güneş hücrelerinin yapısına bakıldığında temel olarak mezo-gözenekli üretim mimarisi ve ince film üretim mimarisi olmak üzere iki üretim mimarisinden bahsedilebilir. Bunlardan ilki Seok ve çalışma arkadaşları mezo-gözenekli TiO₂, CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x kaplama ve PTAA kullanarak %16,2 güç dönüşüm verimliliğine sahip perovskit üretmişlerdir (Green vd., 2014). 2014 yılının başlarında yapılan bu çalışmada PCE değeri %17,9’luk bir gelişme de göstermiştir (Green vd., 2014). 2015 yılına gelindiğinde ise Seok ve çalışma arkadaşları Metilamonyum (MA) ve Formamidinyum (FA) birleştirerek %20,1’lik güç dönüşüm verimliliği değerine ulaşmışlardır (Christians vd., 2015). 2016 yılında ise Bi ve takım arkadaşları mezo-gözenekli üretim mimarisi kullanarak %21,6 güç dönüşüm verimliliği değerine sahip perovskit güneş hücresi üretmişlerdir (Bi vd., 2016). 2017 yılında Yang ve arkadaşları formamidinyum perovskit içeren bir güneş hücresi üretmişlerdir ve %22,1’lik bir verim

elde ederek o yıla kadar ki perovskit güneş hücrelerinde en yüksek verimi elde etmişlerdir (Yang vd., 2017).

Şekil 2.4'te Qiu ve arkadaşlarının çalışmasında görüleceği gibi perovskit güneş hücresi ince film formunda iki temel yapıda üretilebilmektedir (Qiu vd., 2022). Bunlardan a ile sunulan n-i-p, b ile sunulan ise p-i-n yapısıdır. N-i-p mimarisinde cam yüzey üzerine iletken transparan bir tabaka olarak indiyum kalay oksit (ITO) ya da flor katkılı kalay oksit (FTO), elektron iletimini sağlayan bir tabaka (Elektron geçiş tabakası, ETL) ışığı soğuran ve elektron-boşluk çiftinin oluşmasını sağlayan perovskit tabaka, boşluk iletimini sağlayan bir tabaka hole geçiş tabakası (hole transport layers, HTL) ve arka metal kontakten oluşmaktadır. P-i-n mimarisinde ise n-i-p mimarisinden farklı olarak ETL tabakası ile HTL tabakasının yerleri değişmektedir.



Şekil 2.4. a) n-i-p formunda b) p-i-n formunda perovskit tabanlı güneş hücresinin katmanları (Qiu vd., 2022)

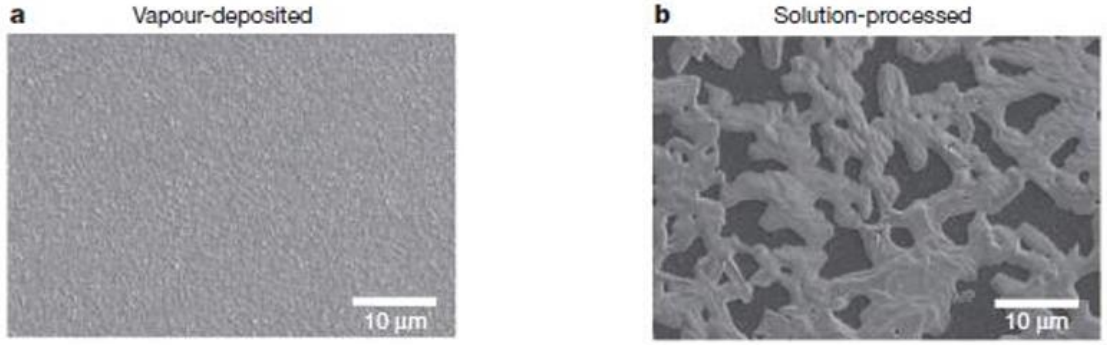
Güneş hücresini güneş hücresi yapan yapı elektron-boşluk çiftinin üretildiği soğurucu tabakadır. Bu tabaka da Perovskit tabakası yani güneş hücresinin en önemli tabakasıdır. Perovskitin ışığı soğurması ile birlikte elektron ve boşluk çifti oluşur. Oluşan elektronlar ve boşluklar malzeme boyunca hareket ederek kontaklara ulaştıkları takdirde devre tamamlanır ve güneş hücresinin kontakları uçlarında akım ve gerilim değerleri okunabilir.

Perovskit ince film tabakasının üretiminde kullanılan yöntem, perovskitin morfolojik, kristalografik, elektronik kusur ve yük taşınım özelliklerinde büyük payı

vardır. Perovskit üretiminde birçok farklı yöntem olsa da en popüler yöntem spin kaplama yöntemidir.

Spin kaplama yöntemi ince film üretimi açısından genellikle kullanılan ucuz ve kolay bir yöntemdir. Perovskit güneş hücresi üretiminde farklı katmanların üretilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Taban malzeme spin kaplama yüzeyine sabitlenmekte ve solüsyon malzeme belirlenen mililitrelerde taban malzemenin üzerine damlatılmaktadır. Kaplanmak istenen solüsyon spin kaplama cihazının dönme hareketinden dolayı homojen olarak yüzeye yayılmakta ve fazla malzeme merkezkaç kuvveti ile taban malzemeden uzaklaştırılmaktadır. Spin kaplama yöntemi ile cam, plastik kuartz ve silisyum gibi birçok farklı taban malzeme üzerine Perovskit güneş hücresi üretmek mümkündür. Spin kaplama yönteminde önemli olan parametreler ise solüsyon ve çözücüye bağlı olarak taban malzeme seçimi, taban malzeme sıcaklığının belirlenmesi ve spin kaplama cihazının hızının belirlenmesidir.

Spin kaplama da tek adımlı biriktirme yönteminde, perovskit çözeltisi alttaş üzerine belirli bir dönme hızında dağıtılmaktadır. Biriktirme sırasında fazla perovskit çözeltisi döndürülür ve perovskit, çözücünün buharlaştırılmasıyla kristalleşir. Tek adımlı yöntem basit ve hızlı bir yöntemdir çünkü perovskit sadece bir spin-kaplayıcı üzerinde döndürerek filmin doğrudan kaplanmasını ve dönüştürülmesini içerir. Spin kaplama yönteminin avantajlarına kıyasla çok sayıda dezavantajı da vardır. Burscha ve arkadaşları tek adımlı biriktirme yönteminde, büyük ve küçük boyutlu kristaller üreten kontrolsüz perovskit çökmesini meydana getirdiğini ve bunun da güneş hücresi performansının düşük tekrarlanabilirliğine neden olduğu sonucuna varmışlardır (Burschka vd., 2013). Daha sonra yapılan çalışmalarda ise Wu ve çalışma arkadaşları tek adımlı biriktirme yönteminde gerçekleştirdikleri çalışmalarda perovskit kristallerinin kontrolsüz büyümesi ve çökmesi nedeniyle homojen olmayan bir film morfolojisi olduğunu bildirmişlerdir (Wu vd., 2016). Spin kaplama yöntemi ile homojen olmayan, ince filmin yüzeyinde süreksizlikleri olan, pin olarak adlandırılan iğne ucu boşluklar barındıran, film kalınlığının alttaş üzerinde değişmesinden kaynaklı olarak pürüzlü bir yüzeye sahip olan ince filmler elde edilmektedir. Şekil 2.5'te spin kaplama ile ve termal buharlaştırma ile üretilmiş perovskit tabakasının SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu, Scanning Electron Microscope) görüntüleri sunulmuştur. Spin kaplama ile büyütülen filmdeki morfolojik değişim net olarak gözlemlenmektedir (Liu vd., 2013a).



Şekil 2.5. MAPbI₃ perovskit ince filmlerin a) termal buharlaştırma yöntemi ve b) spin kaplama yöntemi ile elde edilen SEM görüntüleri (Liu vd., 2013a)

Çift adımlı biriktirme yönteminde tek adımlı yöntemle kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda biriktirme işlemi yapılabilir bu da yüksek soğurma ve tekrar üretilebilirliğe sahip daha kompakt bir film elde edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntem, yüksek güç dönüşüm verimliliği ve kararlılığı ile çözelti ile kaplanmış fotovoltailerin üretimi için yeni fırsatlar açtığından dolayı önemlidir.

Spin kaplama yöntemi ise ince film üretimi açısından genellikle kullanılan ucuz ve kolay bir yöntemdir. Perovskit güneş hücresi üretiminde farklı katmanların üretilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Taban malzeme spin kaplama yüzeyine sabitlenmekte ve solüsyon malzeme belirlenen mililitrelerde taban malzemenin üzerine damlatılmaktadır. Kaplanmak istenen solüsyon spin kaplama cihazının dönme hareketinden dolayı homojen olarak yüzeye yayılmakta ve fazla malzeme merkezkaç kuvveti ile taban malzemeden uzaklaştırılmaktadır. Spin kaplama yöntemi ile cam, plastik kuartz ve silikon gibi birçok farklı taban malzeme üzerine Perovskit güneş hücresi üretmek mümkündür. Spin kaplama yönteminde önemli olan parametreler ise solüsyon ve çözücüye bağlı olarak taban malzeme seçimi, taban malzeme sıcaklığının belirlenmesi ve spin kaplama cihazının hızının belirlenmesidir.

İnce film üretim tekniklerinde en çok kullanılan yöntemlerden diğeri ise Termal buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntem temel olarak yüksek sıcaklıkta ve vakum altında ($\sim 10^{-6}$ mBar) buharlaştırılmak istenilen malzemeler taban malzeme üzerine büyütülür. Solüsyon yöntemine kıyasla termal buharlaştırma yöntemi ile kristal hacim oranı çok daha yüksek Perovskit güneş hücreleri üretmek mümkündür. Literatürü incelediğimizde termal buharlaştırma yöntemi perovskit güneş hücrelerinde ilk olarak 2013 yılında Liu ve arkadaşları 10^{-5} mBar basınç seviyesinde Metilamonyum İyodür ve Kurşun Klorid organik ve inorganik tuzlarını eş zamanlı ve iki farklı kaynaktan 4:1 molar oranında

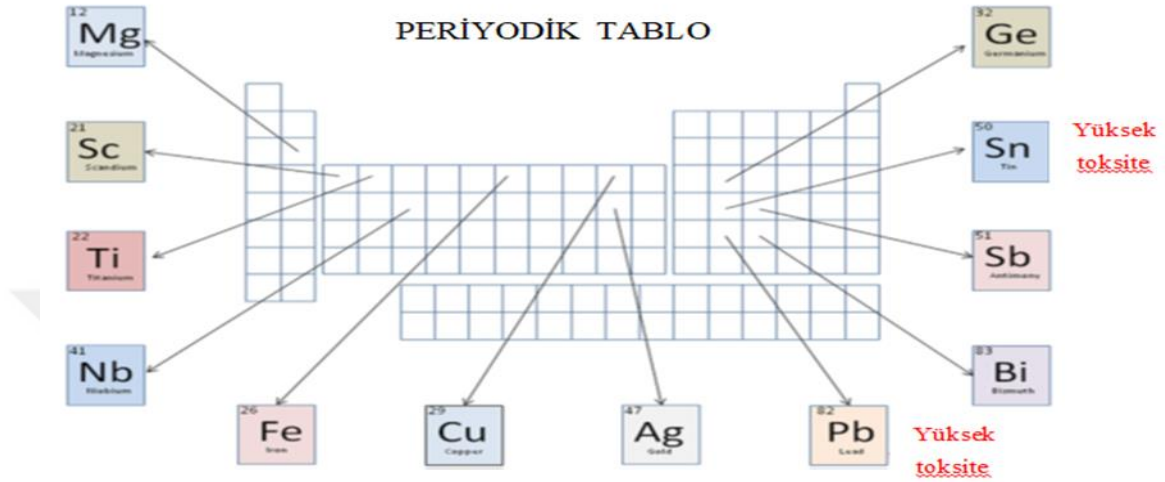
buharlaştırarak FTO (Flor katkılı İndiyum Oksit) taban malzeme üzerine büyütmüşlerdir (Liu vd.,2013b).

Kısa sürede bu kadar yüksek PCE değerlerine ulaşan Polimer güneş hücresi, ticari inorganik güneş pillerine karşı umut verici olmuşlardır. Bant aralığının ayarlanabilirliği, yüksek absorpsiyon katsayıları, uzun yük taşıyıcı ömürleri, yüksek elektron/delik hareketliliği, düşük maliyetli ve üretim kolaylığı gibi özelliklere sahip olan PSC'lerin benzerleriyle rekabet edebilecek özellikleri arasındadır (Burschka vd., 2013; Carnie vd., 2013; Filip vd., 2014; Wehrenfennig vd., 2014; Raga vd., 2016; Tu vd., 2017; Rahmany vd., 2019).

Perovskit güneş hücreleri üretimden kısa bir zaman sonra verimlilik değerlerinde düşüşler gözlemlenmiştir (Yang vd., 2017). Bu düşüşe ise 'kararsızlık problemi' denmektedir. Kararsızlık problemi Perovskit güneş hücrelerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engellerden biridir. Kararsızlık probleminin temel sebebi optik soğurucu tabakanın stres faktörleri (oksijene, havadaki su buharına, UV-ışığa ve sıcaklığa maruz kalması) karşısında bozunması olarak özetlenebilir (Cho vd., 2017). Araştırmacılar tarafından Perovskit güneş hücresinin üretim yöntemleri ve malzemelerin laboratuvar atmosferine maruz kalmalarından kaynaklı olarak verim kayıpları yaşandığı belirtilmektedir (Harnagea vd., 2014; Krüger vd., 2001). Kararsızlık probleminin anlaşılması ve problemin çözülebilmesi için perovskit güneş hücrelerinin farklı stres koşullarına maruz kaldıklarında yapısında oluşan elektriksel ve elektronik durum değişimlerinin belirlenmesi gerekmektedir.

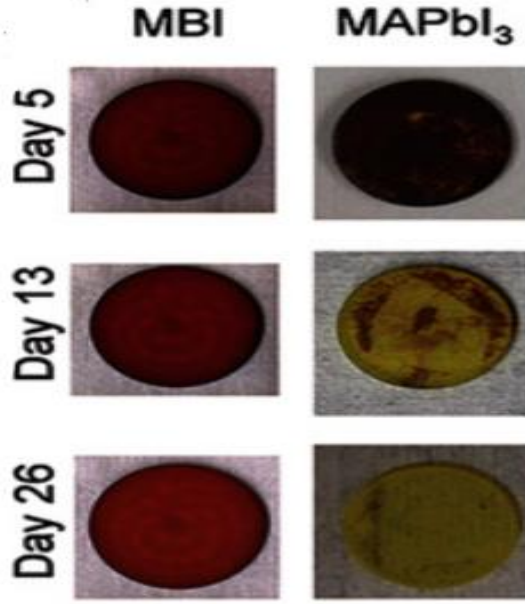
Yüksek PCE'e sahip Perovskit güneş hücrelerinde ikinci ana problem ise hücre imalatında ağır metal olarak kurşun (Pb) kullanılması ve kurşunun yüksek toksisiteye sahip olmasıdır. Kurşun kendi başına toksik olmasına karşın oldukça kararlı bir formdadır. Ancak kurşun MAPbX_3 formunda atmosferik koşullara bağlı olarak halojenler ile yaptığı bağlar kararsızlık göstermektedir (Jain vd., 2019; Tang vd., 2019). Bu nedenle, ticarileştirilebilmesi için PSC'lerdeki Pb'nin toksik olmayan ve daha kararlı malzemelerle değiştirilmesi gerektiği fark edilmiştir. Pb'nin kararlılık problemini çözüm önerilerinden biri Pb elementinin perovskit yapı içinde kalay "Sn" ile değiştirilmesi olabileceğidir. (Hao vd., 2014). Daha sonra yapılan çalışmalarda %6,4'e varan verimlilikler sergileyen Metilamonyum kalay iyodür bazlı kurşunsuz hibrit perovskitler geliştirilmiştir (Noel vd., 2014). Ancak Sn (II) katyonu Pb_2 'deki gibi inert çift etkisinin olmaması nedeniyle, hava ve neme maruz kaldığında Sn^{2+} 'den Sn^{4+} 'e, giderken orantısızlığa veya oksidasyona eğilimli olduğu için zayıf stabilite ile sonuçlanmıştır (Hao

vd., 2014). Toksite sorunu ve perovskitlerin düşük stabilitesi, araştırmacıları Pb ve Sn elementleri dışında alternatif elementler aramaya itmiştir. Roman ve çalışma arkadaşlarının sunduğu çalışmada perovskit yapısında bulunan Pb ve Sn elementleri yerine, Şekil 2.6’da görüldüğü gibi Ge^{2+} , Sb^{2+} ve Bi^{3+} gibi komşu elementlerle değiştirilebilir (Román-Vázquez vd., 2020).



Şekil 2.6. Pb ve Sn’nin ikamesi için uygun metal adayları (Román-Vázquez vd., 2020)

Diğer bir yaklaşım ise Sn^{2+} katyonunu toksik olmayan bir 6p blok elementi ile değiştirmektir (Brandt vd., 2015). Bi^{3+} böyle bir katyondur (Schoop vd., 2013). Bizmut (Bi) esaslı malzemeler, Pb ile kimyasal özellik benzerliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Hem Pb hem de Bi bileşikleri, Lewis asit-baz çiftlerini kolayca oluştururlar. Bizmut (Bi) toksik olmayan elementtir ve yaygın olarak Pb'nin yerini alacak potansiyel aday olarak görülmektedir. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3(\text{Bi}_2\text{I}_9)$), suya karşı daha yüksek tolerans ve düşük toksisite nedeniyle son zamanlarda hızla gelişen hibrit organik-inorganik perovskitlere umut verici bir alternatif olmuştur. M, Robert ve çalışma arkadaşları metilamonyum bizmut iyodür (MBI) ve metilamonyum kurşun iyodür (MAPbI_3) bazlı farklı iki perovskit güneş hücresini karşılaştırmışlardır (Patrick, 2006). Yapılan bu çalışmada çökelme koşullarının ve nem koşullarının aynı olduğu ortamda stabiliteyi karşılaştırmak için 26 gün sonra gözlemlenmiştir. Bu karşılaştırma Şekil 2.7’de gösterilmiştir. (Román-Vázquez vd., 2020). Nordberg ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmada Bizmutun çevresel koşullara karşı Kurşun ve Kalay’a göre daha kararlı olduğunu göstermiştir (Nordberg vd., 2014). Bu durum kararlılığı artırma potansiyeli açısından perovskit güneş hücreleri araştırmalarında Bizmut’un Kurşuna kıyasla daha iyi bir aday olmasını sağlamaktadır.

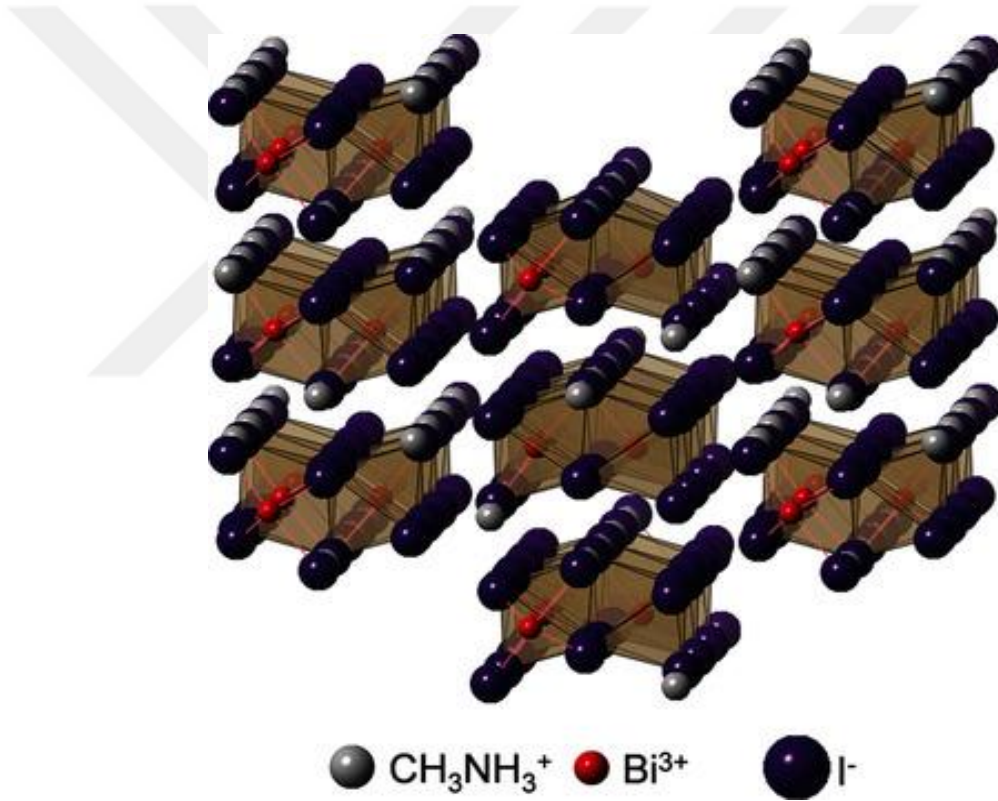


Şekil 2.7. $MA_3Bi_2I_9$ ve $MAPbI_3$ arasındaki karşılaştırma (Román-Vázquez vd., 2020)

Bizmut, sembolü Bi ve atom numarası 83 olan, 15. grupta, 6. periyotta yer alan zayıf geçiş metallerindendir (Ball, 2004). Molekül kütlesi 208,98 gram, yoğunluğu ise 9,8 g/ml'dir. Bizmut metalinin erime noktası 271,3 °C, kaynama noktası ise 1.564 °C'dir (De Marcillac vd., 2003). Çok öncelerden beri bilinmekte fakat 1500'lü yıllara kadar kurşun, kalay, antimon ve çinko gibi metaller ile karıştırılmasından dolayı elementlerden farklılığı anlaşılamamıştır. Ancak resmi olarak kırmızıya çalan kalay beyazı rengiyle bütün metallerden ayrılan bizmutu Alman keşiş Basil Valentine tarafından 1450 yılında tanımlanmıştır. 1595'te de bizmut oksitin karbon ile indirgenme işlemi sonrasında bizmut saf olarak elde edilmiştir. İlk kez 1737 yılında Hillot tarafından element biçiminde elde edilebilmiştir. Fakat 1753 yılına kadar bizmut bir element olarak sınıflandırmaya alınmamıştır. 1753'te ise Claude Geofroy Jr. tarafından kurşundan ayrı bir element olduğu kesin olarak anlaşılabilmektedir.

Bizmut, özgül ağırlığının yüksek olması ve toksit olmayan yapısından dolayı kurşuna alternatif element olarak kullanılmıştır. Bizmut, bütün metaller arasında en zor mıknatıslanan ve ısı iletkenliği civadan sonra en düşük olan elementtir. Doğal hali kırılğan gümüşü pembe renklidir (Roberts vd., 1990). Diğer metallerden ayıran özelliği ise kırmızıya çalan kalay beyazıdır. Bizmut atmosfer ortamında ve oda sıcaklığında kararır yapmaz ancak sıcaklık uygulandığı zaman yüzeyinde kahverengimsi-sarı renkte bir oksit katmanı oluşur (Priestley, 1997). Bizmutun soğudukça genleşme özelliği sıvı formdan katı forma geçerken bulundukları kabın şeklini almasını sağlar ve sıvı formdan

katı forma geçerken %3,32 oranda genişlemek gibi diğer elementlerde olmayan farklı bir özelliği vardır. Bizmutun elektriksel iletkenliği düşük, elektriksel direnci de yüksektir ve bilinen en yüksek elektronegatifliğe sahiptir (Hammond, 2000). Bizmut tuzları tıpta sindirim bozukluklarının tedavisinde ve sindirim yollarının X ışınlarıyla incelenmesinde, deri enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır. Bizmut oksiklorür (BiOCl), rujlarda, ojelerde ve göz farlarında parlaklık görünüm veren bir katkı maddesidir. Lastik üretiminde, cam ve seramik sanayinde, eczacılıkta ve parfümeride kullanım alanları arasındadır. Bizmut, nükleer santrallerde de kullanılmaktadır (Jr, 2006). Kendine has nitelikleriyle, bizmut oksitler, mikroelektronik, sensör teknolojisi, optik kaplamalar, şeffaf seramik cam üretimi vb. gibi çeşitli alanlarda kullanılır (Anonim, 2018; Hyodo vd., 2000).



Şekil 2.8. Metilamonyum bizmut iyodür (Hoye vd., 2016)

Literatürü incelediğimizde $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ailesinin Bizmut perovskitleri (A = alkali/organik katyon, X = halojen anyon), fotovoltaiçler arasında kurşunsuz optik soğurucu malzemeler olarak kullanılmıştır. Şekil 2.8’de ise metilamonyum bizmut iyodür yapısı sunulmuştur (Hoye vd., 2016). Lehner ve çalışma arkadaşları, $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) bileşiklerinin kristal ve elektronik yapısını hem deneysel hem de teorik hesaplamalı olarak incelemişlerdir ve katyonların optik bant aralığı üzerindeki etkisinin

ihmal edilebilir olduğunu sonucuna varmışlardır. (Lehner vd., 2015). Daha sonra, Park ve arkadaşları mezoskopik güneş hücresi mimarisinde %0,2 ve ~%1 verime sahip $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ve $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ bazlı güneş hücrelerini bildirmişlerdir (Park vd., 2015). Bundan kısa bir süre sonra Lyu ve çalışma arkadaşları, düzlemsel yapı mimarisinde %0,19'luk bir verime sahip $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ tabanlı perovskit güneş hücresi bildirmişlerdir. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 'daki taşıyıcı yoğunluğunun yaklaşık 10^{16} cm^{-3} olduğunu bulmuşlardır (Lyu vd., 2016). Son yapılan çalışmalarda Hoyer ve çalışma arkadaşları, buhar işleme filmlerinin işlenmiş çözeltilere kıyasla daha iyi fotovoltaiik performansı gösterdiğini belirtmiştir (Hoyer vd., 2016). Anataz TiO_2 mezopoz tabakası üzerinde hazırlanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ bazlı PSC'ler, düzlemsel bir yapı üzerinde hazırlananlardan daha iyi performans göstermiştir (Singh vd., 2016).

Genel olarak, perovskit içinde kullanılan kurşun toksisitesini önlemek için yeni yaklaşımlar araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, yeni tür perovskitler alternatif olarak görülmelidir. Özetle, kurşunun kendine özgü özelliklerini korumak ve toksisiteyi önlemek için periyodik tablodaki daha yakın bir elementle yer değiştirmek amaçlanmıştır. Araştırmalar sonucunda ise toksisiteden kaçınmak için, bizmut (Bi) büyük bir aday olduğu sonucuna varılmıştır. Bizmut seçiminin avantajlarından biri $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ için bulunan görünür bölgeye ek olarak kızılötesi bölgede absorbe etme olasılığıdır, ikinci avantaj ise bizmutun toksik olmayan bir çevre dostu olmasıdır.

Literatür detaylı olarak incelendiğinde MAPbI_3 güneş hücresi üretiminden sonra kararsızlık çalışmalarının yapıldığı görülmektedir. Yine literatürde kararsızlık probleminin temel kaynağı stres faktörleri (havadaki su buharı, oksijen, ışık ve sıcaklık) olduğu gösterilmektedir. Güneş hücresini oluşturan tabakaların tek tek, tabaka tabaka incelenmediği ve her tabakanın farklı stres faktörlerine nasıl tepki verdiğinin bilinmediği görülmektedir. Literatürde perovskit güneş hücrelerinde optik soğurucu tabaka olarak kullanılan MAPbI_3 yapısındaki kurşun yerine toksik olmayan çevre dostu kurşun kullanıldığı görülmektedir. Bu tez çalışmasında ise MAPbI_3 'ten farklı olarak kurşun yerine toksik olmayan çevre dostu bizmut kullanılmıştır. Güneş hücresini oluşturan her tabakanın özellikle de $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskit tabakasının tek başına stres faktörlerinde sergilediği değişim bilinmeden güneş hücresinde oluşan kararsızlık mekanizmalarını açıklamak mümkün değildir. Kararsızlık araştırmalarında her tabakanın yapısal ve elektriksel kararsızlığının detaylı olarak belirlenmesi nihai ürünün kararlılığını belirlenmesindeki en önemli veridir. Bu veriler kararsızlık mekanizmasının hangi tabakadan kaynaklı ya da hangi ara yüzeyden kaynaklı olduğunu anlaşılması hakkında

çok kıymetli bilgiler barındırmaktadır. Ancak perovskit güneş hücrelerinde elektron-boşluk çiftinin oluşturulduğu ve güneş hücresini güneş hücresi yapan tabakanın optik soğurucu tabaka olduğu bilinmektedir. Kararsızlık probleminin anlaşılmasında öncelikli olarak optik soğurucu tabakanın detaylı olarak kararsızlık problemi konseptinde araştırılması gerekmektedir. Buna ek olarak üretim yöntemleri ince film tabakalardaki morfolojik, kristalografik vb. daha birçok parametreyi etkilemektedir. Bu nedenle kararsızlık probleminde incelenecek yapıların homojen, boşluksuz, morfolojik kusurlardan arındırılmış ve tekrarlanabilir yapılar olması zorunludur. Literatürde termal buharlaştırma yöntemi ile üretilmiş $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince film ve perovskit güneş hücrelerinde kararsızlık mekanizmalarının stres faktörü temelli olarak araştırıldığı bir yayına rastlanmamıştır.

Bu tez çalışması kapsamında; perovskit güneş hücresinin soğurucu tabakası olarak kullanılan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince film tabakası Termal buharlaştırma biriktirme yöntemi ile üretilmiş, farklı ikincil ısıtma işlemi tabi tutularak yapısal, optiksel ve elektronik değişimleri incelenmiş, üretilen ve ikincil ısıtma işlemlere maruz bırakılan ince filmler farklı stres koşullara maruz bırakılarak malzemede oluşturulan kararsızlık mekanizmaları elektriksel ve optoelektronik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Buna ek olarak $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{P3HT}/\text{Au}$ yapısında perovskit güneş hücreleri üretilmiştir. İnce filmlere uygulanan ikincil ısıtma işlemleri perovskit güneş hücrelerine de uygulanarak perovskit güneş hücrelerinde oluşan değişimler I-V karakterizasyon yöntemleri ile kayıt altına alınmıştır. İnce filmlerde ve güneş hücrelerinde elde edilen bulgular arasında kararsızlık konsepti üzerinden bağlantı kurulmaya çalışılmıştır. Yine bu tez çalışmasında kararsızlık probleminin anlaşılmasında kullanılan tek değişkenli karakterizasyon yöntemleri literatürdeki kararsızlık araştırmalarında bir standart belirlenmesine yardımcı olacaktır. Elde edilen bulgular gelecekte kararlı $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskit güneş hücresi üretilmesinin temel kaynağını oluşturacak ve literatüre büyük katkı sağlayacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında CH_3IN (Solaronix), BiI_3 (Sigma Aldrich %99), P3HT, klorobenzen, TiO_2 , Silisyum wafer, FTO kaplı cam taban malzeme temin edilmiştir.

3.2. Aletler ve Cihazlar

Bu tez çalışmasında ince filmlerin üretiminde, perovskit güneş hücresi üretiminde ve metal kontak büyütülmesinde termal buharlaştırma sistemi kullanılmıştır.

Üretilen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlere ısıtma işlemi uygulanmasında IKA C-MAG HS 7 ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

TiO_2 kaplama yönteminde sprey piroliz yöntemi, P3HT kaplama yönteminde ise spin kaplama cihazı kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında termal analiz için Termogravimetrik analiz cihazı (TGA), üretilen ince filmlerin optik analizlerinde Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) soğurma spektroskopisi cihazı, yapısal analizlerinde X-ışını kırınımı cihazı (XRD) ve morfolojik analizinde Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

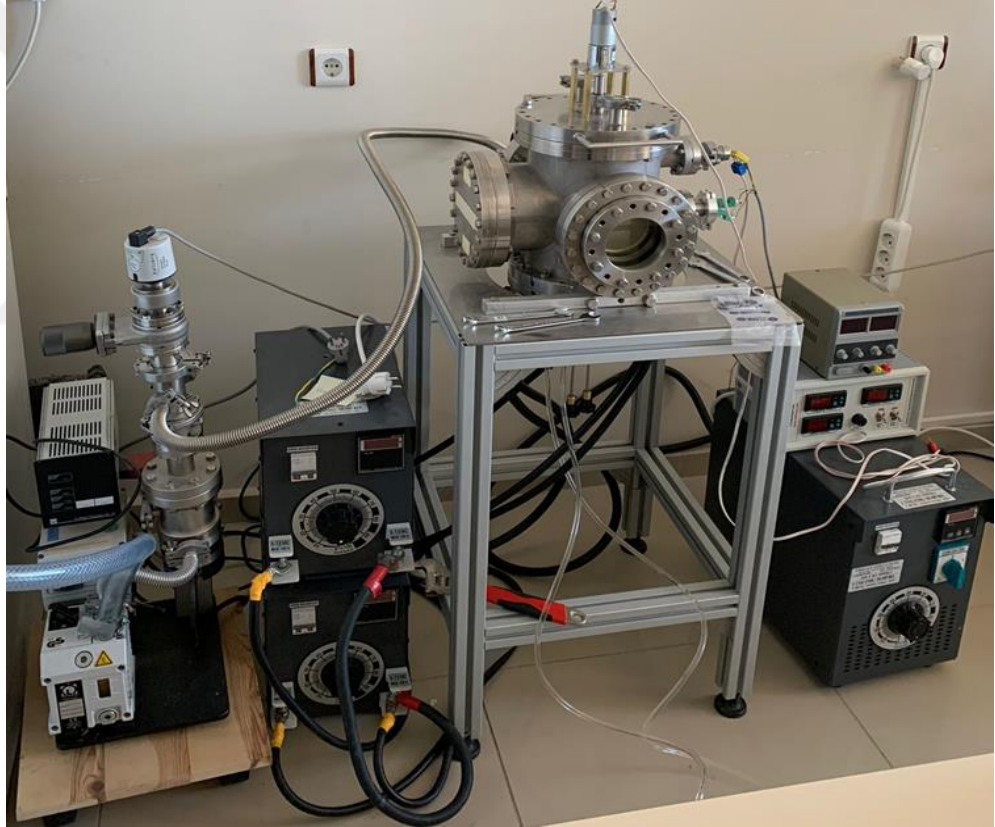
3.3.1. Pürüzsüz Cam Taban Malzeme Temizleme Prosedürü

Yüzeye yapışan organik molekülleri arındırmak için pamuk ve sabunlu su ile pürüzsüz cam taban malzemenin mekanik temizliği yapılmıştır. Temizlenen taban malzemeler kir ve yağdan arındırmak için saf su (deiyonize su) içerisinde 10 dakika kaynatılmıştır. Kaynatıldıktan sonra etanolle yıkanarak azot gazı ile kurutulup tekrar saf su ile yıkanarak tekrar azot gazı ile kurutulmuştur. Bu işlem 3 kere tekrarlanmıştır. Dışarıdan gelebilecek toz molekülleri ve benzeri şeylerin yüzeye tutunmasını engellemek için kurutma işleminde azot gazı kullanılmıştır. Üretilen ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve homojenliği için temizlik işlemi oldukça önemlidir.

Pürüzsüz cam olarak mikroskop camı kullanılmasının sebebi ise pürüzlülük değeri 4 nm rms'dir. $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ farklı ısıtma işlemleriyle tavlansınca morfolojik olarak değişimleri gözlemlemeye çalışılmıştır fakat taban malzemedan kaynaklı olarak morfolojik bir değişimin olmaması gereklidir. Bu nedenden dolayı da pürüzlülük oranı en düşük olan pürüzsüz mikroskop camı tercih edilmiştir.

3.3.2. MA₃Bi₂I₉ İnce Filmin Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Üretimi

Bu tezde incelenen MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin büyütülmesi Şekil 3.1’de görseli sunulan termal buharlaştırma sistemi kullanılarak Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi’ndeki Mühendislik-Mimarlık Fakültesi’nde bulunan NANO-OP (Nano-malzemeler ve Optoelektronik) Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir. Termal buharlaştırma sisteminde kaplanmak istenen malzemenin yerleştirildiği potaya akım verilerek potanın ısınması sağlanmış ve potaya yerleştirilmiş malzemenin buharlaştırılması sağlanmıştır. Termal buharlaştırma sisteminde buharlaştırılmak istenilen malzemenin buharlaşma sıcaklığına bağlı olarak yaklaşık 100 °C ile 1.800 °C arasındaki sıcaklıklarda buharlaştırma işlemi yapılabilir. Buharlaştırma işlemine başlanmadan önce vakum seviyesi ~10⁻⁶ mBar seviyesine gelmesi beklenmektedir.

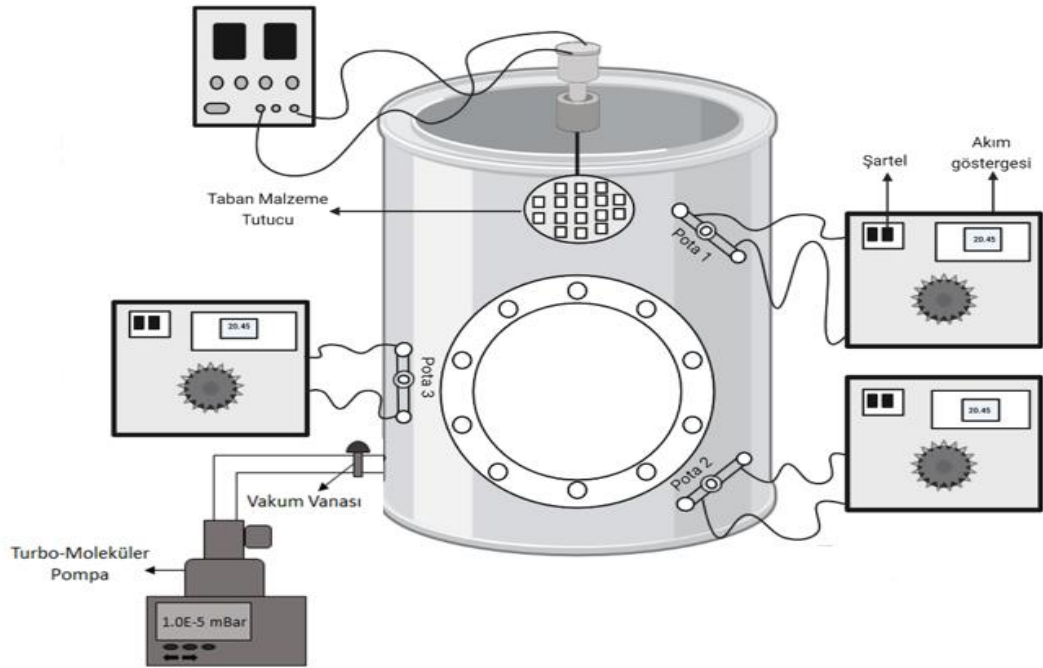


Şekil 3.1. Termal buharlaştırma sistemi

Termal buharlaştırma sisteminin şematik çizimi Şekil 3.2’de sunulmuştur. Termal buharlaştırma sisteminin parçaları sayılacak olunursa, vakum odası, turbo-moleküler vakum pompası, vakum seviyesi okuyucusu, akım kaynakları, akım kaynaklarının bağlı olduğu pabuçlar, pabuçlar arasına yerleştirilmiş potalar, potaların üzerine yerleştirilmiş kapaticılar (shutter) ve döner taban malzeme tutucudan oluşmaktadır. Termal

buharlaştırma sisteminde Pota 1 ve Pota 2 organik potalara bağlı iki adet varyak ve Pota 3 metal buharlaştırma potasına bağlı bir adet varyak olmak üzere toplam üç adet varyak bulunmaktadır. Organik potalara bağlı varyaklar 220V AC giriqli, 50 Hz., 0-7,5 Vac ayarlı 100 ampere kadar akım verilmektedir ve belirlenmiş ayar sahası aralığında, istenilen akımı manuel olarak ayarlamayı sağlar. Metal buharlaştırma potasına bağlı varyak ise sisteme 220V AC giriqli, 50 Hz., 0-5 Vac ayarlı ve 300 ampere kadar akım verilmektedir.

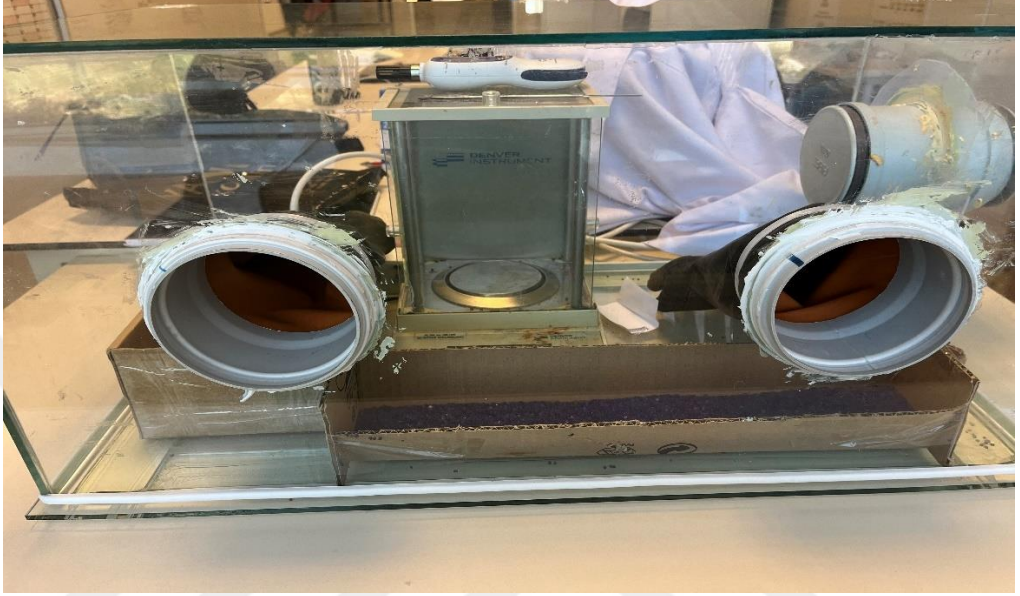
Buharlaştırmak istenen kimyasalların potaları üzerinden yüksek akım geçirilerek potalar ısıtılmaktadır. Isıtılan potaların dirençleri sabit olduğundan akım arttırıldıkça potaların üzerindeki sıcaklık da artmaktadır ve buharlaştırmak istenilen malzemenin buharlaşma sıcaklığına ulaştığında buharlaşma eylemi başlar. Sistemde bulunan shutterların açılması ile buharlaşan atomlar taban malzeme tutucuya doğru yükselerek taban malzeme tutucu üzerindeki taban malzemelere tutunur ve buharlaşma gerçekleşmiş olur.



Şekil 3.2. Termal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi

Asıl kaynak olarak kullanılan MAI ve BiI₃'lerin herhangi bir neme maruz bırakmamak ve kullanılan kimyasalların ömrünü uzatmak için eldivenli kutu kullanılmıştır. Bu eldivenli kutu Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Eldivenli kutunun zemininde bulunan silika jeller ve içeriye gönderilen azot gazı ile nem oranı %4'e düşürülmüştür.

Eldivenli kutu içerisinde azot gazı ile MAI ve BiI_3 'ün kapakları açılmıştır. Hassas terazi ile beraber 0.0533 g CH_3IN (Solaronix) ve 0.1324 gr BiI_3 (Sigma Aldrich %99) tartılmıştır. Tartılan malzemeler eldivenli kutu içerisinde Şekil 3.4'te görseli sunulan cam kuvars potaların içine koyularak termal buharlaştırma sisteminde ilgili kısımlara yerleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Eldivenli kutu



Şekil 3.4. Cam kuvars pota

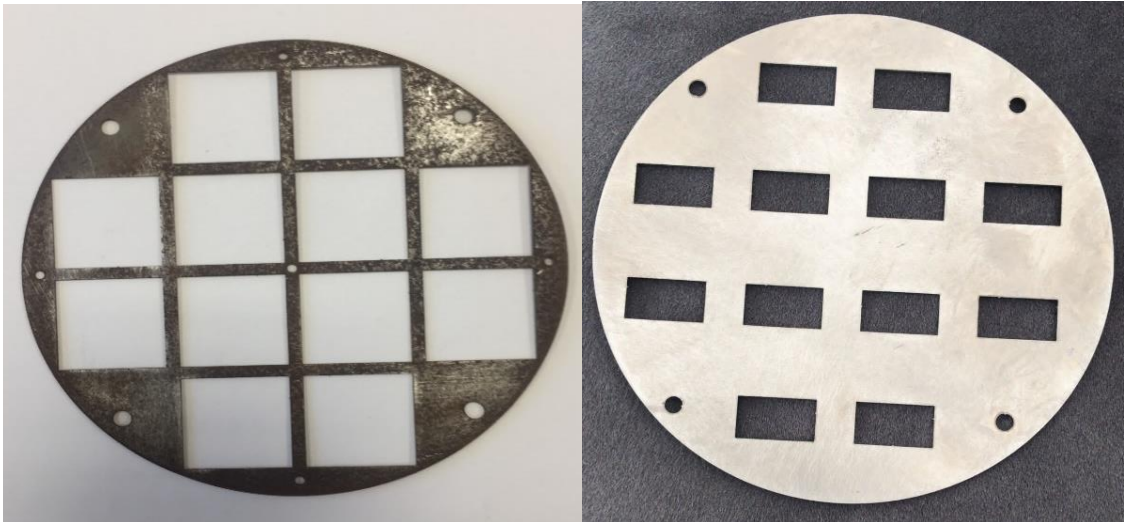
Temizlenen ve üretime hazırlanan pürüzsüz mikroskop camlar malzeme tutucu üzerine özel bir maske ile yerleştirilmiştir ve üzerine tekrar 2. bir maske yerleştirilerek sıkıştırılmıştır. Bu maskeler Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Daha sonra malzeme tutucu termal buharlaştırma sistemine yerleştirilmiştir ve sistem vakuma alınmıştır. İstenilen vakum seviyesine geldiğinde varyaklar ile potalara akım sürülerek potaların ısınması sağlanmıştır. Potaların sıcaklıkları okunamadığından dolayı akımla doğru orantılı olarak buharlaştırma işlemi yapılmıştır. Buharlaştırma işlemi yaklaşık olarak 15 dakika sürmektedir. MAI ve BiI_3 başlangıçta 8 A akım sürülmüştür ve yavaş yavaş artırarak 22

A kadar çıkılmıştır. Malzemeler ısındığında shutterlar aynı anda açılarak ince film büyütme işlemi gerçekleşmiş olur. Buharlaşma işleminin taban malzemelerde homojen bir şekilde oluşabilmesi için taban tutucu dakikada 10 rpm/dk döndürülmüştür. Bulguların sunulduğu 3. kısımda bölüm 3.1.4'te yüzey morfolojisinin incelendiği SEM analizlerinde üretilen ince filmlerin homojen bir yapıya sahip olduğu onaylanmıştır.



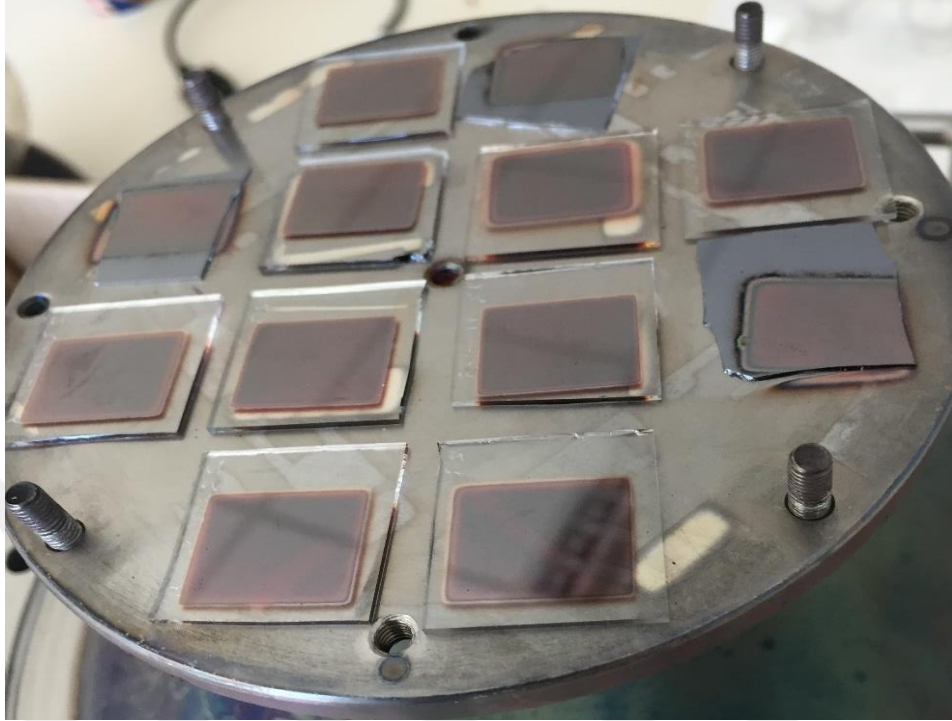
şekil 3.5. Termal buharlaştırma sistemi potaların konumlandırılması

şekil 3.5'te termal buharlaştırma sisteminin içerisi ve potaların konumlandırılması gösterilmiştir. şekil 3.6'da ise termal buharlaştırma sisteminde kullanılan maske tasarımları gösterilmiştir.



şekil 3.6. Termal buharlaştırma sisteminde kullanılan maske tasarımları

Şekil 3.7’de ise termal buharlaştırma sistemiyle pürüzsüz mikroskop camı ve silisyum wafer üzerine büyütülen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin üretimden hemen sonra taban malzeme tutucudaki görselleri sunulmuştur.



Şekil 3.7. Termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmler

3.3.3. Üretilen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ İnce Filmlere Isıl İşlem uygulanması

Üretilen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlere ısıtma işlemi uygulanarak morfolojisinde ve kristalografisindeki değişimler incelenmiştir. Buharlaştırma işleminin ardından Termal buharlaştırma sisteminden taban malzemeler çıkarılarak tavlama işlemi uygulamak için 1 tanesi silisyum wafer olmak üzere 3’erli 7 gruba ayrılmıştır. Bu malzemelerin birinci grubuna ısıtma işlemi uygulanmamış ve diğerlerine 30 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 160 °C ve 200 °C olmak üzere ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi uygulanan ince filmlerin kodları ve ısıtma işlemi uygulamasının detayları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Şekil 3.8’de ise ısıtma işlemi uygulanmasında kullanılan IKA C-MAG HS 7 ısıtıcı manyetik karıştırıcı ve ısıtma işlemi uygulanması yapılırken ki görseli sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Üretilen ve ısıt işlem uygulanan $MA_3Bi_2I_9$ ince filmlerin listesi

Malzeme Kodu	Uygulanan Isıl İşlem Sıcaklığı
TE-1	Isıl işlem uygulanmamış
TE-2	30 °C
TE-3	80 °C
TE-4	100 °C
TE-5	120 °C
TE-6	160 °C
TE-7	200 °C

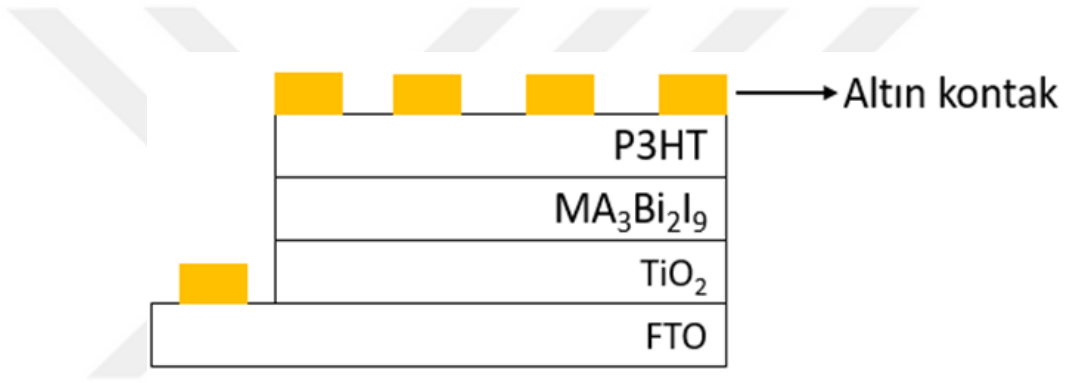


Şekil 3.8. Isıl işlem uygulaması

Isıtıcı ayarlanan sıcaklığa geldiğinde 5 dakika kararlı hale gelmesi beklenmiştir. Kararlı hale gelen ısıtıcı üzerine 1 adet silisyum wafer ve 2 adet $MA_3Bi_2I_9$ kaplı pürüzsüz mikroskop camı yerleştirilmiştir. 5 dakika ayarlanan sıcaklıkta tavlama yapılmıştır. Böylelikle üretilen ve tavlama işlemi yapılan ince filmler yapısal, morfolojik, optiksel ve elektriksel ölçümlere hazır hale getirilmiştir.

3.4. MA₃Bi₂I₉ Perovskit Güneş Hücresi Üretim Süreçleri

MA₃Bi₂I₉ perovskit güneş hücresi üretmek için öncelikle FTO kaplı cam taban malzemeler temizlenmiştir. Temizlenen FTO kaplı taban malzemeler aktif alan oluşturmak için aşındırma işlemi uygulanmıştır. Oluşturulan aktif alana spreysel piroliz yöntemi ile TiO₂ kaplanmıştır ve perovskit güneş hücresinin optik soğurucu tabakasını üretmek için hazır hale getirilmiştir. Optik soğurucu tabakasının üretimi termal buharlaştırma sistemi ile gerçekleştirilmiştir ve bölüm 3.3.2’de detaylı olarak üretim süreçleri anlatılmıştır. Üretilen MA₃Bi₂I₉ perovskit güneş hücresinin tasarımı Şekil 3.9’da gösterilmiştir. MA₃Bi₂I₉ perovskit güneş hücresi üretim süreçleri aşağıdaki ilgili bölümlerde anlatılmıştır.



Şekil 3.9. MA₃Bi₂I₉ perovskit güneş hücresinin tabakaları

3.4.1. FTO Kaplı Cam Taban Malzeme Temizleme Prosedürü

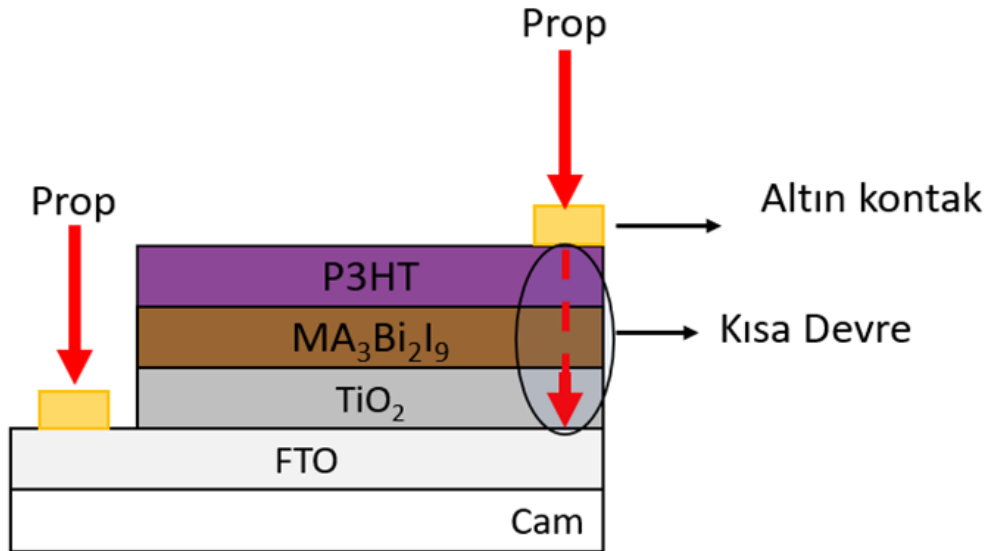
Güneş hücrelerinde hücrenin çalışabilmesi için ışığın hücrenin soğurucu tabakasına kadar ulaşabilmesi ve soğurucu tabakada üretilen yüklerin (elektron-boşluk) ilgili alt ve üst kontağa ulaşabilmesi gerekmektedir. Perovskit güneş hücrelerinde ışığın sorunsuz bir şekilde soğurucu tabakaya kadar ulaşıp oluşan elektronların alt kontakta toplanabilmesi için transparan bir iletken tabaka gerekmektedir. Literatürde cam taban malzeme üzerine sıklıkla kullanılan 2 adet transparan iletken tabaka olduğu belirlenmiştir. Bunlardan biri Florin katkılı kalay oksit (FTO) ve diğeri indiyum katkılı kalay oksit (ITO) tabakasıdır. Bu çalışmada ise buharlaştırılan malzemenin yüzey morfolojisine iyi tutunması için FTO kaplı cam taban malzeme tercih edilmiştir.

Yüzeye yapışan organik molekülleri arındırmak için pamuk ve sabunlu su ile pürüzsüz cam taban malzemenin mekanik temizliği yapılmıştır. Temizlenen taban malzemeler kir ve yağdan arındırmak için saf su (deiyonize su) içerisinde 10 dakika

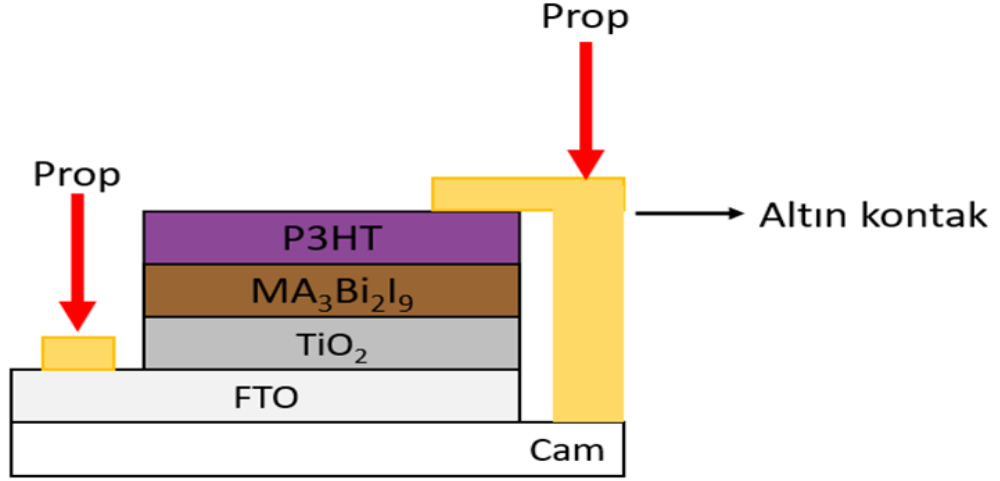
kaynatılmıştır. Kaynatıldıktan sonra etanolle yıkanarak azot gazı ile kurutulup tekrar saf su ile yıkanarak tekrar azot gazı ile kurutulmuştur. Bu işlem 3 kere tekrarlanmıştır. Dışarıdan gelebilecek toz molekülleri ve benzeri şeylerin yüzeye tutunmasını engellemek için kurutma işleminde azot gazı kullanılmıştır.

3.4.2. FTO Kaplı Cam Taban Malzemenin Aşındırılması

Perovskit güneş hücrelerinde ölçümlerdeki kısa devreyi engellemek için aktif alan çalışması yapmak zorundadır. Perovskit güneş hücresinin aktif alan ayrıştırılması yapılmadan tamamen FTO taban malzeme üzerine büyütülmesi durumunda üst metal kontaklara prob temas ettirildiğinde probun fiziksel baskısından kaynaklı olarak probun en üstteki metal kontakten en alttaki FTO tabakasına kadar delmesi ve FTO ile temas etmesi mümkün olabilmektedir. Böylesi bir durum ölçüm esnasında gözle görülemez de hücrede kısa devreye neden olmaktadır. Bu nedenle problemlerin temas edeceği bölgeler FTO'dan aşındırılmalı ve metal üst kontaklar FTO'dan aşındırılmış bölgeden alınmalıdır. Böylesi bir uygulamada problemler aşındırılmış bölgedeki üst metal kontağa temas ettiğinde dahi sadece metal kontaklar üzerindeki kısım aşınacak ancak hücrenin kısa devre yapmasına engel olunacaktır. Şekil 3.10'da kısa devre olan konfigürasyon ve Şekil 3.11'de ise aşındırma işlemi gerçekleştirilerek oluşturulan konfigürasyon gösterilmiştir.

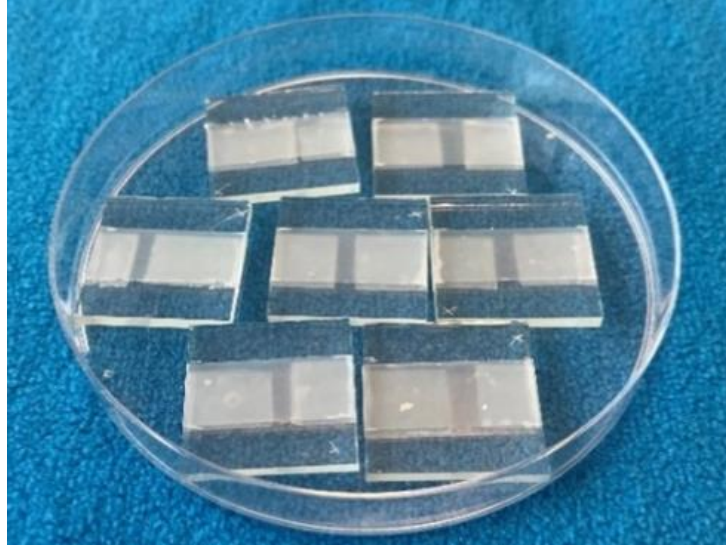


Şekil 3.10. Kısa devre olan konfigürasyon



Şekil 3. 11. Aşındırma işlemi yapılarak tasarlanan konfigürasyon

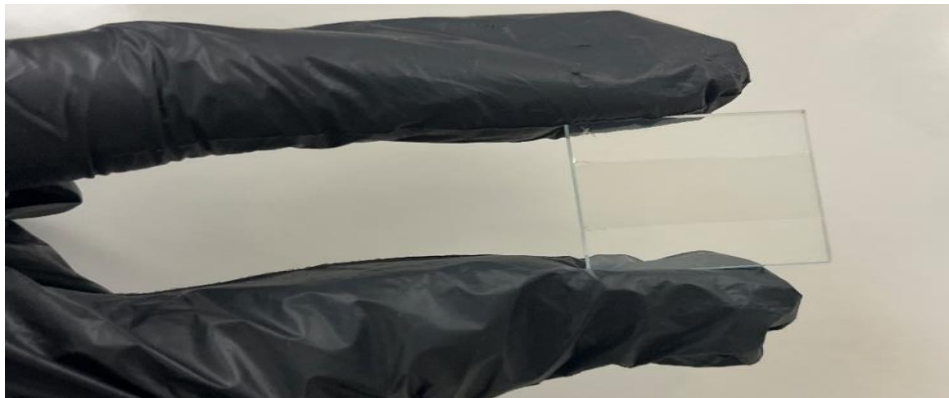
Perovskit güneş hücresinde aktif alan olarak tanımladığımız alanı elde edebilmek için TiO_2 kaplamadan önce FTO tabakasına aşındırma işlemi uygulanmıştır. Aşındırma işlemi yapılacak kısımlar dışındaki alanlar 3M-magic bant ile bantlanmıştır. Aktif alan olarak tanımladığımız açıkta kalan kısımlara ise çinko tozu eklenip homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Aşındırma işlemi için suyun içine %30 oranında hazırlanan HCl eklenmiştir. Hazırlanan karışım çözeltisi pipetle FTO kaplı cam taban malzeme üzerine damlatılmış ve 10 dakika bekletilmiştir. Bu işlemlerin ardından peçete ile fazlalık kısımlar alınmıştır ve saf su ile yıkanmıştır. Son olarak bantlar kaldırılarak iletkenlik kontrol edilmiştir. Şekil 3.12’de FTO kaplı cam taban malzemelerin bantlanması, Şekil 3.13’te aşındırma işlemi ve Şekil 3.14’te ise aşındırma sonrası FTO kaplı cam taban malzemenin son hali gösterilmiştir. Son olarak da bölüm 3.3.5’te belirtilen temizleme prosedürü yeniden uygulanarak taban malzemeler hücre üretimi için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.12. FTO kaplı cam taban malzemenin bantlanması



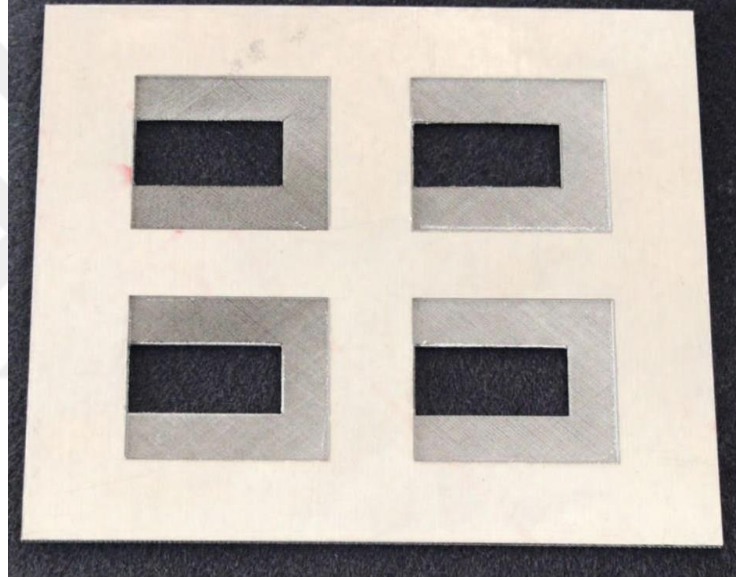
Şekil 3.13. FTO kaplı cam taban malzemeyi çinko tozuyla aşındırılması



Şekil 3.14. FTO kaplı cam taban malzemenin çinko tozuyla aşındırma sonrası

3.4.3.FTO Kaplı Cam Taban Malzeme Üzerine TiO₂ Malzemesinin Püskürterek Kaplama (Spray Pyrosis) Yöntemi ile Üretilmesi

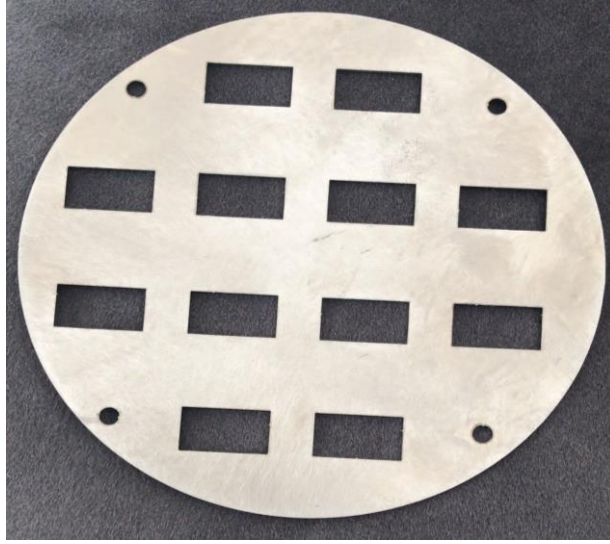
Bu tez çalışmasında TiO₂ kompakt tabaka elde etmek için, 1.25 mL titanyum (IV) izopropoksit, 1 mL asetil aseton ve 5.5 mL etanol 30 dk karıştırılmıştır. Hazırlanan sprej solüsyonu sprej şişesine alınmıştır. Daha sonra ısıtıcı üzerine tasarlanan özel maskelerle beraber FTO kaplı cam taban malzemeler yerleştirilmiştir ve ısıtıcı 500 °C'ye ayarlanmıştır. Isıtıcı 500 °C sıcaklığa ulaştığında ise FTO kaplı cam taban malzemeler üzerine 5 sn aralıklarla 20 sprej darbesi ile TiO₂ kaplanmıştır. Kaplanan TiO₂'ler 500 °C'de 60 dk tavlama işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.15'te TiO₂ kaplamak için özel tasarlanan maske gösterilmiştir.



Şekil 3.15. TiO₂ kaplamak için özel tasarlanan maske

3.4.4.MA₃Bi₂I₉ Perovskit Güneş Hücresinin Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Üretimi

Perovskitin optik soğurucu tabakası MA₃Bi₂I₉ termal buharlaştırma yöntemiyle üretim prosedürü bölüm 3.3.2'de ayrıntılı bir şekilde anlatılan MA₃Bi₂I₉ ince filmin termal buharlaştırma yöntemiyle birebir aynıdır. İnce film buharlaştırma tekniğinden farklı olarak kullanılan taban malzeme pürüzsüz mikroskop camı yerine TiO₂ kaplı FTO cam taban malzeme kullanılmıştır. Ayrıca aktif alanı tanımlayan özel bir maske kullanılmıştır. Bu maske şekil 3.16'da gösterilmiştir. Buharlaştırmanın ardından 12 adet FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉ kaplı cam taban malzeme termal buharlaştırma sisteminden çıkarılıp P3HT kaplanmıştır.



Şekil 3.16. Perovskit güneş hücresi üretiminde kullanılan aktif alan maskesi

Şekil 3.17’de FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉ kaplanan cam taban malzemeler gösterilmiştir.



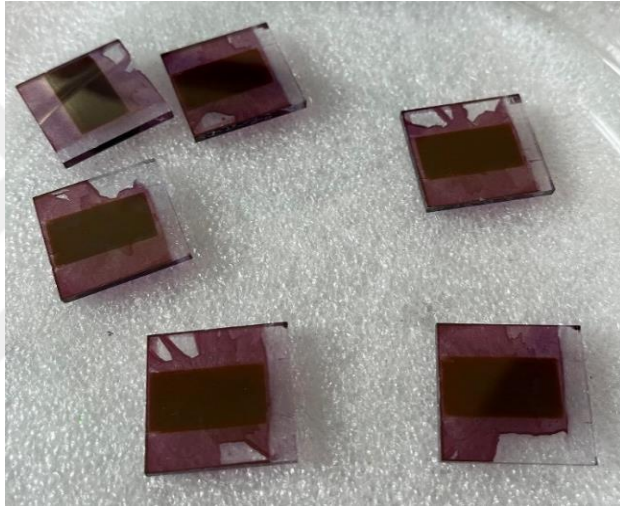
Şekil 3.17. FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉ kaplanan perovskit optik soğurucu tabakası

3.4.5. P3HT Tabakasının Kaplanma Yöntemleri

Azot ortamında eldivenli kutu içerisinde 15 mg/mL P3HT ve 1 mL klorobenzen 60 °C’de 600 rpm’de 40 dakika döndürülerek hazırlanmıştır. Bir adet FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉ kaplı cam taban malzemeye 60 µl Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) (P3HT) damlatılarak 1.500 rpm’de 30 s spin kaplama yapılmıştır ve bu işlem diğer 11 malzeme içinde tekrarlanmıştır. P3HT kaplanan 12 malzemeden klorobenzeni uzaklaştırmak için ise vakum ortamında 30 dk bekletilmiştir. Şekil 3.18’de spin kaplama yapılan cam taban malzemeler gösterilmiştir. Şekil 3.19’da ise P3HT kaplanmış malzemeler gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Spin kaplama ile üretilen P3HT tabakası



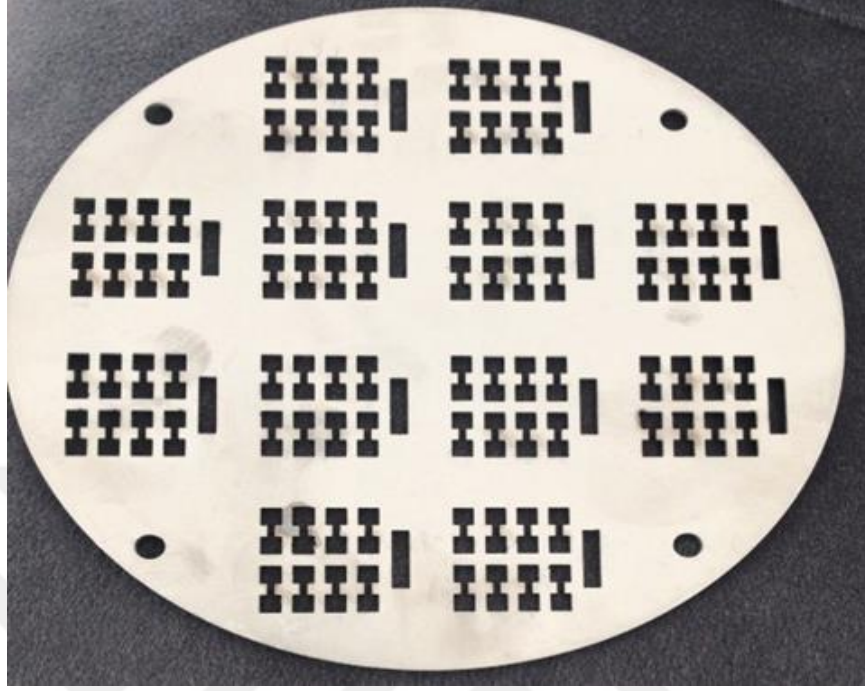
Şekil 3.19. P3HT kaplanan malzemeler

3.4.6. Termal Buharlaştırma Sistemi ile İnce Film ve Perovskit Güneş Hücrelerine Metal Kontak Büyütülmesi

Termal buharlaştırma sistemine özel maskeler ile birlikte taban malzemeler ve kullanılacak metal kontak yerleştirilip sistem vakuma alınmıştır. Bölüm 3.3.2’de ayrıntılı bir şekilde anlatılan termal buharlaştırma sistemiyle üretim prosedürü birebir aynıdır. Metal kontak büyütme de ise yüksek sıcaklıklara çıkabilen metal buharlaştırma potası kullanılmıştır.

Büyütülen metal kontaklar 500 nm kalınlığındadır. İnce filmlerde metal kontak olarak gümüş kullanılmıştır. Üretilen perovskit güneş hücresinde kullanılan metal kontakların ölçümlerde karşılaştırılması için ayrı ayrı gümüş ve altın kontak büyütülmüştür. Şekil 3.20’de metal kontak için kullanılan maske, Şekil 3.21’de gümüş

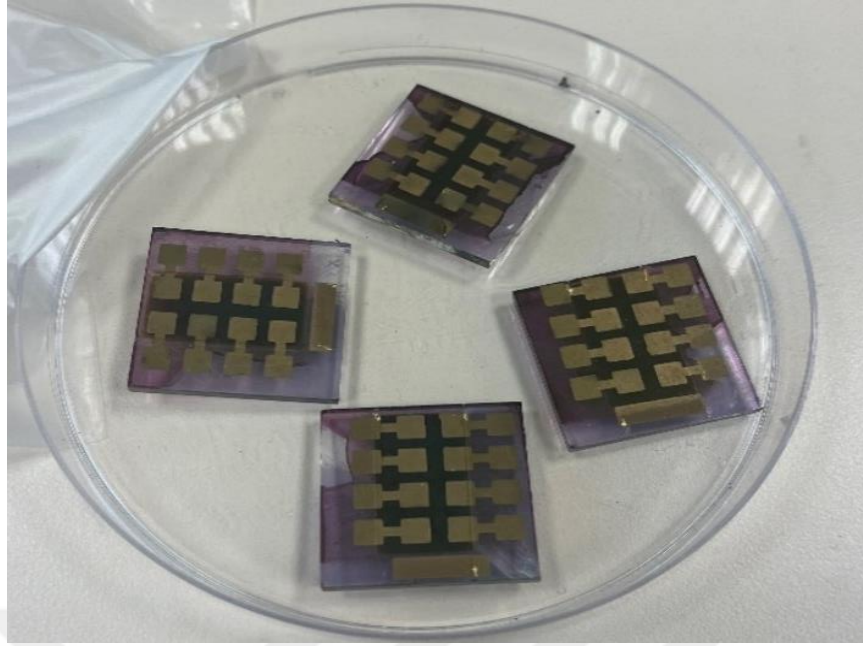
kontak atılan ince filmler ve Şekil 3.22’de ise altın kontak büyütülen malzemeler gösterilmiştir.



Şekil 3.20. Metal kontak için tasarlanan maske



Şekil 3.21. Gümüş kontak büyütülen $MA_3Bi_2I_9$ ince filmler



Şekil 3.22. FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au/ Perovskit güneş hücresi için altın kontak büyütülen malzemeler

3.5. İnce Film ve Perovskit Güneş Hücresi Karakterizasyon Yöntemleri

Pürüzsüz cam ve silisyum wafer taban malzeme üzerine büyütülen MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin optik analizlerinde UV-Vis ölçümleri, yapısal analizlerinde XRD ölçümleri ve morfolojik analizinde SEM ölçümleri yapılmıştır. Buharlaştırılacak olan MAI ve BiI₃ kimyasallarının bozunma sıcaklıklarını öğrenmek için de TG ölçümleri alınmıştır. Üretilen MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin elektriksel ve optiksel karakterizasyonları yapılmıştır.

FTO kaplı cam taban malzeme üzerine üretilen perovskit güneş hücresine farklı ısıtma işlemler uygulanarak I-V ölçümleri alınmıştır.

3.5.1. İnce Film Yapısal Karakterizasyon Yöntemi

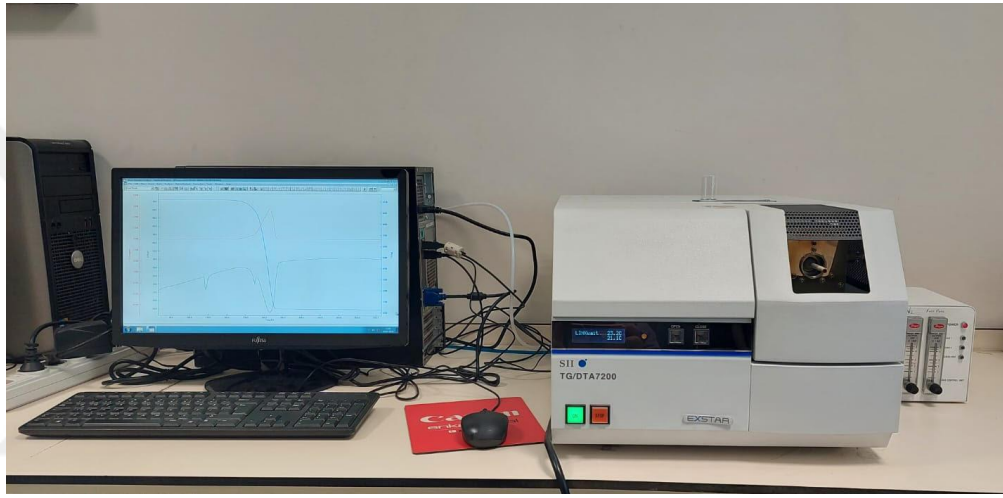
Pürüzsüz cam ve silisyum wafer taban malzeme üzerine büyütülen MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin optik analizlerinde UV-Vis ölçümleri, yapısal analizlerinde XRD ölçümleri ve morfolojik analizinde SEM ölçümleri yapılmıştır. Üretilen MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin elektriksel ve optiksel karakterizasyonları yapılmıştır.

3.5.1.1. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Termogravimetri, malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Numune sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak

ölçölüp kaydedilmektedir. Genel olarak, deney numunesinin kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir.

MAI ve BiI₃ toz formundaki kimyasalların azot gazı ortamında Termal analizleri Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi (MAKÜ) Bilimsel ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (BİLTEKMER) yapılmıştır. Şekil 3.23'te kullanılan Termogravimetrik Analiz cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.23. Termogravimetrik Analiz Cihazı

3.5.1.2. Morötesi ve görünür bölge (UV-Vis) soğurma spektroskopisi

Ultraviyole görünür (UV-Vis) spektroskopisi, bir numune tarafından soğurulan ve yayılan ışığı ölçmek için kullanılan bir tekniktir. Ölçülmek istenen numune bir ışık kaynağı ve fotodedektör arasına konur ve UV-Vis ışık demetinin yoğunluğu numuneden geçmeden önce ve geçtikten sonra ölçülür. Yani diğer bir deyişle UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması soğurulmanın arttığını gösterir. (Ateş vd., t.y.)

Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurma Spektroskopisi analizleri yapılırken Shimadzu 2600 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler ise Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü'nde bulunan laboratuvarında yapılmıştır. Analiz yapılırken 300 nm ile 1.100 nm dalga boyları arasında 2 nm adımlarla ölçüm alınmıştır. Ölçüm sırasında temiz ve boş pürüzsüz bir mikroskop

camı koyularak background alınmıştır. Akabinde ise buharlaştırdığımız ve ısıtıl işlem uyguladığımız $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin UV-Vis ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.24'te ölçüm alınan UV-Vis cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.24. Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) soğurma spektroskopisi cihazı

UV-Vis analizlerinden elde edilen parametreler ile kullanılacak ince filmlerin optik soğurma katsayı eşitlikleri 2.1'de verilmiştir.

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (2.1)$$

$y = m(x)$ y eksenini sıfıra eşitlenirse sonuç olarak bize x eksenini verir.

$$0 = A(h\nu - E_g) \quad (2.2)$$

$$E_g = h\nu \quad (2.3)$$

Tauc 1968'de bant aralıklarını hesaplamak için denklem 2.1'i kullanmıştır.

α = Optik soğurma katsayısı

h = Planck sabiti

ν = Gelen fotonun frekansı

A = Orantı sabitidir. Genellikle amorf malzemeler için 1 alınır.

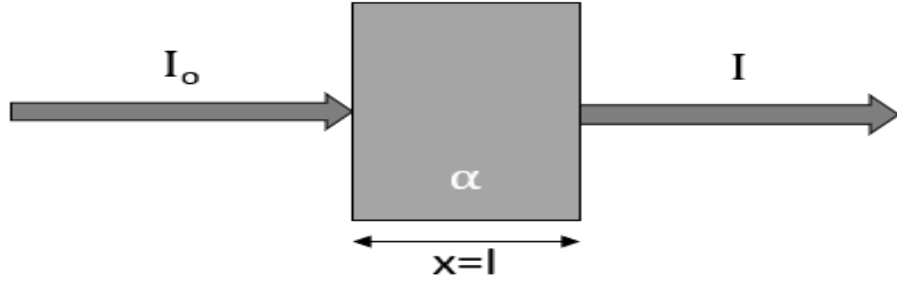
E_g = Optik enerji aralığı

γ = Elektron geçişinin yapısını gösterir.

$\gamma = \frac{1}{2}$ indirekt

$\gamma = 2$ direkt

Beer-Lambert Yasasına göre, bir ortamdan geçen ışık miktarı, ışığın ortam içinde kat ettiği yol ve ortam konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılıdır. Soğurulan ışık miktarı ile de doğru orantılıdır. Şekil 3.25'te ışığın ince film içerisinde geçişinin şematik çizimi gösterilmiştir. Beer-Lambert Yasası eşitlik 2.4'te gösterilmiştir. Denklem yeniden düzenlenip x yerine l konulmuştur.



Şekil 3.25. Işığın ince film içerisinde geçişinin şematik çizimi

I = Geçen ışınım şiddeti
 I_0 = Gelen ışınım şiddeti
 α = Optik soğurma katsayısı
 $x=l$ = İnce filmin kalınlığı

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} = e^{-\alpha l} \quad (2.5)$$

$$\log \frac{I}{I_0} = \log(e^{-\alpha l}) \quad (2.6)$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -\alpha l \log(e) \quad (2.7)$$

Denklem 2.6'da ki ifade denklem 2.8'de ki formunda sunulursa

$$\log(e) = 0,4343 \quad (2.8)$$

$$\log \frac{m}{n} = -\log \frac{n}{m} \quad (2.9)$$

$$\log \frac{I}{I_0} \equiv A = -\alpha l (0,4343) \quad (2.10)$$

$$\log \frac{I_0}{I} \equiv A = \alpha l (0,4343) \quad (2.11)$$

$$\alpha = 2,302 \frac{A}{l} \quad l=1 \text{ için} \quad (2.12)$$

$$\alpha = \frac{1}{0,4343} A \quad (2.13)$$

$$\alpha = 2,302 A (\text{cm}^{-1}) \quad (2.14)$$

3.5.1.3.X-ışını kırınım yöntemi (XRD)

Bu çalışmada incelediğimiz $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin X-ışını kırınımı analizleri Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi (MAKÜ) Bilimsel ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (BİLTEKMER) yapılmıştır. X-ışını kırınımı analizleri Brucker marka D8 ADVANCE model X-ışını Toz Difraktometresi cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümlerde $1,54 \text{ \AA}$, Cu K(α) ışın kaynağı kullanılmıştır. XRD ölçümleri alınırken ince filmin ölçümünün sorunsuz yapılabilmesi çok önemlidir. Burada en büyük sorun taban malzemeden gelen XRD sinyallerinin ince filmin kendisinden gelen XRD sinyallerini bastırmasıdır. İnce filmlerde XRD analizi yapılırken alt tabakadaki gürültüyü azaltmak için n tipinde 100 düzleminde silisyum wafer kullanılmıştır. N tipi silisyum wafer da 70°C 'de kendine ait çok yüksek XRD tepe değeri olduğu ve öncesinde herhangi bir XRD tepe değeri olmadığı görülmüştür. Ölçüm yapılan cihazın aralıkları da dikkate alınarak 8 ile 60 derece arasında 2θ tarama aralığında belirlenmiştir. Bu aralıkta taban malzemeden gelecek herhangi bir sinyalin olmadığını bilerek ince filmin kendi X ışını kırınım desenleri gözlemlenmiştir. Şekil 3.26'da kullanılan X-ışını kırınım cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.26. X-ışını Kırınım cihazı

3.5.1.4.Taramalı elektron mikroskop (SEM) yöntemi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek enerjili elektronlarla parçacık yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. SEM numunenin topografi ve kompozisyonunu incelemeyi sağlar. SEM incelenecek numunede yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile analiz eder.

Büyütülen ve farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan ince filmlerin SEM ölçümleri ve analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM) laboratuvarlarında FEI QUANTA FEG 250 model SEM cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda uygulanan ısıtma işlemlerin karşılaştırılmasının kolay gerçekleştirilebilmesi için her malzemede aynı büyütme oranında ölçümler alınmıştır. Atmosferik etkiye bağlı olarak morfolojideki değişimi minimum ölçekte olması için ve SEM ölçümlerinin çözünürlüğünü arttırmak için bütün ölçümler yüksek vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.27’de taramalı elektron mikroskobu cihazı gösterilmiştir.



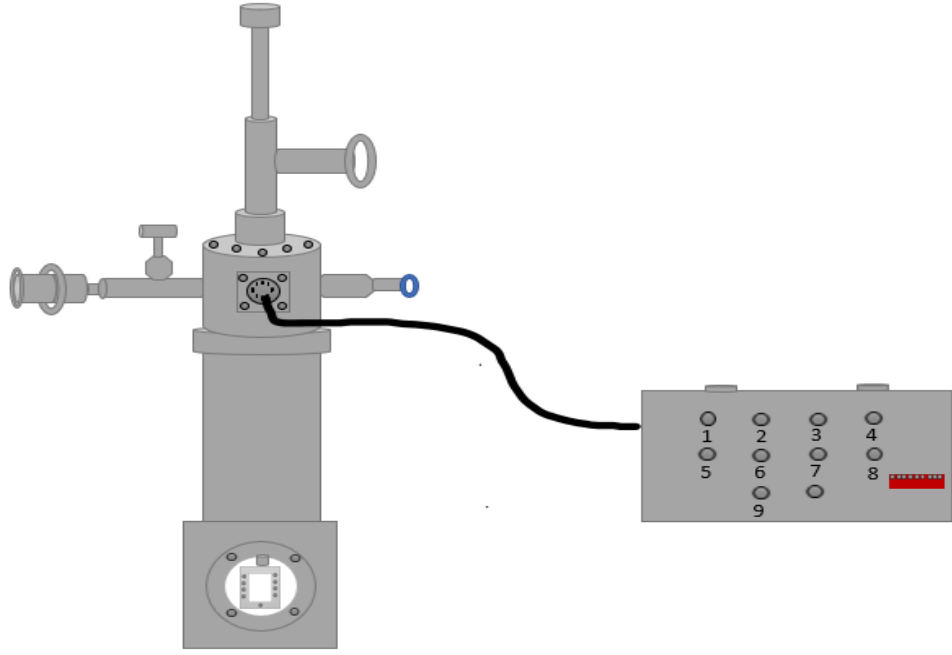
Şekil 3.27. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı

3.5.2.MA₃Bi₂I₉ İnce Filmlerin ve MA₃Bi₂I₉ Güneş Hücresinin Elektriksel Karakterizasyonları

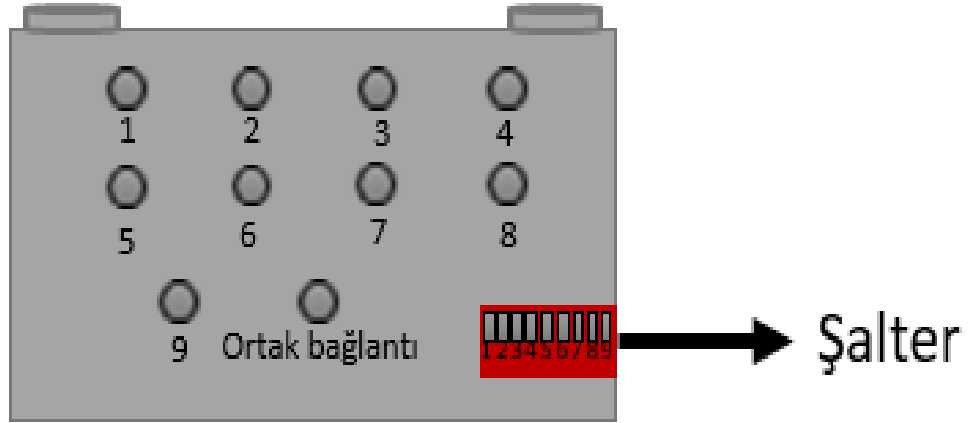
MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin elektriksel ve optiksel karakterizasyon ölçümleri Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü'nde Doç. Dr. Üyesi Gökhan YILMAZ tarafından kurulan Nano Malzemeler ve Optoelektronik Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

İnce filmlerin elektriksel ve optiksel karakterizasyonu için kullanılan ölçüm sisteminde; üretilen malzemeleri yüksek vakum ortamında ve istenilen sıcaklıklarda ölçülmesini sağlayan bir adet kriyostat, bir adet turbo moleküler pompa, bir adet PKR 251 model pirani tipi vakum ölçer, bir adet Pfeiffer 3691 model dijital vakum okuyucu, bir adet Lake Shore 325 model sıcaklık kontrol ünitesi, bir adet Keithley 617 Elektrometre kullanılmıştır.

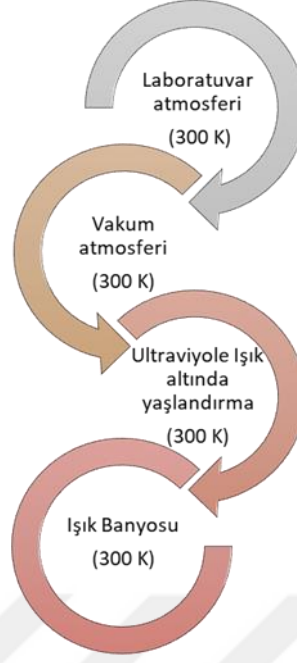
Güneş hücresi ölçümlerinde ise bir adet turbo moleküler pompa, bir adet PKR 251 model pirani tipi vakum ölçer, bir adet Pfeiffer 3691 model dijital vakum okuyucu, bir adet Lake Shore 325 model sıcaklık kontrol ünitesi, bir adet Keithley 2400 Source Measure Unit, bir adet Osram ENH 250W halojen lamba bulunmaktadır. Sistemdeki kriyostatın tasarımı bireysel olarak tasarlanmış olup sıvı azot sıcaklığı ile çalışabilmektedir. Bu sıcaklıklar 77 K ile 450 K'dir ve 10⁻⁶ mBar vakum seviyesine inebilmektedir. Kriyostat üzerinde farklı gaz girişleri mevcuttur. Sıcak kontrollü ölçüm alınabilir ve üzerinde 9 prob vardır. Bu kriyostat sisteminde hem tabaka hem hücre iletkenlik ölçülebilmesi için bir adet devre kontrol paneli Doç. Dr. Gökhan YILMAZ tarafından tasarlanmış ve üretilmiştir. Tabaka ölçümlerinde 1 ile 2, 2 ile 3 gibi kontaklar arasından ölçüm alınmıştır. Hücre ölçümlerinde ise 9 numara, ortak bağlantı ve şalter kullanılarak ölçüm alınmaktadır. 8 adet kontak ortak bağlantıya bağlanmıştır ve hangi kontakten ölçüm alınmak isteniyorsa şalterden o kontak numarası açılarak ölçüm alınmıştır. Ölçüm sisteminde kullanılan kriyostatın tasarımı Şekil 3.28'de gösterilmiştir. Şekil 3.29'da devre kontrol panelinin tasarımı gösterilmiştir. MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin ölçüm prosedürü ise Şekil 3.30'da gösterilmiştir.



Şekil 3.28. Ölçüm sisteminde kullanılan kriyostatın tasarımı



Şekil 3.29. Kriyostat sisteminde kullanılan kontrol paneli



Şekil 3.30. Kriyostata yerleştirilen malzemenin karanlık ortamdaki ölçüm prosedürünün akış diyagramı

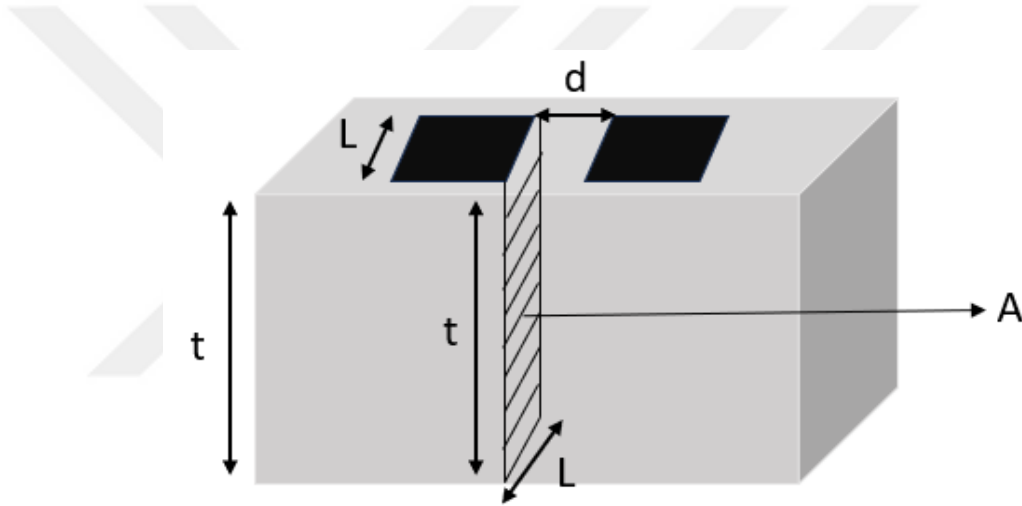
Üretilen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmler kriyostata yerleştirilmiştir. Yerleştirilen ince film oda sıcaklığında (25°C) pozitif polaritede tarama yapılarak ohmik I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu ölçüm ile malzemenin ohmik davranışı belirlenmiştir. İnce film malzemenin elektriksel ölçümleri ohmik bölgede belirlenen gerilim altında gerçekleştirilmiştir. Ohmik gerilimi belirlenen ince filmin karanlık iletkenlik değerleri bilgisayar kontrollü zamana bağlı bir şekilde kayıt altına alınmıştır. Alınan karanlık iletkenlik değerleri kararlı hale geldiğinde kriyostat sistemi vakuma alınmış ve vakum atmosferine alındığındaki değişimler kayıt altına alınmıştır. Vakum atmosferinde devam eden zamana bağlı karanlık ölçümleri kararlı hale geldiğinde ise malzeme 405 nm dalga boyundaki ultraviyole ışık altında yaşlandırma yapılmıştır. Yapılan yaşlandırma da alınan ölçüm değerleri kararlı hale geldiğinde ışık kaynağı kapatılıp karanlıkta devam eden iletkenlik değerindeki değişim kayıt edilmiştir. Karanlık ortamda devam eden iletkenlik ölçümü gözlemlenerek kararlı hale geldiğinde 120 V 250W ENH Halojen lamba ile ışık banyosu yapılmıştır. Daha sonra ışık banyosunda da iletkenlik değerleri kararlı hale geldiğinde ışık kapatılır ve karanlık ortamda iletkenlik kayıt altına alınmaya devam edilmiştir. Bu işlemin ardından iletkenlik değerleri kararlı hale geldiğinde ise ölçüm durdurulup burada elde edilen iletkenlik değerleri karşılaştırılarak malzemeye uygulanan farklı stres faktörlerinin malzemede geri

dönüşümlü, kısmı geri dönüşümlü ya da geri dönüşümsüz bir etki yapıp yapmadığı kontrol edilmiştir.

Yapılan elektriksel karakterizasyon ölçümlerinin tamamı HT-Basic programı ile bilgisayar kontrollü olarak ve gerçek zamanlı gerçekleştirilmiştir. Bu adımlar farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlere de uygulanmıştır ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3.5.2.1. Kararlı durum karanlık öz iletkenlik mekanizması

Bu tez kapsamında eş yüzeyli kontak yapısı kullanılmıştır. Bu kontak yapısı Şekil 3.31’de gösterilmiştir. Kontak konfigürasyonunda malzeme geometrisi dikkate alınarak iletkenlik hesabı yapılmıştır. İletkenlik hesabı denklem 2.15’te ve denklem 2.16’da gösterilmiştir.



Şekil 3.31. Malzeme geometrisi

$$J = \sigma \cdot E \quad (2.15)$$

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.16)$$

Denklem 2.15’te akım yoğunluğunun öz iletkenlik ve elektrik alan parametreleri ile yazıldığı görülmektedir. Denklem 2.15’te öz iletkenlik parametresini yalnız bırakacak olursak denklem 2.16 elde edilmiş olunur. Karanlık öz iletkenlik denklemini oluşturan Akım yoğunluğu (J), iletkenliğin gerçekleştiği kesin alan (A), metal kontaklar arasındaki elektrik alan (E) bileşenleri Şekil 2.31’deki geometrik parametreler ile yeniden tanımlanacak olunursa sırası ile denklem 2.17, 2.18 ve 2.19 elde edilmiş olunur.

J = Akım yoğunluğu (birim alandan geçen akım miktarı)

$$J = \frac{I}{A} \quad (2.17)$$

$$A = t.L \quad (2.18)$$

$$E = \frac{v}{d} \quad (2.19)$$

A = Akımın geçtiği kesit alanı

t = ince filmin kalınlığı

L = kontak boyu

E = kontaklara uygulanan gerilim sonucunda kontaklar arasında oluşan elektrik alan

v = filme uygulanan gerilim

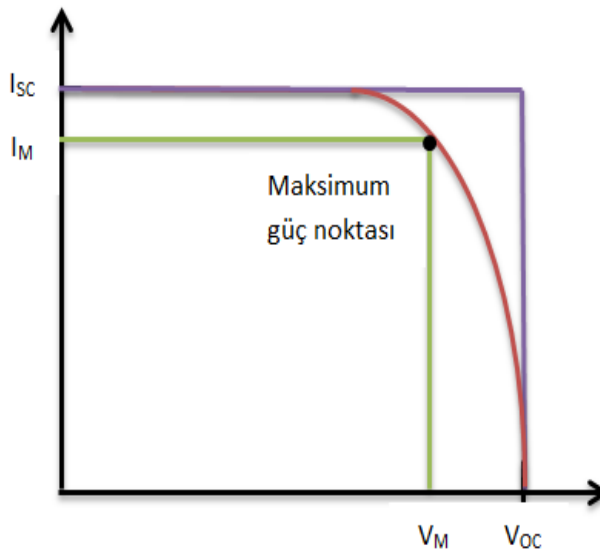
d = kontaklar arasındaki mesafe

Karanlık öz iletkenliği oluşturan bu parametreler denklem 2.16'da yerine yazılacak olunursa öz iletkenliğin ince film geometrik parametrelerine ait denklemi elde edilmiş olunur. Elde edilen bu ifade denklem 2.20'de sunulmuştur.

$$\sigma(T) = \frac{I_d(T).d}{V.t.L} \quad (2.20)$$

3.5.2.2.Perovskit güneş hücresinin elektriksel karakterizasyon yöntemleri

Güneş hücresinin açık devre gerilimi (V_{oc}), hücreden geçen akımın sıfır olması durumunda hücre uçlarından ölçülen gerilimdir. Güneş hücresinin kısa devre akımı (I_{sc}) ise, sıfır gerilimde ve aydınlatma altında hücreden geçen akımdır. Paralel direnç etkilerinin ihmal edildiği ideal durumda ışıqla oluşan akıma eşit olup, ışıqlım şiddetine bağılıdır. Şekil 3.32'de örnek bir I-V grafiğı sunulmuştur.



Şekil 3.32. I-V Grafiğı

Şekil 3.32’de görüleceği gibi iki adet dikdörtgen alan tanımlanmaktadır. Bu alanlardan büyük olanı kısa devre akımı ile açık devre geriliminin çarpımından oluşurken içerideki yeşil ile tanımlanmış olan küçük dikdörtgen maksimum güç değerindeki akım ve gerilim değerlerinin çarpımından oluşmaktadır. Literatürde bir güneş hücresinin verim hesabı yapılırken belirli parametrelerden bahsedilmektedir. Bunlardan en önemlisi olarak doldurma faktörü (Fill Factor, FF) ifadesi geçmektedir. Doldurma Faktörü tanımlanacak olunursa: Bir güneş hücresinin maksimum çıkış gücünü, açık devre gerilimi ve kısa devre akımına bağlı olarak tanımlamak için kullanılan bir değişkendir. Seri direnç arttıkça, FF değeri azalır. Doldurma faktörü (FF), maksimum güç değerinin (P_{MP}) açık devre gerilimi (V_{OC}) ve kısa devre akımı (I_{SC}) çarpımına bölünmesiyle belirlenir. Doldurma faktörünün değeri, güneş hücresinin ideallığının bir ölçüsüdür. Doldurma faktörünün aldığı değerler güneş hücresinin kalitesini belirler.

İdeal bir güneş hücresinde, $FF = 1$ ’dir. Bu nedenle, herhangi bir güneş hücresinde doldurma faktörünün 1’e yakın olması istenir. Doldurma faktörünü matematiksel olarak ifade etmemiz gerekirse denklem 2.21’deki gibi sunulabilir.

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}} = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2.21)$$

Güç dönüşüm verimliliği (PCE) ise hücre performansını karşılaştırma yapmada kullanılan bir parametredir. Elde edilen maksimum gücün yüzeye gelen ışık enerjisinin gücüne ($P_{ışık}$) oranıdır. Güç dönüşüm verimliliği güneş spektrumuna, aldığı ışık enerjisinin yoğunluğuna ve hücre sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. PCE’nin matematiksel ifadesi denklem 2.22’de sunulmuştur.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ışık}} = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{ışık}} \times 100 \quad (2.22)$$

Perovskit $MA_3Bi_2I_9$ güneş hücresinin karakterizasyonu yapılırken sistemde bulunan cihazlar bölüm 3.5.2’de ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Bölüm 3.5.2’den farklı olarak güneş hücresi ölçümü yapılırken Keitley 2400 Source Measure Unit cihazı kullanılmıştır. Üretimden hemen sonra, 6. gün ve 12. günlerde laboratuvar atmosferinde ölçüm alınarak değişimler gözlemlenmiştir. Diğer bir malzemede ise argon atmosferinde ölçüm alınırken karşılaştırma yapmak için malzemeyi ısıtma işlemi uygulanmadan ve 30 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 160 °C, 200 °C sıcaklık uygulanarak ölçümler alınmıştır.

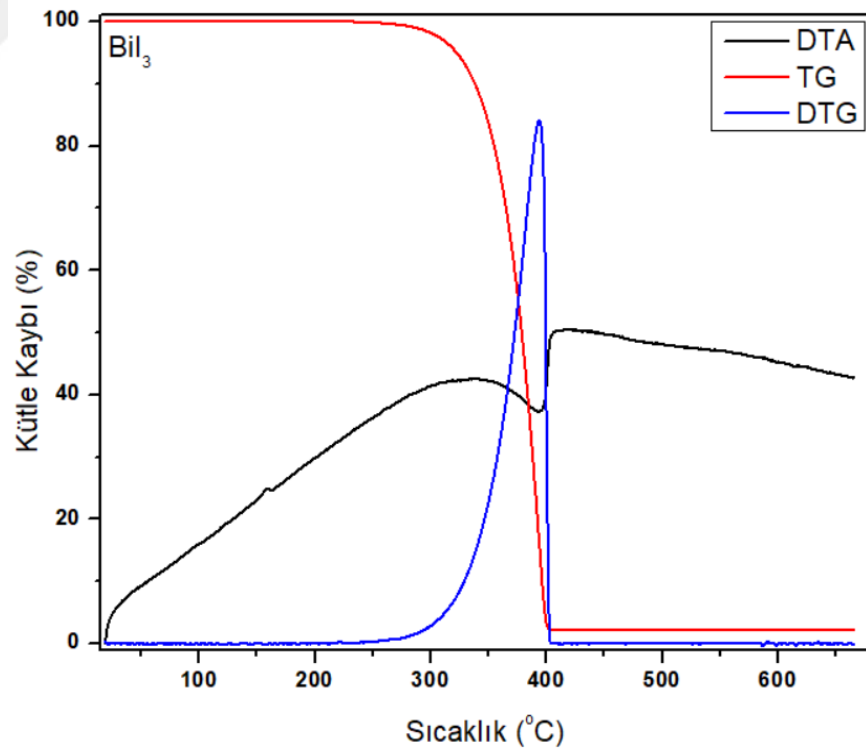
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. İnce Film Karakterizasyon Bulguları

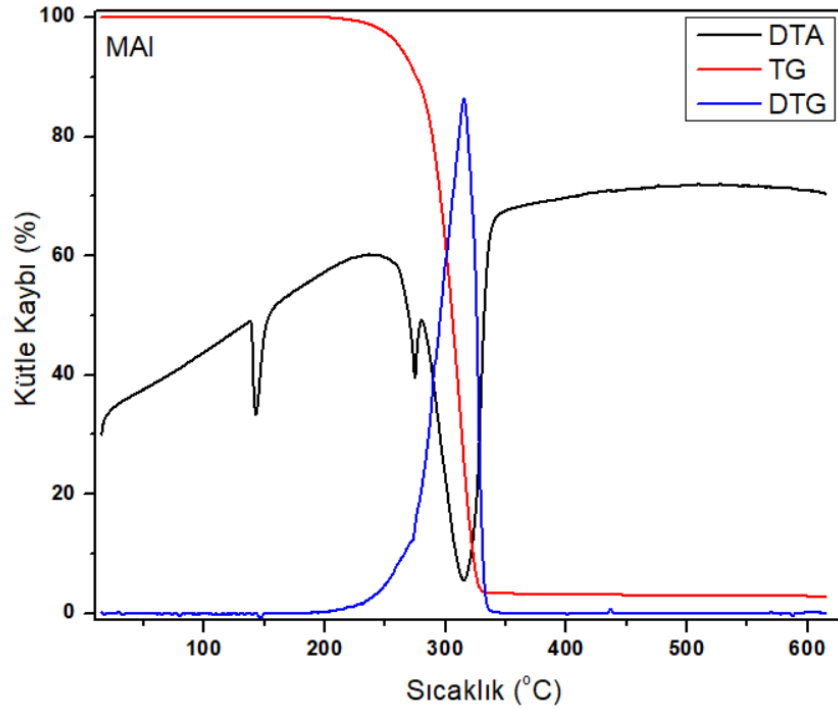
Buharlaştırılacak olan MAI ve BiI_3 kimyasallarının bozunma sıcaklıklarını öğrenmek için de TG ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Üretimleri tamamlanan pürüzsüz cam ve silisyum wafer taban malzeme üzerine büyütülen ve ısıtıl işlem uygulanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin optik analizlerinde UV-Vis, yapısal karakterizasyon çalışmalarında XRD teknikleri kullanılmıştır. İnce filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde SEM mikro grafikler kullanılmıştır. Ayrıca üretilen $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin elektriksel ve optiksel karakterizasyonları da gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu ölçüm sonuçları Bölüm 3’te ayrıntılı olarak sunulmuştur.

4.1.1. Termal Analiz Bulguları

MAI ve BiI_3 toz formundaki kimyasalların TG/DTG/DTA ölçümleri azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin TG/DTG/DTA eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.1. Toz formundaki BiI_3 için TG/DTG/DTA eğrileri



Şekil 4.2. Toz formundaki MAI için TG/DTG/DTA eğrileri

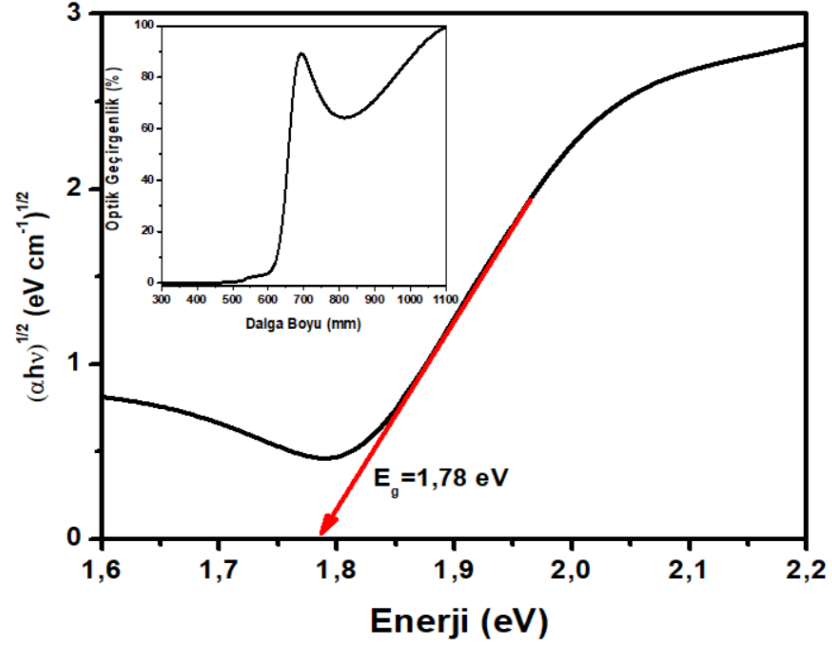
TG ve DTG bozunmanın kaç basamakta gerçekleştiğini gösterir. DTA ise bu sıcaklık aralığındaki fiziksel değişimleri (erime, buharlaşma, faz dönüşümü vb.) gösterir. Şekil 4.1’de BiI_3 DTG eğrisinde 233 °C- 403°C sıcaklık aralığının tepe noktası 394 °C olan bir endotermik pik gözlemlenmektedir. Bu pik bozunmaya karşılık gelmektedir. TG eğrisinde bu aralıkta BiI_3 bileşiği %2,19 kütle kaybı ile bozunmaktadır. BiI_3 teorik olarak erimek noktası 408 °C’dir. TG verisinde ise bozulma olmuştur ama ilgili erime noktası gözlemlenmemiştir.

Şekil 4.2’ye bakıldığında MAI DTG eğrisinde 202 °C- 330 °C sıcaklık aralığında ve tepe noktası 316 °C olan bir pik gözlemlenmektedir. TG eğrisinde bu aralıkta MAI bileşiği %2,76 kütle kaybı ile bozunmaktadır. DTG’de 316 °C’de gözlemlenen pik bozunmanın en şiddetli olduğu sıcaklığı vermektedir. DTA’da ilk pikin faz dönüşümü olduğu düşünülmektedir. 2. pikte ise MAI erimeye başlayıp daha sonra bozulmaktadır.

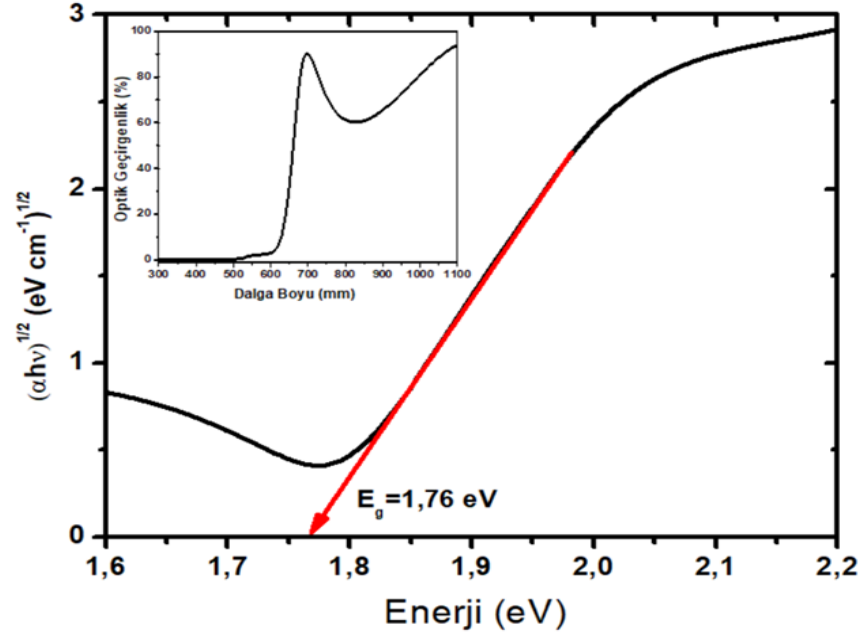
4.1.2. UV-Vis Analiz Bulguları

Pürüzsüz cam taban malzeme üzerine büyütülen ve ısıtıl işlem uygulanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin bölüm 3.5.1.2’de anlatılan parametrelerle UV-Vis analizleri yapılmıştır. UV-Vis verilerinden elde edilen parametrelerle Beer-Lambert yasası kullanılarak ince filmlere ait optik soğurma katsayısı spektrumları hesaplanmış ve optik soğurma katsayısı

grafikleri çizdirilmiştir. Elde edilen optik soğurma katsayısı grafiklerinden yine bölüm 3.5.1.2’de anlatılan Tauc gap hesabı yapılarak ince film malzemelerin optik gapleri belirlenmiştir. Analizleri yapılan ince filmlerin optik soğurma katsayısı grafikleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.9 arasında sunulmuştur. Her optik soğurma katsayısı grafiğinin iç indeksinde optik geçirgenlik grafiği ve yine her grafik içerisinde optik gap değeri gösterilmiştir.



Şekil 4.3. TE-1 kodlu ısıtıl işlem uygulanmamış malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği

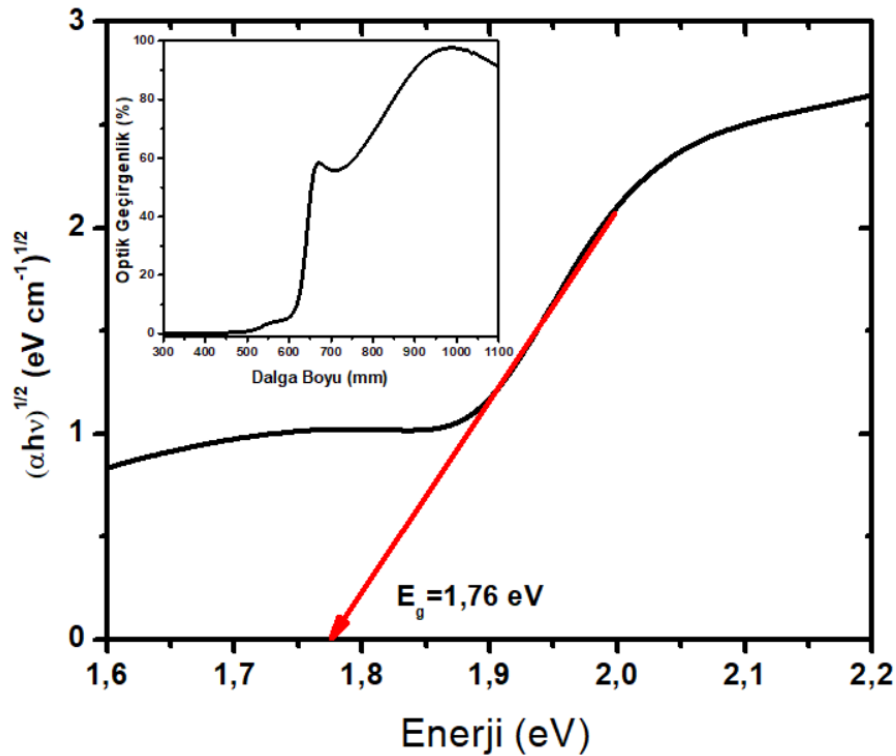


Şekil 4.4. TE-2 kodlu 30 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği

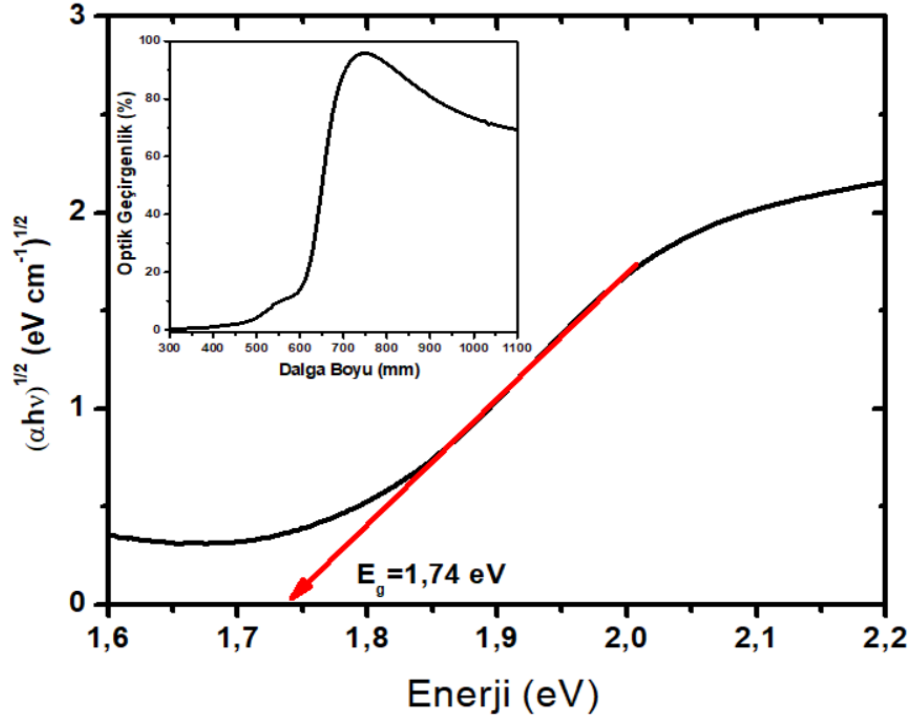
Şekil 4.3’te termal buharlaştırma yöntemi ile eş buharlaştırma prosedürü ile üretilmiş ve ısıtma işlem uygulanmamış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin optik soğurma grafiği sunulmuştur. Grafiğin iç indeks grafiğinde ise yine aynı ince filme ait optik geçirgenlik grafiği de sunulmuştur. Grafikten görüleceği üzere 2.2 eV ile 1.8 eV aralığında pürüzsüz bir optik soğurma grafiği gözlemlenmektedir. Bu durum ince film malzemenin homojen olarak üretilmiş olduğunu ve perovskit yapısının elde edildiğinin bir göstergesidir. Bununla birlikte 1.6 eV ile 1.8 eV arasında ikinci bir tepe değerinin belirmeye başladığı görülmektedir. Bu durum ise ince filmin yapısını içerisinde farklı fazlardan kaynaklı düşük enerjili soğurmaların oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.3’te 2 eV ile 1.8 eV arasındaki düzlemsel bölge bir doğru ile uzatılarak (grafik içerisinde kırmızı ok ile uzatılarak) enerji eksenini kestiği kısım belirlendiğinde Tauc gap diğer bir isimle optik gap belirlenmiştir. Bu değer 1.78 eV olarak belirlenmektedir. Yine aynı grafiğin içerisinde sunulmuş olan optik geçirgenlik grafiğinin tepe noktasından keskin düşüşün başladığı bölgeye bakıldığında 693 nm dalga boyu belirlenmektedir. Bu değer enerjiye çevrilecek olunursa 1.78 eV’ye karşılık gelmektedir. Bu durum Tauc gap ya da optik gap hesabının doğru şekilde hesaplandığının da bir sağlaması olarak sunulmuştur. Güneş hücrelerinde optik soğurucu tabakanın tek eklemlili ya da çok eklemlili olmasına bağlı olarak soğurulması istenilen dalga boyuna göre ayarlanması büyük bir avantajdır. Bununla birlikte güneş spektrumundaki en yüksek ışınım şiddetlerinin 550 nm ile 750 nm

arasında olmasından dolayı genellikle tek eklemlı güneş hücrelerinde optik soğurucu tabakanın da 550 nm ile 750 nm aralığında soğurması tercih edilmektedir. Bu dalga boyları enerjiye çevrilecek olunursa 2.24 eV ile 1.65 eV aralığına gelmektedir. Bu nedenle üretilmiş olan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin optik soğurma grafikleri malzemelerin de en yüksek optik soğurma değeri aralığında bulunan 1.6 eV ile 2.2 eV aralığında çizdirilmiştir.

Şekil 4.4'te termal buharlaştırma yöntemi ile eş buharlaştırma prosedürü ile üretilmiş ve 30 °C'de ısıt işlem uygulanmış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin optik soğurma grafiğı sunulmuştur. Şekil 3.4 incelendiğinde ise ısıt işlem uygulanmamış malzeme ile benzer davranış sergilediğı 1.8 eV ile 2.2 eV arasında pürüzsüz bir grafik sergilediğı anlaşılmaktadır. Yine şekil 4.4'te Tauc gap hesaplandığında 1.76 eV değeri belirlenmektedir. Bu değeri optik geçirgenlik grafiğı incelendiğinde 701 nm tepe değeri ile örtüşmektedir. Şekil 4.4'ten de anlaşılaçağı üzere $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin optik soğurma grafiğinde ısıt işlem uygulanması ile optik gap değeriinde %1'lik bir değışim olduğı görölmektedir. Ancak bu değeri hata sınırları içerisinde kabul edilmektedir.



Şekil 4.5. TE-3 kodlu 80 °C'de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiğı

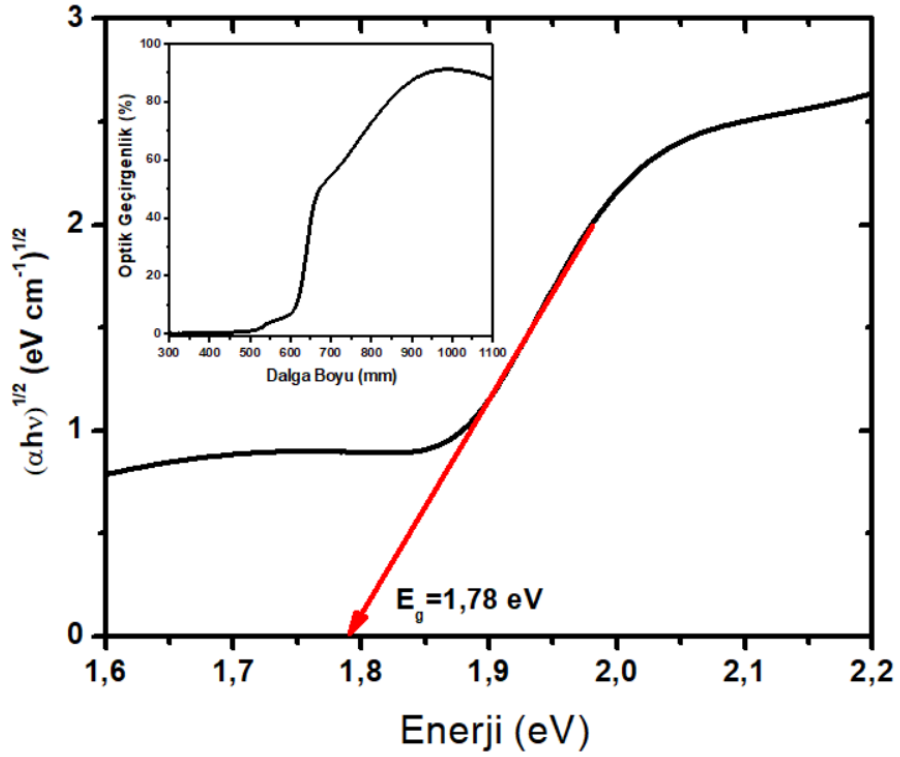


Şekil 4.6. TE-4 kodlu 100 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği

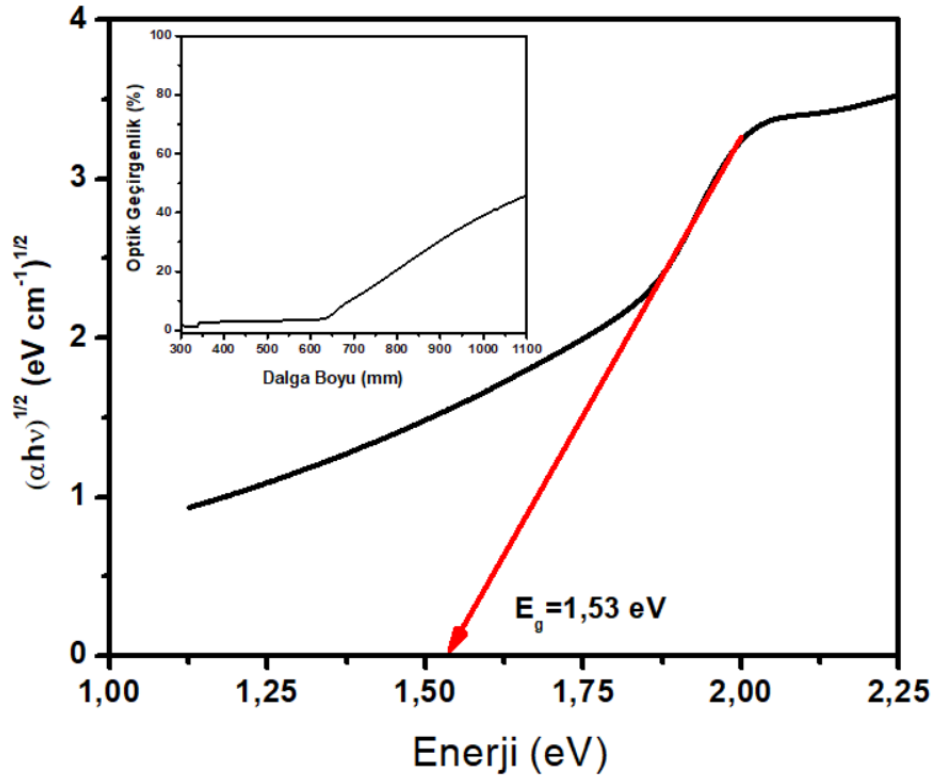
Şekil 4.5’te 80 °C ısıtılma işlemi görmüş olan $MA_3Bi_2I_9$ ince filmin optik soğurma grafiği sunulmuştur. Grafikte 1.9 eV ile 2.2 eV aralığında pürüzsüz bir soğurma grafiği sergilemiştir. Bu durum yine yapının homojen olarak oluştuğunun bir göstergesidir. Buna ek olarak 80 °C’de ısıtılma işlemi görmüş olan malzemede 1.9 eV sonrasında grafikte yön değişimi oluşarak ikinci bir plato gözlemlenmektedir. Bu durum düşük enerji bölgesinde farklı fazların oluştuğunu işaret etmektedir. Yine 80 °C’de ısıtılma işlemi görmüş $MA_3Bi_2I_9$ ince filmin Tauc gap hesabı yapıldığında şekil 4.5’te görüleceği gibi 1.76 eV’lik bir optik gap belirlenmiştir. Bu değer 30 °C’de ısıtılma işlemi görmüş malzeme ile aynı değeri verdiğinden ısıtılma işlemi uygulanmamış malzeme ile karşılaştırıldığında %1’lik bir değişimi göstermektedir. Yine bu değişim hata sınırları içerisinde değerlendirilmektedir.

Şekil 4.6’da 100 °C’de ısıtılma işlemi görmüş olan $MA_3Bi_2I_9$ ince filmin optik soğurma grafiği sunulmuştur. 100 °C’de ısıtılma işlemi görmüş malzemenin optik soğurma grafiğindeki davranış diğer (ısıtılma işlemi görmemiş, 30 °C ve 80 °C ısıtılma işlemi görmüş malzemelere) kıyasla tamamen farklıdır. 100 °C’ ısıtılma işlemi görmüş olan malzemenin doğrusal bölgesini belirlemek ve Tauc gap verisini belirlemek oldukça zorlaşmaktadır. Grafik detaylı olarak incelenerek ve optik geçirgenlik grafiğinden sağlaması yapılarak Tauc gap verisinin 1.74 eV olduğu belirlenmiştir. Optik geçirgenlik grafiğinde de 709 nm tepe değerinden sonra optik geçirgenliğin azaldığı ve optik soğurmanın arttığı belirlenmiştir.

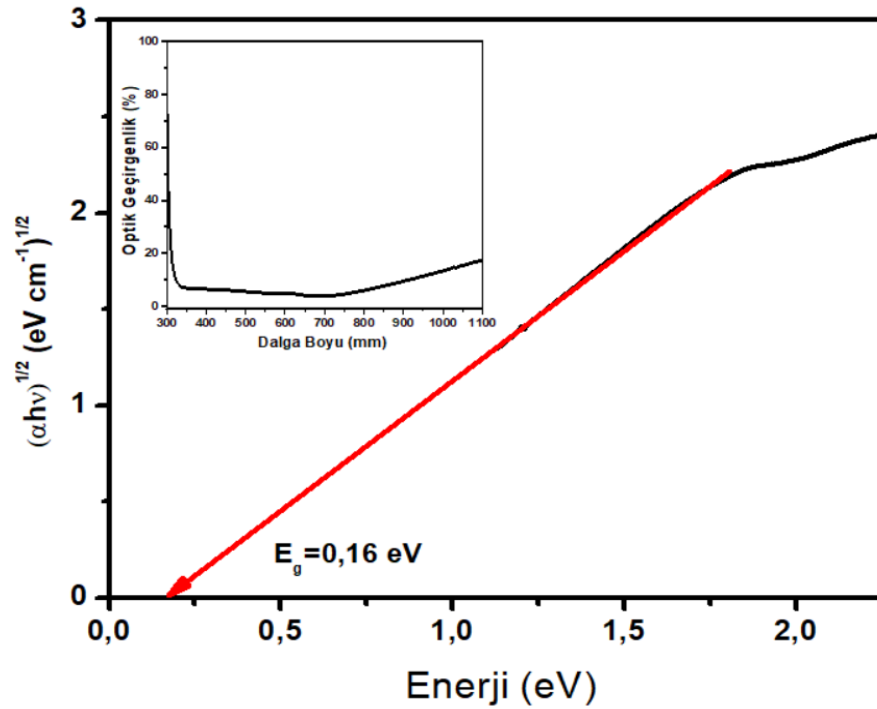
Şekil 4.7’de 120 °C’de ısıtılmış olan $MA_3Bi_2I_9$ ince filmin optik soğurma grafiği sunulmuştur. Isıl işlem sıcaklığı artması ile optik geçirgenlik grafiğinde belirgin bir şekilde davranışında değişim olduğu görülmektedir. Diğer ısıtılmış $MA_3Bi_2I_9$ ince filmlerin optik geçirgenlik grafiklerinde yüksek optik geçirgenlik bölgesinden çok keskin bir düşüşle grafik aşağıya inerken 120 °C’deki malzemenin optik geçirgenlik grafiğinde 950 nm’den 693 nm’ye doğru yumuşak bir geçiş ardından 693 nm’de geçirgenlik değerlerinin yaklaşık %50 olduğu bölgede keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum optik soğurma grafiğinde iki farklı bölgede soğurma olduğu düşüncesini uyandırmaktadır. Yine de etkin olunan bölgenin 1.6 eV ile 2.2 eV olduğu bölgeye odaklanıldığında $MA_3Bi_2I_9$ ince filmin optik aralığı 1.78 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7. TE-5 kodlu 120 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği



Şekil 4.8. TE-6 kodlu 160 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği



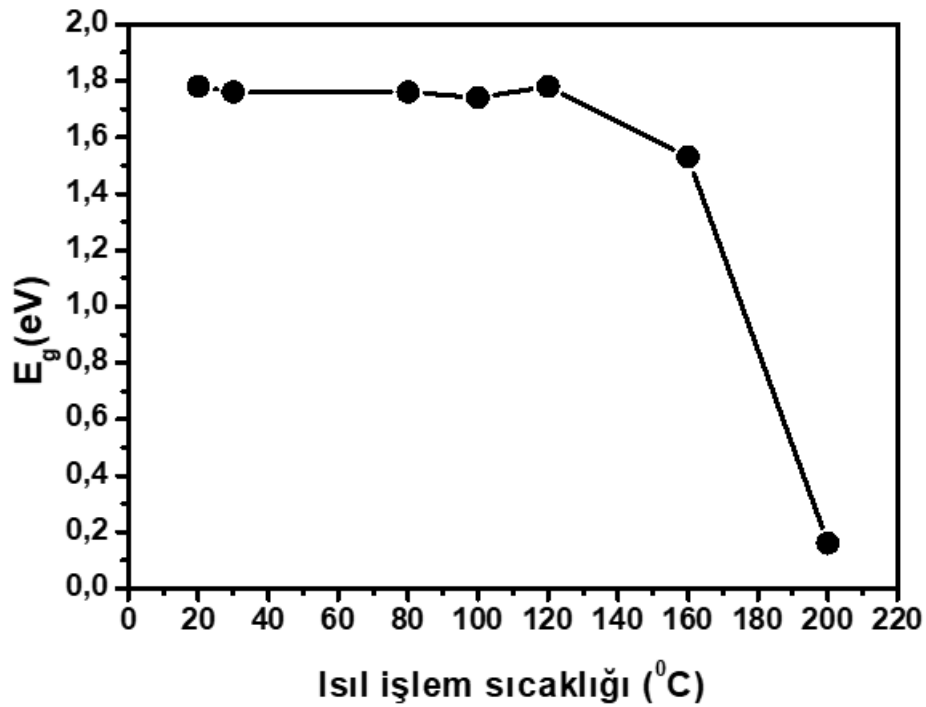
Şekil 4.9. TE-7 kodlu 200 °C’de tavlanan malzemenin optik soğurma katsayısı grafiği

Şekil 4.8 ve 4.9’da ise 160 °C ve 200 °C’de ısıtılmış olan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin optik soğurma grafikleri sunulmuştur. Her iki malzemede de ısıtılmış

uygulanması ile optik geçirgenlik ve optik soğurma grafiklerinde bariz bozunmalar olduğu görülmektedir. Öyle ki optik geçirgenlik grafikleri oldukça zor ölçülebilmektedir. Bununla birlikte 160 °C'deki malzemenin optik soğurma katsayısı grafiğinden optik aralığı 1.53 eV belirlenirken 200 °C'deki malzemenin optik soğurma katsayısı grafiğinden optik aralığı 0.16 eV olarak belirlenmiştir. MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin tamamında hesaplanan optik bant aralığının toplu halde görülebilmesi için Çizelge 4.1'de tablo halinde sunulmuştur. Şekil 4.10'da ise MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin sıcaklığa bağlı optik gap değişim grafiği sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Üretilen ve ısıtıl işlem uygulanan malzemelerin indirekt bant aralığı enerji değerleri

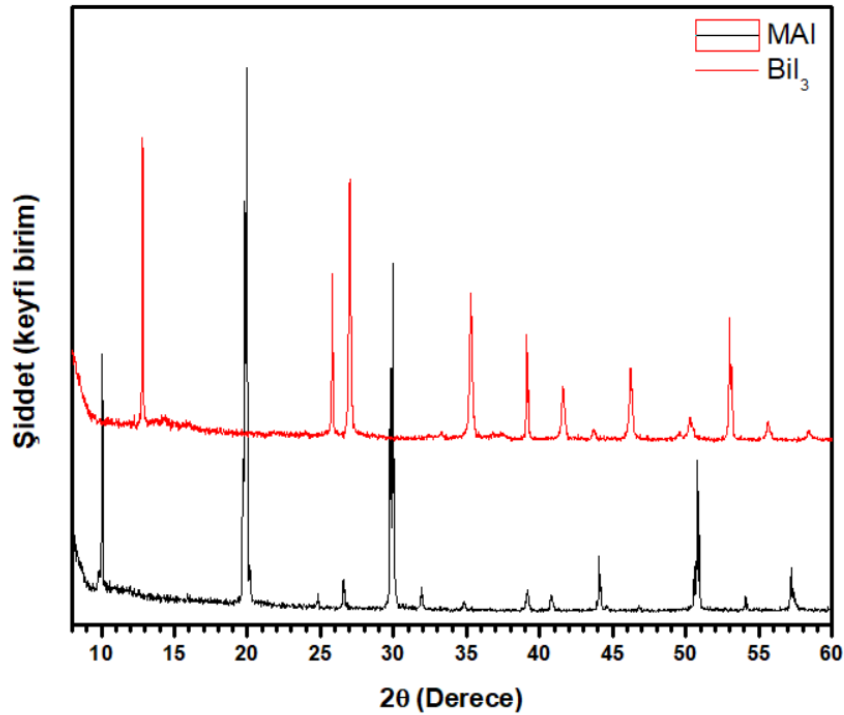
Malzeme Kodu	TE-1	TE-2	TE-3	TE-4	TE-5	TE-6	TE-7
Uygulanan Isıl İşlem Sıcaklığı	Isıl işlem uygulanmayan	30 °C	80 °C	100 °C	120 °C	160 °C	200 °C
İndirekt Bant aralığı	1,78 eV	1,76 eV	1,76 eV	1,74 eV	1,78 eV	1,53 eV	0,16 eV



Şekil 4.10. MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin sıcaklığa bağlı optik gap değişim grafiği

4.1.3. XRD Kırınım Analiz Bulguları

X ışını kırınımı toz desenleri bölüm 3.5.1.3'te anlatılmış olan parametreler aralığında kaydedilmiştir. Bu bölümde özellikle perovskit yapısının kristalografik olarak oluşup oluşmadığı ve kaynak bileşiklerin ayrı ayrı kalmadıklarını belirleyebilmek için kaynak elementleri olan MAI ve BiI_3 toz formunda X ışını kırınimleri ölçülmüştür. Şekil 4.11'de MAI ve BiI_3 toz formunda X ışını kırınım desenleri sunulmuştur. Grafikten de görüleceği üzere iki farklı bileşiğin X ışını kırınım pikleri birbirlerinde çok farklıdır. Bununla birlikte kendilerine has tepe değerleri barındırdıkları bilinmektedir. Bu tepe değerleri incelenecek olunursa BiI_3 için 8 derece ile 60 derece arasında 12, 25, 27, 35, 39, 41, 43, 46, 50, 52, 55 ve 58 derece 2θ değerleri okunmaktadır. Benzer şekilde MAI için de 8 derece ile 60 derece arasında 10, 19, 24, 26, 29, 31, 34, 39, 40, 44, 50, 54 ve 57 derece de 2θ değerleri okunmaktadır. Bu değerler perovskit yapısının oluşup oluşmadığı konusunda bize fikir vermesi için belirlenmiştir.

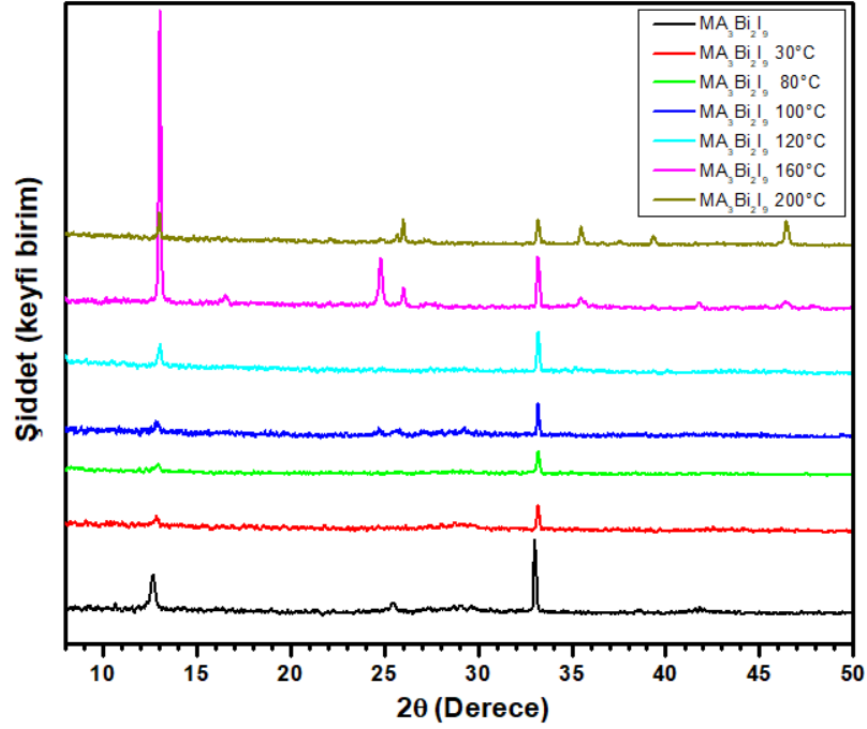


Şekil 4.11. MAI ve BiI_3 toz malzemelerin X ışını kırınım deseni grafiği

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen MA_3BiI_9 ince filmlerin taban malzemeden kaynaklı sinyallerin gelip ince filmin gerçek sinyallerine karışmasını engellemek için ince filmler Silisyum wafer üzerine büyütülmüştür. Silisyum wafer

üzerine büyütülmüş olan filmler cam üzerine büyütülen filmlerle aynı anda aynı sıcaklıklara aynı süre maruz bırakılarak, yapıda sıcaklıktan kaynaklı oluşabilecek değişimler XRD ölçümleri ile kayıt altına alınmıştır. Şekil 4.12’de ısıtıl işlem uygulanan malzemelerin XRD toz desenleri sunulmuştur. Buna göre ısıtıl işlem uygulanmamış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmde 12, 25 ve 32 derece olmak üzere 3 temel tepe değeri görülmektedir. Literatürde $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmler için tanımlı bir XRD kütüphanesi bulunmadığından bu değerler net olarak bir pdf kartı ile karşılaştırılamamaktadır. Ancak yine literatürde yapılmış olan çalışmalarda yukarıda bahsedilen tepe değerlerinin gözlemlendiği rapor edilmiştir.

Şekil 4.12’de ısıtıl işlem uygulanması ile XRD desenlerindeki değişimin daha rahat algılanabilmesi için ısıtıl işlem uygulanmış her malzemenin XRD toz desenleri aynı grafikte birleştirilmiştir. Buna göre ısıtıl işlem uygulanmamış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmde belirlenen tepe değerleri 30 °C, 80 °C, 100 °C ve 120 °C’de gözlemlenmektedir. Ancak ısıtıl işlem uygulanmamış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmdeki ilk tepe değeri 30 °C, 80 °C, 100 °C ve 120 °C’de ısıtıl işlem görmüş malzemelerde her seferinde 0,13 derece sağa doğru kaymakta (derece değeri artmakta)dır. Bu durum ısıtıl işlemde kaynaklı olarak malzemenin kristalografik yapısında belirgin bir değişimin başladığını işaret etmektedir. Benzer davranışı UV-Vis grafiklerindeki optik aralıkta belirlenen %1’lik değişimle de gözlemlenmiştir.



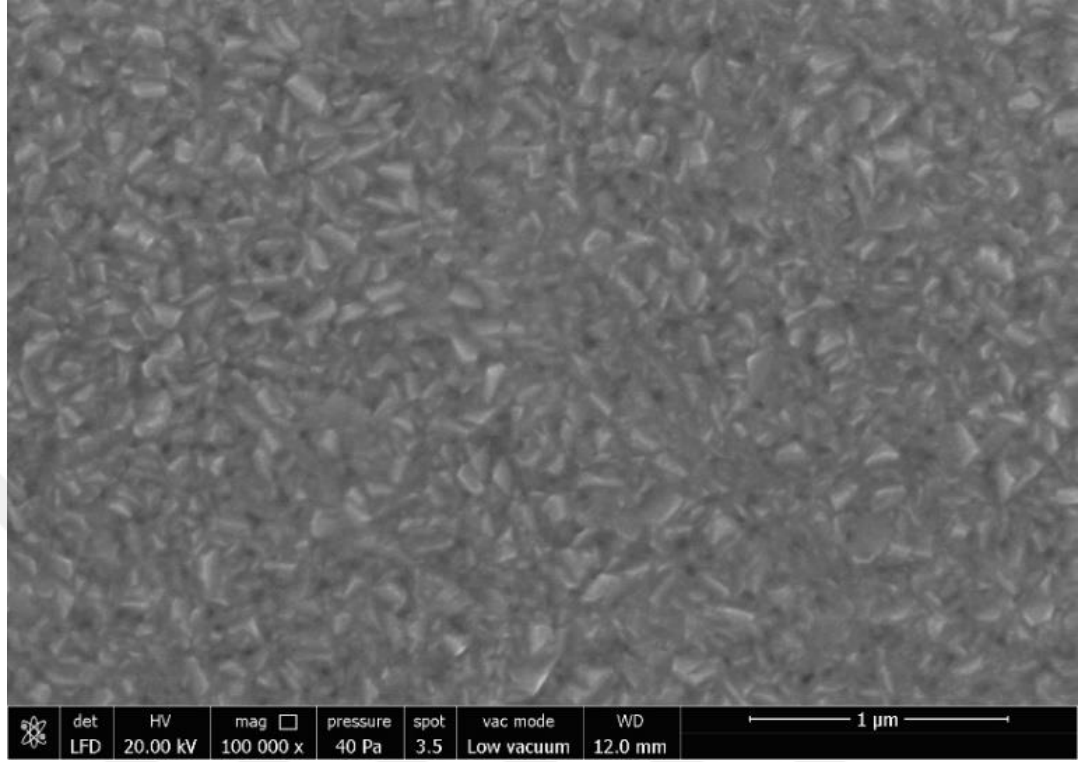
Şekil 4.12. MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin X ışını kırınım deseni grafiği

Yine şekil 3.12’de XRD analizlerinde 160 °C ve 200 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmış MA₃Bi₂I₉ ince filmlerdeki XRD toz değerlerinde ısıtılma işlemi uygulanmamış XRD toz değerine kıyasla var olmayan yeni tepe değerlerinin oluştuğu görülmektedir. 39° de ve 46° de gözlemlenen bu tepe değerleri şekil 3.12’de sunulmuş olan grafikteki BiI₃ tepe değerleri ile örtüştüğü kayıt altına alınmıştır. Bu durumun ısıtılma işlemi uygulanması sonrası organik bileşiklerin malzemeden kısmen de olsa uzaklaşmış olabileceğini ve BiI₃ kristallerinin oluşmaya başlayabileceğini düşündürmektedir.

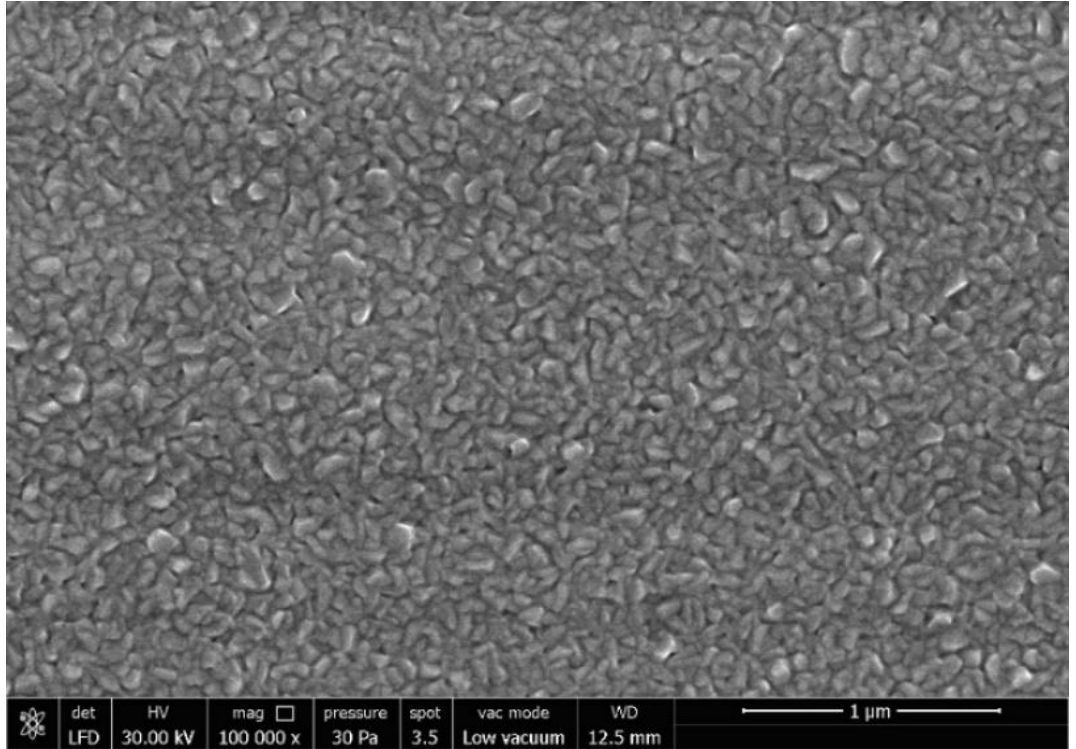
4.1.4.SEM Analiz Bulguları

Pürüzsüz cam taban malzeme üzerine büyütülen ve ısıtılma işlemi uygulanan MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin bölüm 3.5.1.4’te anlatılan parametrelerle SEM analizleri yapılmıştır. Kesit alınarak SEM ile kalınlıkları ölçülmüştür. SEM analizleri Yüksek Vakum (HV) ortamında ve 100.000 kat büyütme kullanılarak elde edilmiştir. İnce filmler de SEM ölçümlerinin çözünürlüğünü arttırmak ve atmosferik etkiye bağlı olarak morfolojideki değişimi minimum ölçekte tutabilmek için bütün ölçümler yüksek vakum ortamında alınmıştır. Yapılan ölçümlerde karşılaştırmanın daha kolay gerçekleştirilebilmesi için her

malzemede aynı büyütme oranında ölçümler alınmıştır. Analizi yapılan ince filmlerin görüntüleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.19 arasında gösterilmiştir.



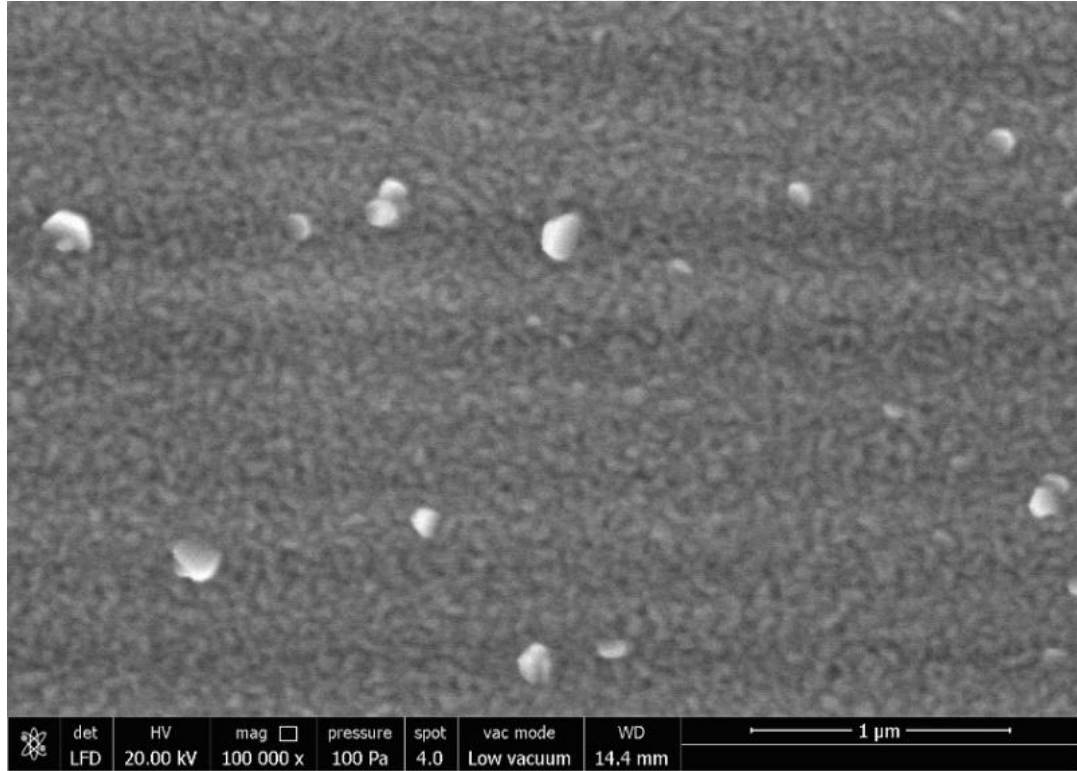
Şekil 4.13. TE-1 kodlu ısıt işlem uygulanmamış malzeme



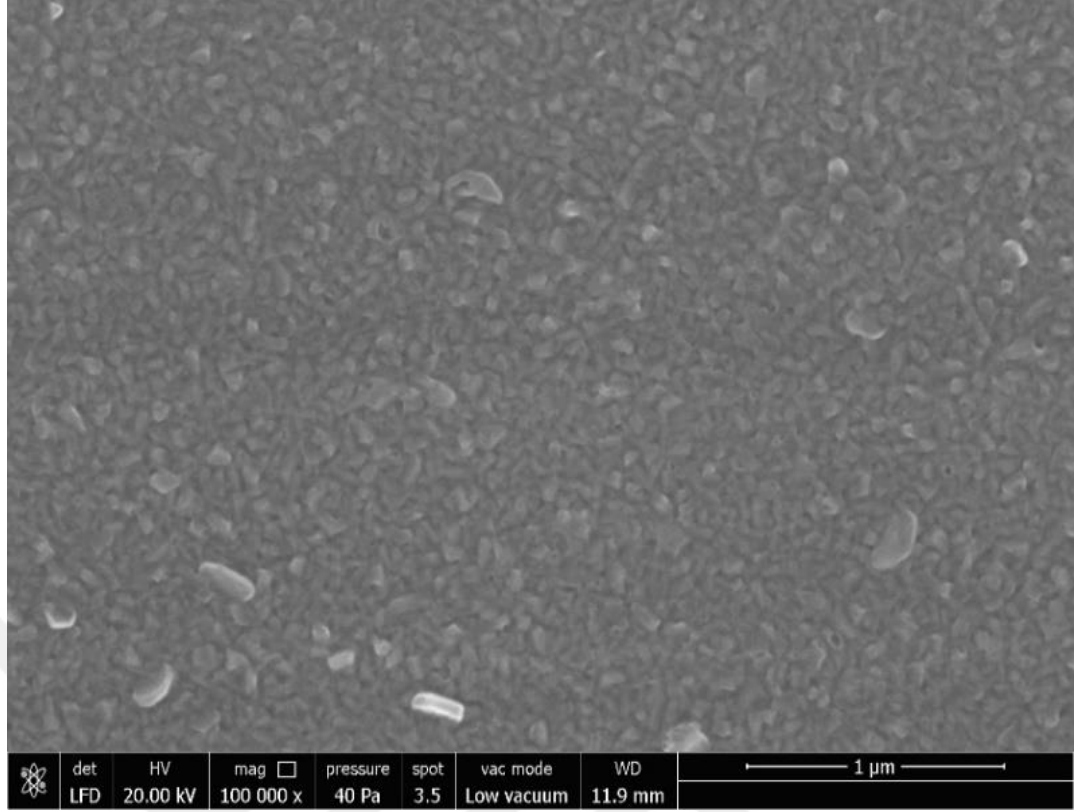
Şekil 4.14. TE-2 kodlu 30 °C ısıt işlem uygulanmış malzeme

Şekil 4.13'teki TE-1 kodlu üretimden hemen sonra herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmayan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince film malzemenin SEM analiz görüntüleri incelendiğinde yüzeyde konik ve üçgensel yapılar oluştuğu belirlenmiştir. SEM görüntüsünde homojen bir morfoloji gözlemlenmiş olsa da kristal öbeklerinin net olarak tanımlanması oldukça zor olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte yüzeyde gözenekli ya da boşluk içeren bir oluşum belirlenememiştir. Bu durum malzemenin üretiminde homojen ve boşluksuz bir ince film yapısı elde edildiğini göstermektedir.

30 °C ısıtma işlemi uygulanan TE-2 kodlu $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince film malzemenin SEM analiz görüntüleri Şekil 4.14'te sunulmuştur. 30 °C ısıtma işlemi uygulanan bu malzemede kristal öbekleri (grain) yapılar daha belirgin olarak görülmektedir. Buna ek olarak kristal öbeklerindeki morfolojinin değişim gösterdiği de anlaşılmaktadır. Isıtma işlemi uygulanmayan yapılarda konik kristal öbekleri gözlemlenirken 30 °C ısıtma işlemi uygulanmış yapılarda altıgen ve çokgen öbeklerin daha net görüldüğü belirtilmelidir. Yine 30 °C'de ısıtma işlemi görmüş olan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince film malzemede de homojen bir yapı görülmekte ve yüzeyde herhangi bir boşluk oluşmadığı anlaşılmaktadır.

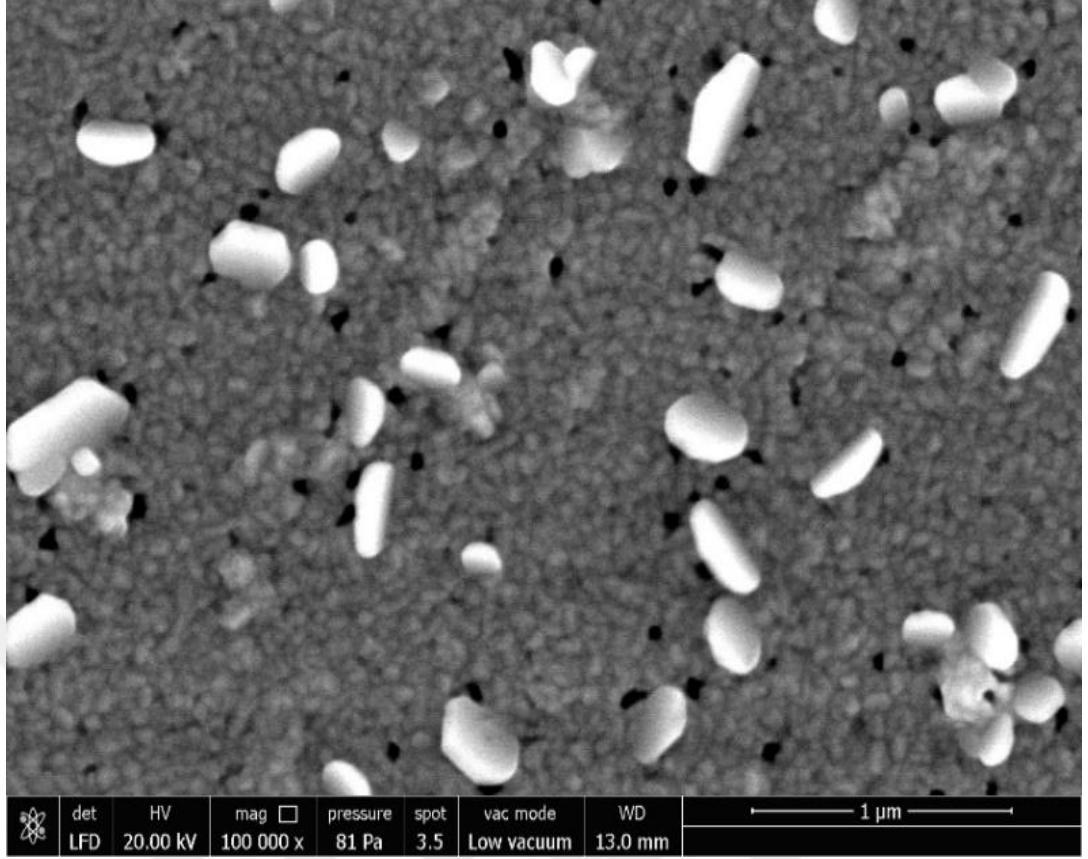


Şekil 4.15. TE-3 kodlu 80 °C ısıtma işlemi uygulanmış malzeme

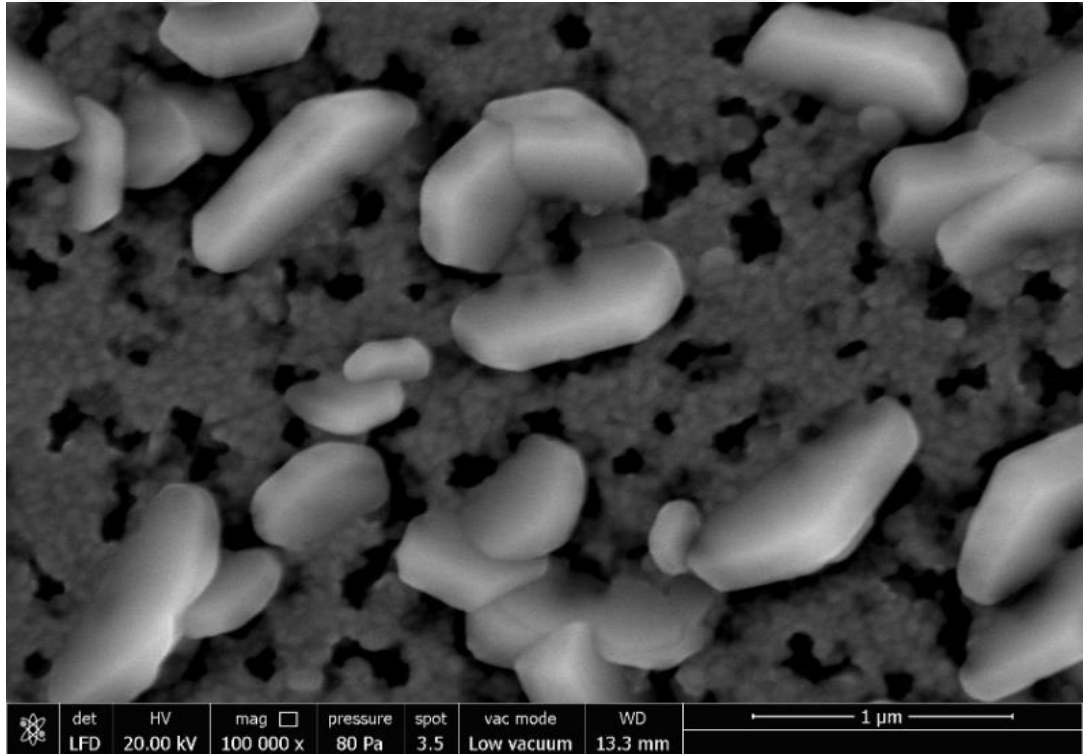


Şekil 4.16. TE-4 kodlu 100 °C ısıtıl işlem uygulanmış malzeme

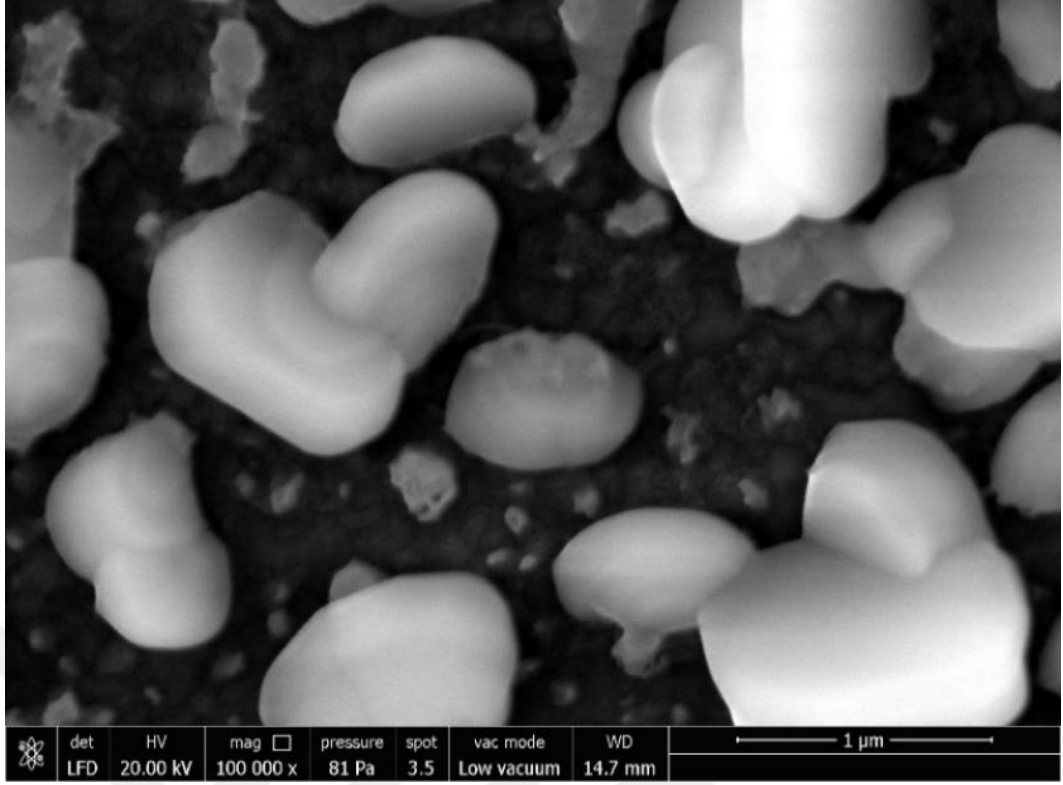
Şekil 4.15’te sunulan 80 °C ısıtıl işlem uygulanan TE-3 kodlu $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin SEM görüntüleri incelendiğinde homojen yapının yavaş yavaş bozulmaya başladığı ve aralarda SEM görüntüsünün çoğunluğunu oluşturan kristal öbeklerinden daha büyük kristal öbeklerinin varlığının oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu öbekler birbirlerinden uzak mesafeli olsalar da ince film malzeme içerisine dağılımlarının rastgele olduğu düşünülmektedir. Yine bu ince film malzemedeki herhangi bir boşluk ya da morfolojik eksiklik görünmemektedir. Şekil 4.16’da 100 °C ısıtıl işlem uygulanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin SEM görüntülerinde ise 80 °C’deki görüntülere benzer şekilde kristal öbeklerinin gözlemlendiği hatta kristal öbeklerinin 80 °C’deki öbeklere göre hem büyüdükleri hem de sayısal olarak çoğaldıkları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.17. TE-5 kodlu 120 °C ısıtılmış malzeme



Şekil 4.18. TE-6 kodlu 160 °C ısıtılmış malzeme



Şekil 4.19. TE-7 kodlu 200 °C ısıt işlem uygulanmış malzeme

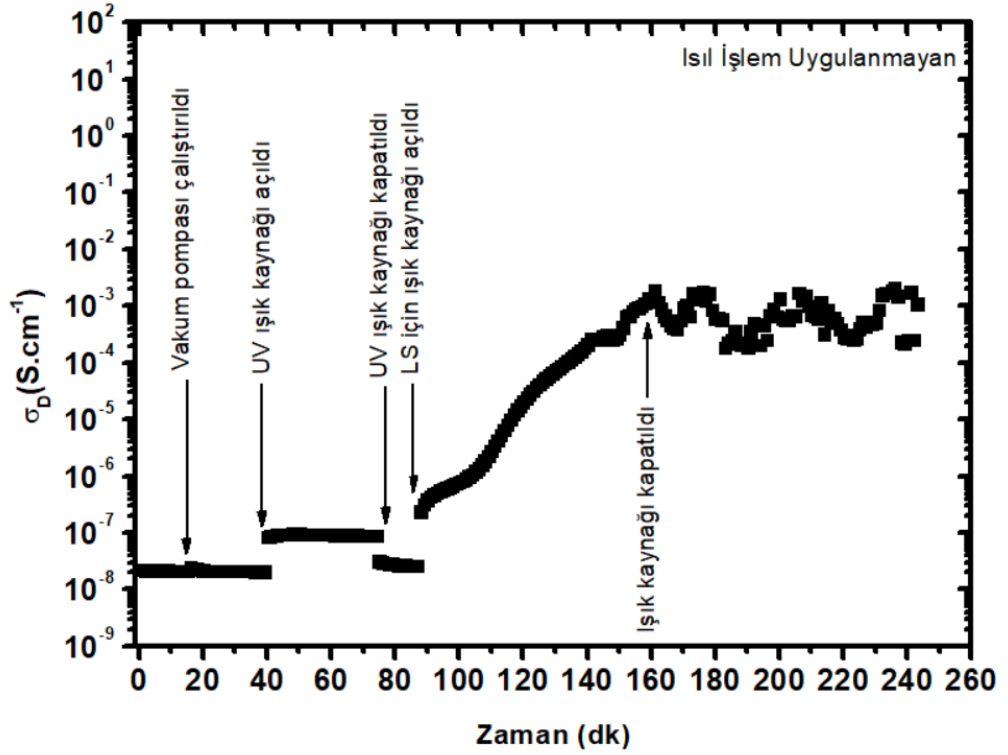
120 °C, 160 °C ve 200 °C’de ısıt işlem uygulanmış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da sunulmuştur. Buna göre $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlere 120 °C ve üstü ısıt işlem uygulanması ile malzemede belirgin kristal öbekleri oluşmaya başlamaktadır. Bu kristal öbekleri 120 °C’de yaklaşık olarak 0,5 µm ile 0,8 µm arasında değiştiği görülmektedir. Bununla birlikte bu kristal öbeklerinin hemen çevresinde boşlukların oluşmaya başladığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça 160 °C’ye gelindiğinde kristal öbeklerinin yaklaşık 1 µm ebatlarına ulaştıkları ve çevrelerindeki boşluk bölgelerinin de arttığı net olarak görülmektedir. 200 °C’de ısıt işlem uygulanmış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin SEM görüntüsü incelendiğinde ise kristal öbeklerinin 1,5 µm ile 2 µm arasında ebatlara ulaştıkları ve kristal öbeklerinin çevresinde neredeyse hiçbir yapının kalmadığı ve tamamen boşaldığı görülmektedir. Bu öbekler detaylı olarak EDS analizine sokulduklarında ise öbeklerin içerisinde Bi ve I elementlerinin varlığı belirlenmiştir. Bu durum $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin 120 °C sıcaklık sonrasında ısıt işlem uygulanması ile Bizmut ve İyot elementlerinin yeniden düzenlendiği ve yer değiştirip bir araya gelerek birlikte bulunma (collocate) yapılar oluşturmaya başladığı hatta organik yapıların sıcaklığın etkisi ile yapıdan uzaklaşmaya başladığının bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.

4.1.5. MA₃Bi₂I₉ İnce Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Karakterizasyon Bulguları

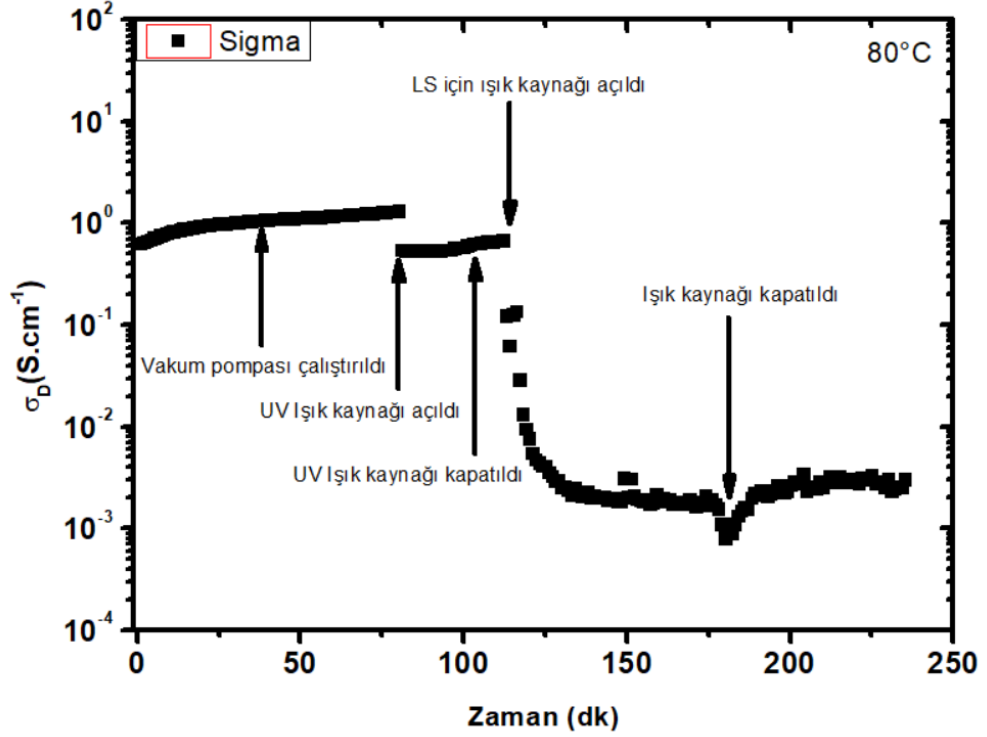
TE-1 kodlu ısıtım işlem uygulanmayan, TE-3 kodlu 80 °C derece ısıtım işlem uygulanan ve TE-5 kodlu 120 °C ısıtım işlem uygulanan malzemelerin stres faktörleri etkisi ile zamana bağlı karanlık öz iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de sırası ile ısıtım işlem uygulanmayan, 80 °C ısıtım işlem uygulanmış ve 120 °C ısıtım işlem uygulanmış MA₃Bi₂I₉ ince filmlerin stres faktörleri etkisi ile zamana bağlı karanlık öz iletkenlik ölçümleri sunulmuştur. Her malzeme kriyostat sistemine konulduğu andan itibaren zamana bağlı karanlık öz iletkenlik değerleri sürekli olarak kayıt altına alınmıştır. Stres faktörlerinin etkisini anlayabilmek için her stres faktörü tek başına uygulanmış ve diğer stres faktörleri elimine edilmiştir. Örneğin laboratuvar atmosferinde sabit oda sıcaklığında karanlık öz iletkenlik ölçümleri zamana bağlı olarak alındıktan sonra kriyostat vakum atmosferine alınmıştır. Bu şekilde malzeme laboratuvar atmosferindeki gaz moleküllerinden uzaklaştırılmıştır. Buna ek olarak karanlık ortamda iletkenlik değerleri kayıt altına alındığından dolayı ışıktan kaynaklı stres faktörleri de elimine edilmiş, sabit sıcaklıkta ölçümler alındığı için sıcaklıktan kaynaklı stres faktörleri elimine edilmiştir. Benzer şekilde malzemenin UV ışık stres uygulaması vakum atmosferinde sabit oda sıcaklığında uygulanarak hem atmosferik gazlardan kaynaklı hem sıcaklıktan kaynaklı hem de diğer ışık kaynaklarından kaynaklı stres faktörleri elimine edilmiştir. Aynı durum ışık banyosu uygulaması için de geçerlidir.

Şekil 4.20’de ısıtım işlem uygulanmamış MA₃Bi₂I₉ ince filmin laboratuvar atmosferindeki karanlık öz iletkenlik değerleri 10⁻⁸ (S.cm⁻¹) seviyesindedir. İnce film kriyostat içerisinde vakuma alınması ile iletkenlik değerinde herhangi bir değişim oluşmadığı belirlenmiştir. Buna ek olarak malzeme oda sıcaklığında vakum atmosferinde UV ışık uygulaması yapılmıştır. UV ışığın uygulandığı süre boyunca iletkenlik değerleri 8x10⁻⁸ (S.cm⁻¹) seviyelerine ulaşmış olsa da UV ışık kaynağının kapatılması ile iletkenlik değerleri vakum atmosferindeki ölçülen değerlerine geri geldiği gözlemlenmiştir. Bu durum malzemenin UV ışıktan kaynaklı oluşan iletkenlik değişimin tamamen geri dönüşümlü bir etki olduğunu göstermektedir. Ancak ısıtım işlem uygulanmamış MA₃Bi₂I₉ ince film beyaz ışık banyosuna maruz bırakıldığında iletkenlik değerlerinde başlangıçta yaklaşık bir mertebe artış gözlenmesine karşın ilerleyen zaman diliminde iletkenlik değerleri sürekli artarak yaklaşık olarak 10.000 kat artarak 10⁻³ (S.cm⁻¹) seviyesine ulaşmıştır. 60 dakika ışık banyosundan sonra ışık kaynağı kapatılmış olsa da malzemenin karanlık iletkenlik değeri 10⁻³ (S.cm⁻¹) seviyelerinde salınmaktadır. Bu durum ışık

banyosunun ısıtıl işlem uygulanmamış $MA_3Bi_2I_9$ ince film malzeme üzerinde geri dönüşümsüz bir etki oluşturduğunu göstermektedir. Bu malzemenin UV ışıktan neredeyse etkilenmez iken beyaz ışıktan bu kadar çok etkilenmesinin nedeninin beyaz ışık içerisinde bulunan infrared enerjiye sahip dalga boylarındaki enerjilerin malzemeyi ısıtmış olabileceği ve bunun akabinde malzemenin sıcaklıktan kaynaklı olarak iletkenlik değerlerinde artış olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.20. TE-1 kodlu ısıtıl işlem uygulanmamış $MA_3Bi_2I_9$ ince filmin stres faktörleri etkisi ile zamana bağlı karanlık öz iletkenlik değerlerindeki değişim grafiği

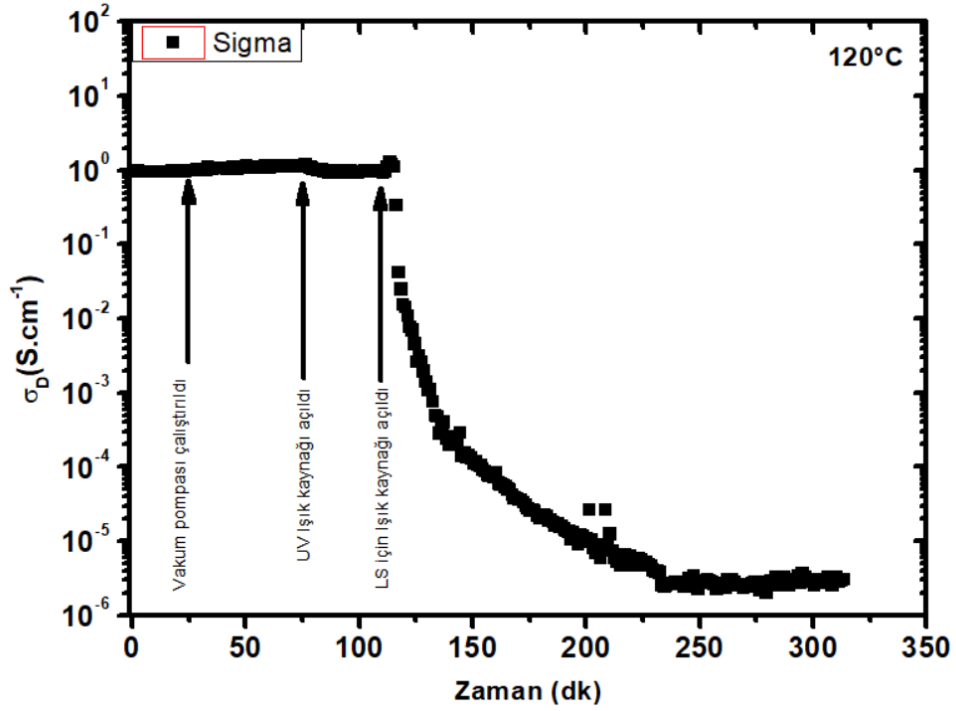


Şekil 4.21. TE-3 kodlu 80 °C ısıtıl işlem uygulanan MA₃Bi₂I₉ ince filmin stres faktörleri etkisi ile zamana bağlı karanlık öz iletkenlik değerlerindeki değişim grafiği

Şekil 4.21’de 80 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış MA₃Bi₂I₉ ince filmin laboratuvar atmosferindeki karanlık öz iletkenlik değerleri 10⁻¹ (S.cm⁻¹) seviyesindedir. İnce film kriyostat içerisinde vakuma alınması ile iletkenlik değerinin 10⁰ (S.cm⁻¹) seviyesine çıktığı kayıt altına alınmıştır. 80 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış MA₃Bi₂I₉ ince filmin ısıtıl işlem uygulanmamış duruma göre tamamen farklı bir davranış sergileyerek oda sıcaklığında vakum atmosferinde UV ışık uygulamasının başlangıcından UV ışığın uygulandığı süre boyunca iletkenlik değerleri laboratuvar atmosferinde ölçülen değerlerin altına düşmüştür. UV ışık kaynağının kapatılması ile iletkenlik değerlerinde bir miktar artış olsa da vakum atmosferindeki değerlere ulaşamamıştır. Bu durum 80 °C ısıtıl işlem görmüş MA₃Bi₂I₉ ince filmin UV ışıktan kaynaklı oluşan iletkenlik değişimin geri dönüşümsüz bir etki olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak MA₃Bi₂I₉ ince filme ışık banyosu uygulaması başlaması ile iletkenlik değerleri yaklaşık olarak 1000 kat azaldığı belirlenmiştir. 60 dakika ışık banyosundan sonra ışık kaynağı kapatılmış olsa da malzemenin karanlık iletkenlik değeri 10⁻³ (S.cm⁻¹) seviyelerinde sabit kaldığı kaydedilmiştir. Bu durum ışık banyosunun 80 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış MA₃Bi₂I₉ ince film malzeme üzerinde geri dönüşümsüz bir etki oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum UV ışıktan kısmen etkilenen malzemenin beyaz ışık altında yüksek enerjili dalga

boylarındaki fotonların ışık akısının fazla olmasından kaynaklı olarak malzeme içerisindeki bağları kırmış ve malzemede elektronik kusur oluşturarak iletkenlik değerlerinde düşüşe sebep olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

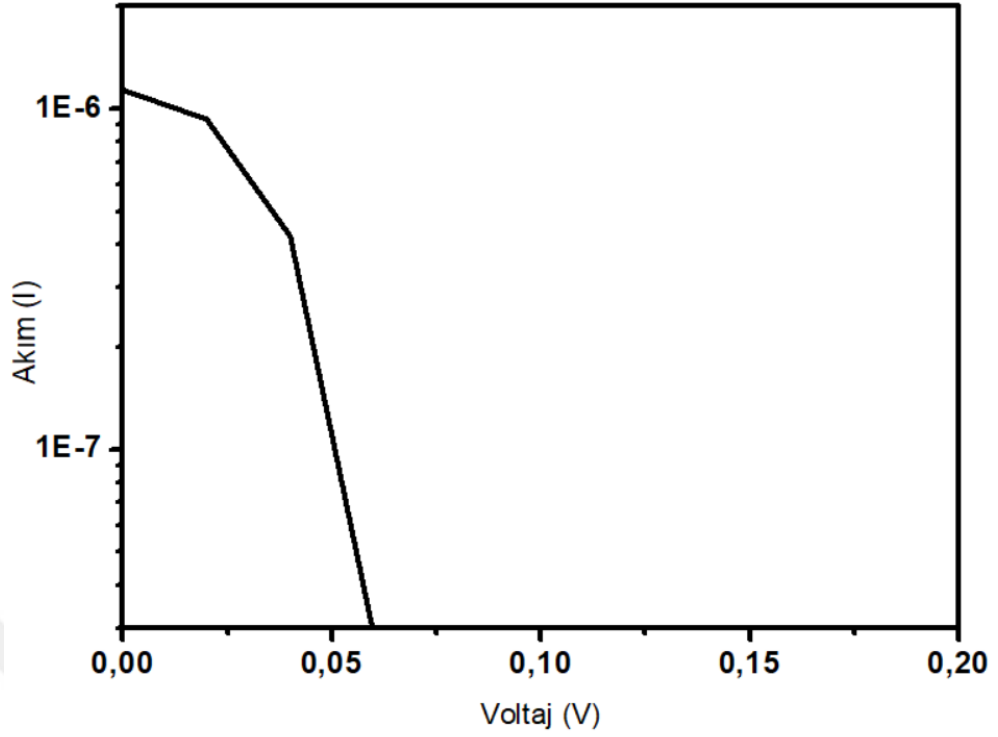
Şekil 4.22’de 120 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmış $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmin laboratuvar atmosferindeki karanlık öz iletkenlik değerleri 10^0 (S.cm^{-1}) seviyesindedir. Sistemin vakuma alınması ile karanlık iletkenlik değerlerinde herhangi bir değişim oluşmadığı belirlenmiştir. Benzer şekilde UV ışık kaynağına maruz bırakıldığında da iletkenlik değerlerinde 10^0 (S.cm^{-1}) seviyesinde çok az bir azalma oluşmuş olsa da UV ışık uygulaması sonlandırıldığında iletkenlik değerleri laboratuvar atmosferindeki değerlere geri dönüş yapmıştır. Buna bağlı olarak malzemenin vakum atmosferinden ya da UV ışıktan kaynaklı olarak herhangi bir değişime uğramadığı yani tamamen geri dönüşümlü bir etki gösterdiği anlaşılmıştır. Buna karşın malzeme ışık banyosuna maruz bırakıldığında iletkenlik değerlerinde çok keskin bir azalma olduğu ve iletkenlik değerlerinin 10^{-3} (S.cm^{-1}) seviyesine ulaştığı belirlenmiştir. Bununla birlikte ışık banyosunun sonlandırılmasından sonra iletkenlik değerlerinin yine 10^{-3} (S.cm^{-1}) seviyesinde kaldığı ve değişmediği belirlenmiştir. Bu durum malzemenin ışık banyosu sonrası tamamen geri dönüşümsüz bir etki oluşturduğunu göstermektedir. Bunun nedeni olarak yüksek ışık akısına sahip beyaz ışık içerisinde bulunan yüksek enerjili fotonların malzeme içerisindeki bağları kırması ve buna bağlı olarak elektronik kusurların artışı sonrası iletkenliğin düşmesi şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.22. TE-5 kodlu 120 °C ısıtıl işlem uygulanan MA₃Bi₂I₉ ince filmin stres faktörleri etkisi ile zamana bağlı karanlık öz iletkenlik değerlerindeki değişim grafiği

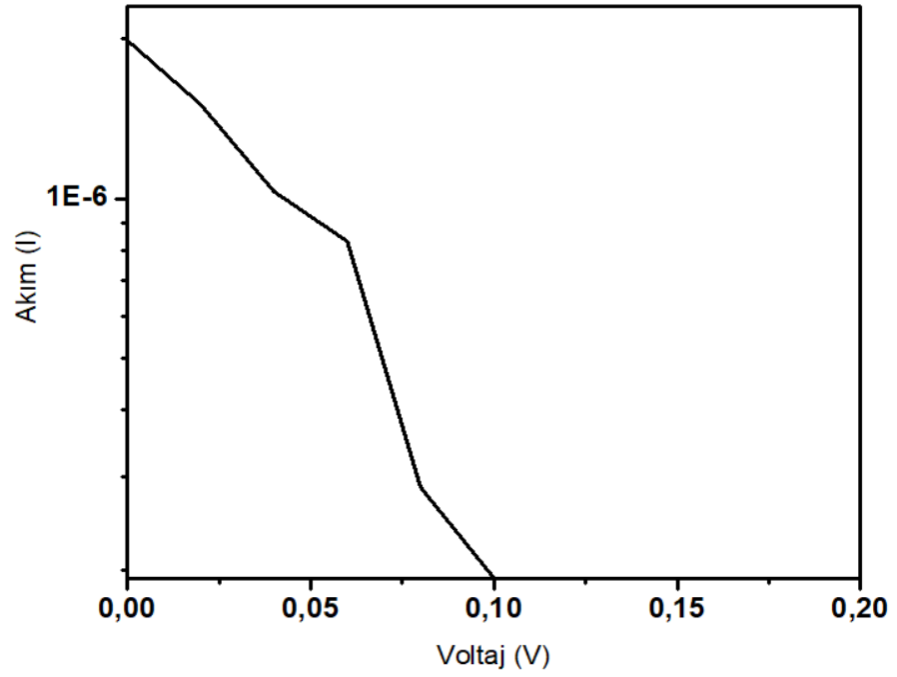
4.2. Perovskit MA₃Bi₂I₉ Güneş Hücresi Karakterizasyon Bulguları

FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücreleri üretimlerinden sonra ayrıştırılarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre TE-9 kodlu ısıtıl işlem uygulanmayan FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formundaki bir hücre laboratuvar atmosferinde kriyostat içerisine konulmuş ve kriyostatın içerisi argon gazı ile doldurulduktan sonra sırası ile 30 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 160 °C ve 200 °C derece sıcaklık uygulanarak I-V ölçümleri alınmıştır. Elde edilen veriler sırası ile Şekil 4.23 ile Şekil 4.29 arasında sunulmuştur. Maalesef 160 °C’ de ısıtıl işlemleri uygulandıktan sonra hücreden ölçüm alınamadığından dolayı 160 °C ve 200 °C derece veriler elde edilememiştir.

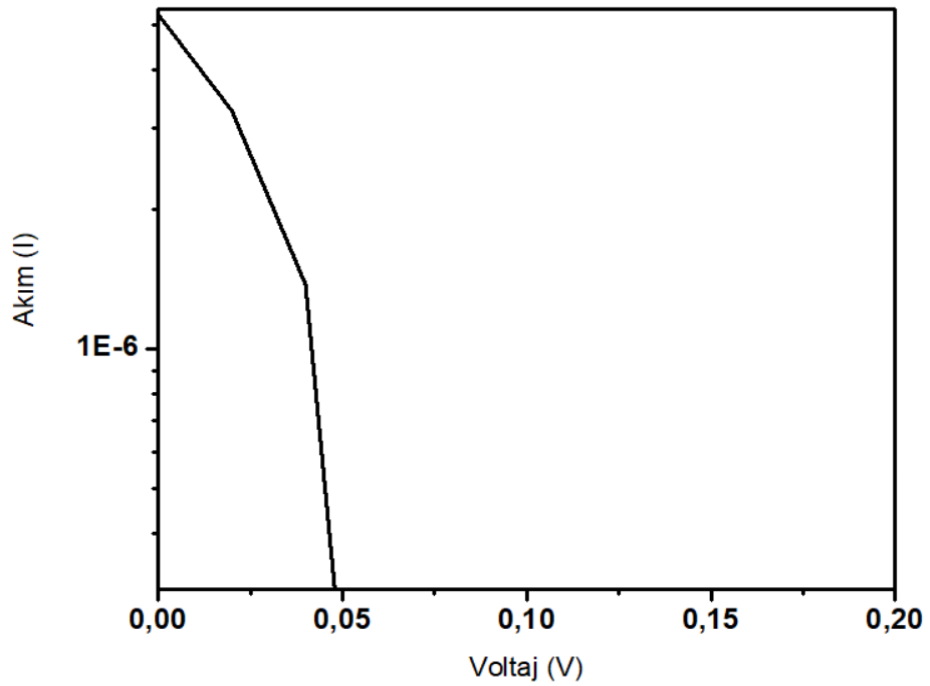


Şekil 4.23. FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde ısıtım uygulanmadan elde edilen I-V grafiği

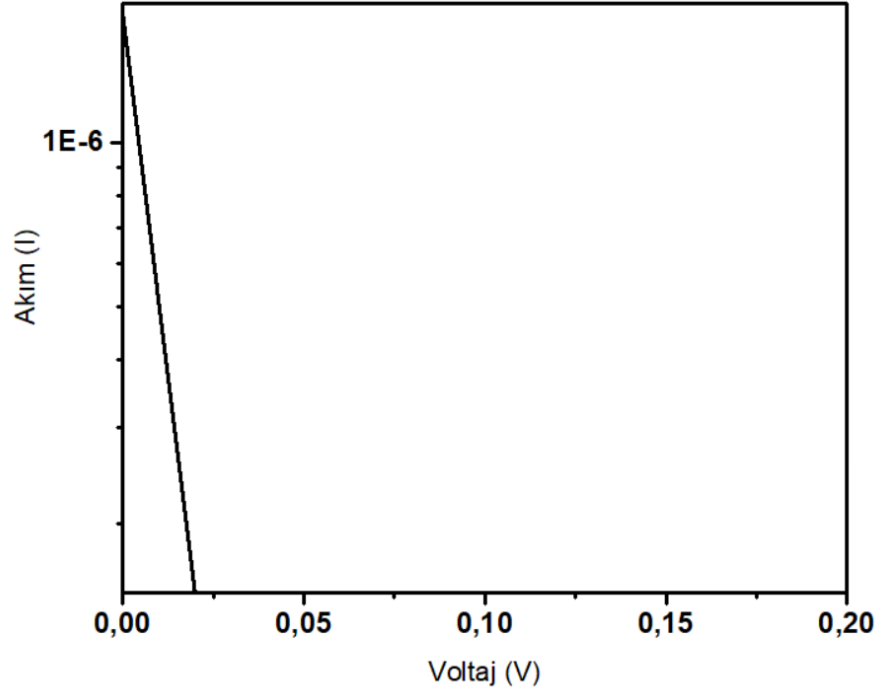
Şekil 4.23'te görüleceği gibi FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde ısıtım uygulanmadan elde edilen kısa devre akımı 1.2×10^{-6} (A) seviyesinde iken açık devre gerilimi de 0,06 (V) seviyesinde ölçülmüştür. Hesaplanan dolum faktörü %27 iken verimlilik değerleri 2.07×10^{-3} 'tür. Malzemeye argon gazı atmosferinde 30 °C sıcaklık uygulandığında ise Şekil 4.24'te kısa devre akım değeri yaklaşık 2×10^{-6} (A) seviyesine çıkarken açık devre gerilimi değeri de 0,1 (V) seviyesine yükseldiği belirlenmiştir. Bu durum malzemenin dolum faktöründe %29'luk bir doluluğa erişmesini sağlarken verimlilik değerlerinde ısıtım uygulanmamış durumu kısıyla 2.5 katlık bir artış olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.24. FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde 30 °C ısıtıl işlem uygulanması sonrası elde edilen I-V grafiği



Şekil 4.25. FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde 80 °C ısıtıl işlem uygulanması sonrası elde edilen I-V grafiği

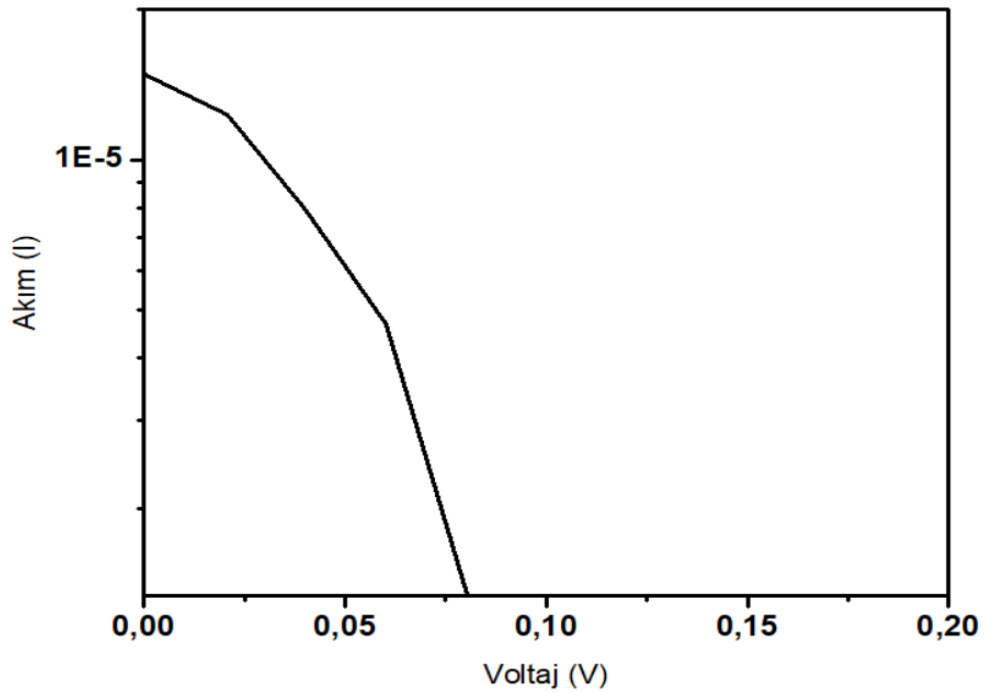


Şekil 4.26. FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde 100 °C ısıtılma işlemi uygulanması sonrası elde edilen I-V grafiği

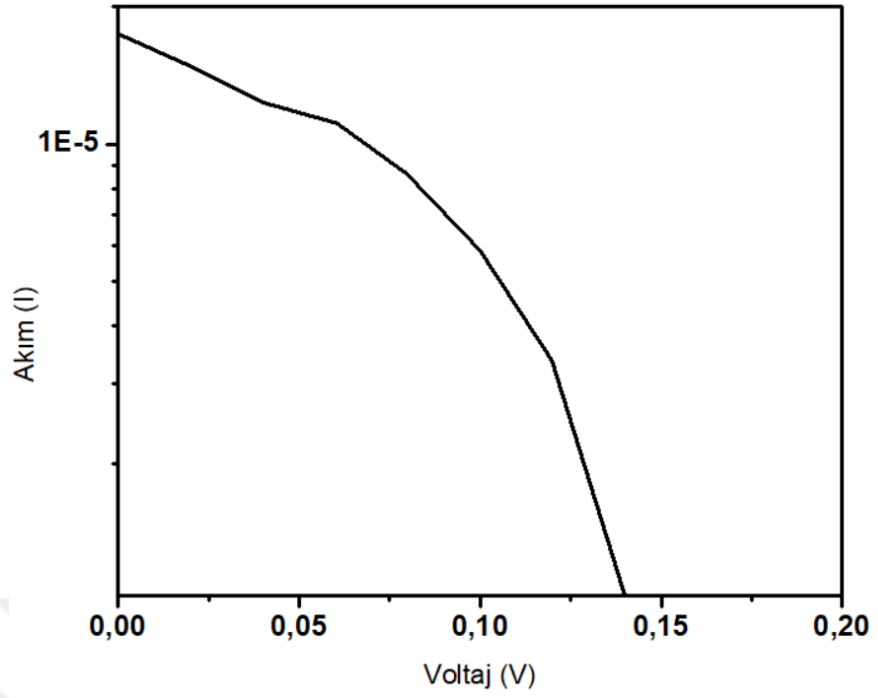
Malzeme argon atmosferinde ısıtılmaya devam edilerek 80 °C'ye çıkarıldığında Şekil 4.25'te görüleceği gibi kısa devre akımı 5.5×10^{-6} (A) seviyesinde yükseldiği belirlenmiştir. Kısa devre akımının artması, güneş hücresinin verimliliği açısından olumlu bir işaret olarak kabul edilir. Çünkü kısa devre akımı, hücredeki elektron taşıma kapasitesini ifade eder. Artan kısa devre akımı, hücrenin daha fazla elektron taşıma kapasitesinin oluşmaya başladığının bir göstergesidir. Bu durum elektron transfer tabakasının ısıtılma işlemi ile elektron taşıma kapasitesindeki artış olarak yorumlanabileceği gibi optik soğurucu bölgede ısıtılma işlemi uygulanması sonrası daha fazla elektron boşluk üretildiği şeklinde de yorumlanabilir. Bununla beraber aynı sıcaklıkta alınan ölçümde açık devre gerilimi de 0,48 (V) seviyesinde düştüğü gözlemlenmiştir. Açık devre gerilimindeki düşüş hücrenin içerisindeki elektronların düşük enerji seviyelerinde yakalandığının bir göstergesidir. Bu değerler ısıtılma işlemi uygulanmamız duruma kıyasla dolum faktöründe 0,75 katlık bir azalma gözlenirken verimlilik değerlerinde 3,5 katlık bir artış belirlenmiştir. Şekil 4.26'da görüleceği gibi FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücresinin argon gazı atmosferinde 100 °C'de ısıtılma işlemi uygulanmasının ardından elde edilen I-V grafiğinde hem kısa devre akımı hem de

açık devre gerilimi keskin bir şekilde düşüş sergilemektedir. Bu durum sıcaklığın artması ile optik soğurucu tabakada belirgin olarak bozunmanın başladığının bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. Bu değerlerde dolum faktörü ya da verimlilik hesabının yapılmasının doğru olmayacağı kararına varılmıştır. Maalesef 100 °C'den sonra hücreden ölçüm alınamamıştır.

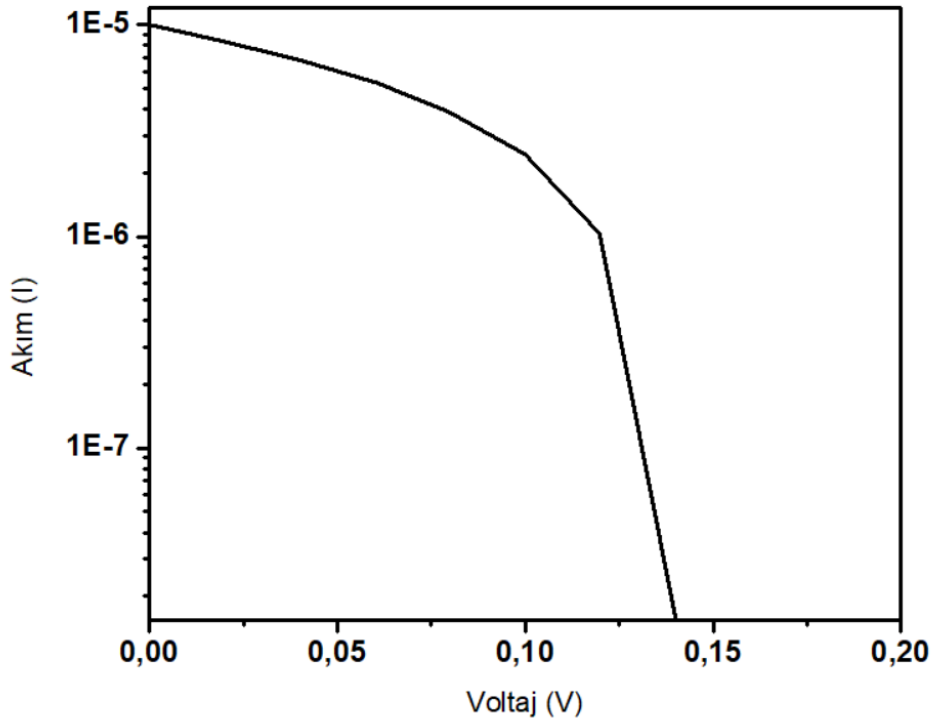
FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen perovskit güneş hücrelerinden TE-8 kodlu hücreye ısıtma işlemi uygulanmadan sadece zamana bağlı olarak I-V ölçümleri alınmıştır. TE-8 kodlu malzemenin I-V ölçümleri üretildikten hemen sonra, üretimden itibaren 6. günde ve üretimden itibaren 12. günde alınmıştır. Elde edilen grafikler sırası ile Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da sunulmuştur. Buna göre üretimden hemen sonra ölçülen Şekil 4.27'de sunulan I-V grafiğinde kısa devre akım değerinin 1.5×10^{-5} (A) seviyesinde olduğu görülmektedir. Yine aynı hücrenin açık devre gerilimi ise 0,078(V) seviyesinde kaydedilmiştir. Bu parametreler ile hesaplanan dolum faktörü %26 iken verimlilik değerleri $3,55 \times 10^{-3}$ 'tür.



Şekil 4.27. MA₃Bi₂I₉ güneş hücresi üretim yapıldıktan hemen sonra alınan I-V grafiği



Şekil 4.28. MA₃Bi₂I₉ güneş hücresi üretim yapıldıktan 6 gün sonra alınan I-V grafiği



Şekil 4.29. MA₃Bi₂I₉ güneş hücresi üretim yapıldıktan 12 gün sonra alınan I-V grafiği

TE-8 kodlu Şekil 4.28’de sunulan güneş hücresinin üretiminden 6 gün sonra gerçekleştirilen ölçümlerde ise kısa devre akım değerinin 1.75×10^{-5} (A) seviyesine

yükseldiği, açık devre geriliminin ise büyük bir artış sergileyerek 0,14 (V) seviyelerine geldiği belirlenmiştir. Açık devre gerilimindeki bu artışın güneş hücresi içerisindeki düşük enerji seviyeli tuzakların azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Bu parametreler ile hesaplanan dolum faktörü %28 iken ilk ölçüme kıyasla verimlilik değerinde 2.15 katlık bir artış olduğu belirlenmiştir.

FTO/TiO₂/MA₃Bi₂I₉/P3HT/Au formunda üretilen TE-8 kodlu perovskit güneş hücresinin üretim sonrasında 12.günde alınmış olan I-V grafiği Şekil 4.29'da sunulmuştur. Şekil 4.29'dan da görüleceği gibi kısa devre akım değeri 1.0×10^{-5} (A) seviyesinde ölçülürken açık devre gerilimi 6.günde ölçülen değerle aynı değer olan 0,14 (V) değerinde kayıt altına alınmıştır. Bu parametreler ile hesaplanan dolum faktörü %23 iken ilk ölçüme kıyasla verimlilik değerinde 1 katlık bir artış olduğu belirlenmiştir. Güneş hücresindeki bu artışın iki temel kaynağı olabileceği düşünülmektedir. Bunlardan ilki optik soğurucu tabakanın ara yüzeyler ile daha iyi bir bağ yapması ve buna bağlı olarak tuzak durumlarının azalması olabilir. İkinci yaklaşım ise P3HT tabakasında bulunan çözücülerin zamanla malzemeden uzaklaşarak ETL tabakasının daha kararlı bir hale ulaşmasını ve iletim mekanizmasına katkı sağlaması şeklinde yorumlanabilir. Her iki durumda da güneş hücresinin ilk üretiminden sonra belirli bir zaman dilimi içerisinde verimlilik değerinin kademeli olarak arttığını akabinde ise kararlı bir yapı sergilediği kayıt altına alınmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Güneş hücreleri yenilenebilir enerjinin popüler olması ile gün geçtikçe daha çekici bir hal almaya başlamıştır. Ancak güneş hücresi üretim maliyetlerinin artması ticari olarak üretilen enerjinin de birim maliyetini arttırmaktadır. Bu nedenle yeni nesil daha ucuz ve daha verimli hücre arayışına girilmiştir. Bu bağlamda hem verimlilikleri hemde üretim maliyetleri göz önüne alındığında perovskitler en yüksek potansiyele sahip güneş hücreleri olduğu gözlenmiştir. Buna karşın perovskit güneş hücreleri üzerinde yapılan çalışmalarda kurşunun bulunmasından kaynaklı olarak toksik özelliğinin var olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bilim insanları kurşun yerine geçebilecek toksik olmayan yeni elementler arayışına odaklanmış ve bu elementler ile perovskit güneş hücresi üretimi ve bilimsel araştırmaları hızlanmıştır. Bu tez çalışmasında perovskit güneş hücrelerinde optik soğurucu tabaka olarak kullanılan MAPbI_3 yapısındaki kurşunun yerine bizmut kullanılarak $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ üretilmiş ve bu üretilen tabakanın perovskitte var olan kararsızlık mekanizmalarını anlayabilmek için literatürdeki araştırmalarda belirtilmiş olan bozunma parametrelerini ve stres faktörlerini (Laboratuvar atmosferi, vakum atmosferi, UV yaşlandırma ve ışık banyosu) bu ince film tabakalara uygulayarak malzemelerin bozunmalarına bağlı değişimleri kayıt altına alınmıştır. Literatürde stres faktörleri arasında belirtilen bir diğer önemli etki ise bu malzemelerin sıcaklığa karşı olan davranışlarıdır. Bu nedenle üretilmiş olan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmleri 7 gruba ayırarak üretim sonrası ısıtma işlemi uygulanması gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda üretilen malzemelerden bir gruba ısıtma işlemi uygulanmamış diğer ince filmlere ise 30 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 160 °C ve 200 °C ısıtma işlemi uygulanmıştır. Üretim sonrası ısıtma işlemi uygulanan malzemelerin yapısal (XRD), morfolojik (SEM) ve optiksel (UV-Vis) analizleri gerçekleştirilmiştir. Belli parametreler aralığında ölçülebilen malzemelerin elektriksel iletkenliği de kayıt altına alınmıştır. Optik soğurucu tabaka olarak üretilen ve karakterizasyonları tamamlanan $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ince filmlerin karakterizasyon sonuçları referans alınarak $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{P3HT}/\text{Au}$ konfigürasyonunda perovskit güneş hücreleri termal buharlaştırma ve spin kaplama yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Üretilen güneş hücrelerinin sıcaklığa bağlı bozunma dağılımları I-V ölçümleri alınarak belirlenmiştir. Buna ek olarak sadece zamana bağlı üretildikten hemen sonra, 6. gün ve 12. günlerde I-V ölçümleri gerçekleştirilerek malzemedeki bozunma parametrelerinin neler olduğu incelenmeye çalışılmıştır. Bu elde edilen bilgiler ışığında literatüre katkı sağlanmıştır.

Üretim yapılırken kullanılan MAI ve BiI₃ yapılarının XRD ölçümleri alınarak kendilerine ait bağımsız kırınım pikleri belirlenmiştir. Ama bu yapılar termal buharlaştırma sistemi ile ince film formuna getirildiğinde bu tepe değerlerinin dışında literatürde de benzer çalışmalarda kullanılan tepe değerleri olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu tepe değerlerinin ısıtma işlemi uygulanmaya başlaması ile değişime uğradığı belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak ısıtma işlemi uygulanması ile ince filmlerde (30 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 160 °C ve 200 °C) malzemenin kristalografik olarak değişimler göstermeye başladığı gözlemlenmiştir. Literatürde MA₃Bi₂I₉ ince filmin termal buharlaştırma ile üretilmesi ve üretim sonrası sıcaklığa bağlı kristalografik faz değişimleri ilk olarak bu çalışma ile sunulmuştur.

100 °C sonrasında uygulanan ısıtma işlemlerinde perovskit formunun kısmen bozulduğu ve perovskitin temel XRD tepe değerlerinin dışında farklı tepe değerlerinin olduğu görülmektedir. Optik soğurucu tabakalardan elde edilmiş olan bu bilgiler aynı zamanda MA₃Bi₂I₉ perovskit güneş hücresinin de çalışma sıcaklığı aralığının belirlenmesine referans olmuştur. Bunun sonucu olarak MA₃Bi₂I₉ güneş hücrelerinin oda sıcaklığı ile 100 °C sıcaklık arasında çalıştığı gözlemlenmektedir.

UV-Vis ölçümleri analiz edildiğinde malzemelerin optik soğurma katsayısı grafiklerinden optik gap değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin 1.78 eV ile 0.16 eV aralıklarında sıcaklığa bağlı olarak değiştiği ve 120 °C sıcaklık değerinden sonra optik gap değerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma ısıtma işlemi olduğu UV-Vis’da net olarak belirlendiği gibi SEM görüntülerinde de çok net bir şekilde sıcaklığın uygulanması ile morfolojik yapı da değişimler olduğu hatta faz değişimlerinin olduğu da gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile malzeme içerisinde MAI organik bileşiklerinin uçmaya başladığı ve sadece BiI₃ kristallerinin kaldığı SEM görüntülerinde gözlemlenmiştir. XRD’de de belirtilmiş olduğu gibi 120 °C sıcaklığı üzerine çıkılması ile morfolojinin, kristalografinin ve optiksel özelliklerinin tamamen değiştiğini bu da malzemelerin bozunmaya başladığının bir göstergesi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde 4. Bölümde anlatıldığı gibi ısıtma işlemi uygulanmayan TE-1 kodlu malzeme, 80 °C ısıtma işlemi uygulanan TE-3 kodlu malzeme ve 120 °C ısıtma işlemi uygulanan TE-5 kodlu malzemelerin ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler laboratuvar atmosferinde, vakum atmosferinde, UV yaşlandırma ve Işık banyosu adımları ile gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar atmosferinden kaynaklı olarak hiçbir malzemede kayda değer bir değişim kayıt altına alınmamıştır. UV ışık uygulaması ile 80 °C ısıtma işlemi uygulanan TE-3 kodlu malzeme de iletkenlik değerleri düşerken diğer malzemelerde

tamamen geri dönüşümlü bir etki gözlemlenmiştir. Ancak her malzemede ışık banyosundan kaynaklı olarak geri dönüşümsüz etkiler belirlenmiştir. Işık banyosu yapıldığında değerler binler mertebesinde artmasının iki ana sebebi olabileceği düşünülmektedir. Bunlardan ilki beyaz ışığın infrared içermesinden kaynaklı olarak malzemeyi ısıtmasıdır. Böyle bir nedenden dolayı malzeme uzun süre beyaz ışık kaynağına maruz kaldığında ısınmakta ve XRD’de belirtilmiş olan sıcaklıklara ulaştığından dolayı malzemenin yapısı kısmen bozunmaktadır. Bundan kaynaklı olarak da iletkenlik artık ölçülememeye başlamaktadır. İletkenlik ölçümlerinin hepsi vakum atmosferinde gerçekleştiğinden dolayı malzeme ısınmaya başladıkça ince filmin yüzeyinden MAI vakum etkisiyle ortamdan uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle malzemeler belli bir ışık akısından sonra ölçülememektedir ve malzemenin bozunduğu kabul edilmiştir. İkinci yaklaşım ise beyaz ışık akısının yüksek olmasından kaynaklı olarak yüksek enerjili fotonların malzeme içerisinde bağları kırabileceği olarak yorumlanmıştır. Böylesi bir durumda malzeme içerisinde elektronik kusur yoğunluğunda artış oluşacak ve buna bağlı olarak da iletkenlik azalacaktır.

Hücre üretimi yapılırken FTO kaplı cam taban malzeme belli bölgelerde aşındırılmıştır. Probelardan kaynaklı olarak pin hole ve kısa devre oluşturulmayacak şekilde bölüm 3’te ayrıntılı olarak anlatılan kontak konfigürasyonu üretilmiş ve kullanılmıştır. Bu konfigürasyonla ölçümler alınmıştır ve TE-9 kodlu malzemelerin ısıtılma işlem uygulanmasından kaynaklı olarak bozunduğu net olarak belirlenmiştir. TE-8 kodlu ısıtılma işlem uygulanmayan malzemenin zamana bağlı ölçümlerine bakıldığında ise üretim sırasında elde edilen I-V verilerinin 6. günde artış gösterdiği ve 12. günde kararlı bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Zamanla içerisinde bulunan P3HT polimerik yapının daha iyi bir iletken yapısına kavuştuğu ön görülmektedir. Bu nedenle de zamanla verimlilik değerlerinde artış olacağı düşünülmektedir. Bu malzemenin ölçümlerine gelecek çalışmalarda yine devam edilecektir ve malzemenin bozunma süreci zamana bağlı olarak belirlenip sonraki çalışmalarda yayın olarak kullanılacaktır.

KAYNAKLAR

- Ateş, M., Üniversitesi, M., Fakültesi, M., Bölümü, B., ve Yerleşkesi, A. (2018). *Nanoparçacıkların Ölçme ve İnceleme Teknikleri*. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 11(1), 63-69. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/derleme/issue/41668/451254>
- Ball, P. (2004). *The elements: a very short introduction*. Oxford: Oxford University Press.
- Becquerel, H. (1839). *Research of Edmond Becquerel on the nature of the light between 1839 and 1843 History of a successfully interaction between science and photography*. June.
- Berhe, T. A., Su, W. N., Chen, C. H., Pan, C. J., Cheng, J. H., Chen, H. M., Tsai, M. C., Chen, L. Y., Dubale, A. A., ve Hwang, B. J. (2016). Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy and Environmental Science*, 9(2), 323-356. <https://doi.org/10.1039/C5EE02733K>
- Bi, D., Yi, C., Luo, J., Décoppet, J. D., Zhang, F., Zakeeruddin, S. M., Li, X., Hagfeldt, A., ve Grätzel, M. (2016). Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nature Energy*, 1(10), 1-5. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.142>
- Boz, O.H. (2011). *Günümüzün alternatif enerji kaynağı: Fotovoltaik güneş pilleri*. (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Brandt, R. E., Stevanović, V., Ginley, D. S., ve Buonassisi, T. (2015). Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: Beyond hybrid lead halide perovskites. *MRS Communications*, 5(2), 265-275. <https://doi.org/10.1557/MRC.2015.26>
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., ve Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499(7458), 316-319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>
- Carnie, M. J., Charbonneau, C., Davies, M. L., Troughton, J., Watson, T. M., Wojciechowski, K., Snaith, H., ve Worsley, D. A. (2013). A one-step low temperature processing route for organolead halide perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 49(72), 7893-7895. <https://doi.org/10.1039/C3CC44177F>
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., ve Pearson, G. L. (1954). A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676. <https://doi.org/10.1063/1.1721711>
- Cho, K. T., Paek, S., Grancini, G., Roldán-Carmona, C., Gao, P., Lee, Y., ve Nazeeruddin, M. K. (2017). Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface. *Energy and Environmental Science*, 10(2), 621-627. <https://doi.org/10.1039/C6EE03182J>

- Christians, J. A., Manser, J. S., ve Kamat, P. V. (2015). Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of Making Bad Cells Look Good. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(5), 852-857. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B00289>
- De Marcillac, P., Coron, N., Dambier, G., Leblanc, J., ve Moalic, J. P. (2003). Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth. *Nature*, 422(6934), 876-878. <https://doi.org/10.1038/nature01541>
- Editorial Board. (2018). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500, ii. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(18\)30538-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(18)30538-6)
- Filip, M. R., Eperon, G. E., Snaith, H. J., ve Giustino, F. (2014). Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. *Nature Communications*, 5(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/ncomms6757>
- Glunz, S. W., Preu, R., ve Biro, D. (2012). Crystalline silicon solar cells. State-of-the-art and future developments. *Comprehensive Renewable Energy*, 1, 293-324. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00117-7>
- Green, M. A., Ho-Baillie, A., ve Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7), 506-514. <https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2014.134>
- Günes, S., ve Sariciftci, N. S. (2008). Hybrid solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 581-588. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2007.06.042>
- Hammond, K. (2001). *The Dynamic Properties of Hume: A Functionally-Based Concurrent Language with Bounded Time and Space Behaviour*. *Lecture Notes in Computer Science*, 122–139. doi:10.1007/3-540-45361-x_8
- Hao, F., Stoumpos, C. C., Chang, R. P. H., ve Kanatzidis, M. G. (2014). Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(22), 8094-8099. https://doi.org/10.1021/JA5033259/SUPPL_FILE/JA5033259_SI_001.PDF
- Harnagea, C., Chakrabartty, J. P., Nechache, R., ve Rosei, F. (2013). *Photovoltaic effect in multiphase Bi-Mn-O thin films*. *Optics Express*, 22(S1), A80. doi:10.1364/oe.22.000a80
- Hoye, R. L. Z., Brandt, R. E., Osherov, A., Stevanovic, V., Stranks, S. D., Wilson, M. W. B., Kim, H., Akey, A. J., Perkins, J. D., Kurchin, R. C., Poindexter, J. R., Wang, E. N., Bawendi, M. G., Bulovic, V., ve Buonassisi, T. (2016). Methylammonium Bismuth Iodide as a Lead-Free, Stable Hybrid Organic–Inorganic Solar Absorber. *Chemistry – A European Journal*, 22(8), 2605-2610. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201505055>

- Hyodo, T., Kanazawa, E., Takao, Y., Shimizu, Y., ve Egashira, M. (2000). H₂ Sensing Properties and Mechanism of Nb₂O₅ - Bi₂O₃ Varistor - type Gas Sensors. *Electrochemistry*, 68(1), 24-31. <https://doi.org/10.5796/ELECTROCHEMISTRY.68.24>
- Jain, S. M., Edvinsson, T., ve Durrant, J. R. (2019). Green fabrication of stable lead-free bismuth based perovskite solar cells using a non-toxic solvent. *Communications Chemistry*, 2(1), 1-7. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0195-3>
- Jr., J. F. C. (2006). Mineral resource of the month: bismuth. *Geotimes*, Erişim adresi <http://www.geotimes.org/dec06/resources.html>
- KAUST team. (2023). *Sets world record for tandem solar cell efficiency*. (t.y.), Erişim adresi https://www.kaust.edu.sa/en/news/kaust-team-sets-world-record-for-tandem-solar-cell-efficiency?utm_campaign=DonanimHaber&utm_medium=referral&utm_source=DonanimHaber
- Kingsbury, ve Ohl, R. S. (1952). Photoelectric Properties of Tonically Bombarded Silicon. *Bell Systems Technical Journal*, 31.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., ve Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/JA809598R>
- Krüger, J., Plass, R., Cevey, L., Piccirelli, M., Grätzel, M., ve Bach, U. (2001). High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. *Applied Physics Letters*, 79(13), 2085. <https://doi.org/10.1063/1.1406148>
- Kumar, A., Ravi, K. V, Kumar, A., ve Ravi, K. V. (2011). *Thin Single Crystal Silicon Solar Cells on Ceramic Substrates*. November 2009, 23.
- Lehner, A. J., Fabini, D. H., Evans, H. A., Hébert, C. A., Smock, S. R., Hu, J., Wang, H., Zwanziger, J. W., Chabiny, M. L., ve Seshadri, R. (2015). Crystal and Electronic Structures of Complex Bismuth Iodides A₃Bi₂I₉ (A = K, Rb, Cs) Related to Perovskite: Aiding the Rational Design of Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 27(20), 7137-7148. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B03147/SUPPL_FILE/CM5B03147_SI_001.PDF
- Liu, M., Johnston, M. B., ve Snaith, H. J. (2013a). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467), 395-398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>
- Liu, M., Johnston, M. B., ve Snaith, H. J. (2013b). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467), 395-398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>

- Lyu, M., Yun, J. H., Cai, M., Jiao, Y., Bernhardt, P. V., Zhang, M., Wang, Q., Du, A., Wang, H., Liu, G., ve Wang, L. (2016). Organic–inorganic bismuth (III)-based material: A lead-free, air-stable and solution-processable light-absorber beyond organolead perovskites. *Nano Research*, 9(3), 692-702. <https://doi.org/10.1007/S12274-015-0948-Y>
- Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A. A., Sadhanala, A., Eperon, G. E., Pathak, S. K., Johnston, M. B., Petrozza, A., Herz, L. M., ve Snaith, H. J. (2014). Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy and Environmental Science*, 7(9), 3061-3068. <https://doi.org/10.1039/C4EE01076K>
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., ve Nordberg, M. (2014). Handbook on the Toxicology of Metals: Fourth Edition. *Handbook on the Toxicology of Metals: Fourth Edition*, 1, 1-1385. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07884-5>
- NREL, (2023). *Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart - Photovoltaic Research* (Rapor No. 08.17.2023). Erişim adresi <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>
- Öztürk, A. (2012). *Monokristal ve polikristal güneş pili modüllerinin mevsimsel performanslarının incelenmesi*. 10(9), 32.
- Park, B.-W., Philippe, B., Zhang, X., Rensmo, H., Boschloo, G., Johansson, E. M. J., Park, B.-W., Zhang, X., Boschloo, G., Johansson, E. M. J., Philippe, B., ve Rensmo, H. (2015). Bismuth Based Hybrid Perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application. *Advanced Materials*, 27(43), 6806-6813. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201501978>
- Patrick, L. (2006). Lead toxicity, a review of the literature. Part 1: Exposure, evaluation, and treatment. *Alternative medicine review: a journal of clinical therapeutic*, 11(1), 2–22.
- Priestley, J. (1997). 14 – Oxygen. *Chemistry of the Elements*, 1(3), 600-644.
- Qiu, C., Wu, Y., Song, J., Wang, W., ve Li, Z. (2022). Efficient Planar Perovskite Solar Cells with ZnO Electron Transport Layer. *Coatings*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/coatings12121981>
- Raga, S. R., Ono, L. K., ve Qi, Y. (2016). Rapid perovskite formation by CH₃NH₂ gas-induced intercalation and reaction of PbI₂. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(7), 2494-2500. <https://doi.org/10.1039/C5TA10055K>
- Rahmany, S., Rai, M., Gutkin, V., Wierzbowska, M., ve Etgar, L. (2019). Tuning the Optical Properties of Already Crystallized Hybrid Perovskite. *Solar RRL*, 3(9), 1900128. <https://doi.org/10.1002/SOLR.201900128>

- Roberts, W. Lincoln., Campbell, T. J., ve Rapp, G. R. (1990). *Encyclopedia of minerals*. ABD: Springer.
- Román-Vázquez, M., Vidyasagar, C. C., Muñoz-Flores, B. M., ve Jiménez-Pérez, V. M. (2020). Recent advances on synthesis and applications of lead- and tin-free perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 835, 155112. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.155112>
- Schoop, L. M., Mùchler, L., Felser, C., ve Cava, R. J. (2013). Lone pair effect, structural distortions, and potential for superconductivity in Tl perovskites. *Inorganic Chemistry*, 52(9), 5479-5483. <https://doi.org/10.1021/IC400381G>
- Singh, T., Kulkarni, A., Ikegami, M., ve Miyasaka, T. (2016). Effect of Electron Transporting Layer on Bismuth-Based Lead-Free Perovskite (CH₃NH₃)₃ Bi₂I₉ for Photovoltaic Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(23), 14542-14547. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B02843/SUPPL_FILE/AM6B02843_SI_001.PDF
- Steele, J. A., Pan, W., Martin, C., Keshavarz, M., Debroye, E., Yuan, H., Banerjee, S., Fron, E., Jonckheere, D., Kim, C. W., Baekelant, W., Niu, G., Tang, J., Vanacken, J., Auweraer, M. Van der, Hofkens, J., ve Roeffaers, M. B. J. (2018). Perovskite-Based Devices: Photophysical Pathways in Highly Sensitive Cs₂AgBiBr₆ Double-Perovskite Single-Crystal X-Ray Detectors (Adv. Mater. 46/2018). *Advanced Materials*, 30(46), 1870353. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201870353>
- Tang, M.-C., Barrit, D., Munir, R., Li, R., Barbé, J. M., Smilgies, D.-M., Gobbo, S. Del, Anthopoulos, T. D., ve Amassian, A. (2019). Bismuth-Based Perovskite-Inspired Solar Cells: In Situ Diagnostics Reveal Similarities and Differences in the Film Formation of Bismuth- and Lead-Based Films. *Solar RRL*, 3(7), 1800305. <https://doi.org/10.1002/SOLR.201800305>
- Tu, Y., Wu, J., He, X., Guo, P., Wu, T., Luo, H., Liu, Q., Wang, K., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Lan, Z., ve Li, S. (2017). Solvent engineering for forming stonehenge-like PbI₂ nano-structures towards efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(9), 4376-4383. <https://doi.org/10.1039/C6TA11004E>
- Wehrenfennig, C., Liu, M., Snaith, H. J., Johnston, M. B., ve Herz, L. M. (2014). Homogeneous Emission Line Broadening in the Organo Lead Halide Perovskite CH₃NH₃PbI₃-xCl_x. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(8), 1300-1306. <https://doi.org/10.1021/JZ500434P>
- Wu, X., Wang, J., ve Yeow, E. K. L. (2016). Ultralong Perovskite Microrods: One- versus Two-Step Synthesis ve Enhancement of Hole-Transfer during Light Soaking. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(22), 12273-12283. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.6B03649/SUPPL_FILE/JP6B03649_SI_004.AVI
- Yang, W. S., Park, B. W., Jung, E. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Lee, D. U., Shin, S. S., Seo, J., Kim, E. K., Noh, J. H., ve Seok, S. Il. (2017). Iodide management in

formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, 356(6345), 1376-1379.
[https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAN2301/SUPPL_FILE/AAN2301_YANG.S](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAN2301/SUPPL_FILE/AAN2301_YANG.SM.PDF)
M.PDF

