



**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**TiO₂ TABANLI PEROVSKİTE GÜNEŞ
PİLLERİNDE TEKRARLANABİLİR ÜRETİM
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

Çisem KIRBIYIK

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

**Mart-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Çisem Kırbıyık tarafından hazırlanan “TiO₂ Tabanlı Perovskite Güneş Pillerinde Tekrarlanabilir Üretim Koşullarının Belirlenmesi” adlı tez çalışması 10.03.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Danışman

Prof. Dr. Mahmut KUŞ

Üye

Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

Üye

Yrd. Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER

Üye

Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL

İmza

.....
.....
.....
.....
.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 15101011 nolu proje, TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programı 1649B031500494 nolu destek ve TÜBİTAK 2214-A Doktora Sırası Araştırma Programı 1059B141501324 nolu destek kapsamında desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

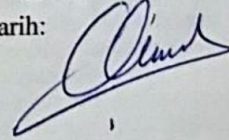
DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Çisem KIRBIYIK
10.03.2017

Tarih:



DOKTORA TEZİ

TiO₂ TABANLI PEROVSKİTE GÜNEŞ PİLLERİNDE TEKRARLANABİLİR ÜRETİM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Çisem KIRBIYIK

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Mahmut KUŞ

2017, 102 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mahmut KUŞ

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

Yrd. Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER

Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL

Perovskite güneş pilleri (PGP), yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde yüksek verimlerinin yanı sıra düşük maliyetli çözelti süreçleri ya da basit fiziksel buhar biriktirme teknolojileri ile kolayca üretilbildiklerinden oldukça ilgi çekici bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Literatürde elektron iletim malzemesi olarak kullanılan pek çok malzeme arasında özellikle TiO₂ kimyasal dayanıklılığı, iyi yarı iletken özellikleri ve kararlı nanopartikül ve poröz yapı oluşturabilmesi nedeniyle en çok tercih edilen yarı iletkenlerden biridir. Bu nedenle çalışma kapsamında düzlemsel ve mesoporik perovskite güneş pillerinde elektron iletim malzemesi üzerine inşa edilen dizilimler tercih edilmiştir. Ancak literatürde TiO₂ tabanlı perovskite güneş pillerinin tekrarlanabilirliği hakkında pek fazla çalışma bulunmamaktadır. Ancak tekrarlanabilirlik PGP'nin ticarileşmesi açısından oldukça önemli bir parametredir.

Homojen bir perovskite tabakasının oluşumu yüksek performanslı cihazların üretiminde ve tekrarlanabilir koşulların elde edilmesinde en önemli etkenlerden biridir. Yapılan çalışmalar sırasında verimlerin yükseltilmesi ve tekrarlanabilirliğin sağlanabilmesi için alternatif teknikler araştırılmıştır.

Farklı perovskite bileşimleri ve farklı kristallendirme teknikleri denenmiş ve düzlemsel yapılu perovskite güneş pillerinde CH₃NH₃PbI₃ bileşiminin %10 verimle çalışırken CH₃NH₃PbI₃Cl_{3-x} bileşiminin %4 verimle çalıştığı belirlenmiştir. Ayrıca CH₃NH₃PbI₃ bileşiminin daha tekrarlanabilir olduğu kaydedilmiştir. Bu nedenle bl-TiO₂ tabanlı güneş pillerinde CH₃NH₃PbI₃ tabakasının en iyi çalışma koşulları belirlenmiştir.

Önerilen diğer yöntemlerden biri de ara yüzeylerin küçük kendiliğinden monte olabilen moleküllerle (SAM) modifikasyonudur. Bu nedenle yapılan çalışmada hem mezoporik hem de düzlemsel TiO₂ yüzeyleri seçilen 6 farklı SAM malzemesi ile modifiye edilmiş ve PGP'lerinin fotovoltaiik özelliklerinin, enerji dönüşüm veriminin iyileştirilmesi ve tekrarlanabilirliği incelenmiştir.

Üretilen her bir ince film UV-Vis, SEM, AFM, optik mikroskop, EQE, XRD ve XPS gibi tekniklerle karakterize edilmiş ve yüzeylerin morfolojik, yapısal özellikleri incelenmiştir. Perovskite güneş pillerinin üretiminin tamamlanmasının ardından fotovoltaiik özellikleri incelenerek modifikasyon işleminin etkisi belirlenmiştir. Sonuç olarak düzlemsel dizilimli TiO₂ güneş pillerinde modifikasyon işlemi ile verimin %6'dan (modifiye edilmemiş) %9,5'a (modifiye edilmiş) %50 oranında arttırıldığı ve her seride 12 adet pil üretimi sonucu gerçekleştirilen tekrarlanabilirlik denemelerinde en iyi üretim koşullarında %70'in üzerinde bir tekrarlanabilirlik sağlandığı belirlenmiştir. Mezoporik TiO₂ tabanlı perovskite güneş pillerine bakıldığında modifikasyon işleminin pozitif bir etkisi olmadığı ve verimlerin bl-TiO₂ tabanlı güneş pillerine göre düşük olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Perovskite güneş pili, SAM modifikasyonu, TiO₂, CH₃NH₃PbI₃, tekrarlanabilirlik.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

DETERMINATION OF THE REPRODUCIBLE PRODUCTION CONDITIONS OF THE TiO₂-BASED PEROVSKITE SOLAR CELLS

Çisem KIRBIYIK

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Mahmut KUŞ

2017, 102 Pages

Jury

Prof. Dr. Mahmut KUŞ

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

Yrd. Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER

Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL

In renewable energy resources, perovskite solar cells have gained great attention due to their high efficiency and reproducibility by low-cost solution processing or simple physical vapour deposition. In literature, there are too many different type of electron transporter materials, which are used in solar cells production. Among them, TiO₂ is the most widely used semiconductor due to its good semiconductor properties and ability to form stable nanoparticles and porous structures. Therefore, in this study, we used TiO₂ material for the production of both planar and mesoporous type perovskite solar cells. However, there are not sufficient works about the reproducibility of perovskite solar cells and reproducibility is one of most important point for commercial application of perovskites. The uniform perovskite layer formation is the important parameter to produce high performance device. In the scope of work, alternative techniques were investigated to improve photovoltaic characteristics and increase the reproducibility.

In this study, different perovskite compositions and and crystalization techniques were carried out and CH₃NH₃PbI₃ composition resulted with 10% efficiency whereas CH₃NH₃PbI_xCl_{3-x} compositon resulted with 4% efficiency. Also, CH₃NH₃PbI₃ composition based planar solar cells gave higher reproducible results. Therefore, the studies of optimum parameters determination of CH₃NH₃PbI₃ layer were carried for bl-TiO₂ based solar cells. Different techniques have been reported to prepare uniform perovskite layer by several authors. One of these technique is modification of TiO₂ surface by some small molecules. Therefore, we modified TiO₂ surface by 6 different type of small self-assemble monolayer molecules (SAM) and we investigated the effect of the deposition of SAMs onto both planar and mesoporous TiO₂ layer on morphology and crystal uniformity of perovskite thin film and photovoltaic performances of produced solar cells. Also, we investigated the effect on the reproducibility of solar cells.

For each obtained thin films, UV-Vis, SEM, AFM, optical microscope, EQE, XRD and XPS techniques were used for characterization of morphological and structural properties. The photovoltaic characterization of produced final solar cells were conducted to determine the effect of modification by SAM. As a result, the power conversion efficiency was increased from 6% (non-modified) to %9,5 (modified) for bl-TiO₂ based perovskite solar cells. Additionally, 12 solar cells were produced for every duplicated production in reproducibility tests and efficiencies resulted over 70% reproducibility. Also, the modification has no positive effect on photovoltaic properties of mesoporous TiO₂ based perovskite solar cells when was compared with bl-TiO₂ based perovskite solar cells.

Keywords: Perovskite solar cell, SAM modification, TiO₂, CH₃NH₃PbI₃, reproducibility.

ÖNSÖZ

Öncelikle bilim yolundaki zorlu Doktora süreci boyunca danışmanlığımı üstlenen, değerli bilgilerini benden esirgemeyen ve her zaman destek olan çok değerli hocam ve bilim insanı Sn. Prof. Dr. Mahmut Kuş'a beni daima bu alanda cesaretlendirdiği için teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca deneysel çalışmalarım ve araştırmalarım teknolojik imkânlarla ve en güncel gelişmelere ulaşmamda yardımcı olan Ord. Prof. Dr. Serdar Niyazi Sarıçiftçi'ye, Doç. Dr. Markus Scharber'e, Halime Coşkun'a ve tüm Linz Organik Güneş Hücreleri Enstitüsü (Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Johannes Kepler University) ekibine teşekkür ederim.

Ek olarak, sentezlemiş oldukları malzemelerle çalışmalarına katkıda bulunan Mesude Zeliha Yiğit ve Doç. Dr. Mustafa Can'a,

Doktora çalışmalarım boyunca sağladığı 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programı ve 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Programı gibi burs ve imkânlardan dolayı TÜBİTAK'a ve Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Çalışmalarım boyunca fikirlerinden ve becerilerinden sıkça yararlandığım, arkadaşlıklarıyla her zaman yanımda olan Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi ekibi ve özellikle ekipten Bilal İstanbullu, Koray Kara, Duygu Akın Kara, Aziz Aljabour, Sümeyra Büyükçelebi'ye

Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü tüm Akademik ve İdari Personeline ayrıca teşekkür etmek isterim.

Son olarak hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği benden esirgemeyen ve yanımda olan canım ailem Mahire Kırbiyık, Emin Ahmet Kırbiyık, Hüseyin Kırbiyık ve Sevdâ Kırbiyık'a sonsuz teşekkür ederim.

Çisem KIRBIYIK
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT.....	viii
ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi	2
1.1.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri	3
1.1.2. İkinci Nesil İnce Film Güneş Pilleri	3
1.1.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri	4
1.2. Güneş Pillerinin Temel Yapısı ve Çalışma Prensipleri	5
1.2.1. Enerji Dönüşüm Veriminin Türetilmesi	6
1.2.2. Güneş Pili Verimini Etkileyen Faktörler	8
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	10
2.1. Güneş Pillerinde Kendiliğinden Monte Olabilen Tek Tabakalar (SAM)	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler	22
3.2. Karakterizasyon İşlemlerinde Kullanılan Teknikler	22
3.2.1. Akım-Voltaj (I-V) Eğrilerinin Elde Edilmesi	22
3.2.2. Hazırlanan Yüzeylerin Karakterizasyonları	24
3.3. Deneysel Çalışmalar	28
3.3.1. Pil Üretimlerinin Gerçekleştirildiği Yüzeylerin Hazırlanması	28
3.3.2. O ₂ Plazma ile Yüzey Temizlenmesi	29
3.3.3. Deneyde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	30
3.3.4. Kaplama Teknikleri	32
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	38
4.1. P-I-N Düzlemsel Perovskite Güneş Pilleri	38
4.1.1. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen MAPbI ₃ Tabakalı Güneş Pilleri	38
4.1.2. Farklı Perovskite Bileşimlerinin Kullanıldığı Güneş Pilleri	40
4.2. N-I-P Düzlemsel bi-TiO ₂ Tabanlı MAPbI ₃ Güneş Pilleri	43
4.2.1. Boşluk İletim Malzemesinin Optimizasyonu	43
4.2.1.1. P3HT Boşluk İletim Malzemesinin Kalınlığının Etkisi	43
4.2.1.2. P3HT Malzemesinin Isıtılma Sıcaklığının Etkisi	46
4.2.2. SAM Molekülleri ile Modifikasyonun Etkisi	48
4.2.2.1. SAM Moleküllerinin Etkisinin Karşılaştırmalı Karakterizasyonu	48
4.2.2.2. Metoksili SAM Moleküllerinin Modifikasyonunun Etkisi	53
4.2.2.3. 1-OMe SAM Modifikasyonlu Pillerin Parametrik Çalışmaları	61
4.2.2.3.1. MAPbI ₃ Tabakasının Kalınlığının Etkisi	61
4.2.2.3.2. MAPbI ₃ Tabakasının Isıtılma Sıcaklığının Etkisi	62

4.2.2.3.3. MAPbI ₃ Tabakasının Isıtılma Süresinin Etkisi	64
4.2.2.4. 2-OMe SAM Modifikasyonlu Pillerin Parametrik Çalışmaları	65
4.2.2.4.1. MAPbI ₃ Tabakasının Kalınlığının Etkisi	65
4.2.2.4.2. MAPbI ₃ Tabakasının Isıtılma Sıcaklığının Etkisi.....	67
4.2.2.4.3. MAPbI ₃ Tabakasının Isıtılma Süresinin Etkisi	68
4.2.2.5. 3-OMe SAM Modifikasyonlu Pillerin Parametrik Çalışmaları	70
4.2.2.5.1. MAPbI ₃ Tabakasının Kalınlığının Etkisi	70
4.2.2.5.2. MAPbI ₃ Tabakasının Isıtılma Sıcaklığının Etkisi.....	72
4.2.2.5.3. MAPbI ₃ Tabakasının Isıtılma Süresinin Etkisi.....	73
4.2.2.6. MAPbI ₃ Güneş Pillerinin Tekrarlanabilirlik Denemeleri	75
4.2.2.6.1. Modifiye Edilmemiş Güneş Pilleri	75
4.2.2.6.2. 1-OMe SAM ile Modifikasyonlu Güneş Pilleri.....	77
4.2.2.6.3. 2-OMe SAM Modifikasyonlu Güneş Pilleri.....	78
4.2.2.6.4. 3-OMe SAM Modifikasyonlu Güneş Pilleri.....	79
4.3. N-I-P Mezoporik Perovskite Güneş Pilleri	81
4.3.1. Farklı Perovskite Bileşimlerinin Kullanıldığı Güneş Pilleri.....	81
4.3.2. SAM Molekülleri ile Modifikasyonun Etkisi	83
4.3.2.1. Florlu SAM Malzemeleri ile Modifikasyonun Etkisi	83
4.3.2.2. Metoksili SAM Malzemeleri ile Modifikasyonun Etkisi.....	84
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
5.1. Sonuçlar	87
5.2. Öneriler.....	90
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	100

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

η	: Enerji dönüşüm verimi
d	: Komşu atomik tabakalar arasındaki mesafe
λ	: X-ışınlarının dalga boyu
n	: XRD için kullanılan bir sabit
L	: AFM ölçümlerinde değerlendirilen uzunluk
x	: AFM ölçümlerinde iki ölçüm arasındaki mesafe
Z	: AFM ölçümlerinde yükseklik fonksiyonu
$I(\lambda)$	: Güneş pilinin, λ dalga boyundaki ışık altında ürettiği akım
$P_{ışık}(\lambda)$	: λ dalga boyunda elde edilen güç
Φ	: Yüzey potansiyeli
$\Delta\Phi$	: İki yüzey potansiyeli arasındaki fark

Kısaltmalar

1-F	: 4-floro fenil boronik asit
2-F	: 3,5-difloro fenil boronik asit
3-F	: 3,4,5-trifloro fenil boronik asit
1-OMe	: 4-metoksi fenil boronik asit
2-OMe	: 3,5-dimetoksi fenil boronik asit
3-OMe	: 3,4,5-trimetoksi fenil boronik asit
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
bl	: Bloke edici
CdTe	: Kadmiyum tellür
CIGS	: Cu(In,Ga)Se ₂ , bakır indiyum galyum selenid
CIS	: CuInSe ₂ , bakır indiyum selenid
CH ₃ NH ₃ I, MAI	: Metil amonyum iyodür
CZ	: Czochralski kristal büyütülmesi yöntemi
CZTS	: Bakır çinko kalay sülfid (copper zinc tin sulfide)
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSSC	: Boya duyarlaştırılmış güneş pilleri (dye-sensitized solar cell)
EDV	: Enerji dönüşüm verimi
EQE	: Dış Kuantum Verimi (External Quantum Efficiency)
ETL-ETM	: Elektron iletim tabakası-Elektron iletim malzemesi
FF	: Doyma faktörü (Fill Factor)
FTO	: Flor katkılanmış indiyum kalay oksit
GBL	: γ -bütiralakton susuz
HCl	: Hidroklorik asit
HOMO	: en yüksek dolu moleküler orbital

HTL-HTM	: Boşluk iletim tabakası-Boşluk iletim malzemesi
ITO	: İndiyum kalay oksit
IPCE	: Fotonun akıma dönüşüm verimi
I-V	: Akım-Voltaj
J_{sc}	: Kısa devre akımı
KPFM	: Kelvin Prob Kuvvet Mikroskobu
$MAPbI_3$	: Metil amonyum kurşun iyodür
$MAPbI_{3-x}Cl_x$	: Metil amonyum kurşun iyodür klorür
mp	: Mezoporik
nm	: Nanometre
PbI_2	: Kurşun iyodür
PEDOT:PSS	: (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))
PGP	: Perovskite güneş pili
P_{in}	: Pil üzerine düşen maksimum güçtür
P_m	: Pil üzerinden sağlanan maksimum güç
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition)
P3HT	: Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
$PbCl_2$	: Kurşun klorür
PCBM	: 6,6-fenil C_{61} bütirik asit metil ester
R_a	: Ortalama pürüzlülük (Average Roughness)
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SAM	: Kendiliğinden monte olabilen tek tabakalar
TTIP	: Titanyum(IV)izopropoksit
UV-Vis	: Ultra viyole ve görünür bölge
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
$UV(O_3)$	: Ultra viyole-ozon
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınım Metodu
V_{oc}	: Açık devre voltajı

1. GİRİŞ

Enerji kelime anlamı olarak “etkin güç” olarak nitelendirilirken genel tanım itibarı ile “bir cismin ya da bir sistemin iş ya da değişiklik yapabilme yeteneği” olarak tanımlanır. İnsanoğlu canlılığını sürdürebilmek çevresini sürekli olarak değiştiren ve geliştiren bir canlı türü olarak, herhangi bir maddesel eleman üzerinde değişiklik yapmak istediğinde enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle sıradan günlük yaşantımızdan tüm sanayi faaliyetlerine kadar her türlü imalat, taşıma ve eylem için enerji gereklidir (Çağal, 2009). Özellikle endüstrileşmenin artmasıyla kömür ve petrol çağdaş yaşamın temel hammaddesi haline gelmiştir. Ancak bu yakıtların kullanımı beraberinde çözümü zor sorunları da getirmiştir. İlk sorun, bu yakıtların oluşumunun milyonlarca yıl sürmesi ve sonlu kaynaklar olmasıdır. İkinci olarak fosil yakıtların büyük bir yüzdesini karbon ve hidrojen, az da olsa kükürt ve çeşitli yanmayan maddeler oluşturur ve dolayısıyla yakıldıklarında doğal olarak CO₂ ve SO₂ kirliliklerine sebep olmaktadır (Kadiroğlu ve Sökmen, 1994)

Günümüz modern dünyasında sanayileşme ve kendi kendine yetebilme ülkelerin temel politikalarını oluşturduğu için enerjisini kendisi sağlayamayan refah bir toplum düşünülemez. Bu nedenle enerjisiz bir ülke siyaseti düşünülemez. Petrol rezervleri bulunmayan ya da göreceli olarak az bulunan ülkelerde petrol fiyatlarındaki yükseliş ekonomik krizlere ve dolaylı olarak dış ülkelerin müdahalesine ortam hazırlamaktadır. Özellikle 70’li yılların başında yaşanan petrol krizinde pek çok petrol kaynaklarına sahip olmayan ülke benzer sorunlar yaşamamak amacıyla enerjilerini bağımsız hale getirmenin yollarını aramışlardır. Bilimsel terminolojide petrol, kömür ve hidrolik potansiyele dayanmayan, her ülkede bulunan, yeni ve alternatif enerji kaynakları geliştirilmiştir. Sonuç olarak, alternatif olabilecek yeni, temiz ve tükenmez enerjiler güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrojen enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, gel-git enerjisi, biyokütle enerjisi ve nükleer enerji olarak sınıflandırılabilir. Tüm bu enerji kaynaklarına bakıldığında zararlı yan ürünlerinin olmaması ve ülkemizin pek çok yerinde erişilebilir bir temiz ve sonsuz bir kaynak olası nedeniyle güneş enerjisi ön plana çıkmaktadır. Türkiye 40° kuzey ve 40° güney enlemleri arasında güneş kuşağı adı verilen ve güneş enerjisi bakımından orta zenginlikte bir ülkedir. Tüm bunlara rağmen sanayinin toplam

enerji ihtiyacının yaklaşık %0,1'lik kısmının karşılanmasında yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanılmaktadır.

Güneş enerjisinden sıcak su ve hava üretiminde, deniz suyunun damıtılmasında, bitkisel ürünlerin kurutulmasında, fotovoltaikler vasıtasıyla elektrik üretiminde, fotokimyasal ve fotosentetik çevrimlerin gerçekleştirilmesinde faydalanılabilir. Ancak ülkemizde ağırlıklı olarak güneş toplayıcıları vasıtası ile düşük sıcaklıkta su ve hava üretiminde kullanılmaktadır. Bu kadar kısıtlı olmasının nedenleri, ilk yatırım maliyetinin yüksek olması ve kullanılabilir enerjileri dönüştürme teknolojisinin henüz tam olarak yaygınlaşmamasıdır.

1.1. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi

Bir güneş pili ışığın absorpsiyonundan ve atomik düzeyde yüklerin ayrılmasından gelen enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır. Bir güneş pilinin temeli ışıkla uyarılmış elektron ve boşlukların yük ayrımıdır ve bu yük ayrımı, farklı malzemeler arasındaki ara yüzeylerde gerçekleşir (Lindblad, 2014). Fotovoltaik temele dayandığından herhangi bir hareketli parça içermez. Fotoelektrik etki ilk olarak 1839 yılında ışığa maruz bırakıldığında az bir miktar elektrik enerjisi üretebilen bazı malzemeleri keşfeden Fransız fizikçi Edmund Becquerel tarafından dile getirilmiştir (Knier, 2008). 1800'lerin sonunda Smith ve Adams selenyum üzerinde çalışırken fotoiletkenliği tanımlamışlar ve kısa bir süre sonra Adams ve Day selenyum elektrodu ışığa tutarak akım üreten fotovoltajı belirlemişlerdir (Smith, 1873; Adams ve Day, 1876). Ardından 1905 yılında ünlü bilim insanı Albert Einstein ışığın doğasını ve fotovoltaik teknolojinin temelini oluşturan fotoelektrik etkiyi tanımlamıştır. İlk fotovoltaik modül ilk olarak 1954 yılında Bell Laboratuvarları'nda inşa edilmiş ve adına güneş pili (solar battery) denmiştir. O dönemlerde yaygın kullanım için maliyeti yüksek bir meraktan öteye geçememiştir.

1960 yılında uzay endüstrisi uzay gemilerinde kullanmak üzere ilk ciddi girişimleri başlatmıştır. Uzay programları süresince teknoloji geliştirilmiş ve üretim maliyetleri büyük oranda düşürülmüştür (Knier, 2008). Ancak asıl önemli gelişme, 1970'li yıllarda yaşanan büyük enerji krizinin fotovoltaik teknolojisini uzay uygulamaları haricinde enerji kaynağı olarak kullanılmasını teşvik etmesiyle yaşanmıştır. Günümüzde silikon levha temelli birinci nesil güneş pilleri büyük oranda güneş enerjisi endüstrisine egemen bir pozisyonadadır, ancak göreceli olarak üretimleri pahalıdır. Literatüre

bakıldığında, ucuz ve yüksek performansa sahip güneş pili üretimi için pek çok farklı materyal/metot denendiği görülmektedir. Tarihsel gelişimleri göz önünde bulundurulduğunda bu türleri aşağıda belirtilen temel başlıklar altında toplamak mümkündür.

1.1.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri

Birinci nesil güneş pilleri temel olarak silisyum tabakalara dayanan ve yaklaşık %15-20 enerji dönüşüm verimi (EDV) gösteren pillerdir. Günümüzde üretilen ve satılan tüm silisyum tabaka fotovoltaiik ürünlerin %80'inden fazlasına kristal silisyum teknolojisi hâkimdir (Kumar ve Ravi, 2011). Kristal silisyum, her atomun ideal olarak belirli bir konumda bulunduğu düzenli bir kristal yapıya sahiptir. Silisyum güneş pillerinin çoğunluğu tek kristal veya çok kristal olabilen silisyum tabakalardan üretilmektedir. Bu tip güneş pillerinin en iyi yanları yüksek performansları olduğu kadar kararlı davranış göstermeleridir. Kristal silikon, öngörülebilir ve homojen bir davranış sergiler; ancak, dikkatli ve yavaş üretim işlemleri nedeniyle, aynı zamanda en pahalı silisyum türüdür (Glunz ve ark., 2012).

Pek çok silikon pil, zahmetli Czochralski (CZ) kristal büyütülmesi yöntemiyle büyük silindirik tek kristal kütlelerden ince tabakaların elde edilmesi ve kütle büyümesi sırasında bor katkılanması ile üretilir. Pilin üretilmesi için bor dopantlanmış başlangıç tabakalarının gerekli p-n (p-tipi yarı iletken ve n-tipi yarı iletken) eklem yapısını oluşturması için yüzey içerisine mikron boyutunda yüksek sıcaklıkta fosfor difüze edilir. Eklemenin her iki n- ve p- tarafına metal bir pasta yardımıyla metal kontaklar eklenir ardından yüksek sıcaklıkta yakılır. Her pil 10-15 cm çapında daire ya da kenar uzunluklarında kare şeklindedir (Green ve ark., 2014). Bu teknolojinin egemen konumuna rağmen, tabaka temelli fotovoltaiiklerin üretiminde gelecekte maliyet düşürücü önlemlerin alınması şarttır. Özellikle imalat malzemeleri ve sermaye konusunda daha radikal teknolojilerin ele alınması gerektiği açıktır (Kumar ve Ravi, 2011).

1.1.2. İkinci Nesil İnce Film Güneş Pilleri

İkinci nesil ince film güneş pilleri kristal silisyum tabaka kullanılmadığından ve daha az maliyetli malzemeler tercih edildiğinden, birinci nesil pillerle kıyaslandığında oldukça düşük maliyetlidir. Bu güneş pillerinde temel olarak amorf silisyum, bakır

indiyum galyum selenid (Cu(In,Ga)Se_2 , CIGS), bakır indiyum selenid (CuInSe_2 , CIS), kadmiyum tellür (CdTe) yaklaşık %15-20 verimleri ile öne çıkmaktadır. İlk tür olarak amorf silisyum yüksek bir soğurma katsayısına sahiptir ve kristal silisyuma göre daha düşük elektriksel iletim gösterir. Uygun tekniklerle elektriksel özelliğinin iyileştirilmesine ihtiyaç duyar. Günümüzde bu malzeme için kullanılan en yaygın metot “ışık boşalım” (glow-discharge)’dır. Küçük ölçekli uygulamalarda kullanılan bu malzemenin laboratuvar verimi yaklaşık %15 civarındadır (Öztürk, 2012).

Bir diğer tür olan CIGS ve CIS ince film güneş pilleri oldukça ilgi çekicidirler. İnce film halinde bakır, indiyum, galyum ve selenidin cam ya da plastik bir yüzey üzerine kaplanmasıyla üretilirler. Bu malzemelerin en ilgi çekici özellikleri yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmalarıdır. Ayrıca diğer yarı iletken malzemelerle kıyaslandığında çok daha ince bir filmle güneş ışığını güçlü bir şekilde absorplamalarıdır. Bu nedenle esnek bir yüzey üzerine kaplanma ve hafif panel üretimi olanağı sağlarlar. Ancak tüm bu avantajlar yanında bu malzemelerin bulunması kolay değildir, kaplanması yüksek sıcaklık gerektirir ve oldukça maliyetlidir. Ek olarak en yüksek enerji dönüşüm verimleri cam yüzey üzerinde elde edilmiştir. Tüm avantajları ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda bu güneş pilleri özellikle verim problemini çözmek için kolay bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Bagher ve ark., 2015).

CdTe 1,2-1,5 eV enerji bant aralığı ile ince film fotovoltaiklere iyi uyum sağlayan malzemelerdir. Diğer ikinci nesil güneş pili malzemeleri gibi oldukça yüksek optik absorpsiyon katsayısına sahiptir. Birkaç mikrometre kalınlıkta bile yeterli güneş ışığını absorplama kabiliyetine sahiptir (kristal Si’den daha yüksek) ve bu nedenle malzeme maliyetini minimuma indirir. Ancak bu malzemeler CIGS vb. malzemelerle benzer yöntemlerle (buharlaştırma, yazdırma-printing ve kimyasal çözümler vb.) kaplandığından maliyeti yükseltmektedirler. Günümüzde CdTe güneş pili piyasasına Antec (Germany) ve First Solar (U.S.A.) firmaları hâkimdir. Ancak ticarileşmesinin ardından zehirlilikle ilgili soru işaretleri yaratmıştır. Ayrıca kanserojen etkisi hem üretim faaliyetlerinde hem de pazarlanma noktasında diğer türlerden geri kalmasına sebep olmuştur (Minnaert, 2008).

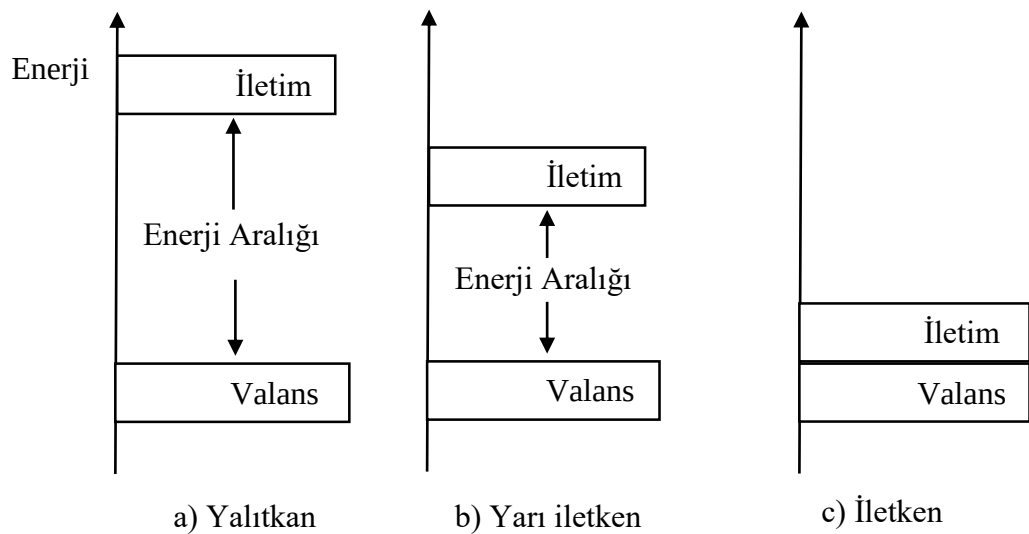
1.1.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Hala gelişmelerinin ilk aşamalarında olan ince film güneş pilleri yeni nesil ya da üçüncü nesil güneş pilleri adını almaktadır. Bu piller boya duyarlı güneş pilleri (dye-

sensitized solar cell, DSSC), polimer güneş pilleri, kuantum dot, bakır çinko kalay sülfür (copper zinc tin sulfide, CZTS), nanokristal, mikropor ve perovskite güneş pilleridir (Bagher ve ark., 2015). Tıpkı ikinci nesil güneş pillerinde olduğu gibi, amaç; aktif malzeme maliyetinin azaltılması için çok daha ince filmler üretilmesi ve az maliyetli yüzey üzerinde bile yüksek verim elde edilmesidir (Green, 2006). Bu amaçla doğada bol bulunan malzemeler ile pil üretimi hedeflenmektedir.

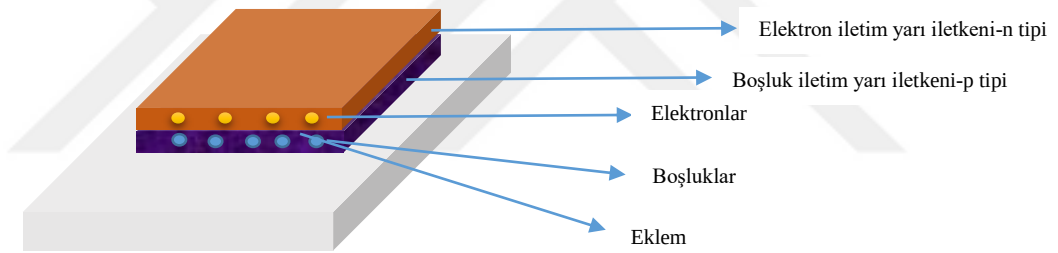
1.2. Güneş Pillerinin Temel Yapısı ve Çalışma Prensibi

Yüzeylerine düşen güneşin taşıdığı enerjiyi fotovoltajik olayla elektrik enerjisine dönüştüren, temel olarak diyot olan sistemlere fotovoltajik piller ya da güneş pilleri adı verilir (Korkmaz, 2010). Bir güneş pili ışığın absorpsiyonu ve yüklerin ayrılmasından gelen enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır. Bir güneş pilinin temeli ışıkla uyarılmış elektron ve boşlukların yük ayrımıdır ve bu yük ayrımı, farklı malzemeler arasındaki ara yüzeylerde gerçekleşir (Lindblad, 2014). Bu yük ayrımının gerçekleşebilmesi için yarı iletkenlerin varlığına ihtiyaç vardır. Dünya üzerindeki maddeler elektrik iletimi özelliklerine göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere 3 gruba ayrılırlar. Bir maddenin elektriksel iletkenliğini merkezdeki çekirdeği çevreleyen atomik yörüngelerdeki elektron sayıları belirler. En dış yörüngedeki elektronlar “değerlik (valans) elektron” adını alır. Valans elektronlarının bulunduğu enerji bandı valans bandı, bir sonraki izin verilmiş bant ise iletim bandı adını alır. Şekil 1.1’de görülen enerji bantları arasındaki mesafeler maddenin elektriksel özelliğini belirler.



Şekil 1.1. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken atomların enerji seviyeleri.

Valans bandı ve iletim bandı arasında kalan enerji aralığı bir maddenin elektriksel iletimini belirler. Bu enerji aralığı 3 eV’tan büyük olan maddeler yalıtkan olarak adlandırılır. Güneşten gelen ışınlımla fotonların taşıdığı enerji, enerji aralığından büyük veya enerji aralığına eşitse, valans bandındaki elektronları uyararak onu iletkenlik bandına çıkarır. Bu durumda valans bandında dengelenmemiş pozitif yük “boşluk” kalmış olur ve bir elektron-boşluk çifti oluşturulur. Bu olay elektriksel iletkenlikleri farklı olan yarı iletken maddelerden yapılan diyotların ara yüzeyinde meydana geliyorsa oluşan iç elektrik alanı sayesinde elektron-boşluk çiftleri birbirinden ayrılır ve pil uçlarında bir güç çıkışı elde edilmiş olur (Markvart, 2000). Şekil 1.2’de iki farklı karakterli malzemeden p-n yarı iletken eklemine elde edilişi gösterilmektedir. p tipi yarı iletken boşlukları iletirken n tipi yarı iletken ise elektronları iletmektedir. Eklem bölgesine ise “yükten arındırılmış bölge” adı verilir. Bu yapının güneş pili olarak çalışabilmesi için fotovoltaiik dönüşümün başlaması gerekir (Öztürk, 2012).



Şekil 1.2. İki farklı karakterli malzemeden oluşturulan p-n yarı iletken eklemi.

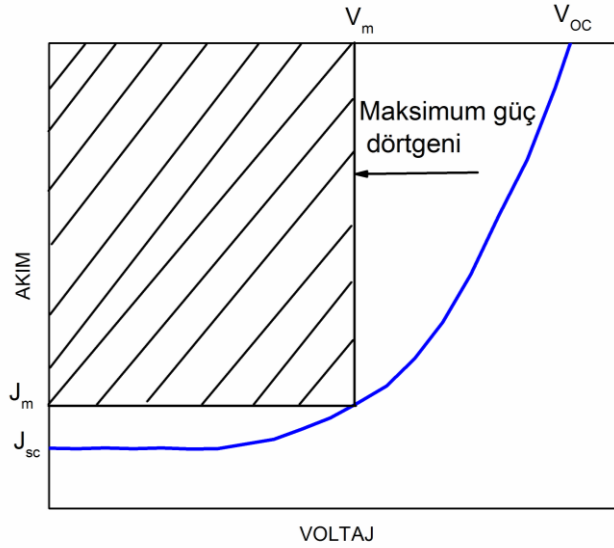
1.2.1. Enerji Dönüşüm Veriminin Türetilmesi

Güneş pilinin karakterizasyonunun en önemli noktası “enerji dönüşüm veriminin” belirlenmesidir. Güneş pilinden elde edilen enerji dönüşüm verimi Denklem 1.1’deki gibi elde edilebilir ve η ile gösterilir (Ardağ, 2012).

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} \quad (1.1)$$

Denklemden P_m ; pil üzerinden sağlanan maksimum güç, P_{in} ise pil üzerine düşen maksimum güçtür. Güneş pilinin veriminin türetilmesi için, pile uygulanan voltaja

karşılık bir akım eğrisi çizilmelidir. Örnek bir güneş pilinin Akım-Voltaj (I-V) grafiği Şekil 1.3'te görülmektedir.



Şekil 1.3. Bir güneş pilinin Akım-Voltaj grafiği.

Güneş pillerinin verimliliğini etkileyen özelliklerinden biri Şekil 1.3'te görülen açık devre voltajıdır ve V_{oc} olarak gösterilir. V_{oc} pilden geçen akım sıfır ise devrede ölçülen gerilimdir. Bir diğer özellik ise pilin kısa devre akımıdır ve J_{sc} ile ifade edilir. Kısa devre akımı, pilin uçları arasına uygulanan voltajın sıfır olduğu durumda aydınlatma altında görülen akımdır. Seri direnç ihmal edildiğinde ışıkla oluşan akıma eşittir ve ışıma şiddetine bağlıdır. Pil veriminin hesaplanmasında kullanılan diğer özellik ise doyma faktörüdür ve kısaca FF (Fill Factor) şeklinde ifade edilir. FF pil üzerinden sağlanan maksimum gücün, V_{oc} ve J_{sc} 'na bağlı olarak tanımlanması için kullanılır (Örnek, 2012) ve denklem 1.2'deki gibi hesaplanır.

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1.2)$$

Maksimum güç, belli bir ışık miktarındaki yükteki akım ve voltajın çarpımının maksimum olduğu durumdur. Bu durumda denklem 1.2'deki yerine konulacak olursa,

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1.3)$$

olarak denklem düzeltiler. Verimli bir pilde FF değerin 0,7-0,8 civarında olması istenir. Denklem 1.1’de yerine yazılırsa,

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_m x V_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} x V_{oc} x FF}{P_{in}} \text{ yani } \eta = \frac{J_{sc} x V_{oc} x FF}{P_{in}} \quad (1.4)$$

olarak denklem 1.4 türetilir. Güneş pilinin verimlilik ölçümü yapılırken uygun koşullarda uygulanan voltaja (gerilime) karşılık pilin cevap akımları kaydedilir. Elde edilen sonuçlardan pilin verim hesabı yapılır. I-V eğrilerinin elde edilmesinde 3 farklı yöntem kullanılabilir.

- Şiddeti bilinen bir sabit ışık altında, değişken bir direnç açık ve kısa devre durumları arasında değiştirilerek pil uçlarındaki voltaja karşı dirençten geçen akımın belirlenmesi,
- Karanlık bir ortamda doğru akım besleme ile diyot olarak ölçülmesi,
- Şiddeti değiştirilen bir ışık kaynağı altında açık devre voltajı ve kısa devre akımlarının ölçülmesi ile (Öztürk, 2012).

1.2.2. Güneş Pilinin Verimini Etkileyen Faktörler

Bir güneş pilinin verimliliği üretim ve kullanılan malzeme dâhil pek çok faktörden etkilenmektedir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Öztürk, 2012).

Spektral unsurlar: Pil üzerine düşen ışınların enerjileri kullanılan yarı iletkenin enerji aralığından küçükse o ışınlar soğurulamazlar. Bu durum farklı enerji aralığına sahip yarı iletkenlerin kullanılmasıyla oluşturulan çoklu tabakalar ile giderilebilir.

Pil üzerine düşen ışınların enerjisinin tamamının kullanılmamasından doğan enerji kayıpları: Düşen fotonların elektron-boşluk ayrımı için kullanılan enerjisinin fazlası ısı enerjisi olarak açığa çıkar. Oluşan atık ısı pil üzerinde verimlilik düşüşüne yol açar. Bu durum pil modülü üzerine fazladan aparatlar konularak su ısıtma amaçlı olarak kullanılmasıyla giderilebilir.

İç Seri Direnç Etkisi: Seri direnç kullanılan farklı yarı iletkenler üzerinden geçen akımdan kaynaklanmaktadır. Oluşan seri direnç I-V eğrisinde sapmaya sebep olur ve

verimi düşürür. Yarı iletken teknolojisinin geliştirilmesiyle sorunun üstesinden gelinebilir.

Sıcaklık: Literatür çalışmaları göstermiştir ki kullanılan yarı iletkenlere bağlı olarak, dolayısıyla yarı iletkenin enerji aralığına bağlı olarak her pil türünün uygun bir çalışma sıcaklığı olduğu bilinmektedir. Bilinenin aksine genel olarak düşük sıcaklıklar pilin verimliliğini olumlu etkilemektedir.

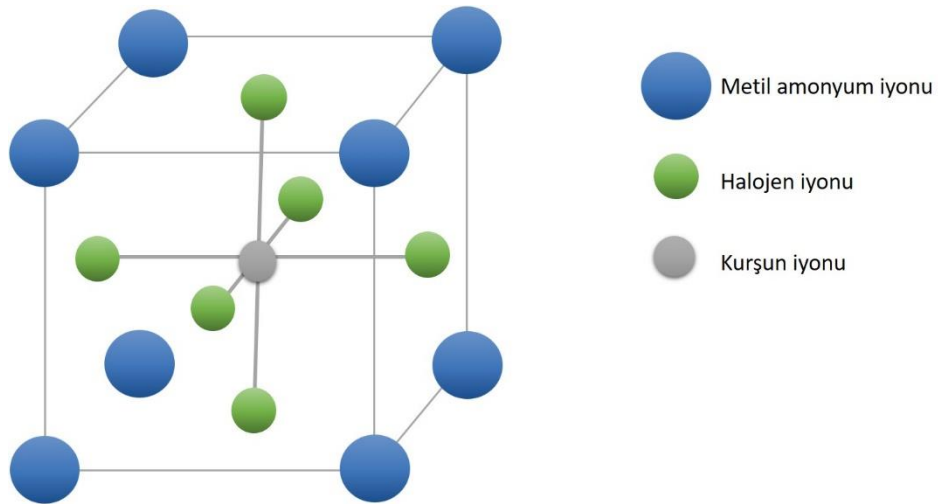
Pil Kalınlığı: Yine pil türüne bağlı olarak kullanılan yarı iletken tabaka sayısı ve pilin toplam kalınlığı verimliliği önemli ölçüde etkilemektedir. Pilin çok ince olduğu durumlarda ışının yeteri kadar soğurulamamasından dolayı verim düşmektedir. Kalın ve çok tabakadan oluştuğu durumda maliyet artımının yanı sıra enerji bant aralıklarının uyumunda sorun oluşturacağından verimi olumsuz etkilemektedir. Kullanılan yarı iletken malzemeler için uygun kalınlık çalışması yapılmalıdır.

Kirlilik ve Yansıma Kayıpları: Kirlilik ve yansıma pil üzerine düşen ışının soğulmasını olumsuz etkileyeceğinden modül üretimi tamamlandıktan sonra yansıma engelleyici saydam maddelerle kaplanmalı ve kolayca temizlenebilecek şekilde tasarlanmalıdır.

Bu çalışmada, hibrit perovskite malzemesi kullanılan güneş pillerinin, tekrarlanabilir üretim koşullarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. Tez kapsamında, TiO_2 tabanlı perovskite güneş pillerindeki her bir tabakanın film kalınlıklarının optimizasyonu, spektroskopik, morfolojik ve elektriksel (iletkenlik, dielektrik vs.) karakterizasyonları, pil üretimi ve fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi ve elde edilen güneş pili verimlerinin tekrarlanabilirliğinin sağlanması amaçlanmaktadır. Yapılan literatür taramasında, perovskite güneş pillerinin tekrarlanabilirliğinin tam olarak belirtilmediği dikkat çekmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüzde silikon levha temelli birinci nesil güneş pilleri büyük oranda güneş enerjisi endüstrisine egemen bir pozisyonundadır, ancak göreceli olarak üretimleri pahalıdır. Literatüre bakıldığında, ucuz ve yüksek performansa sahip güneş pili üretimi için pek çok farklı materyal/metot denendiği görülmektedir. Bu alanda hibrit organik/inorganik perovskite yapılı güneş pillerinin az maliyetli güneş pili üretiminde oldukça güçlü bir aday olduğu dikkat çekmektedir. Organik-inorganik yapılar, birbirinden farklı üstün özelliği bir araya getirmeleri nedeniyle hem bilimsel hem de teknolojik alanlarda dikkat çeken malzemeler olmuştur. Bunun yanında, perovskite materyali mükemmel bir absorban olabilmek için gereken yüksek absorpsiyon katsayısı, moleküler yapısında yapılacak değişikliklerle ayarlanabilen bant boşluğu ve yüksek taşıyıcı difüzyon uzunluğu gibi önemli özelliklere sahiptir. Son iki yıl içerisinde perovskite güneş pilleri %20'nin üzerinde bir verime ulaşmıştır ki bu verim olağan laboratuvar koşullarında ıslak kimyasallar kullanılarak kolayca elde edilebilen boya duyarlaştırılmış güneş pillerinde elde edilen verimin neredeyse iki katı kadardır. Bu nedenlerle, düşük maliyetli ve yüksek verimli optoelektronik uygulamalarda perovskite materyalinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Şekil 2.1'de literatürde güneş pillerinin üretiminde tercih edilen temel perovskite birim hücresinin uzaysal dizilimi görülmektedir.



Şekil 2.1. Perovskite birim hücresi (López, 2015).

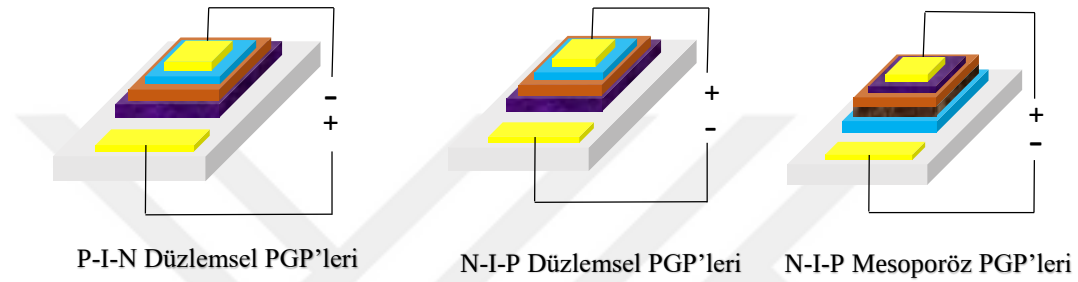
Uzun yıllar boyunca elektronik endüstrisi geleneksel inorganik yarı iletkenleri, alüminyum ve bakır gibi metalleri temel alan yapılar üzerine eğilmiştir. Bu inorganik malzemeler yüksek elektriksel mobilité, termal kararlılık gibi özelliklere sahiptirler.

Paralel olarak ve daha yakın zaman diliminde organik malzemeleri temel alan Organik Işık Yayan Diyot (OLED) ve Organik Alan Etkili Transistörler (OFET) gibi daha ucuz olan ve inorganik malzemeler gibi iyi ışık absorplama özelliklerine sahip cihazlar geliştirilmeye başlanmıştır (Wei, 2012). 1991 yıllarında Michael Grätzel ve çalışma arkadaşları bir boyar madde ve bir sıvı elektrolitten oluşan geniş bir bant boşluğuna sahip yarı iletkenleri içeren boya duyarlaştırılmış fotokimyasal güneş pilleri üzerinde çalışmışlardır (O'Regan ve Gratzel, 1991). Bu piller aynı zamanda Grätzel pilleri olarak da adlandırılırlar ve boyar madde moleküllerinin görünür ışığı absorplamasını temel alırlar. Boyar madde moleküllerinin kullanımıyla görünür bölge ışığına hassas geniş bant boşluğu oluşturma tekniği oldukça eskidir ancak güneş pillerinde yüksek yüzey alanına sahip olma avantajına sahip nanoporöz yarı iletkenlerde kullanımı oldukça yenidir. Ayrıca boya duyarlaştırılmış güneş pillerinin en büyük avantajı maliyetinin çok düşük olmasıdır (Kalyanasundaram, 1982; Hagfeldt ve ark., 2010). Bu nedenle günümüzde oksit tabakaları içeren güneş pilleri oldukça popüler bir araştırma konusu haline gelmiştir. Sıvı elektrolitlerin katı boşluk iletici inorganik ya da organik polimer veya molekülleri kapsayan malzemelerle yer değiştirmesi sonucu katı hal boya duyarlaştırılmış güneş pilleri elde edilmiştir. Işığın absorlanması için boyar madde molekülleri kuantum nano kristallerle ya da ince film yarı iletkenlerle yer değiştirebilir (O'Regan ve Schwartz, 1996; Rhee ve ark., 2013). Tüm nanoporöz ya da mezoporöz yarı iletkenleri temel alan güneş pilleri mezopozik güneş pilleri grubunda değerlendirilebilir.

Son yıllarda ise inorganik yarı iletkenler ve organik materyallerin ötesinde ilgi çeken yeni malzeme olarak hibrit malzemeler dikkat çekmektedir. Hibrit malzemeler, organik ve inorganik malzemelerin özelliklerini tek bir molekül yelpazesi içerisinde barındıran, uygulamalardaki sınırlamaları ortadan kaldıran çok fonksiyonlu malzemelerdir. Organik-inorganik hibrit optoelektronik malzemelerin ilk başarılı örneği 1992 yılında Takada ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Çalışmalarında kullandıkları bakır ftalasiyanin (CuPc) ve inorganik TiO_x tabakalarını içeren heteromulti tabaka, CuPc tek tabakasına göre 40 kat daha yüksek foto iletkenlik göstermiştir. İki özel tabakaların kombinasyonu TiO_x tabakasına transfer edilmesi için CuPc tabakasında elektron üretimini sağlanmış, böylece fotoiletkenlik büyük ölçüde arttırılmıştır (Takada ve ark., 1992).

Organik-inorganik perovskite materyali güneş pilleri alanında bir katı boşluk iletici ile birlikte ince film absorplayıcı olarak tanıtılmıştır. Perovskite güneş pilleri çok hızlı bir biçimde en iyi boya duyarlaştırılmış güneş pillerinin veriminin üzerine çıkarak,

araştırma alanında yükselişe geçmiştir. Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nın "Araştırma Hücre Verim Kayıtları" na göre geçtiğimiz iki yıl içerisinde ışık absorplayıcı tabaka olarak perovskite materyalinin kullanıldığı güneş pili verimleri %20'nin üzerine ulaşmıştır. Organik-inorganik hibrit perovskite çalışmalarında David B. Mitzi (Mitzi, 1996; Mitzi ve Liang, 1997; Mitzi, 1999; Mitzi ve ark., 2001) ve grubu tarafından hibrit materyal alanına büyük katkılar sağlanmıştır. Yaptıkları çalışmalar genel olarak perovskite materyallerin optoelektronik uygulamalarda kaplama tekniklerini, optik özelliklerinin açıklanmasını ve özelliklerinin geliştirilmesini temel almıştır.



Şekil 2.2. Literatürde karşılaşılan yaygın perovskite güneş pili (PGP) dizilimleri.

Perovskite malzemesi, ince veya kalın mezoskopik metal oksit ya da düzlemsel hetero-eklem piller gibi pek çok çalışmada ışık absorplayıcı olarak uygulanmıştır (Jeon ve ark., 2014a). Perovskite güneş pillerinin Şekil 2.2'de gösterildiği gibi üç temel yapısı vardır. İlk yapı sandviç ters dizilimde boşluk iletici bir malzeme üzerine (p-tipi yarı iletken) inşa edilen düzlemsel hetero-eklem perovskite güneş pili (PGP) olarak adlandırılan yapıdır. İkinci yapı, birinci yapıdan farklı olarak düz dizilimde elektron iletici bir malzeme üzerine (n-tipi yarı iletken) inşa edilmiş düzlemsel hetero-eklem PGP'dir. Üçüncü yapı elektron taşıyıcı tabaka olarak davranan ya da yalıtkan olan mezoporik (mp) metal oksit iskeleti (TiO_2 , Al_2O_3 vb.) üzerine yüklenmiş perovskite yapısını temel alır. Mezoporik güneş pillerinin temeli ışık absorplayıcı bir materyal ile kaplanmış (boyar madde molekülleri, kuantum nano kristaller, perovskite vb.) tipik olarak TiO_2 nanopartikül yarı iletken tabakayı içeren yapıdır. Perovskite materyaller çözelti formunda dahi mezoporik yarı iletkenlere yüklenebilir (Lindblad, 2014). Literatürde, MAPbI_3 veya $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite türlerinin kullanıldığı ikinci yapıyı temel alan pek çok çalışma mevcuttur ve yüksek verimli katı hal güneş pilleri olarak kaydedilmişlerdir (Bi ve ark., 2013a; Cai ve ark., 2013). Özellikle, düzlemsel olan ilk yapı mezopor metal oksit tabakanın sinterlenmesi sırasında gereken yüksek sıcaklık

dezavantajını ortadan kaldırdığı için cihaz uygulamalarında daha esnektirler. Ancak, düzlemsel yapıda yüksek kaliteli perovskite filmlerin elde edilmesi ciddi çaba gerektirir.

Organo-kurşun halojenür perovskiteler ambipolar yapıdadır ve 2,2',7,7'-Tetrakis [N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]- 9,9' -spirobifluorene (spiro-OMeTAD), fuloren, 6,6-fenil C₆₁ bütirik asit metil ester (PCBM) gibi konjuge polimerlerle hibrit heteroeklem oluşturmakta oldukça iyi çalışırlar ve verimli bir fotovoltaiik etki üretirler. Organometalik halojenür perovskite tabanlı mezoskopik ya da düzlemsel heteroeklem güneş pilleri oldukça gelecek vadeden fotovoltaiik performans gösterirler. Son çalışmalar göstermiştir ki bu malzemeyi temel alan cihazlar yüksek enerji dönüşüm verimlerine sahiptirler (>%20). Özellikle hibrit düzlemsel yapıli güneş pilleri düşük sıcaklık-çözelti prosesi ve esnek cihazlarla ilgili avantaja sahiptirler (Jeng ve ark., 2014). Perovskite malzemesinin güneş pillerine uygulanmasının geçmişı ise çok uzak bir tarihe dayanmamaktadır. Kim ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada mezoporik heteroeklem güneş pillerine ışık absorplayıcı olarak nanopartikül metil amonyum kurşun iyodürü uygulamışlardır. Nano parçacıklı anataz TiO₂ filmine çözelti formunda hazırladıkları metil amonyum kurşun iyodür perovskite materyalini yüklemişler ve boşluk iletim malzemesi olarak Spiro-OMeTAD kullanmışlardır. Güneş pili uygulamasının sonucunda %9,7'lik enerji dönüşüm verimi elde etmişler ve bu verimi o güne kadar ki en yüksek verim olarak kaydetmişlerdir. Katı boşluk iletimci bir materyalin kullanımının cihaz kararlılığını önemli ölçüde arttırdığını belirlemişlerdir (Kim ve ark., 2012). Bu çalışmadan çok kısa bir süre sonra yayınlanan bir çalışmada Lee ve arkadaşları yüksek kristalli perovskite materyalinin uygulandığı güneş pili verimini %10,9 olarak kaydetmişlerdir (Lee ve ark., 2012). Bu aşamadan sonra perovskite temelli güneş pillerinin verimi hızla yükselmeye devam etmiştir.

Perovskite güneş pillerinde süreksiz perovskite film ve pürüzlülük düşük cihaz verimine sebep olmaktadır. Bu nedenle perovskite tabakanın morfolojisi cihazın uygulama özellikleri açısından büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla yöntem olarak öncelikle perovskite malzemesinin kaplanması için izlenecek yol belirlenmelidir. Literatürde hibrit perovskite filminin hazırlanması için vakum buharlaştırma (Era ve ark., 1997), spin-kaplama (Kitazawa ve ark., 2004) ve ardışık biriktirme (Burschka ve ark., 2013; Chen ve ark., 2015) gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Vakum buharlaştırma; farklı perovskite türlerinin hazırlanması sırasında birlikte buharlaştırmayı mümkün kılması ve homojenlik, morfoloji, kalınlık gibi film özelliklerinin kontrolünde sağladığı kolaylık açısından en çok gelecek vadeden yöntem olarak düşünülmektedir. Ancak bu

metot yüksek vakum ve enerji gerektirdiği için az maliyetli güneş pili uygulamalarında dezavantajlıdır. Alternatif olarak tek basamaklı spin-kaplama tekniği ince film üretimi için hem en ucuz hem de çözelti temelli süreçlerde en çok kullanılan yöntemdir. Ancak bu yöntemin dezavantajı da spin sırasında yavaşça uzaklaşan çözücü nedeniyle perovskite film kalınlığının homojenliğinin ve morfolojisinin kontrolünün zorlaşmasıdır. Ayrıca, yukarıda bahsedildiği gibi fotovoltaiik malzemelerin dizilimleri üst üste kaplanan tabakalardan oluşmaktadırlar ve spin-kaplama yönteminin diğer bir dezavantajı, çok tabakalı malzemelerde, üst üste kaplama işlemi sırasında, kullanılan çözücünün, örnek yüzeyine bir önceki basamakta kaplanmış film yüzeyini bozması ve bunun sonucunda cihaz performansının olumsuz olarak etkilemesidir. Literatürde, bu sorunları çözebilmek ve perovskite tabakasının düzgün kristallenmesini sağlamak amacıyla çözücü mühendisliği adı verilen spin-kaplamanın modifikasyonunu temel alan bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu yöntem perovskite'ın sürekli kristalizasyonunu sağlamak amacıyla spin-kaplamaya ekstra bir çözücü ile yıkama prosedürü eklenmesini içermektedir (Jeon ve ark., 2014a; Chen ve ark., 2015).

Henüz çok yeni bir çalışma alanı olarak değerlendirilmesine rağmen yüksek verimliliği ve kolay uygulanabilirliği sayesinde bu alan üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Şekil 2.2'de görülen N-I-P (n-tipi yarı iletken, iç tabaka ve p-tipi yarı iletken dizilimi) düzlemsel PGP'inde en çok kullanılan yarı iletkenlerden biri bloke edici TiO_2 (bl- TiO_2) tabakasıdır. Yine yarı iletken olarak TiO_2 tabakasının kullanıldığı bir çalışmada iki basamaklı çözelti süreci ile MAPbI_3 kaplanması yöntemi denenmiştir. Wu ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları bu çalışmada, bl- TiO_2 tabakası üzerine perovskite tabakasının kaplanmasını ardışık biriktirme yoluyla PbI_2 'ün dimetilformamid (DMF) veya dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerindeki çözeltilerinin kaplanması ve üzerine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ çözeltisini kaplayarak gerçekleştirmişlerdir. HTM olarak spiro-OMeTAD kullanılan pillerin enerji dönüşüm verimlerini ölçmüşlerdir. Sonuç olarak DMSO ile hazırlanan perovskite tabakasını içeren pillerin ortalama verimlerini %0,57 sapmayla %12,5 olarak kaydetmişler, DMF ile hazırlanan perovskite tabakasını içeren pillerin verimlerini ise %2,47 sapmayla %9,7 olarak belirlemişlerdir. Sapma yüzdesinin çok yüksek olmasından dolayı DMF'li hazırlanan pillerin en yüksek verimi %14,2 ve DMSO'lu olanların %13,5 olarak belirlenmesine rağmen ortalama değerlerde DMSO ile hazırlanan pillerin verimlerini daha yüksek olarak belirlemişlerdir (Wu ve ark., 2014). Bu çalışma perovskite güneş pillerinin tekrarlanabilirliğinin zorluğunu göstermektedir. Conings ve arkadaşları yaptıkları çalışmada benzer olarak perovskite güneş pili

verimlerinin tekrarlanabilirliği üzerine denemeler yapmışlardır. ITO (indiyum kalay oksit) cam üzerine TiO_2 uygulamasıyla sandviç yapıda ürettikleri güneş pillerinde $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ perovskite yapısını kullanmışlar ve HTM olarak P3HT'yi kullanmışlardır. Perovskite konsantrasyonu ve spin-kaplama hızının fotovoltaiik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Her bir parametre için 12 cihaz üretilmiş ve en yüksek dönüşüm verimini %0,4 sapma ile %10,4 olarak elde etmişlerdir. En yüksek verim en yoğun perovskite konsantrasyonu (%60) ve en yüksek kaplama hızında (3000 rpm) elde edilmiştir. Sapma değerlerinin ise %0,1 ile %0,5 arasında değiştiğini belirtmişlerdir (Conings ve ark., 2014).

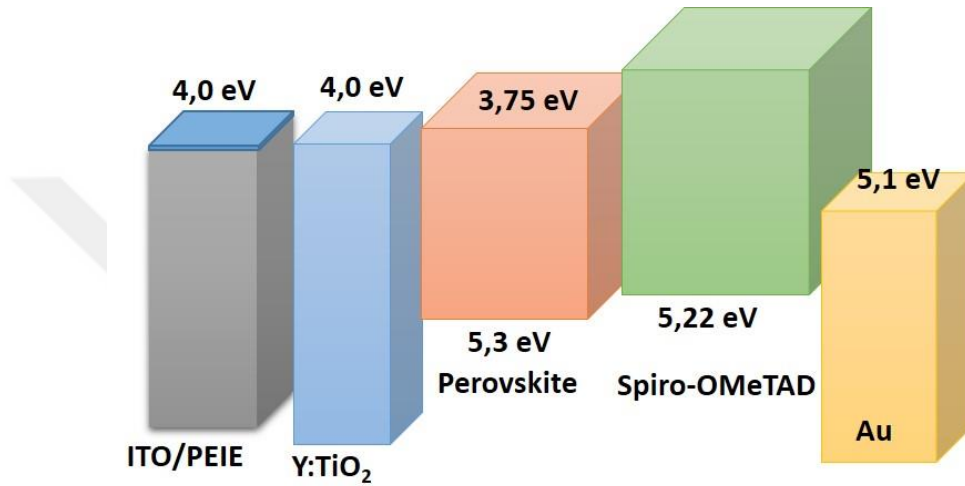
Elektron iletim malzemesi olan TiO_2 hem mezoporik hem de düzlemsel dizilimde N-I-P güneş pillerinde kullanılmaktadır. Kim ve arkadaşları düzlemsel ve poröz TiO_2 tabanlı perovskite pilleri üzerinde yaptıkları bir çalışmada düzlemsel TiO_2 tabanlı olan pillerin daha yüksek verimli olduklarını kaydetmiştir. Yapılan çalışmada perovskite çözeltisini, γ -butirolakton içerisinde $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ve PbI_2 çözeltilerinin 1:1 oranında önceden karıştırılmasıyla hazırlamışlardır. Önceden hazırlanmış stokiometrik perovskite çözeltisini kullanmalarının nedenini istenmeyen reaksiyonların sınırlandırılması olduğunu belirtmişlerdir. Cihaz uygulaması sonucu elde ettikleri enerji dönüşüm verimleri poröz TiO_2 yapıda en yüksek %15 olarak kaydederken, düzlemsel yapıda %15,4 olarak kaydetmişlerdir (Kim ve ark., 2014). Her iki tip dizilimde de bu verimler literatüre yüksek verim olarak kaydedilmiştir. Heo ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada sandviç yapıli mezoporik TiO_2 nanokompoziti ışık absorplayıcı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite ile çözücü formunda spin-kaplama tekniğiyle kaplamışlardır. Polimerik HTM kullanarak elde ettikleri güneş pilinin V_{oc} ve FF değerlerini geliştirmişlerdir. Sonuç olarak elde ettikleri mezoporik perovskite güneş pilinin verimini %12 olarak belirlemişlerdir (Heo ve ark., 2013).

Çoğu çalışmada poröz elektron iletim tabakasının altında kısa devre ihtimallerini engellemek için düzlemsel bir tabaka kaplanmaktadır. 2014 yılının başlarında yayınlanan bir çalışmada Gonzalez-Pedro ve arkadaşları $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskite güneş pillerinin genel çalışma prensiplerini açıklamaya çalışmışlardır. TiO_2 ve ZnO bloke edici tabakalar üzerine kapladıkları poröz TiO_2 tabanlı perovskite güneş pili denemeleri yapmışlardır. Ardışık yükleme tekniği kullanarak yükledikleri perovskite materyallerini HTM olarak seçtikleri Spiro-OMeTAD ile spin-kaplama yöntemiyle kaplayarak ürettikleri cihazın fotovoltaiik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak elde ettikleri pil verimlerinin poröz TiO_2 kaplanmamış olanların %8,5, poröz TiO_2 kaplanmış olanların ise daha düşük %4,9-

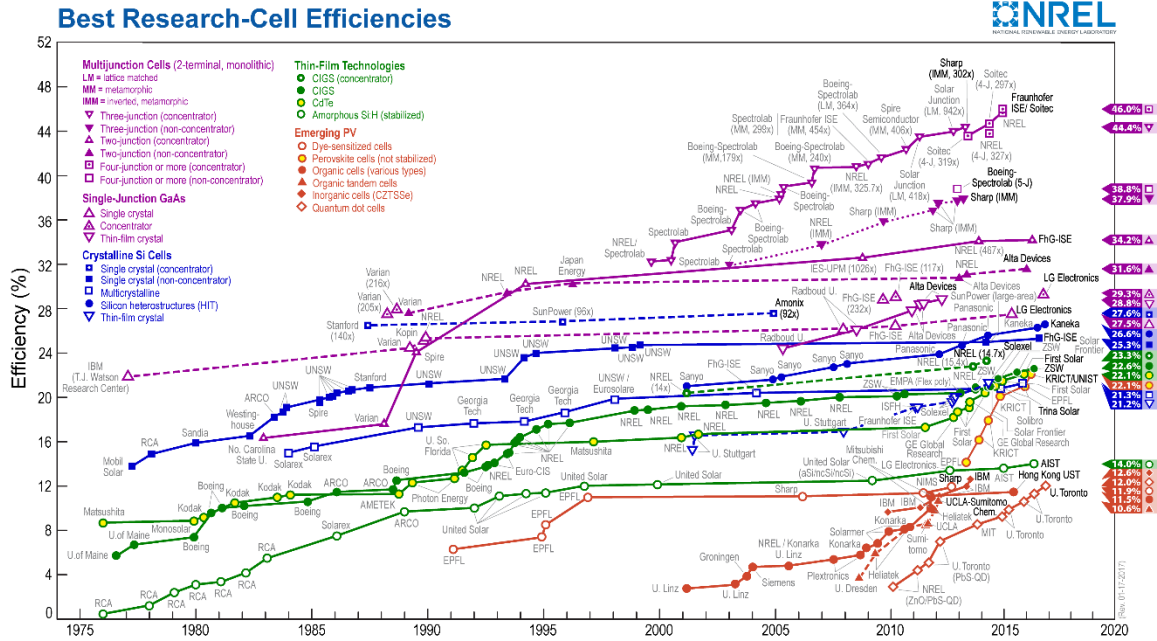
7,2 aralığında olduğunu belirlemişlerdir (Gonzalez-Pedro ve ark., 2014). Christians ve arkadaşlarının yayınladığı bir çalışmada poröz TiO_2 üzerine spin-kaplama yöntemiyle önceden hazırlanmış ile MAPbI_3 perovskite materyalini kaplamışlar ve CuI (bakır iyodür) çözeltisini poröz TiO_2 içerisine yüklemişlerdir. Ardından, perovskite tabakasının üzerini kaplayacak şekilde CuI filmi ile kaplamışlardır. Pil verimlerinin karşılaştırılması amacıyla CuI tabakası spiro-OMeTAD ile değiştirilerek pil serisi üretilmiştir. Üretilen pillerin fotovoltaiik özellikleri incelendiğinde CuI içeren pillerin verimlerini ortalama %3,7 olarak, spiro-OMeTAD içeren pillerin verimlerini ise ortalama %6,0 olarak belirlemişlerdir. Ancak pillerin verimlerine bakıldığında ortalama pil verimi değerlerinin %1,1 kadar saptığını kaydetmişlerdir (Christians ve ark., 2014). Bu da organik-inorganik perovskite güneş pillerinde elde edilen verimlerin tekrarlanabilirliğinin önemini vurgulamaktadır.

Literatürde TiO_2 gibi yarı iletken materyaller yerine yalıtkan materyallerin kullanıldığı mezoporik perovskite güneş pilleri denemelerinin haricinde modifiye edilerek HTM olarak kullanılan materyallerin değerlendirildiği güneş pilleri de mevcuttur. Jeon ve arkadaşları yaptıkları çalışmada mp- TiO_2 üzerine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite kapladıktan sonra piren türevi materyalle yüzeyi kaplamışlardır ve spiro-OMeTAD kullanılan pili referans olarak karşılaştırma yapmışlardır. Doğrudan HTM olarak piren türevi kullanılan pilin verimini %12,4 olarak hesaplamışlardır. Spiro-OMeTAD ile yapılan pil verimini ise %12,7 olarak belirlemişlerdir. Bu çalışma, araştırmacılar için farklı modifiye materyallerin kullanımı ile pil verimlerinin geliştirilebileceğini göstermiştir (Jeon ve ark., 2013). Cojocar ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada kompakt TiO_2 tabakasını $\text{UV}(\text{O}_3)$ ve TiCl_4 ile modifiye etmişler ve modifiye edilmemiş yüzeylerle hazırladıkları cihazlarla karşılaştırmışlardır. Dimetilformamit içerisinde hazırladıkları MAPbI_3 çözeltisini spin-kaplama yöntemiyle kaplamışlar ve HTM olarak dopanlı spiro-OMeTAD materyalini tercih etmişlerdir. Cihaz üretimini tamamladıktan sonra fotovoltaiik karakterizasyonları sonucunda modifiye edilmiş TiO_2 yüzeyi üzerinde hazırladıkları cihazların daha yüksek enerji dönüşüm verimi verdiklerini belirlemişlerdir. $\text{UV}(\text{O}_3)$ ile modifiye edilen cihazların verimini %16,9 olarak kaydetmişlerdir (Cojocar ve ark., 2015). 2014 yılında yayımlanan bir çalışmada geleneksel olarak düzlemsel yapılı perovskite güneş pillerinde kullanılan FTO kaplı cam yerine, ITO kaplı cam kullanılmış ve ITO'nun çalışma fonksiyonunun indirgenmesi için basit alifatik amin grupları içeren bir polimer olan polietilenimin etoksilat (polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) ile modifiye edilmiş ITO kaplı cam kullanılmıştır.

Yitriyum dopantı kullanarak modifiye ettikleri TiO_2 materyalini elektron ekstraksiyonunu ve iletimini geliştirmek adına bu yüzeyler üzerine elektron transfer tabakası (ETL) olarak kaplamışlardır. Bu sayede yüksek sıcaklıkta sinterleme aşamasını ortadan kaldırarak az maliyetli perovskite güneş pili üretiminde bir avantaj elde etmeyi amaçlamışlardır. Diğer pek çok çalışmaya benzer olarak lityum ve kobalt eş dopantlı spiro-OMeTAD materyalini HTM olarak kullanmışlardır. Sonuç olarak ekip, enerji dönüşüm verimlerini belirlediklerinde %19,3'lük bir verime ulaşmışlardır (Zhou ve ark., 2014).



Şekil 2.3. Cihazdaki her bir fonksiyonel tabakanın enerji seviyeleri diyagramı (Zhou ve ark., 2014).



Şekil 2.4. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından kaydedilmiş güneş pilleri verimleri (NREL, 2017).

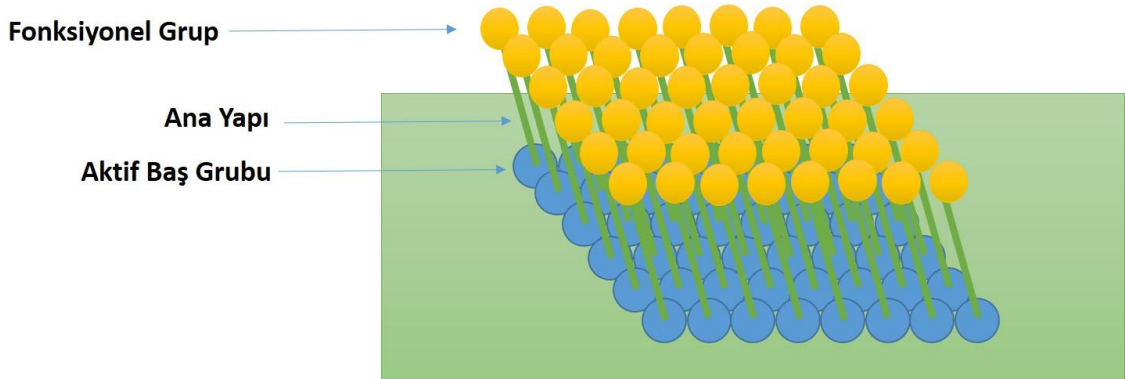
Şekil 2.4 Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından kaydedilmiş güneş pilleri verimlerini göstermektedir. Görüldüğü gibi en yüksek verimler çok tabakalı güneş pillerinde elde edilmiştir. Ancak bilindiği gibi çok tabakalı güneş pillerinin maliyeti oldukça yüksektir. Perovskite güneş pillerinin 2013'ten itibaren kaydedilmiş tasdikli verimleri 4 yıl içerisinde kristal silikon güneş pillerinin ~%30'luk verimine yaklaşmıştır. Ayrıca bu kadar kısa bir sürede ıslak çözelti süreçleriyle kolayca üretilen boya duyarlı güneş pillerinin verimlerinin de iki katı verim sağlamışlardır. Kolay üretimleri, yüksek verimleri ve diğer güneş pili türleri ile kıyaslandığında ucuz maliyetli olması nedeniyle perovskite güneş pilleri gelecek vadetmektedir.

2.1. Güneş Pillerinde Kendiliğinden Monte Olabilen Tek Tabakalar (SAM)

Literatürde bugün cihaz üretiminin gerçekleştirildiği FTO ya da ITO yüzeyleri, oksijen-plazma aşındırma, UV-ozon işlemi ya da kendiliğinden monte olabilen tek tabakaların (Self-assembled monolayer, SAM) kaplanması gibi pek çok yöntemle iyileştirilmektedir. İnorganik ya da metal yüzeyler üzerindeki organik bileşenlerin SAM materyalleri malzeme bilimi alanında büyüyen bir ilgiye sahiptir. Özellikle bazı araştırma grupları SAM materyallerini moleküler güneş pillerindeki yük toplayıcı elektrotların çalışma fonksiyonlarını değiştirmek için ya da malzemelerin yüzey enerjilerini kontrol etmede tampon tabaka olarak kullanmışlardır (Huang ve ark., 2012).

Kendiliğinden monte olabilen tek tabakalar, gaz veya çözelti formunda gönderilen moleküllerin adsorbsiyon ve kimyasal bağlarla (kovalent, van der Waals) bir yüzey üzerine tutunarak yavaşık düzende tek bir tabaka (monolayer) oluşturacak şekilde dizilmesiyle elde edilir. 1946 yılında Zisman, temiz bir metal yüzey üzerinde bir yüzey aktif maddenin adsorpsiyon yoluyla bir monomoleküler tabakanın hazırlanması ile ilgili bir çalışma yayınlamıştır (Bigelow ve ark., 1946). Bu sırada kendiliğinden monte olabilen malzemelerin sahip olduğu potansiyel henüz fark edilmemişti ve bu çalışma konuya olan ilginin gelişmesini sağladı. Ardından Kuhn laboratuvarında yapılan ilk çalışmalardan biri olan hidrofoblaştırılmış cam üzerine klorosilan türevinin pek çok kez denemesini seyretilmiş çözeltiden di-n-alkil disülfidin adsorpsiyon yoluyla alkenetiolat SAM'larının hazırlanabileceğini gösteren Nuzzo ve Allara'nın yaptıkları denemeler takip etmiştir (Nuzzo ve Allara, 1983). Fonksiyonel gruplara sahip SAM materyalleri organik fotovoltaiiklerde (Angel ve ark., 2014), organik transistörlerde (Collet ve ark., 2000),

kimyasal sensör (Mallouk ve Harrison, 1994), biosensör (Chaki ve Vijayamohanan, 2002) ve litografide aktif yüzey olarak (Lopez ve ark., 1993) kullanılmıştır.



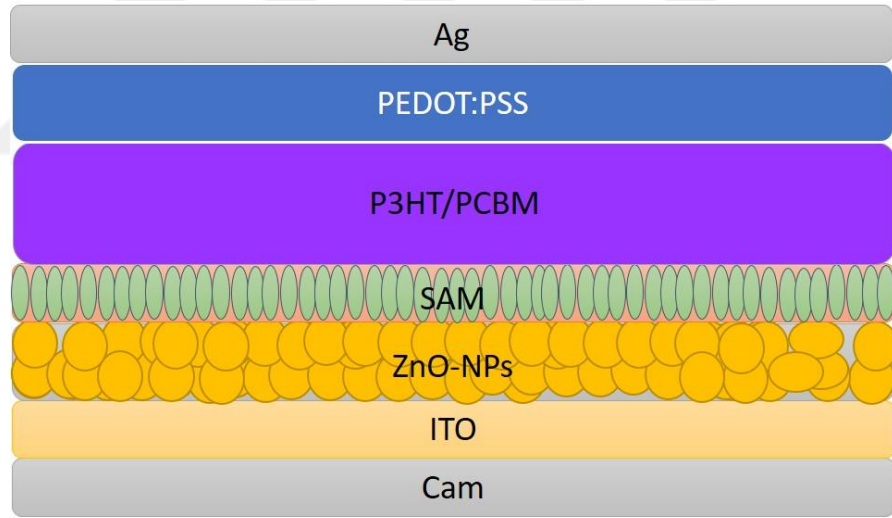
Şekil 2.5. Düz bir yüzey üzerinde kendiliğinden monte olabilen tek tabakalar (Jacob ve ark., 2016).

SAM materyalleri; kendiliğinden organize olabilmenin, yapı-özellik ilişkilerinin ve ara-yüzey olaylarının temelini anlaşılmada eşsiz fırsatlar sunmaktadır. SAM'lardaki birleşici moleküllerin hem baş hem de kuyruk gruplarının her ikisinin de uyarlanabilme yeteneği vardır. Bu da SAM'ların moleküller arası, molekül-yüzey ve molekül-çözücü arasındaki rekabetten etkilenen olayların (oluşum ve büyüme, ıslama, yağlama, adezyon ve korozyon gibi) temelini anlaşılmada mükemmel bir sistem olmasını sağlamaktadır (Ulman, 1996). SAM'lar Şekil 2.5'te görüldüğü gibi aktif baş grupları, ana yapı ve fonksiyonel gruplar olmak üzere üç kısımdan oluşur. Uygulama alanı SAM'daki baş grubunun türüne bağlı olarak değişmektedir. Aktif baş grubu; $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ ya da $-SH$ gibi grupların eklenmesiyle fonksiyonelleştirilecek uçları olan moleküller zincire bağlıdır. Yüzey, aktif baş gruplarına uygun olarak seçilir ve bu yüzeyler silikon ve metal gibi düzlemsel ya da nanopartiküller gibi eğimli olabilir. Fonksiyonel gruplar ise bir üst tabakayla temas halinde olan ve yeni kimyasal reaksiyonların oluşabileceği bölümdür.

SAM materyalinin yüzey üzerindeki açısı, bağlı bulunduğu yüzeyin özellikleri (pürüzlülük, kirlilik, ıslaklık vb.) yüzeyler arasındaki etkileşimler (SAM'ın türüne bağlı olarak) uygulandığı cihazın özelliklerinde değişimlere sebep olmaktadır. Bu nedenle SAM'ların en önemli avantajı sağladığı tasarım esnekliği sayesinde güneş pillerinde ara-yüzey mühendisliğine olanak vermesidir. Literatürde güneş pillerinde SAM modifikasyonu denemeleri olduğu ve pillerin enerji dönüşüm verimlerinin iyileştirildiği bilinmektedir. Wojciechowski ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada düzlemsel yapıda hazırladıkları perovskite güneş pillerinde kompakt TiO_2 tabakasını

benzoik asit ve C₆₀-SAM molekülü ile modifiye etmişlerdir. HTM olarak literatürde sıklıkla karşılaşılan dopantlı spiro-OMeTAD materyalini tercih etmişlerdir. Bu aşamaya kadar tüm işlemlerde ucuz olduğu için spin kaplama yöntemini kullanmışlardır. Son olarak termal buharlaştırma yöntemiyle altın elektrotu kaplayarak cihaz üretimini tamamlamışlardır. Modifiye edilmiş ve edilmemiş pillerin enerji dönüşüm verimlerini karşılaştırdıklarında C₆₀-SAM pillerin verimlerinin daha yüksek olduğunu kaydetmişlerdir (Wojciechowski ve ark., 2014).

Perovskite güneş pilleri yeni bir araştırma alanı olması dolayısıyla henüz geliştirilme ve iyileştirme aşamasındadır ve SAM materyalleri ile modifikasyonu gelecek vadeden bir alandır. Ancak SAM modifikasyonu ile diğer dizilimlerdeki pillerde enerji dönüşüm verimlerinin iyileştirilmesi literatürde pek çok kez denenmiştir. Hau ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada ters dizilim güneş pillerinde hem inert ortamda hem de atmosferik koşullarda ürettikleri cihazlarda C₆₀-SAM ile modifiye edilmiş pillerin daha yüksek verim verdiklerini kaydetmişlerdir (Hau ve ark., 2008).



Şekil 2.5. C₆₀-SAM ile modifikasyonlu güneş pilinin cihaz ve kimyasal yapısı (Hau ve ark., 2008).

Chong ve arkadaşları 3-merkaptopropil-trimetoksisilan (MPTMS) SAM malzemesi ile mezoporik TiO₂ yüzeyini modifiye CdSe kuantum dot duyarlaştırılmış güneş pili uygulaması yapmışlardır. 2010 yılında yayınladıkları çalışmada TiO₂/MPTMS/CdSe/ZnS diziliminde elde ettikleri pillerin enerji dönüşüm verimlerini modifiye edilmemiş pillerle karşılaştırdıklarında %2,65 daha yüksek verim elde ettiklerini kaydetmişlerdir (Chong ve ark., 2010). 2011 yılında yapılan bir çalışmada Beaumont ve arkadaşları farklı SAM materyalleri ile ITO kaplı cam yüzeyini modifiye ederek ITO'nun iş fonksiyonunu değiştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmayı başarı ile

sonuçlandırmışlar ve pil verimlerinde %2'lik bir iyileştirme ile verimlerin %1,3'ten %3,3'e yükseldiğini kaydetmişlerdir (Beaumont ve ark., 2011).

Sonuç olarak literatür araştırması yapıldığında yüksek verimli güneş pilleri elde etmenin günümüz dünyasında büyük önem taşıdığı görülmektedir. Bu anlamda organik-inorganik perovskite güneş pillerinin büyük gelecek vadettiği, daha da önemlisi TiO_2 tabanlı güneş pillerinde yüksek verimlerin elde edildiği ve bu verimlerin geliştirilebileceği görülmektedir (Bi ve ark., 2013b; Gamliel ve Etgar, 2014; Grancini ve ark., 2014; Jung ve ark., 2014; Ponseca ve ark., 2014; Zhao ve Zhu, 2014). Perovskite güneş pillerinin hem yüksek verimli hem de ucuz maliyetli olması bu güneş pillerinin son yıllarda en çok incelenen konulardan biri olmasına sebep olmuştur. Ancak yapılan araştırmaların sonucu göstermiştir ki perovskite güneş pillerinin en büyük dezavantajı tekrarlanabilirliğinin henüz tam olarak açıklığa kavuşturulamamış olmasıdır (Hao ve ark., 2014; Jeon ve ark., 2014b; Zhou ve ark., 2014). Dolayısıyla yapılan tez çalışmasında yüksek verimli ve ucuz maliyetli perovskite güneş pillerinin elde edilmesinin yanı sıra elde edilen veriler ışığında tekrarlanabilirlik üzerinde etkisi olan parametrelerin belirlenmesi ve pil verimlerinin tekrarlanabilirliğinin sağlanması üzerinde çalışılmıştır. Görülmüştür ki, perovskite türü, güneş pilini oluşturan katmanların kaplanma yöntemi, kalınlıkları ve kaplamaya etki eden parametreler gibi pek çok etken pil verimlerinin tekrarlanabilirliği üzerinde etkilidir. Bu nedenle çalışmada, üretilen güneş pillerinde tekrarlanabilir verimlerin elde edilmesinde perovskite tabakasının kalınlığı, elde ediliş yöntemi, perovskite tabakasının türü, ısıtma sıcaklığı ve süresi parametreleri farklı dizilimlerde denenmiş ve üretilen cihazların fotovoltaiik, morfolojik, spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen yüksek verimli pillerin tekrarlanabilir koşullarının belirlenmesi için seri cihaz üretimi gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

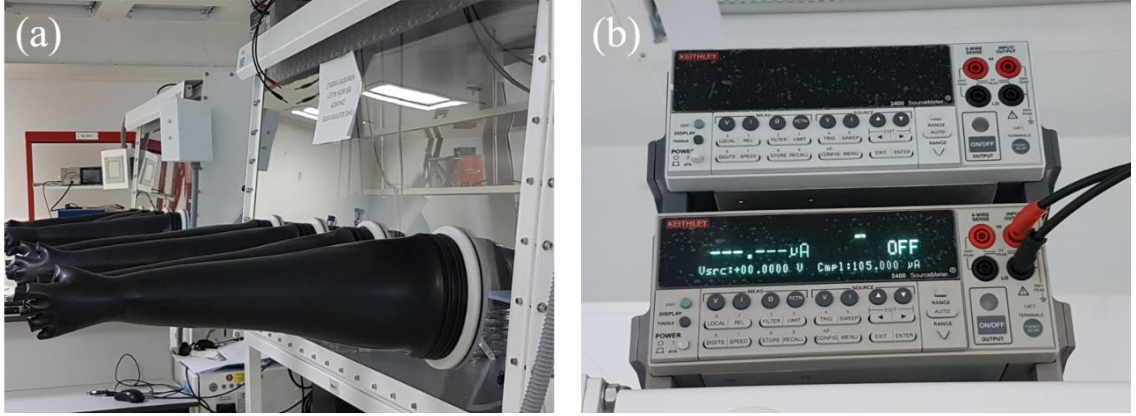
Bu tez çalışmasında cihaz üretimleri indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO) ve flor katkılı kalay oksit kaplı cam (FTO) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz üretiminin gerçekleştirildiği camların temizlik işlemleri için Hellmanex (Hellma III Liquid, alkalin sıvı temizleyici), aseton (Sigma-Aldrich), isopropanol (Sigma-Aldrich) ve saf su kullanılmıştır. P-I-N (p-tipi yarı iletken, iç tabaka ve n-tipi yarı iletken dizilimi) yapılı düzlemsel güneş pilleri için boşluk iletim malzemesi olarak literatürde sıklıkla kullanılan PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), Clevios P VP AI 4083) tercih edilmiştir. Elektron iletim malzemesi olarak kullanılan bl-TiO₂ tabakasının üretiminde kullanılan bl-TiO₂ çözeltisi titanyum (IV) izopropoksit (%99,9, Sigma-Aldrich) ve asetil asetondan (%99,5, Sigma-Aldrich) elde edilmiştir. Mezoporik güneş pillerinin elde edilmesinde ticari amaçlı üretilen TiO₂ pasta (Dyesol) kullanılmış ve istenilen yoğunlukta elde edilmesi için mutlak etanol içerisinde seyreltilmiştir.

Perovskite çözeltilerinin üretiminde CH₃NH₃I (Dyesol), PbI₂ (%99,9, Alfa Aesar), PbCl₂ (%99,9, Alfa Aesar), γ -bütiralakton (GBL, susuz, %99,9, Sigma Aldrich), dimetilformamit (DMF, %99, Sigma Aldrich) ve dimetilsülfoksit (DMSO, %99,9, Sigma Aldrich) kimyasalları herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. P3HT (%93, poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), Lumtec) ve 6,6-fenil C₆₁ bütirik asit metil ester (%99,5, PCBM, Lumtec) yine herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan çözelti haline getirilmiştir ve çözelti hazırlama işlemlerinde çözücü olarak klorobenzen (%99, Sigma Aldrich) ve kloroform (%99, Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

3.2. Karakterizasyon İşlemlerinde Kullanılan Teknikler

3.2.1. Akım-Voltaj (I-V) Eğrilerinin Elde Edilmesi

Üretilen cihazların fotovoltaiik I-V karakteristikleri herhangi bir koruyucu kaplama işlemine tabi tutulmadan MBraun M200 glovebox (Şekil 3.1.a) içerisinde N₂ atmosferi altında Şekil 3.1.b’de görülen bilgisayar kontrollü Keithley 2400 potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler LabView ile hazırlanmış veri işleme programı yardımıyla kaydedilmiştir.



Şekil 3.1. Pil ölçümlerinin yapıldığı glovebox sistemi (a), Keithley 2400 potansiyostat (b)

Dünya üzerinde yapılan tüm güneş pillerinin karakterizasyonunun bir standarda oturtulabilmesi için standart test koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar 25°C sıcaklıktaki pilin 1000 W/m² ışıınım şiddetinde 1,5 AM (Hava kütlesi, Air Mass) spektral dağılımdaki ışık kaynağında ölçümünün yapılmasıdır. Hava kütlesi ile 48° ile güneş ışınlarının atmosferde aldığı yolun yatay yüzeyin normali (Zenith açısı) olarak belirlenen mesafeyi aldığı yola oranı kastedilmektedir. 1,5 AM standardı ise bu açıyla gelen güneş ışınlarının sahip oldukları spektral dağılımdır. Güneş pillerinin davranışlarını incelemek için ışık kaynağı olarak Şekil 3.2’de görülen AM1,5 ATLAS solar simülatör kullanılmıştır.



Şekil 3.2. AM1,5 ATLAS solar simülatör ve ölçüm sistemi.

3.2.2. Hazırlanan Yüzeylerin Karakterizasyonları

Teknolojik ve bilimsel uygulamaların yüksek gereksinimlerini desteklemek için ince film güneş pillerinde ince film tabakaların karakterizasyonuna ve en uygun parametrelerin belirlenmesine ve günlük hayata kolayca uyarlanabilmesi için düşük maliyetli olarak hazırlanmasına ihtiyaç vardır. Bu nedenle üretilen pillerin her bir ince film tabakası optiksel, elementel, morfolojik, fotovoltaiik olarak karakterizasyon işlemleri ile optimize edilmiştir.

Ultra Viyole ve Görünür Bölge (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi

Hazırlanan tüm ince filmlerin absorpsiyon spektrumları “Biochrom Libra S22 spectrometer” marka ve model cihaz ile alınmıştır. Üretilen ince filmlerin optiksel absorpsiyonları 200 ile 850 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir. Diğer optik spektroskopi teknikleri gibi belirli dalga boyu aralığındaki ışının ince film tarafından absorplanması ilkesine dayanır.

X-Işını Kırınım Metodu (XRD)

1913 yılında fizikçi W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg kristal fazın üzerine düşen x-ışınlarını belirli bir düzende kıldığını açıklayan bir ilişki geliştirmişlerdir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

d; komşu atomik tabakalar arasındaki mesafe, λ ; x-ışınlarının dalga boyu ve n; sabittir. Bu yöntem kullanılarak yapılan kristal yapı analizine x-ışınları kırınım yöntemi, yani XRD denir. W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg kristal yapı aydınlatılmasına yaptıkları katkılardan dolayı 1915 yılında Nobel Fizik ödülü ile ödüllendirilmişlerdir (Kahraman, 2013). Tez çalışması kapsamında üretilen TiO_2 ve perovskite tabakalarının doğrulanması Bruker D8 Advance marka ve modelli XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Hazırlanan ince filmlerin pürüzlülüğü EDV üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle optimizasyon parametrelerinin en önemlilerinden biri yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesidir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) atomik boyutlara kadar sivriltilmiş

bir uç yardımıyla yüzeyin yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu görüntülenmesine olanak sağlamasının yanı sıra yüzeyin pürüzlülüğü ile ilgili ortalama bir değer de verebilmektedir. Görüntüleme, sivriltilmiş gezici ucun yüzeye temas edip etmemesine dayalı olarak 3 farklı teknik ile gerçekleştirilebilir. Bunlar; ucun yüzeye temas ettiği temaslı-contact, ucun yüzeyde belirli bir frekansta salınım yaptığı yarı temaslı-tapping ve ucun yüzeye temas etmediği temazsız-non contact türleridir. Ortalama pürüzlülük (R_a -Average Roughness) denklem 3.2'deki gibi hesaplanmaktadır (Ünver, 2012).

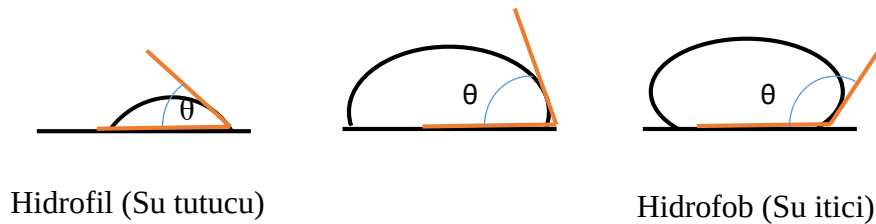
$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.2)$$

Burada L değerlendirilen uzunluk, x iki ölçüm arasındaki mesafe ve Z ise yükseklik fonksiyonudur. Yüzeylerin farklı alan boyutlarıyla görüntülenmesi ve ortalama pürüzlülüğün belirlenmesinde AFM yöntemine başvurulmuştur.

Atomik kuvvet mikroskobunun bir temassız türevi ve yüzey ile ince uç arasındaki elektrostatik kuvvetlerin etkileşmesine dayalı olan Kelvin Prob Kuvvet Mikroskobu (KPFM) ise aynı cihaz üzerinde yüzey potansiyeli karakterizasyonuna dolayısıyla yüzeylerin çalışma fonksiyonlarının belirlenmesine olanak tanımaktadır. Çalışma kapsamındaki SAM molekülleri ile modifiye edilmiş yüzeylerin potansiyellerinin belirlenmesinde KPFM cihazından yararlanılmıştır. Hem yüzey görüntülenmesi hem de yüzey potansiyellerinin belirlenmesinde NT-MDT AFM NTEGRA Solaris marka ve modelli cihaz kullanılmıştır.

Temas Açısı Analizi

Yüzeyin su tutuculuğu ve iticiliği hakkında bilgi veren bu analiz yüzeye damlatılan sıvının yüzeye açısını ölçme ilkesine dayanır (Förch ve ark., 2009).



Şekil 3.3. Temas açılarına göre yüzeylerin ıslanabilirliği

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi sıvı damlacığının yüzeyle açısı ne kadar büyük olursa su iticiliği o oranda yüksek demektir. Yüzeylerin SAM molekülleri ile modifiye edilmesi yüzeylerin sadece potansiyellerini değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda yüzeylerin sıvılara karşı davranışını da etkiler (Förch ve ark., 2009). Yüzeylerdeki değişimler gözlemlenerek SAM modifikasyonunun başarılı olup olmadığı da kanıtlanmaktadır. Yüzey temas açısı analizleri damlacık olarak deiyonize su kullanılarak yüzey üzerindeki 3 farklı noktada Kruss Easy Drop marka ve modellenli cihaz yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) prensip olarak görüntü oluşturmak için yüzey üzerine odaklanmış elektron demetini taramaya dayanır. Demetteki elektronlar örnek yüzeyi ile etkileşime girerek yüzey topografisi ve bileşenler ile ilgili bilgi edinmeyi sağlayan farklı sinyaller üretirler. Yoğunlaştırıcı lensler yardımıyla nm boyutunda yüzeyin görüntüsü kaydedilebilir. Yüzeylerin analizi yüksek vakum ortamında ya da düşük vakum ortamında yapılabilir. Yapılan çalışmada hazırlanan ince filmlerin kaydedilen SEM görüntüleri Zeiss Evo marka ve modellenli cihaz ile kaydedilmiştir.

Film Kalınlıklarının Ölçümü

Güneş pillerinde hazırlanan ince filmlerin kalınlıkları pil karakteristikleri üzerinde büyük önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalar kapsamında üretilen ince filmlerin kalınlıkları Bruker DektakXT ve AEP Technology NanoMap 500LS marka ve modellenli iki farklı mekanik profilometre ile belirlenmiştir. Profilometre cihazı 3 boyutlu olarak hareket edebilen bir platforma sahiptir. Cihaz üzerinde bulunan sivri bir uç örnek yüzeyi üzerinde yatay ve dikey ekseninde gezinerek basamak ve çukur yüksekliklerini belirlemektedir. Yüzey üzerindeki farklı noktaların basamak veya çukur yükseklikleri belirlenerek ortalama film kalınlıkları hakkında kesin ve tekrarlanabilir sonuçlar edinilebilmektedir.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

SAM molekülleri ile modifiye edilmesi işleminin başarılı olarak gerçekleşip gerçekleşmediği temas açısı ölçümü dışında yüzeydeki elementlerin analiz edilmesi ile

belirlenebilir. Bu nedenle modifikasyon işlemi sonrası hazırlanan ince filmler X-ışını spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. XPS tipik olarak vakum ortamındaki örnek yüzeyinin mono-enerjili x-ışınlarıyla uyarılmasını temel alır. Einstein'ın fotoelektrik etki prensibince uyarılmış bir elementten yayılan ikincil elektronlar o elektrona özgü olmak zorundadır. Cihaz üzerindeki bir elektron enerji analiz cihazıyla yüzey tarafından tutulmayan ve yayılan bu fotoelektronlar ölçülür ve bağlanma enerjileri (binding energy) hesaplanabilir. Bağlanma enerjileri ve fotoelektron pik şiddetlerinden yüzeyin ya da örneğin bileşen tespiti, kimyasal durumu ve belirlenen elementlerin miktar tayinleri yapılabilir. Bu çalışmada Al monokromatik anot temelli SPECS EA 300 marka ve modellenli cihaz kullanılmıştır.

Dış Kuantum Verimi (External Quantum Efficiency, EQE)

Bir güneş pilinin önemli karakterizasyonlarından biri de gelen fotonun akıma dönüşme veriminin hesaplanmasıdır. Bu analiz aynı zamanda IPCE (Incident photon to current efficiency, fotonun akıma dönüşüm verimi) olarak da bilinen dış kuantum verimi (External Quantum Efficiency, EQE) analizidir. Bu analiz, yük ayrımı ve absorpsiyon ya da yük üretiminin etkisi hakkında film üzerinde kayıplarla ilgili yorum yapılmasına olanak verir. EQE, dış bir çevrimde monokromatik olarak üretilen ışığın ürettiği elektronların sayısının oluşan fotonların sayısına oranıdır (Denklem 3.3). Bir foto-aktif malzemenin monokromatik ışığa karşı fotovoltaj tepkisinin ölçülmesi, o malzemenin verilen dalga boyundaki fotonları elektronlara ne kadar verimli olarak dönüştürdüğü hakkında detaylı bilgi verir. Eğer gelen tüm fotonlar elektron-boşluk çifti oluşturuyorsa bu kuantum verimi %100 demektir. Teorik olarak kuantum verimi oran olarak birden fazla ise bu durum çift bant boşluğundan daha fazla enerjiye sahip fotonlardan kaynaklıdır demektir (Zafer, 2006; Kahraman, 2013).

$$EQE = \frac{n_{elektron}(\lambda)}{n_{foton}(\lambda)} = \frac{\frac{I(\lambda)}{e}}{\frac{P_{ışık}(\lambda)}{h \cdot \nu}} = \frac{I(\lambda)}{\lambda \cdot P_{ışık}(\lambda)} \cdot \frac{h \cdot c}{\nu} \quad (3.3)$$

Bu denklemde $I(\lambda)$, güneş pilinin, λ dalga boyundaki ışık altında üretmiş olduğu akım ve $P_{ışık}(\lambda)$ ise, λ dalga boyunda elde edilen güçtür. Monokromatik ışık bir pervane yardımıyla EQE sisteminde gelen monokromatik ışığa karşılık istenilen foto-akımda referans sinyal hesaplamasını sağlamak için bölünür. Referans silisyum pil ile kalibre

edilir ve dalga boyuna karşılık EQE eğrileri çizilir. Yapılan çalışmalar sırasında üretilen güneş pillerinin kuantum verimleri, N₂ atmosferi altında glovebox içerisinde Xenon lambadan üretilen monokromatik ışık ve EG&G 7260 DSP Lock-in yükseltici bağlantılı bir sistem ile kaydedilmiştir.

3.3. Deneysel Çalışmalar

Bu tez çalışması yüksek verimli perovskite güneş pillerinin üretimi, karakterizasyonu, fotovoltaiik özelliklerinin belirlenmesi ve elde edilen pil verimlerinin tekrarlanabilirliğinin sağlanmasını içermektedir. Çalışma kapsamında 5 ana çalışma yapılmıştır.

- a. Cihaz yüzeylerinin ve kullanılacak çözeltilerin hazırlanması,
- b. Modifikasyon işlemi yapılacak yüzeylerin hazırlanması,
- c. Pilin hazırlanması için p-tipi, n-tipi ve absorplayıcı perovskite türünün seçimi yüzeye kaplanması,
- d. Her aşamada elde edilen filmlerin karakterizasyonu ve cihaz uygulaması sonucu fotovoltaiik özelliklerin belirlenmesi,
- e. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda optimum koşullarda güneş pili verimlerinin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi.

3.3.1. Pil Üretimlerinin Gerçekleştirildiği Yüzeylerin Hazırlanması

P-I-N dizilimli düzlemsel güneş pillerinin üretiminde yarı iletken yüzey olarak kullanılan ITO cam şeffaftır ve ışığın doğrudan diğer tabakaya aktarılmasına engel olmaz. Büyük boyutlarda üretilen ITO camlar hücre üretiminin gerçekleştirilmesi için 1,5 cm'lik şeritler halinde kesilmiştir. Kesilen yüzeyler ITO tabakasının bir kısmının yüzeyden kaldırılması için aşındırma işlemine tabi tutulmuştur. Aşındırma işleminde yüzeyin aşındırılacak kısmı açıkta olacak şekilde saf su ile 1:1 oranında seyreltilmiş kral suyundan etkilenmeyecek bir bant ile kaplanmaktadır. Kesilmiş ve kaplanmış ITO camlar hazırlanan kral suyu çözeltisi ile muamele edilmiş ve bantlanmayan kısımdaki ITO kaplaması aşındırılmıştır. Ardından saf su ile kalan çözeltinin uzaklaştırılması için durulanmıştır. Aşındırılmış şeritler hücre boyutları 1,5x1,5 cm² olacak şekilde kesilmişlerdir. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi üretilen her bir ince filmin morfolojisi pil verimliliği üzerinde oldukça etkilidir. Bu nedenle bandın kaldırıldığı bölgelerde kalan

yapıştırıcının uzaklaştırılması için önce 1:50 oranında saf su ile seyreltilmiş hellmanex çözeltisi ile ultrasonik banyoda 15 dk boyunca temizlenmiştir. Ardından saf su ile durulanarak kalıntıların giderilmesi için sırasıyla aseton, isopropanol ve saf su içerisinde 15 dk boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Temizlik işleminin ardından N_2 gazı ile kurutulmuşlardır. Son olarak kurutulmuş yüzeyler tüm organik kalıntıların uzaklaştırılması ve yüzeylerin aktifleştirilmesi için O_2 plazma işlemine tabi tutulmuştur. Tez kapsamındaki tüm ITO camlar aynı işlem ile hazırlanmışlardır.

N-I-P dizilimli düzlemsel ve mezoporik güneş pillerinin üretiminde yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemine gerek duyulduğundan bu pillerin üretiminde yarı iletken yüzey olarak FTO cam kullanılmıştır. FTO camlarda ITO camlar gibi şeffaftır ve ışığı doğrudan diğer tabakaya aktarırlar. Yine FTO camlar da ITO camlar gibi 1,5 cm'lik şeritler halinde kesilmiştir ve aşındırma işlemine tabi tutulmuştur. Ancak FTO camlar ITO tabakası gibi sadece kral suyu yardımıyla aşındırılmayacak kadar kuvvetlidir. Bunun yerine daha saldırgan bir işlem uygulanması gerekmektedir. FTO camların aşındırılması derişik HCl çözeltisi ve çinko tozu arasındaki reaksiyon yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu işleme ıslak aşındırma denmektedir. Aşındırma işlemi sırasında uygulanan yöntem haricinde FTO camların hazırlanması ITO camlarla aynı şekilde gerçekleştirilmiştir ve tez kapsamındaki tüm FTO camlar aynı yöntemle hazırlanmıştır.

3.3.2. O_2 Plazma ile Yüzey Temizlenmesi

Literatürde yarı iletken kaplı cam yüzeylerin hazırlanmasında uygulanan temizlik işlemlerinde UV-ozon ya da plazma gibi teknikler uygulanmaktadır. Plazma temizliği, plazma olarak adlandırılmış iyonize bir gazın kullanıldığı yüzey üzerindeki organik kalıntıların temizlenmesi için uygulanan bir yöntemdir. Genel olarak bir vakum haznesinde oksijen, azot, hidrojen ya da argon gazının plazma olarak kullanıldığı bir süreçtir. Farklı gaz türleri yüzey üzerine farklı özellikler kazandırılması amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin, yüzey gerilimi-enerjisi-temas açısı (su iticilik-çekicilik) değişikliklerinde ya da bağlanma ve adezyon özelliklerinin değiştirilmek istendiği durumlarda kullanılabilir. Temizlenen tüm yüzeyler kaplanmadan önce Şekil 3.4'te görülen Diener Plasma System Femto Pcce - Plasma Cleaner O_2 plazma sistemi ile 5 dakika boyunca plazma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan O₂ plazma sistemi.

Temizlik süreci çevresel olarak tamamen güvenlidir ve zararlı kimyasallar içermez (Etch, 2016).

3.3.3. Deneyde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

PEDOT:PSS Çözeltilerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmalar kapsamında P-I-N dizilimli düzlemsel güneş pillerinin üretiminde boşluk iletim malzemesi yarı iletken olarak ticari üretilen sulu çözelti halinde PEDOT:PSS malzemesi kullanılmıştır (Heraeus markalı Clevios P VP Al 4083). Çözelti gece boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde bırakılarak homojen karışım elde edilmesi sağlanmıştır.

bl-TiO₂ Çözeltisinin Hazırlanması

N-I-P dizilimli düzlemsel ve mezoporik güneş pillerinin üretiminde bloke edici tabaka olarak kimyasal kararlılığı ve yüksek geçirgenliğinden dolayı TiO₂ elektron iletici tabakanın kullanılması uygun görülmüştür (Quintana ve ark., 2007). Bunun için önce 3 mL oda sıcaklığındaki titanyum(IV)izopropoksit (TTIP) 9 mL mutlak etanolde 15 dk

boyunca karıştırılmış ve farklı bir şişe içerisinde eş zamanlı olarak 4° C'taki 2 mL asetilaseton 6 mL mutlak etanolde 15 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından asetilaseton çözeltisi damla damla titanyum(IV)izopropoksit çözeltisine eklenmiş ve yarım saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti en az 24 saat boyunca yaşlandırılmıştır. Bu çözeltiye stok bl-TiO₂ çözeltisi adı verilmiştir. Çözelti doğrudan kaplandığında kalın bir bloke edici tabaka elde edildiğinden hacimce 1:1 oranında mutlak etanolde seyreltilmiş ve filtreden geçirilerek yüzeye kaplanmıştır.

mp-TiO₂ Çözeltisinin Hazırlanması

N-I-P diziliimli mezoporik güneş pillerinin üretiminde mezopor yarı iletken olarak TiO₂ pasta kullanılmıştır. Kaplama işleminde maliyeti düşürmek için spin-kaplama yöntemi tercih edileceğinden ticari olarak temin edilen pasta 0,1 g pasta/ 1 mL mutlak etanol olacak şekilde seyreltilmiş ve homojen bir karışım elde edilebilmesi için gece boyunca karıştırılmıştır.

Perovskite Çözeltilerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmalar kapsamında kaynak araştırmasına dayanarak farklı perovskite çözeltileri hazırlanmıştır. Kullanılan çözeltilerden biri literatürde sıkça çalışılan MAPbI₃ çözeltisidir (Seo ve ark., 2014). Bu çözelti γ -bütiralakton (GBL) çözücüsü içerisinde çözünmüş 1,23:1,23 eş-molar oranda CH₃NH₃I:PbI₂ malzemelerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu çözeltinin homojen bir şekilde karışması için 70°C'ta en az bir gece boyunca karışması gerekmektedir.

Diğer bir perovskite malzemesi ise birden fazla halojen içeren MAPbI_{3-x}Cl_x olarak seçilmiştir. Son çalışmalar ve teorik araştırmalar perovskite kristal yapısı içerisinde Cl'ün rolüne odaklanmıştır (Colella ve ark., 2013). Özellikle PbCl₂/MAI kullanılarak MAPbI_{3-x}Cl_x oluşturulan perovskite bileşiği ile üretilen filmler MAPbI₃ (~100 nm için) yapısına göre daha uzun yük taşıma uzunluğuna (>1 μ m) sahiptir (Stranks ve ark., 2015). Yapılan teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda Colella ve arkadaşları kafes yapısı içerisine %2-3 oranında Cl eklenmesinin absorplayıcı tabakanın özelliklerini iyileştirdiğini belirtmişlerdir (Colella ve ark., 2013). Ancak henüz stokiyometrik oran tam olarak aydınlatılamadığı için kaynaklarda MAPbI_{3-x}Cl_x bileşiği olarak belirtilmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında da bu şekilde belirtilecektir. Bu çözelti DMF çözücüsü

içerisinde çözünmüş 0,5:0,5 eş-molar oranda PbI_2 ve $PbCl_2$ karışımı ile 2,2 molar CH_3NH_3I malzemelerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Çözelti hazırlama sırasında herhangi bir ısı işlem uygulanmasına gerek duyulmamaktadır. Bu çözelti de diğer çözelti gibi en az bir gece boyunca karıştırılmıştır.

6,6-fenil C_{61} bütirik asit metil ester (PCBM) Çözeltilerinin Hazırlanması

P-I-N diziliimli düzlemsel güneş pillerinin üretiminde çalışma fonksiyonunun uygunluğundan dolayı elektron iletim yarı iletken malzemesi olarak PCBM tercih edilmiştir. Bu malzeme literatürde sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Özellikle çözelti süreçlerine uygulanabilir oluşu ve görece uygun maliyetli olması PCBM yarı iletkeninin kaynaklarda çok kullanılmasına olanak vermektedir. Havaya duyarlı bir malzeme olduğu için glovebox içerisinde inert ortamda tartılarak kütlece %2 ve %3'lük çözeltiler hacimsel olarak 1:1 orandaki klorobenzen:kloroform karışımı içerisinde en az bir gece boyunca çözündürülmüştür (20 mg PCBM/mL çözücü- %2 ve 30 mg PCBM/mL çözücü- %3).

Poli(3-heksiltiyofen-2,5-diil) (P3HT) Çözeltilerinin Hazırlanması

N-I-P diziliimli düzlemsel ve mezoporik güneş pillerinin üretiminde tamamlayıcı boşluk iletim malzemesi olarak P3HT tercih edilmiştir. Pek çok perovskite güneş pili çalışmasında P3HT ucuz ve kolaylıkla uygulanabilir olduğundan kullanılmış ve yüksek verimler kaydedilmiştir (Guo ve ark., 2014). P3HT çözeltisi %2'lik derişimde klorobenzen çözücü içerisinde hazırlanmıştır. Aynı şekilde tartım ve karıştırma işlemleri inert glovebox ortamında gerçekleştirilmiştir. Tam çözünmenin sağlanması için en az bir gece boyunca 70°C sıcaklıkta karıştırılmıştır.

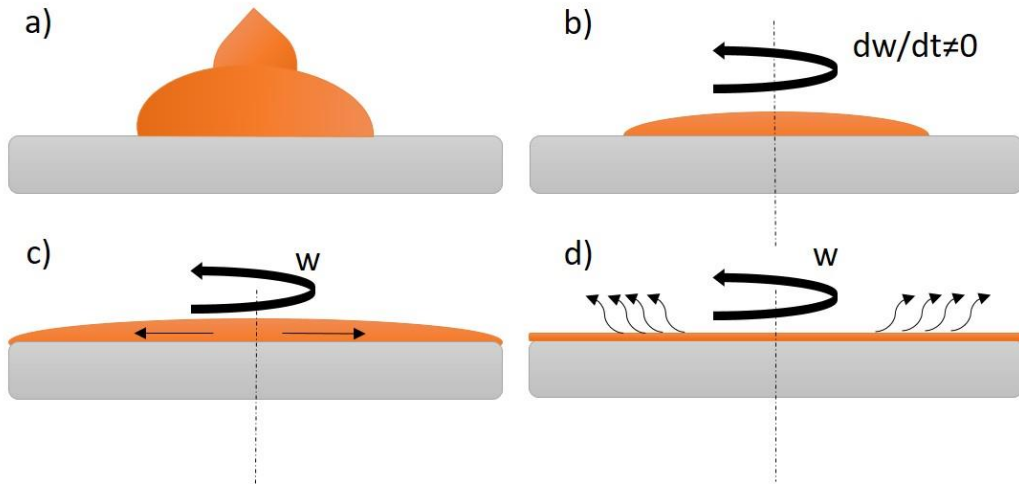
Bu aşamaya kadar üretilen mp- TiO_2 çözeltisi hariç çözeltilerin tamamı kullanılmadan önce içerisinde kalan parçacıklardan arındırılması amacıyla 0,45 μm gözenekli politetrafloroetilen (PTFE) filtreden süzölmüştür.

3.3.4. Kaplama Teknikleri

Spin-Kaplama Yöntemi

Spin-kaplama yöntemi son yıllarda ince film üretiminde en çok kullanılan tekniklerden biridir. Süreç, bir miktar akışkan haldeki kaplanmak istenen maddenin

sabitlenmiş bir yüzey üzerine koyulması ve yüksek hızlarda döndürülmesi esasına dayanır. Dönme esnasında merkez-kaç kuvveti ile yüzey üzerindeki akışkan madde ince bir film halinde yüzeye yayılarak kaplanmak istenen yüzeyin üzerinde kenarlarına kadar bir tabaka oluşturmaktadır. Elde edilen ince filmin kalınlığı pek çok değişkene bağlıdır. Bunlar viskozite, kuruma hızı, katı madde içeriği, yüzey gerilimi gibi akışkan maddenin özelliklerine bağlı olabildiği gibi son dönme hızı, kaplama süresi ve hızlanma basamakları gibi metot özelliklerine de bağlı olabilir. Spin-kaplama metodu istenilen ince filme bağlı olarak statik veya dinamik olarak gerçekleştirilebilir. Statik spin-kaplama yönteminde akışkan madde durağan haldeki yüzey üzerine eklenir ve ardından spin-kaplama yapılır. Dinamik spin-kaplama yönteminde ise yüzey istenilen dönme hızına ulaştıktan sonra akışkan madde dönen yüzey üzerine yüklenir. Dinamik yöntem ile elde edilen film statik yöntemle göre elde edilen filmden daha ince olmaktadır. Spin-kaplama yönteminin en önemli özelliği tekrarlanabilir film özellikleri elde edilebilmesidir. Ayrıca diğer kaplama yöntemlerine göre daha ucuzdur (Tyona, 2013).



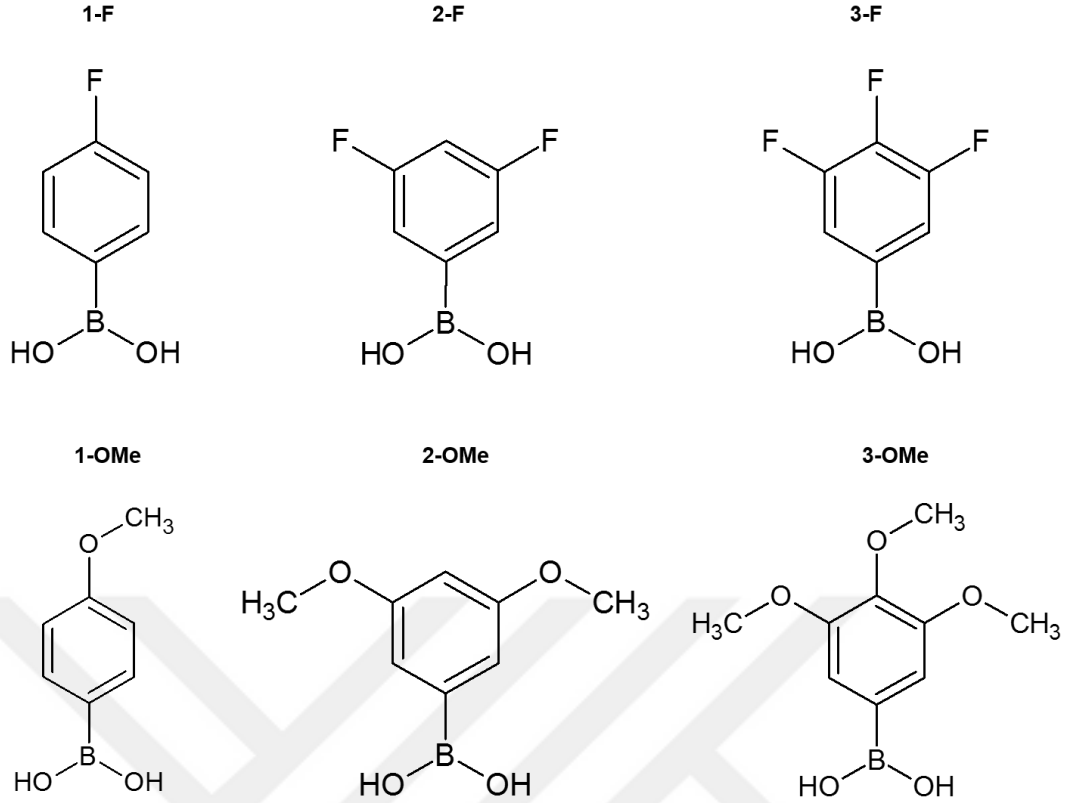
Şekil 3.5. Spin-kaplama yönteminin dört temel basamağı (Tyona, 2013).

Spin-kaplama yöntemi sırasında Şekil 3.5’de görüldüğü gibi 4 temel aşama gerçekleşmektedir. Birinci aşama akışkan maddenin yüzeye yayılmasını içerir. İkinci aşama dönüşün başlamasıyla hızlıca gerçekleşen akışkanın yüzeye kaplanmasıdır. Üçüncü aşama ise filmin kademeli olarak incelmesidir. Bu aşamada film yaklaşık olarak son kalınlığa ulaşır. Son aşamada ise yüzey dönmenin de etkisiyle kurumaya başlar ve film oluşumu tamamlanır (Tyona, 2013). Genel olarak spin-kaplama işlemi tamamlandıktan sonra yüzeyde kalan çözücünün tamamen uzaklaşması ve filmin kurumasının sağlanması için ısıtma işlemi uygulanır.

Yüzey Modifikasyon İşlemi (SAM Ara Yüzeyinin Kaplanması)

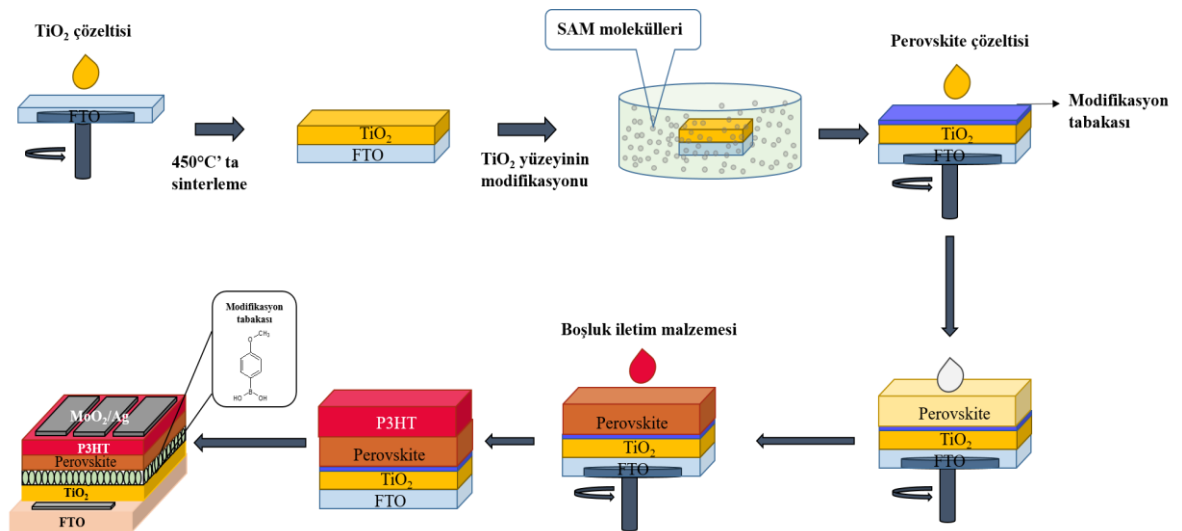
Bölüm 2’de belirtildiği gibi TiO_2 yüzeyinin geliştirilmesi üretilen güneş pili verimleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Bu nedenle yapılan çalışma kapsamında Şekil 3.6’da görülen kendiliğinden monte olabilen tek tabakalar TiO_2 yüzeylerinin modifikasyonunda kullanılmıştır. Şekil 3.6’da görüldüğü gibi aktif baş kısmı boronik asit olan farklı sayılarda flor ve metoksi gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş 6 farklı fenil boronik asit molekülleri SAM malzemeleri olarak tercih edilmiştir. SAM malzemelerinin aktif baş ve kuyruk fonksiyonel gruplarının değiştirilebilir olması özellikle cihaz üretiminde tasarım aşamasında mükemmel bir esneklik yaratmaktadır (Ulman, 1996). Kullanılan SAM molekülleri aşağıdaki şekilde kodlanmıştır. Farklı kimyasal yapıya sahip moleküllerin tercih edilmesiyle yüzeylerdeki elektriksel ve morfolojik özelliklerinin değişiminin gözlenmesi hedeflenmiştir.

- 4-floro fenil boronik asit (1-F)
- 3,5-difloro fenil boronik asit (2-F)
- 3,4,5-trifloro fenil boronik asit (3-F)
- 4-metoksi fenil boronik asit (1-OMe)
- 3,5-dimetoksi fenil boronik asit (2-OMe)
- 3,4,5-trimetoksi fenil boronik asit (3-OMe)



Şekil 3.6. Çalışma kapsamında kullanılan SAM malzemelerinin moleküler yapısı.

Genelde süpermoleküler yapıların elde edilmesi amacıyla uzun zincirli fonksiyonelleştirilmiş hidrokarbonlar kullanılmaktadır (Ulman, 1996). Bu çalışmada kullanılan SAM moleküllerinin tercih edilmesinin nedeni, bu moleküllerin oldukça küçük fenil boronik asit türevleri olduğu için ara yüzeyler üzerinde uzun zincirin yarattığı kısıtlamaların engelleneceği düşüncesidir.



Şekil 3.7. SAM molekülleri ile yüzeylerin modifikasyon süreci.

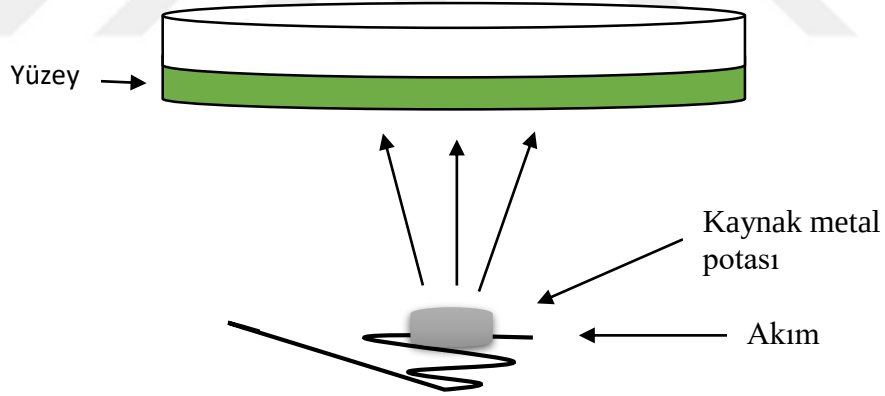
SAM molekülleri katı bir yüzey üzerinde aktif baş grubunun adsorpsiyonuyla kovalent bağlarla kendiliğinden tek tabaka halinde kaplanmaktadır. Şekil 3.7’de görüldüğü oldukça basit bir teknikle kaplanabiliyor olması SAM malzemelerini yüzey modifikasyonlarında teknolojik olarak oldukça kullanışlı kılmaktadır. TiO_2 yüzeylerinin SAM molekülleri ile modifikasyonu işleminde, önce FTO kaplı camlar temizlenerek TiO_2 kaplanmasına hazır hale getirilmiştir. Çalışılan güneş pili dizilimi N-I-P düzlemsel ya da N-I-P mezoporik dizilim olsa da her iki durumda da bloke edici TiO_2 filmi kaplanması gereklidir. Tez kapsamında TiO_2 kaplanması için spin-kaplama yöntemi tercih edilmiştir. İnce filmin yüzeye kaplanmasının ardından yüzeyler 450°C ’ta sinterlenmiştir. Eğer modifikasyon işlemi mezoporik güneş pilinde yapılacaksa Bölüm 3.3.3’de anlatıldığı gibi hazırlanan mp-TiO_2 çözeltisi spin-kaplama yöntemiyle yüzeye kaplanmış ve aynı şekilde 450°C ’ta sinterlenmiştir. Daha sonrasında 1 mM derişimde hazırlanan dimetil sülfoksit içerisindeki SAM çözeltileri içerisine batırılmış ve bir gece boyunca çözeltiler içinde bırakılarak tek tabakaların monte olması sağlanmıştır. SAM modifikasyonunda en önemli noktalardan biri moleküllerin birbiri üzerine kaplanması ya da bağ oluşmadan yüzeye tutunarak yüzey morfolojisini bozmasıdır. Bunun önüne geçilmesi için, yapılan çalışmada yüzeyler SAM çözeltisinden çıkarıldıktan sonra sırasıyla DMSO, aseton, DMSO ve yine aseton ile yıkanmış ve 70°C ’ta kurutulmuştur. Ardından seçilen perovskite ve boşluk iletim malzemesi seçilen metotlarla spin-kaplama yöntemiyle yüzeye kaplanmıştır.

Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Elektriksel Kontakların Oluşturulması

Güneş pillerinin üretiminin tamamlanması için temas ettiği yarı iletkenin elektriksel özelliklerine göre sayıcı elektrotların kaplanması gerekmektedir. Tez çalışması kapsamında Al, MoO_3 ve Ag olmak üzere 3 farklı metal elektrot fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition, PVD) yöntemiyle Şekil 3.8.a’da gösterilen maskeleme ile kaplanmıştır. PVD ince film kaplama süreci, yüksek vakum ortamında kaynak malzemenin yani kaplanmak istenilen malzemenin gaz fazında doğrudan yüzeyin üzerine kaplanması işlemidir. Bu süreç buharlaştırma, püskürtme (sputtering) ve reaktif PVD olarak 3 sınıfta değerlendirilmektedir. Buharlaştırma ise termal buharlaştırma ve E-Beam buharlaştırma olarak 2 alt gruba ayrılmaktadır.



Çalışmada glovebox bütünlüştürme (Şekil 3.8.b) MBraun markalı termal buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. Şekil 3.9’da şematik olarak gösterilen buharlaştırıcıda, buharlaştırma hızı 4 Å/s olacak şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Film kalınlığı Inficon SQM-160 kalınlık monitörü ile takip edilmiştir.



Şekil 3.9. Termal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi.

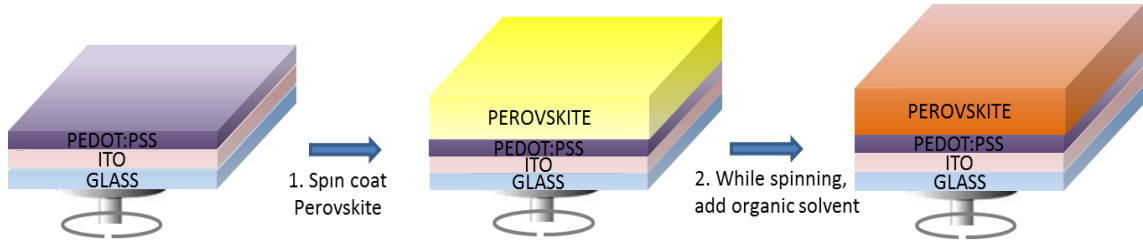
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Perovskite türünün ve buna bağlı olarak kaplama yönteminin çok önemli olduğu kaynak araştırması başlığında incelenmiştir. Bu nedenle TiO_2 tabanlı perovskite güneş pili üretimine geçilmeden önce daha kolay ve az maliyetli olan P-I-N düzlemsel perovskite güneş pili denemeleri yapılmıştır. İlk aşamada yöntem belirlenebilmesi için perovskite tabakasının elde edilmesinde sıcaklıkla kristallendirme ve çözücü yıkama yöntemiyle kristallendirme denenmiştir. Çözücü yıkama yöntemi denemeleri sırasında kullanılan farklı çözücülerin etkisi incelenmiştir (Kara ve ark., 2016).

4.1. P-I-N Düzlemsel Perovskite Güneş Pilleri

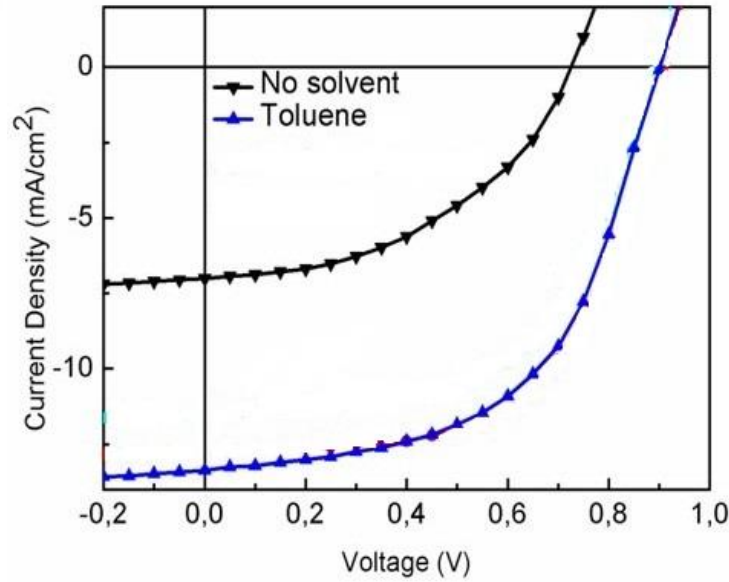
4.1.1. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen MAPbI_3 Tabakalı Güneş Pilleri

P-I-N dizilimini temel alan düzlemsel perovskite güneş pilleri cam/ITO/PEDOT:PSS/ MAPbI_3 /PCBM/Al dizilimi ile üretilmişlerdir. Aşındırılan ve temizlenen ITO kaplı camlar ticari olarak satın alınan Clevios P VP Al 4083 PEDOT:PSS çözeltisi ile spin-kaplama yöntemiyle 5000 rpm'de 40 s boyunca kaplanmıştır. PEDOT:PSS kaplı camlar 120°C 'ta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. 1,23:1,23 eşmolar oranda PbI_2 :MAI karışımından MAPbI_3 çözeltisi ise yine spin-kaplama ile 3500 rpm'de 40 s boyunca kaplanmıştır. Çözücü yıkama yöntemiyle MAPbI_3 perovskite katmanı eldesi ise bir ara basamak ilavesi ile Şekil 4.1'de görüldüğü gibi spin-kaplama esnasında yüzey üzerine farklı apolar çözücülerin püskürtülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Apolar çözücü olarak tolüen kullanılmıştır. MAPbI_3 filmi kaplanan yüzeyler 80°C 'ta 5 dk boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %3'lük PCBM çözeltisi (hacimce 1:3 oranında kloroform:klorobenzen karışımı içinde) 2500 rpm'de 60 s boyunca spin-kaplanmış ve 80°C 'ta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 100 nm sayıcı Al elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Çözücü yıkama yönteminin şematik gösterimi (Kara ve ark., 2016).

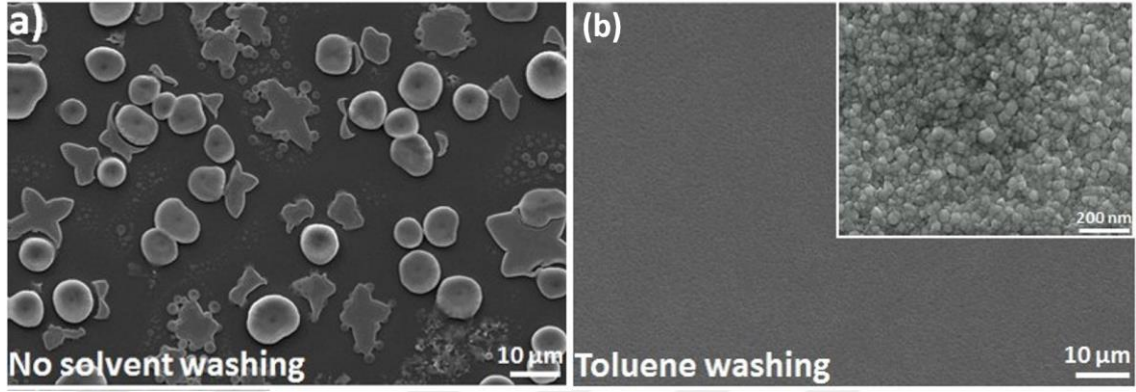
Şekil 4.2’de çözücü yıkama işleminin uygulandığı ve uygulanmadığı durumlarda üretilen güneş pillerinin I-V karakteristikleri görülmektedir. Sadece ısı işlem uygulanarak üretilen güneş pilinin aksine tolüen ile yıkanarak elde edilen güneş pillerinin yüksek verimlerle çalıştığı kaydedilmiştir. Bunun sebebi çözücü ile yıkama sırasında daha sürekli bir perovskite kristali oluşturarak etkili bir perovskite kristallendirme sağlamasıdır. Sonuç olarak tolüen ile üretilen güneş pillerinin enerji dönüşüm verimi ortalama $9,54 (\pm 0,5)\%$ ’tür. I-V eğrilerinden elde edilen J_{sc} ve FF değerleri sırasıyla $13,24 \text{ mA/cm}^2$ ve 56 olarak perovskite güneş pilleri için literatüre göre düşüktür.



Şekil 4.2. Toluen ile yıkama ile perovskite kristallendirme ve ısı ile perovskite kristallendirme işleminin uygulanması sonucu üretilen pillerin ışık altındaki I-V karakteristikleri (Kara ve ark., 2016).

Şekil 4.3’teki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi tolüen ve sadece ısı ile perovskite kristalinin oluşumu arasında oldukça fark vardır. Şekil 4.3.a’da sadece ısı ile oluşan kristallerin süreksiz olduğu ve bazı noktalarda öbikleşmeler olduğu

görülmektedir. Bu şekilde üretilen pillerin enerji dönüşüm verimleri ortalama %3 civarındadır. Toluen ile elde edilen kristallere bakıldığında homojen bir yüzey ve sürekli kristallerin varlığı görülmektedir. Bu durum verimler ve tekrarlanabilirlik arasındaki farkları net bir şekilde göstermektedir.



Şekil 4.3. (a) Çözücü olmadan sadece ısı ile elde edilen, (b) Toluen ile yıkama yöntemiyle elde edilen perovskite yüzeylerinin üstten görüntüsü (Kara ve ark., 2016).

4.1.2. Farklı Perovskite Bileşimlerinin Kullanıldığı Güneş Pilleri

Bir önceki bölümde MAPbI_3 bileşiminin tercih edildiği güneş pillerinin üretim şeklinin belirlendiği ve elde edilen pillerin yüksek verimle çalıştığı belirtilmişti. Bu bölümde literatürdeki farklı perovskite bileşimlerinin kullanıldığı durumlarda verimin nasıl değiştiği gözlenmek istenmiştir. Bu nedenle yine P-I-N düzlemsel yapıda;

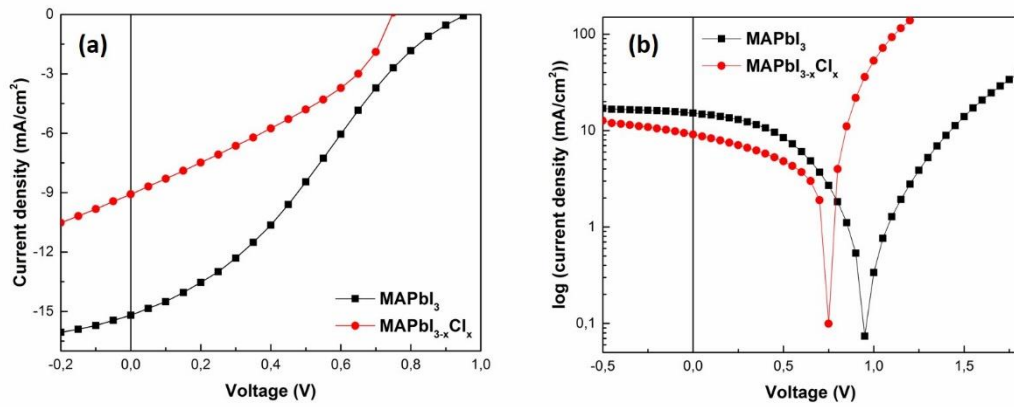
- Cam/ITO/PEDOT:PSS/ MAPbI_3 /PCBM/Al
- Cam/ITO/PEDOT:PSS/ $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/Al

perovskite güneş pilleri üretilmiş ve I-V karakteristikleri karşılaştırılmıştır.

Cam/ITO/PEDOT:PSS/ MAPbI_3 /PCBM/Al dizilimi ile üretilen güneş pilleri temizlenen ITO camlar üzerine öncelikle spin-kaplama yöntemiyle daha kalın bir PEDOT:PSS filmi elde edebilmek için Clevios P VP Al 4083 PEDOT:PSS çözeltisi ile 1000 rpm’de 1 dk boyunca kaplanmıştır. PEDOT:PSS kaplı camlar 110°C ’ta 10 dk boyunca ısıtılmıştır. 1,23:1,23 eşmolar oranda PbI_2 :MAI karışımından MAPbI_3 çözeltisi ise yine spin-kaplama ile 3500 rpm’de 40 s boyunca kaplanmış ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI_3 filmi kaplanan yüzeyler 80°C ’ta 5 dk boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2’lük PCBM çözeltisi (hacimce 1:1 oranında kloroform:klorobenzen karışımı içinde) 2000 rpm’de 30 s boyunca spin-kaplanmış ve

110°C'ta 30 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 100 nm sayıcı Al elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

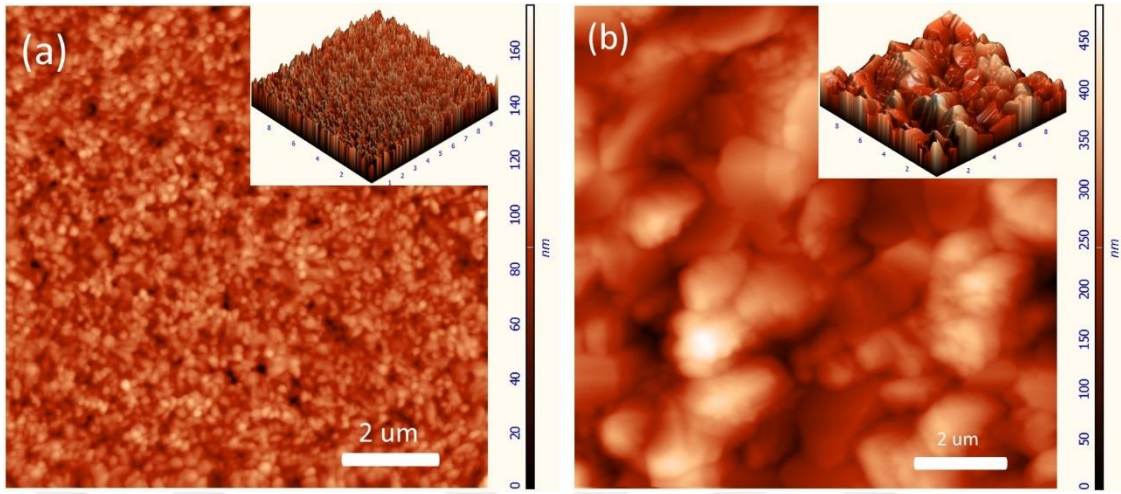
Cam/ITO/PEDOT:PSS/MAPbI_{3-x}Cl_x/PCBM/Al dizilimli güneş pilleri üretimi için, temizlenen ITO camlar üzerine aynı yöntemle aynı PEDOT:PSS çözeltisi kaplanmıştır. PEDOT:PSS kaplı camlar 110°C'ta 10 dk boyunca ısıtılmıştır. 0,5:0,5:2,2 molar PbI₂, PbCl₂ ve CH₃NH₃I karışımı ile elde edilen MAPbI_{3-x}Cl_x çözeltisi ise yine spin-kaplama ile 2000 rpm'de 30 s boyunca kaplanmış ve film kaplanan yüzeyler 110°C'ta 45 dk boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2'lik PCBM çözeltisi (hacimce 1:1 oranında kloroform:klorobenzen karışımı içinde) 2000 rpm'de 30 s boyunca spin-kaplanmış ve 110°C'ta 30 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 100 nm sayıcı Al elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4. (a) Üretilen güneş pillerinin en yüksek verimli çalışanlarının karşılaştırmalı I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Şekil 4.4.a'da görüldüğü gibi MAPbI₃ ince filminin bulunduğu pillerde daha yüksek kısa devre akımı ve açık devre voltajı elde edilmiştir. MAPbI₃ güneş pillerinde elde edilen J_{sc} 15,2 (mA cm⁻²) iken MAPbI_{3-x}Cl_x ile üretilen güneş pillerinde elde edilen J_{sc} 9,1 (mA cm⁻²) olarak kaydedilmiştir. Bu nedenle MAPbI₃ güneş pillerinin verimleri diğer pillere göre iki kat daha yüksektir. Yüzey homojenliği ve kristal büyümesinin bütünlüğü kısa devre akımının geliştirilmesinde büyük pay sahibidir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi AFM karakterizasyonu sonucu elde edilen yüzey morfolojileri sonuçlarla uyum içerisindedir. Yüzeylerin ortalama pürüzlüğü MAPbI₃ filmi için 12 nm iken, MAPbI_{3-x}Cl_x için 49 nm'dir. Ancak her iki pilde de elde edilen FF değerleri %40'ın altındadır. Bu da her iki perovskite filminin de yüzey kaplanmasının yetersiz olduğunu

göstermektedir. Bu nedende enerji dönüşüm verimleri hesaplandığında MAPbI₃ güneş pilinin %7,2 ve MAPbI_{3-x}Cl_x güneş pilinin %4,0 ile çalıştığı belirlenmiştir.



Şekil 4.5. (a) ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃ ve (b) ITO/PEDOT:PSS/MAPbI_{3-x}Cl_x filmlerinin AFM görüntüleri.

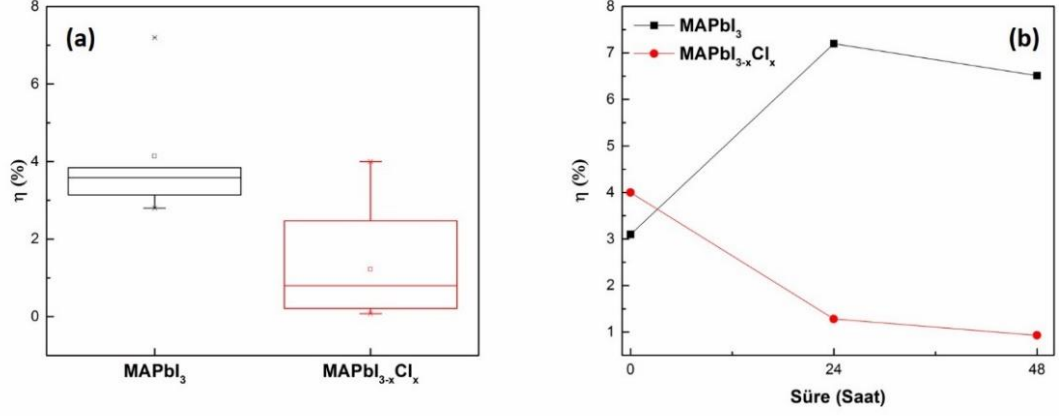
Çizelge 4.1. MAPbI₃ ve MAPbI_{3-x}Cl_x ile üretilen en yüksek verimli güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Örnek	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
MAPbI ₃	0,950	15,19	29,9	7,2
MAPbI _{3-x} Cl _x	0,750	9,09	35,2	4,0

Pil türlerinin tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için her iki perovskite türünü içeren 12'şer pil üretilmiş ve verimlerin tekrarlanabilirliği belirlenmiştir. Şekil 4.6.a'da görüldüğü gibi MAPbI₃ içeren piller en yüksek %7 verimle çalışmış olsa da %70 tekrarlanabilirlikle ortalama %4 verimle çalışmıştır. Bu durum kristal büyümesinde tolüen ilavesinin zaman zaman süresizliğe sebep olmasından kaynaklanabilmektedir. Ancak yine ortalama verimi %1,5 olan MAPbI_{3-x}Cl_x güneş pilleriyle kıyaslandığında tekrarlanabilirlikte daha yüksek verimler elde edilmektedir.

Üretilen piller glovebox içerisinde bekletilerek hem fotovoltaiik özelliklerinin nasıl değiştiğini hem de zamanla stabilitesini belirlemek için tekrar ölçülmüştür. Şekil 4.6.b'de MAPbI₃ ince filmi ile üretilen piller 48 saat bekleme süresinin sonunda %6,5 verimle, MAPbI_{3-x}Cl_x içeren piller ise %1,0 verimle çalışmışlardır. Bu da MAPbI_{3-x}Cl_x kristal filminin inert ortamda bile istikrarlı olmadığını, MAPbI₃ kristal filminin ise zamanla inert ortamda istikrarlı olduğunu göstermektedir. Tüm ticari güneş pillerinin büyük ölçekli seri üretimde değerlendirilebilmesi için istikrarlı olması büyük önem

taşıdığından bundan sonraki TiO_2 tabanlı çalışmalarda öncelikli olarak MAPbI_3 perovskite bileşiminin kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.6. (a) Üretilen güneş pillerinin ortalama verimleri ve (b) en yüksek verimli pillerin verimlerinin zamanla değişimi.

4.2. N-I-P Düzlemsel bl-TiO₂ Tabanlı MAPbI₃ Güneş Pilleri

4.2.1. Boşluk İletim Malzemesinin Optimizasyonu

Bu bölüme kadar üretilen güneş pilleri P-I-N dizilimli düzlemsel güneş pilleriydi. Bu bölümden itibaren N-I-P dizilimli düzlemsel ve mezoporik güneş pillerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara dayanılarak MAPbI_3 perovskite türü ile en verimli koşulların elde edilmesi için parametrik çalışmalar yapılmıştır. Üretilen güneş pillerinde yapılan denemeler sonucunda en iyi sonuçları veren P3HT boşluk iletim malzemesinin kullanılmasına karar verilmiştir. Yapılan tüm çalışmalar glovebox içerisinde N_2 atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

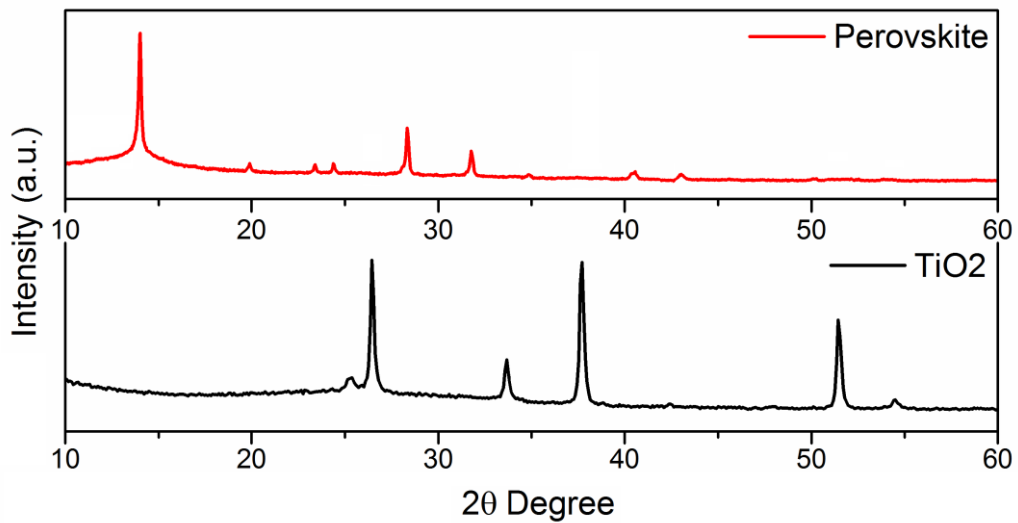
4.2.1.1. P3HT Boşluk İletim Malzemesinin Kalınlığının Etkisi

Daha önceki bölümlerde kaynaklarda P3HT p-tipi yarı iletkeni ile üretilen perovskite güneş pillerinde yüksek verimler elde edildiği, bu nedenle çalışmalar kapsamında bu malzemenin kullanılacağı belirtilmişti. Öncelikle pil üretimi için FTO kaplı camlar aşındırılmış ve temizlik prosedürüne tabi tutulmuştur. Ardından TTIP'ten hazırlanan seyreltilmiş bl-TiO₂ çözeltisi ile 1500 rpm'de 20 sn ve 2000 rpm'de 20 sn

boyunca kaplanmıştır. 450°C'ta 30 dk boyunca ısıtılan yüzeyler üzerinde rutil fazda yoğun TiO₂ filmi elde edilmiştir. MAPbI₃ çözeltisi 1,23:1,23 eşmolar oranda PbI₂:MAI karışımından γ -bütiralakton içerisinde hazırlanmış ve spin-kaplama ile 4000 rpm'de 50 s boyunca kaplanmıştır. Dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 85°C'ta 15 dk boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2'lik P3HT çözeltisi (klorobenzen içinde) aşağıda belirtilen farklı dönme hızlarında kaplanarak farklı kalınlıklarda P3HT tabakası elde edilmiştir.

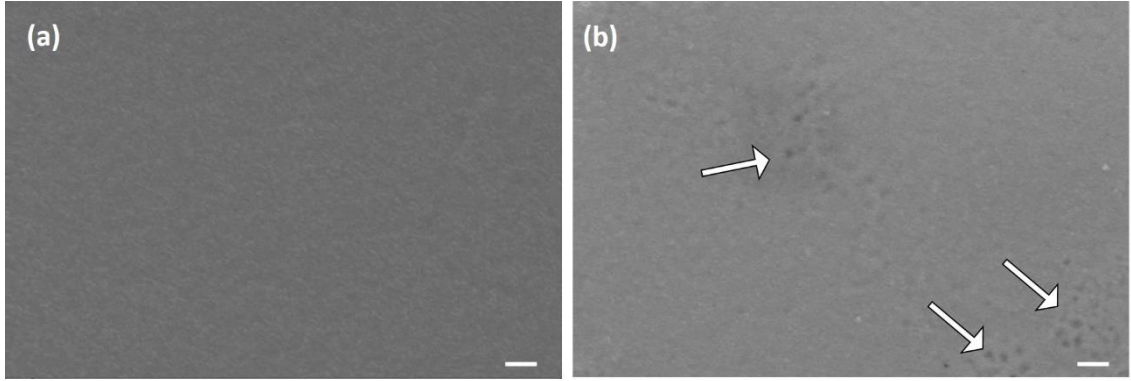
- 1000 rpm-15 sn ve 1500 rpm-15 sn
- 1500 rpm-15 sn ve 2000 rpm-15 sn
- 2000 rpm-15 sn ve 2500 rpm-15 sn
- 2500 rpm-15 sn ve 3000 rpm-15 sn

P3HT tabakası ile kaplanmış yüzeyler 110°C'ta 20 dk boyunca ısıtılarak çözücünün tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7'de rutil TiO₂ ve MAPbI₃'ün XRD sonuçları görülmektedir. bl-TiO₂ pikleri yüzeyde rutil TiO₂ tabakasının başarılı bir şekilde kaplandığının göstermektedir. MAPbI₃'a ait XRD sonuçları da aynı şekilde yüzeyde MAPbI₃ filminin kaplandığını göstermektedir. Perovskite filminin XRD sonuçlarına bakılırsa 13,9°, 28,3° ve 42,4° konumlarındaki keskin pikler MAPbI₃'ün (110), (220) ve (330) noktalarında karakteristik tetragonal yapısını ve yüzeye başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir (Chen ve ark., 2017).



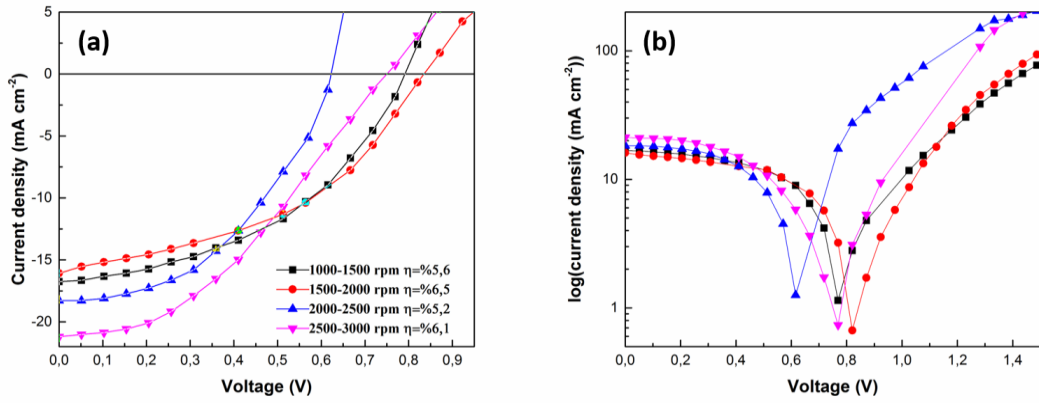
Şekil 4.7. bl-TiO₂ ve MAPbI₃ filmlerinin XRD (X-ray diffraction) sonuçları

Elde edilen MAPbI_3 ve en ince film olduğu için 2500 rpm-15 sn/3000 rpm-15 sn yöntemiyle kaplanan P3HT filmlerinin yüzey pürüzlülüklerinin ve homojenliğinin belirlenebilmesi için kaplanan ince filmlerin SEM ile görüntüleri kaydedilmiştir. Şekil 4.8 (a)'da görüldüğü gibi MAPbI_3 filmi çatlaksız bir şekilde oluşmuştur, ancak pürüzlüdür. Dolayısıyla üzerine kaplanacak olan P3HT filminin homojenliğini olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 4.8. (a) $\text{MAPbI}_3/\text{bi-TiO}_2$ ve (b) $\text{P3HT/MAPbI}_3/\text{bi-TiO}_2$ filmlerinin SEM görüntüleri (ölçek=1µm).

Üretilen güneş pillerinin açık devre gerilimleri genellikle pilde oluşan seri dirençten etkilenmektedir. Yük ayrımının ardından absorplayıcı tabakanın p-tipi ve n-tipi madde arasında gerçekleşen geri yük birleşimleri pilin karakteristikleri hakkında ve verim kayıp mekanizması hakkında temel role sahiptir (Melas-Kyriazi ve ark., 2011). Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi boşluk iletim malzemesi filminin çok ince veya çok kalın olması özellikle pillerin V_{oc} değerlerini 830 mV'tan 750 mV'a kadar düşmesine ve pilin diyot eğrisinden uzaklaşmasına dolayısıyla FF değerlerinin %48'ten %38'e kadar düşmesine sebep olmuştur (Şekil 4.9.a). Bunun nedeni P3HT tabakası çok kalın olduğunda perovskite tabakasından boşlukların P3HT tabakasına iletimi sırasında bir bariyer ile karşılaşması olarak değerlendirilebilir. Yine çok ince olduğu durumda boşlukların iletilemeden geri yük birleşimi yaşaması olarak varsayılabilir. Bu bölümden sonraki denemelerde 1500 rpm-15 sn ve 2000 rpm-15 sn kaplama yöntemiyle elde edilen 90 nm P3HT ince filmi ile üretilen piller kullanılmıştır.



Şekil 4.9. Farklı dönme hızlarında kaplanarak farklı kalınlıklarda P3HT ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Çizelge 4.2. Farklı dönme hızlarında kaplanarak farklı kalınlıklarda P3HT ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri.

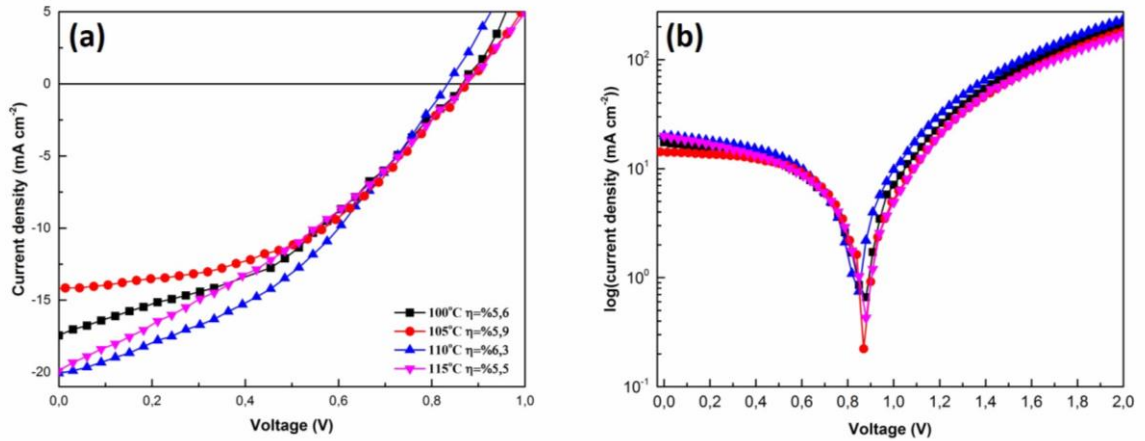
Örnek	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	Verim (%)
1000-1500 rpm 100 nm	0,761	16,752	46,579	5,938
1500-2000 rpm 90 nm	0,833	16,082	48,314	6,475
2000-2500 rpm 55 nm	0,761	18,329	41,41	5,776
2500-3000 rpm 40 nm	0,747	21,244	38,461	6,100

4.2.1.2.P3HT Malzemesinin Isıtılma Sıcaklığının Etkisi

Bu bölümde P3HT p-tipi yarı iletkeninin ısıtılma sıcaklığının pil verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Ara yüzeylerde konjüge polimerlerin zincir yapısı eksitonların yüklere dönüşmesinde büyük önem taşımaktadır. Özellikle P3HT gibi polimerlerin düzlemsellik derecesi ile yük mobilitesi arasında ilişki bulunmaktadır. Isıl işlem uygulanarak polimerin sertleştirilmesi işlemi P3HT malzemesinin yeniden düzenlenmesi ve nano boyutta morfolojinin geliştirilmesinde önemli rol oynar (Marsh ve ark., 2010). Bu nedenle uygulanan ısının belirlenmesi için farklı son sıcaklıklar uygulanarak ısıtılan P3HT ile üretilen pil verimleri kıyaslanmıştır. Aynı şekilde pil üretimi için FTO kaplı camlar aşındırılmış ve temizlik prosedürüne tabi tutulmuştur. Ardından TTIP'ten hazırlanan seyreltilmiş bl-TiO_2 çözeltisi ile aynı şekilde spin kaplama yöntemiyle kaplanmıştır ve sinterlenmiştir. MAPbI_3 çözeltisinden aynı yöntemle dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI_3 filmi kaplanan yüzeyler

85°C'ta 15 dk boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2'lik P3HT çözeltisi 1500 rpm-15 sn ve 2000 rpm-15 sn yöntemiyle 90 nm kaplanmış ve 100, 105, 110 ve 115°C olmak üzere 4 farklı son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Dar bir sıcaklık aralığının seçilmesi ve ısıtma süresinin uzun olmaması daha önce belirtildiği gibi perovskite malzemesinin özelliklerinin sıcaklığa bağlı olması ve yüksek sıcaklıkta kristallerin bozulmasıdır. Neticede P3HT tabakası ısıtıldığında altta kalan perovskite tabakası da ısıtılmaktadır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi P3HT filminin ısıtma sıcaklığı üretilen pil karakteristiklerinde değişikliklere sebep olmuştur. Çizelge 4.3'teki açık devre voltajlarına bakıldığında sıcaklığın çok büyük bir etkiye sahip olmadığı ancak kısa devre akımlarında ve FF değerlerinde değişime sebep olduğu gözlenmiştir. Bu gözlem P3HT malzemesinin sıcaklıkla yeniden düzenlenmesi sırasında düzensiz yönelimlerin düşük boşluk toplanması verimine sebep olmasından kaynaklanabilmektedir. Düşük boşluk toplama verimi ise pil karakteristiğinde düşük kısa devre akımına (J_{sc}) ve dolayısıyla düşük verime sebep olmaktadır (Kwon ve ark., 2009).



Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan P3HT ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan P3HT ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri.

Örnek	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
100°C	0,863	17,442	37,176	5,599
105°C	0,874	14,153	47,640	5,893
110°C	0,834	20,072	37,545	6,283
115°C	0,869	19,889	31,638	5,466

Bu nedenle %6,3 dönüşüm verimi ile en iyi pil performansı elde edilen 90 nm kalınlığındaki P3HT ince filminin 110°C'ta 20 dk ısıtılması yöntemi perovskite ince filminin en iyi performans parametrelerinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılmıştır. Ayrıca bir önceki bölümdeki aynı koşullarda üretilen pil karakteristikleriyle benzer sonuçlar vermesi çalışmanın tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

4.2.2. SAM Molekülleri ile Modifikasyonun Etkisi

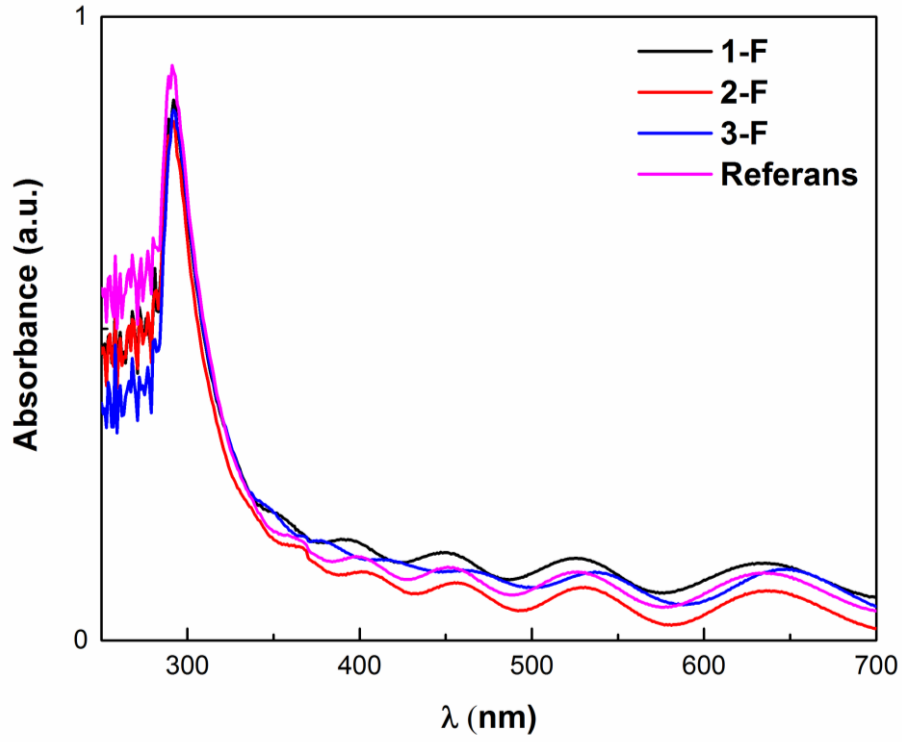
bl-TiO₂ filmi fotovoltaiik cihazlarda en çok kullanılan elektron iletim malzemesi olmasına rağmen elde edilen yüzeyler çoğunlukla elektron ekstraksiyonunu sınırlayan pürüzlü ve delikli yapıda olmaktadır. Bu nedenle bu bölümde, bl-TiO₂ yüzeyinin 3. bölümde belirtilen SAM molekülleri ile modifikasyonunun pil karakteristikleri ve pil sonuçlarının tekrarlanabilirliği üzerine etkisi incelenmiştir.

4.2.2.1. SAM Moleküllerinin Etkisinin Karşılaştırmalı Karakterizasyonu

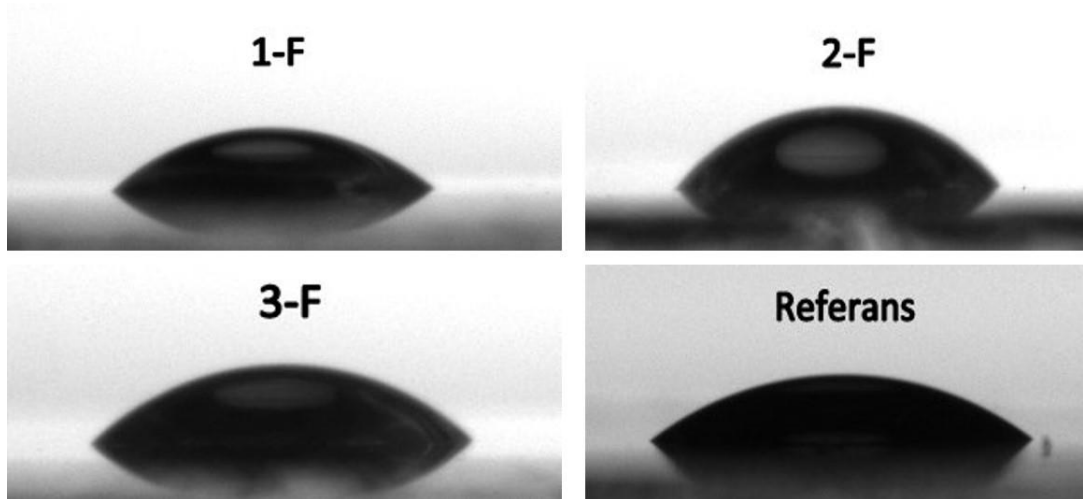
Aynı aşındırma ve temizlik işlemlerinden geçirilen FTO kaplı camlar TTIP'ten hazırlanan bl-TiO₂ çözeltisi ile 1500 rpm'de 20 sn ve 2000 rpm'de 20 sn boyunca kaplanmış ve 450°C'ta 30 dk boyunca sinterlenmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan yüzeyler 1 mM derişimde DMSO'da hazırlanan SAM çözeltileri içinde bir gece boyunca bekletilmiş ve süre sonunda sırasıyla DMSO, aseton, DMSO ve tekrar aseton ile yıkanarak durulanmıştır. Modifiye edilmiş yüzeyler üzerine MAPbI₃ çözeltisi spin-kaplama ile 4000 rpm'de 50 s boyunca kaplanmış ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 85°C'ta 15 dk boyunca ısıtılmıştır. Klorobenzendeki kütlece %2'lik P3HT çözeltisi 90 nm kalınlığında kaplanmış ve 110°C son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Florlu SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş bl-TiO₂ yüzeylerinin absorpsiyon karakteristikleri SAM moleküllerinin yüzeyde varlığı ile ilgili bilgi verebilmektedir. Şekil 4.11'de modifiye edilmiş ve edilmemiş yüzeylerin dalga boyuna karşılık absorbans eğrileri görülmektedir. Ancak eğriler arasında bir fark görülmemesi UV-Vis spektrumlarının SAM moleküllerinin yüzeydeki varlığını kanıtlamaya yeterli

olmadığını göstermektedir. Bu nedenle modifikasyon işleminin başarılı olup olmadığı temas açısı ölçümü ile belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Florlu SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş bl-TiO₂ yüzeylerinin UV-Vis absorpsiyon karakteristikleri.

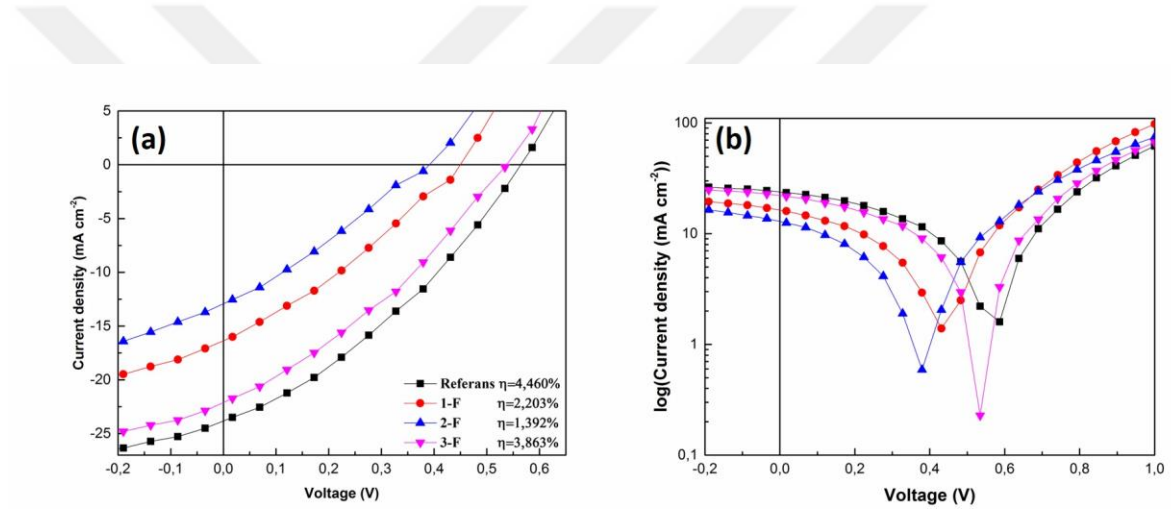


Şekil 4.12. Florlu SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş bl-TiO₂ yüzeylerinin temas açısı ölçüm görüntüleri.

Şekil 4.12 florlu SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş bl-TiO₂ yüzeylerinin temas açısı ölçümünde alınan görüntüleri göstermektedir. Su damlalarının

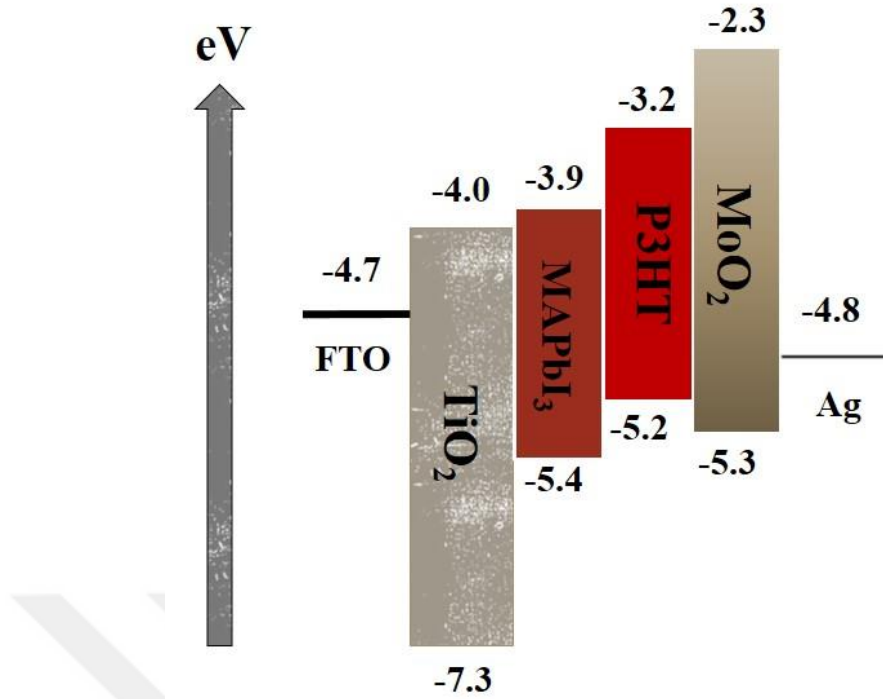
yüzeyde yaptıkları temas açıları 1-F, 2-F ve 3-F için sırasıyla 43, 53 ve 48° olarak hesaplanırken, modifiye edilmemiş yüzeydeki temas açısı 34° olarak hesaplanmıştır. Bu da SAM moleküllerinin başarılı bir şekilde yüzeye kaplandıklarını göstermektedir.

Şekil 4.13’de florlu SAM molekülleri ile modifiye edilen bl-TiO₂ ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı I-V eğrileri görülmektedir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş yüzeyler karşılaştırıldığına, modifiye edilmiş yüzeyler üzerinde üretilen pillerin verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi ara bir tabaka oluşturan SAM moleküllerinin bl-TiO₂ filminin HOMO (highest occupied molecular orbital, en yüksek dolu moleküler orbital) değerlerini MAPbI₃ malzemesinin dışına çıkarması sonucu enerji diyagramında uyumsuzluk olması olabilir. Şekil 4.14’de kullanılan malzemelerin enerji diyagramları görülmektedir.



Şekil 4.13. Farklı florlu SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Çizelge 4.4’te görüldüğü gibi özellikle V_{oc} değerlerinde 560 mV’tan 400 mV’a kadar düşüşler gözlenmektedir. Ayrıca referans güneş pilinin de V_{oc} değerinin önceki bölümlere kıyasla 560 mV’a düşmüş olması bl-TiO₂ ile üretilen güneş pillerinin tekrarlanabilirliğinin sorun olduğunu tekrar karşımıza getirmiştir. J_{sc} ve FF değerlerinin özellikle florlu SAM molekülleri ile modifiye edilmesi sonucu düşmesi yine elektron ekstraksiyonunda sorun yaşandığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.13.b’de görüldüğü gibi logaritmik I-V eğrilerinde gözlemlenen iyileşme miktarı (rectification) iyi çalışan bir güneş piline göre oldukça düşüktür.

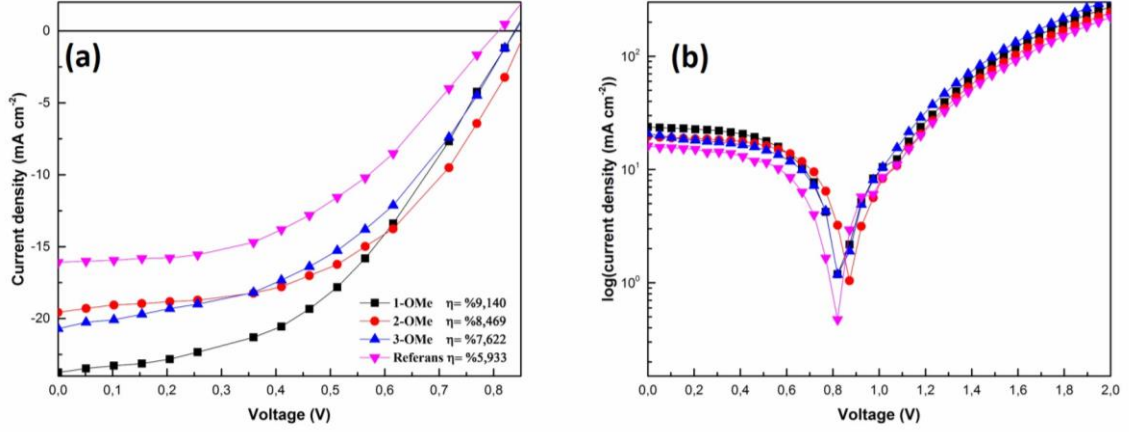


Şekil 4.14. Dizilimde kullanılan malzemelerin enerji diyagramları.

Çizelge 4.4. Farklı florlu SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin özellikleri.

Örnek	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
1-F	0,461	16,386	29,185	2,203
2-F	0,397	12,929	27,096	1,392
3-F	0,539	22,104	32,454	3,863
Referans (Modifiye edilmemiş)	0,565	23,816	33,139	4,460

Florlu SAM malzemelerinin modifikasyonu sonucu enerji dönüşüm verimlerinin düştüğü gözlemlendiğinden çalışmalara metoksili SAM malzemeleri ile modifikasyon işlemi ile devam edilmiştir. Şekil 4.15’de metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilen bi-TiO₂ ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırılmalı I-V eğrileri görülmektedir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş yüzeyler karşılaştırıldığında J_{sc} değerlerinin değişiminin modifikasyon sonucu enerji dönüşüm verimlerinin %5,9’dan %9,4’e yükseldiği gözlenmiştir.



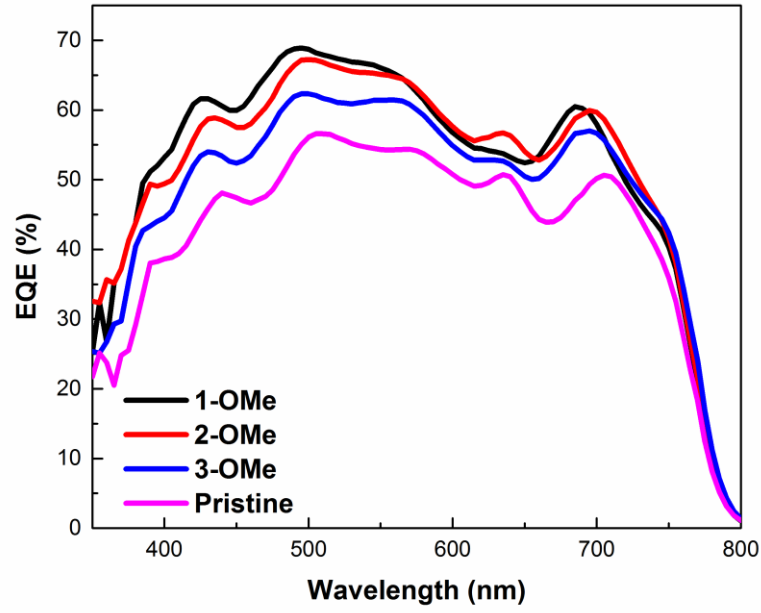
Şekil 4.15. Farklı metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi J_{sc} değerleri modifiye edilmiş pillerde daha yüksektir. Bunun nedeni modifikasyon sonucu yüzeylerdeki elektriksel potansiyel ve dolayısıyla HOMO değerlerindeki değişimin elektron ekstraksiyonunu kolaylaştırması olabilir. Ayrıca modifiye edilmemiş yüzeyler üzerine üretilen güneş pillerinde V_{oc} değeri 806 mV olarak belirlenmiştir. Modifiye edilmiş güneş pillerinde ise elde edilen V_{oc} değerleri 1-OMe, 2-OMe ve 3-OMe SAM molekülleri için sırasıyla 840, 850 ve 840 mV olarak belirlenmiştir. FF değerlerinde çok büyük bir değişim gözlenmese de J_{sc} değerlerindeki fark nedeniyle modifiye edilmiş güneş pilleri modifiye edilmemiş güneş pili ile kıyaslandığında enerji dönüşüm verimleri ortalama 1,5 kat daha yüksek olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin özellikleri.

Örnek	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
1-OMe	0,839	23,739	45,890	9,140
2-OMe	0,854	19,570	50,642	8,469
3-OMe	0,839	20,702	43,886	7,622
Referans (Modifiye edilmemiş)	0,806	16,095	45,712	5,933

Üretilen güneş pillerinden elde edilen J_{sc} değerlerinin doğruluğunun karakterizasyon yöntemlerinden biri dış kuantum verimidir (EQE). Elde edilen EQE eğrileri Şekil 4.16'te görülmektedir. EQE değerlerinin yaklaşık %70 civarında olması ve piller arasındaki eğilimin 16,1 mA cm⁻²'den 23,8 mA cm⁻²'e doğru $J_{sc, 1-OMe} > J_{sc, 2-OMe} > J_{sc, 3-OMe} > J_{sc, modifiye edilmemiş}$ olarak değişiyor olması verimlerle uyumludur.

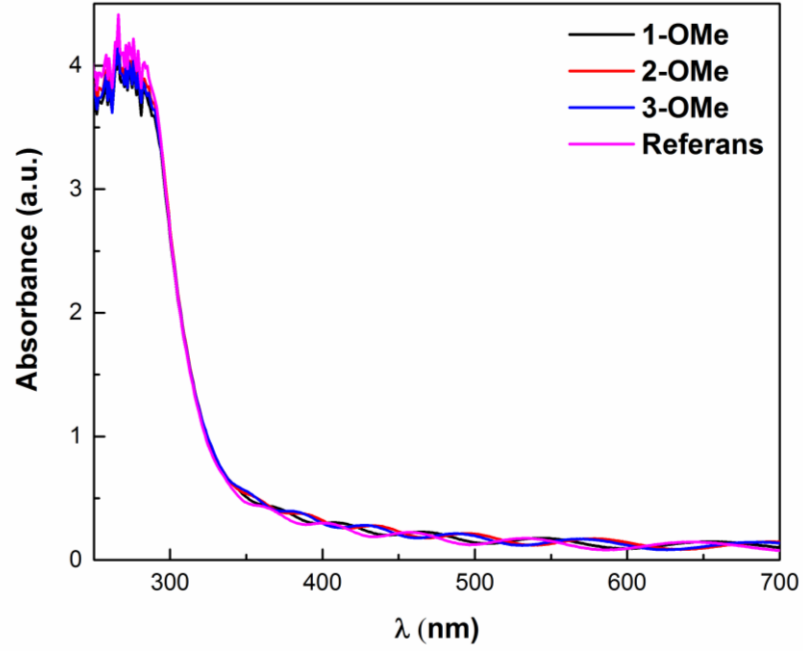


Şekil 4.16. Farklı metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin karşılaştırmalı EQE eğrileri.

Bu nedenle, yapılan çalışma sonucu metoksili SAM molekülleri ile üretilen güneş pillerinin parametrik çalışmasının yapılmasına ve tekrarlanabilirliğinin belirlenmesine devam edilmiştir.

4.2.2.2. Metoksili SAM Moleküllerinin Modifikasyonunun Etkisi

Aynı yöntemle aşındırılmış ve temizlenmiş FTO kaplı camlar yine aynı yöntemle 90 nm kalınlığında TiO_2 filmiyle kaplanmıştır. 1 mM derişimde DMSO’da hazırlanan metoksili SAM çözeltileri içinde bir gece boyunca bekletilmiş ve süre sonunda aynı arındırma işlemi ile durulanmıştır. SAM moleküllerinin yüzeye başarılı bir şekilde tutturulduğundan emin olmak için çeşitli karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş TiO_2 yüzeylerinin absorpsiyon karakteristikleri SAM moleküllerinin yüzeyde varlığı ile ilgili bilgi verebilmektedir. Şekil 4.17’te modifiye edilmiş ve edilmemiş yüzeylerin dalga boyuna karşılık absorbans eğrileri görülmektedir. Ancak eğriler arasında bir fark görülmemesi UV-Vis spektrumlarının SAM moleküllerinin yüzeydeki varlığını kanıtlamaya yeterli olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.17. Metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş bl-TiO₂ yüzeylerinin UV-Vis spektrumları.

Temas açısı ölçümleri su damlasının yüzeye açısının belirlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş bl-TiO₂ yüzeylerinin temas açısı ölçümleri Çizelge 4.6’da görüldüğü gibidir. Modifikasyonun ardından 34° olan temas açısı 65°’e yükselmiştir. Bu sonuçlar yüzeyin SAM molekülleri ile başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir. Şekil 4.18 temas açısı ölçümünde kaydedilen görüntüleri göstermektedir.

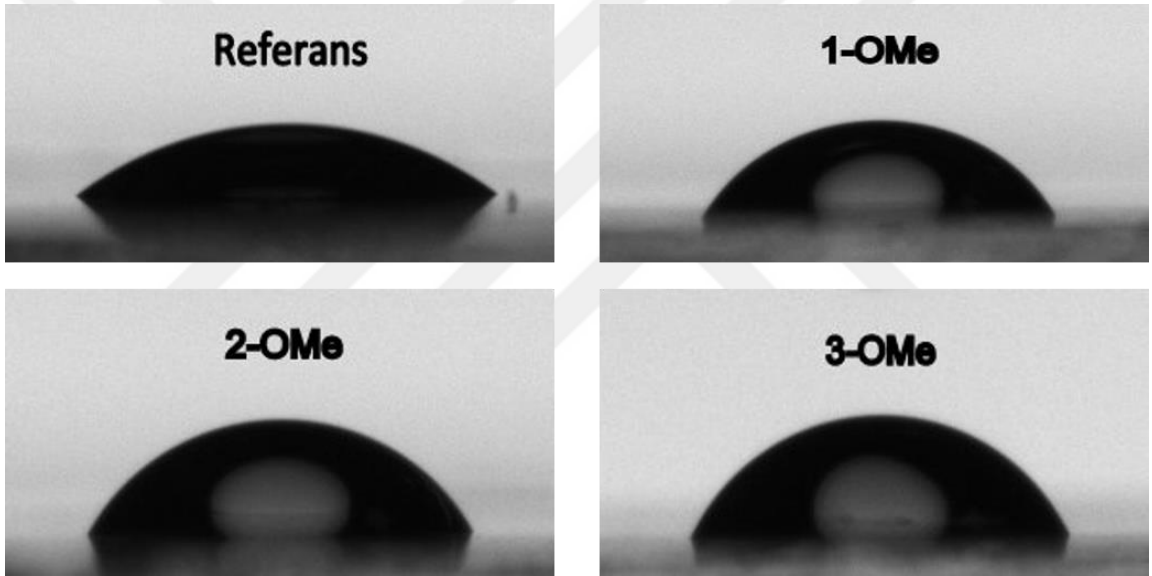
Çizelge 4.6. Farklı metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş yüzeylerin temas açısı ölçümleri.

Yüzey	Temas Açısı [°]	$\Delta\Phi$ Değerleri (V)	Ortalama Pürüzlülük, R_a (nm)
FTO	28	-	-
bl-TiO ₂ /FTO	34	-	17,1
1-OMe/bl-TiO ₂ /FTO	64	0,173	16,1
2-OMe/bl-TiO ₂ /FTO	64	0,235	15,0
3-OMe/bl-TiO ₂ /FTO	65	0,357	14,8

SAM moleküllerinin yüzeye kaplanmasının ardından bl-TiO₂ yüzeyinin elektriksel potansiyeli değişmektedir. Bu değişikliğin belirlenmesinde Kelvin Probe Atomik Güç Mikroskobu (KPFM) tekniği kullanılmaktadır ve denklem 4.1’de görüldüğü gibi hesaplanmıştır.

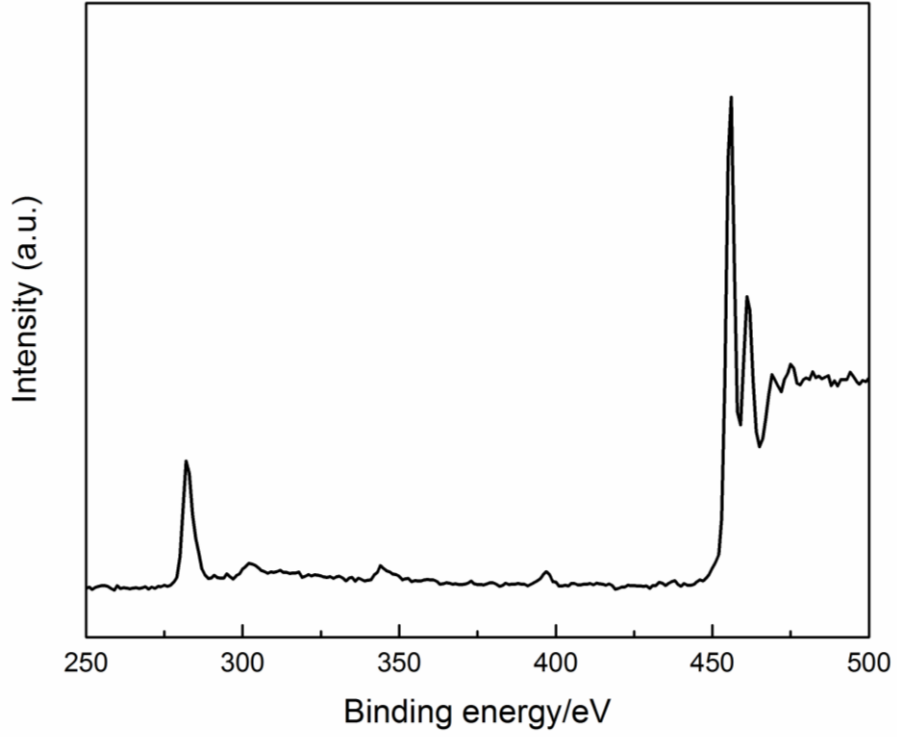
$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{SAM}} - \Phi_{\text{c-TiO}_2} \quad (4.1)$$

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi bağlı bulunan metoksi fonksiyonel gruplarının sayısı arttıkça hesaplanan $\Delta\Phi$ değerleri artmaktadır. Oluşan yük ayrımının sonucunda elektronların iletim basamağı iletim bandı olduğundan enerji diyagramında yapılacak küçük değişiklikler aktarımı kolaylaştırmaktadır. bl-TiO₂’in iletim bandı enerjisini -4,0 eV’tan MAPbI₃’ün iletim bandı enerjisi -3,9 eV’a yaklaştırması eletron aktarımını kolaylaştırmaktadır. Çizelge 4.6’daki bu artışın bl-TiO₂’in çalışma fonksiyonunda olumlu yönde değişikliğe sebep olduğundan üretilen pil verimlerinin %6’dan %9’a yükseldiği varsayılabilir.

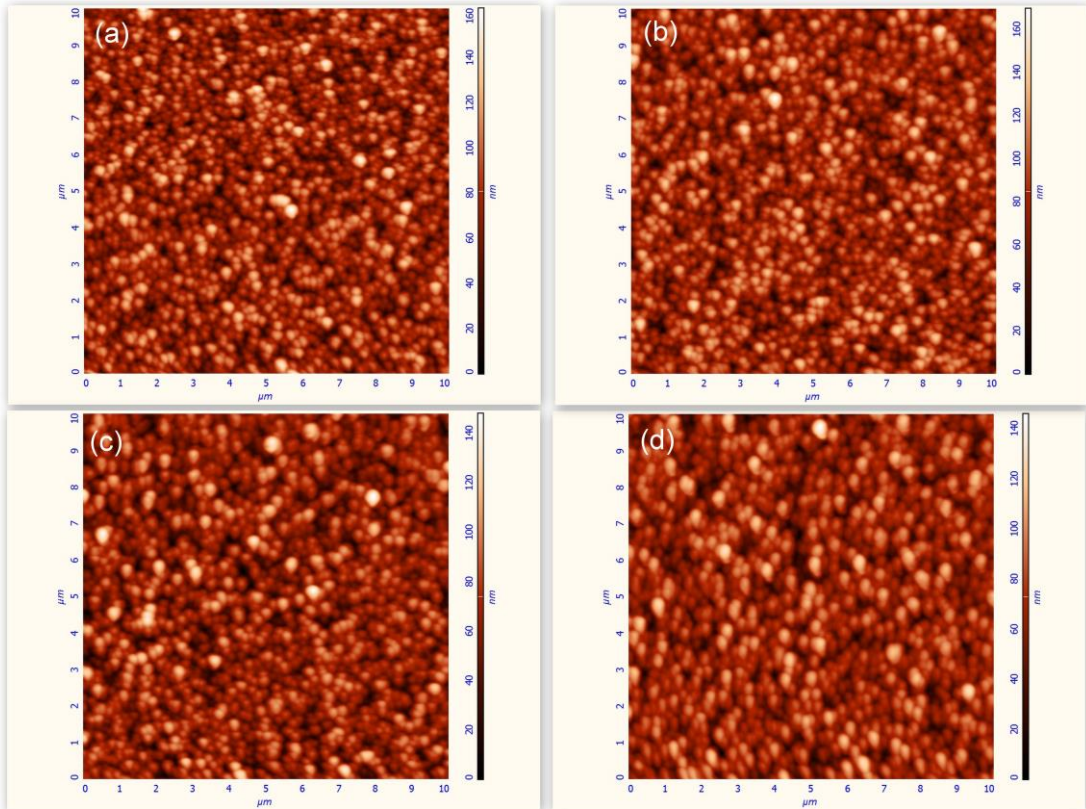


Şekil 4.18. Farklı metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş yüzeylerin temas açısı görüntüleri.

Ek olarak modifikasyonun başarılı olup olmadığı ve moleküllerin yüzeye tutturulup tutturulmadığı XPS tekniği ile belirlenebilir. Şekil 4.19’te 1-OMe SAM molekülü ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ yüzeyinde alınan XPS spektrumu görülmektedir. Ti 2p pikleri yaklaşık 455 ve 460 eV civarında tespit edilirken, C 1s piki yaklaşık 285 eV civarında tespit edilmiştir ki bu da 1-OMe moleküllerinin başarılı bir şekilde yüzeye kaplandığını teyit etmektedir. Elde edilen oranlar ise %50,1 O 1s, %30,6 C 1s ve %16,5 Ti 2p (ve safsızlık)’tır.



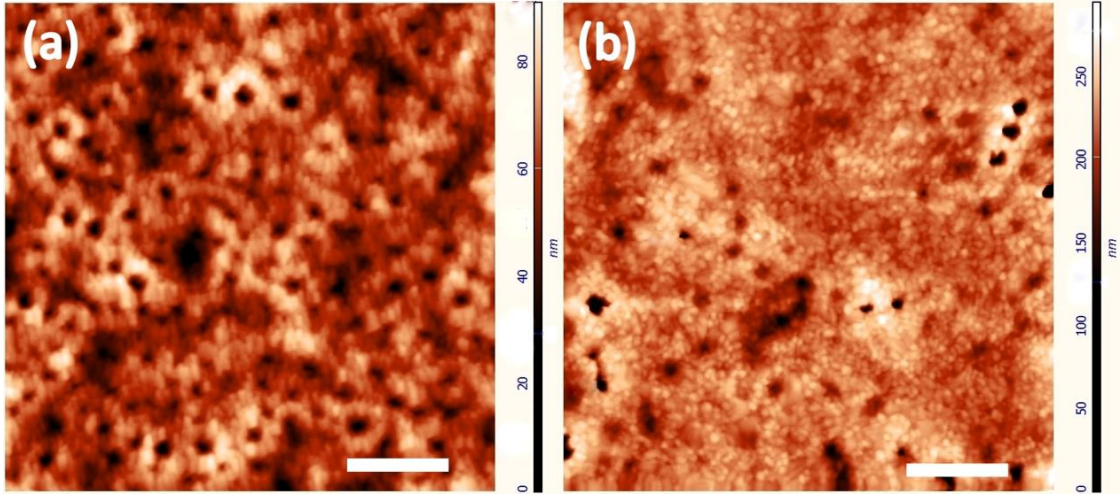
Şekil 4.19. 1-OMe modifiyeli bl-TiO₂ yüzeyinin XPS spektrumu.



Şekil 4.20. Farklı metoksili SAM molekülleri ile (a) modifiye edilmemiş ve (b) 1-OMe, (c) 2-OMe, (d) 3-OMe ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ yüzeylerinin AFM görüntüleri.

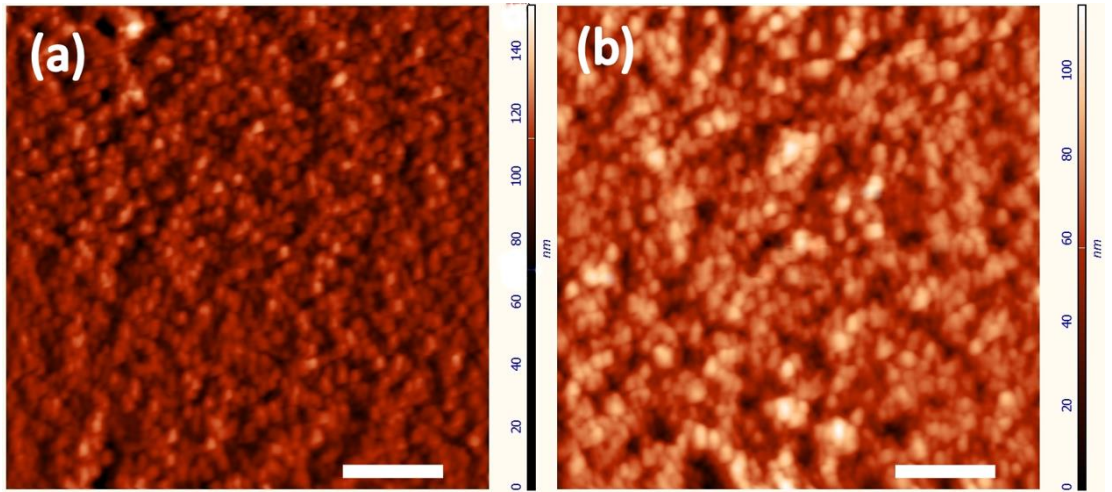
Bunun yanında KPFM ölçümlerinin yapılması için alınan AFM görüntüleri de (Şekil 4.20) modifikasyon sonrası çok fazla olamasa da yüzeyin daha pürüzsüz olduğunu göstermektedir. Ortalama yüzey pürüzlülükleri Çizelge 4.6’da verildiği gibi 17,1 nm’den 14,8 nm’ye düşmüştür. Yine bu modifikasyon öncesi ve sonrası değişen ortalama pürüzlülük değerlerinin modifikasyonla düşmesi perovskite tabakasının pürüzlülüğünü etkileyeceği bilinmektedir. Bu nedenle daha düzgün perovskite kristallerinin elde edildiği, dolayısıyla pil verimlerinde artış olduğu öngörülebilir. Ayrıca daha pürüzsüz bir elektron iletim tabakası elektron akışını engelleyen tuzakların azalmasını da sağlayacaktır.

Metoksi SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve karakterize edilmiş yüzeyler yine glovebox içerisinde N_2 atmosferi altında Yang ve arkadaşlarının 2016 yılında yayınladıkları bir çalışmaya benzer şekilde $MAPbI_3$ ince filmi ile kaplanmıştır (Yang ve ark., 2016). 1,23 mol CH_3NH_3I ve 1,23 mol PbI_2 karışımının 2,5 mL GBL içerisinde hazırlanmasıyla elde edilen 70 μL perovskite çözeltisi 4000 rpm’de 50 sn boyunca spin-kaplama yöntemiyle kaplanmış ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. $MAPbI_3$ filmi kaplanan yüzeyler $85^\circ C$ ’ta 15 dk boyunca ısıtılmıştır. Elde edilen $MAPbI_3$ ince filmleri üzerinde modifikasyonun etkisinin incelenmesi için hazırlanan yüzeyler AFM ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.21 (a) ve (b)’de sırasıyla referans olarak modifiye edilmemiş $bl-TiO_2$ ile en yüksek verimin elde edildiği 1-OMe SAM molekülü ile modifiye edilmiş olan $bl-TiO_2$ yüzeyi üzerinde hazırlanan $MAPbI_3$ ince filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir. $MAPbI_3/bl-TiO_2/FTO$ yüzeyinden $10\mu m \times 10\mu m$ alanında 3 farklı bölgeden alınan ortalama pürüzlülük 17,9 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Şekil 4.21 (a)’da görüldüğü gibi elde edilen yüzey oldukça pürüzlü ve deliklidir. 1-OMe ile modifikasyon işleminin ardından aynı alan üzerinden hesaplanan $MAPbI_3$ ince filminin pürüzlülüğü 14,0 nm olarak hesaplanmıştır. Bu 1-OMe ile modifikasyon işleminin kaplanan $MAPbI_3$ ince filminin pürüzlülüğünü düşürdüğünü göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.21 (b)’görüldüğü gibi delik sayısı azalmış ve delikler küçülmüştür.

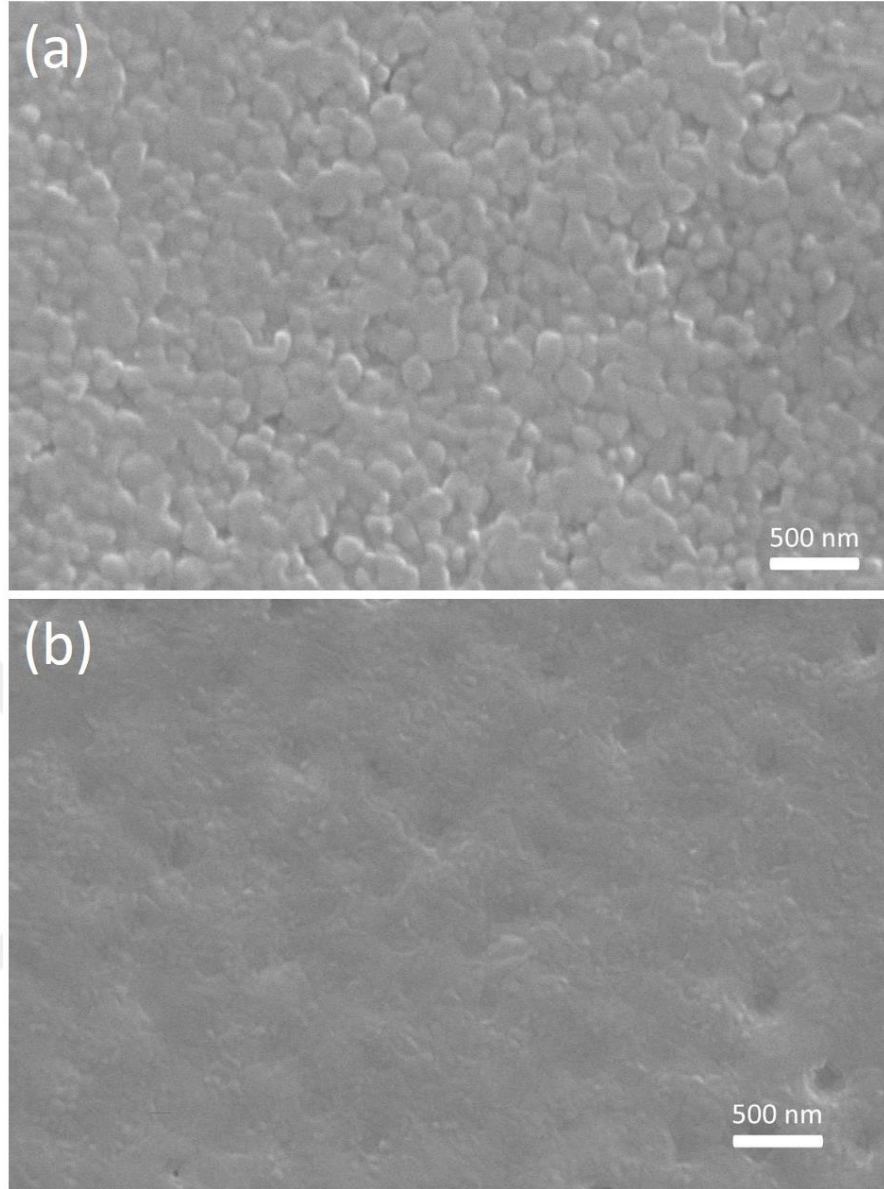


Şekil 4.21. (a) Modifiye edilmemiş b1-TiO₂, b) 1-OMe ile modifiye edilmiş b1-TiO₂ yüzeyi üzerine kaplanan MAPbI₃ ince filmlerinin 10μm×10μm alanında AFM görüntüleri (ölçek=2 μm).

Yine referans olarak üretilen modifiye edilmemiş pillere göre daha yüksek verim vermiş olan 2-OMe ve 3-OMe molekülleri ile modifiye edilmiş b1-TiO₂ üzerinde hazırlanan MAPbI₃ filmleri AFM ile karakterize edilmiştir. Aynı 10μm×10μm alanında 3 farklı bölgeden alınan ortalama pürüzlülük değerleri 2-OMe (Şekil 4.22.a) ve 3-OMe (Şekil 4.22.b) modifikasyonlu yüzeyler üzerinde sırasıyla 12,0 nm ve 16,5 nm olarak hesaplanmıştır.

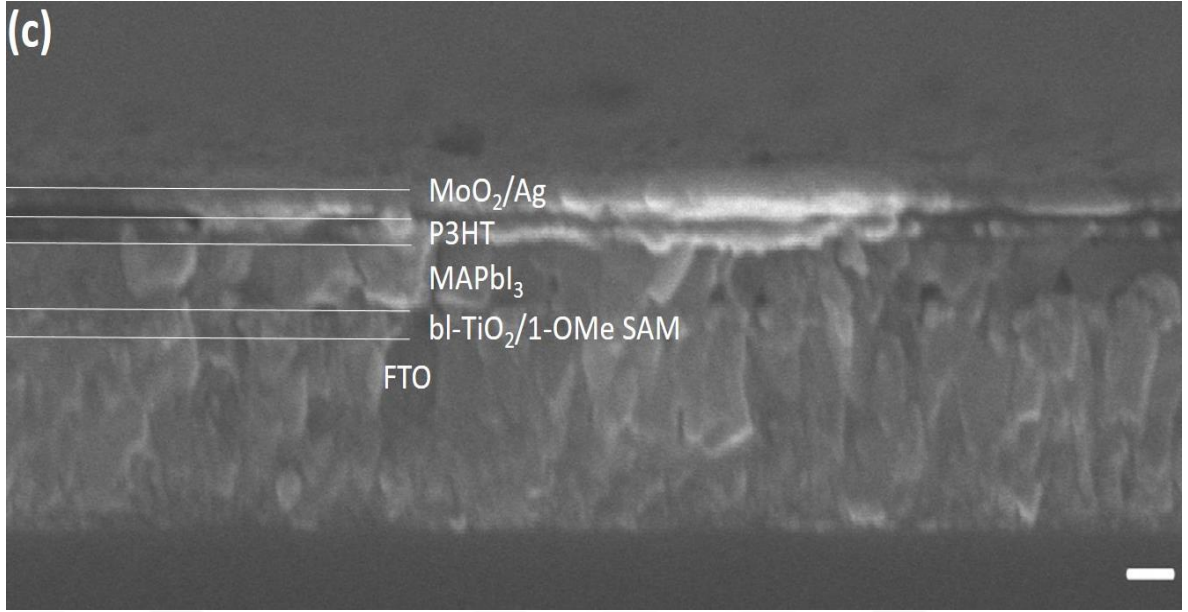


Şekil 4.22. (a) 2-OMe ve b) 3-OMe ile modifiye edilmiş b1-TiO₂ yüzeyi üzerine kaplanan MAPbI₃ ince filmlerinin 10μm×10μm alanında AFM görüntüleri (ölçek=2 μm).



Şekil 4.23. (a) Modifiye edilmemiş ve b) 1-OMe ile modifiye edilmiş b1-TiO₂ yüzeyi üzerine kaplanan MAPbI₃ ince filmlerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi modifikasyon işleminin ardından kaplanan MAPbI₃ ince filmlerinin oluşturduğu kristallerin daha sürekli olduğu ve tepeciklerin azaldığı belirlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğün azalması kaydedilen AFM görüntüleri ile uyum içerisinde. Şekil 4.24 ise 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin yan kesit görüntüsünü göstermektedir. Beklendiği gibi moleküler düzeyde yapılan SAM modifikasyonu anlaşılamamaktadır, ancak modifikasyon tabakası haricinde kaplanan tüm filmler net bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 4.24. 1-OMe ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ yüzeyi üzerinde üretilen MAPbI₃ güneş pilinin yan kesit SEM görüntüsü (ölçüm çubuğu=200 nm).

Karakterizasyon işlemlerinin tamamlanmasının ardından her bir metoksili SAM molekülü ile modifiye edilmiş dizilimde en yüksek verimli çalışan güneş pilinin belirlenmesi için MAPbI₃ tabakasının kalınlık, ısıtılma sıcaklığı ve ısıtılma süresi olarak 3 farklı parametresinin en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada seçilen değerler Çizelge 4.7’de görüldüğü gibidir.

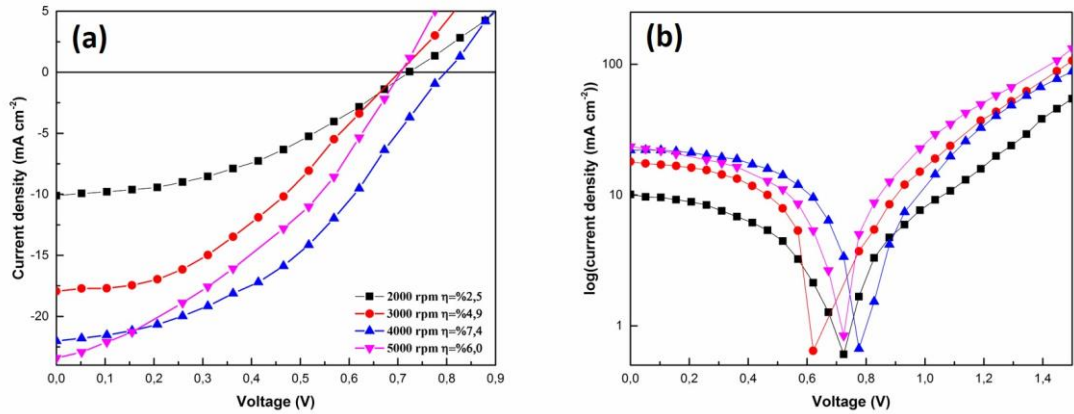
Çizelge 4.7. MAPbI₃ tabakasının en verimli koşulların belirlenmesi için seçilen değerler.

Parametreler		
MAPbI ₃ Tabakasının Kalınlığı	MAPbI ₃ Tabakasının Isıtılma Sıcaklığı	MAPbI ₃ Tabakasının Isıtılma Süresi
2000 rpm = 400 nm	80°C	5 dakika
3000 rpm = 260 nm	85°C	10 dakika
4000 rpm = 200 nm	90°C	15 dakika
5000 rpm = 150 nm	100°C	20 dakika

4.2.2.3. 1-OMe SAM Modifikasyonlu Pillerin Parametrik Çalışmaları

4.2.2.3.1. MAPbI₃ Tabakasının Kalınlığının Etkisi

FTO kaplı camlar temizlenmiş ve aynı yöntemle bl-TiO₂ çözeltisi ile kaplanıp 450°C'ta 30 dk boyunca sinterlenmiştir. 90 nm bl-TiO₂ ince filmi kaplı yüzeyler 1-OMe SAM ile aynı yöntemle modifiye edilmiştir. 4 farklı dönme hızında MAPbI₃ çözeltisi ile 50 s boyunca spin-kaplama ile kaplanmıştır ve aynı şekilde tolüen ile dönme sırasında yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi 4 farklı kalınlıkta perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 85°C'ta 15 dk boyunca ısıtılarak artık kalan çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır. Klorobenzendeki kütlece %2'lik P3HT çözeltisi 90 nm kalınlığında kaplanmış ve 110°C son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.25. 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı kalınlaktaki MAPbI₃ içeren güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Şekil 4.25'de üretilen pillerin I-V eğrileri görülmektedir. Üretilen pillerin fotovoltaiik özelliklerinin güçlü bir şekilde perovskite filminin kalınlığına bağlı olduğu belirlenmiştir. Elde edilen pillerin J_{sc} değerleri, MAPbI₃ kalınlığı 150 nm'ye ulaşıncaya kadar 10,1 mA cm⁻²'den 23,4 mA cm⁻²'ye kadar yükselmiştir. Bu perovskite malzemesinin daha önce kaynak araştırması sırasında belirtilen 500 nm'nin altında yeterli güneş ışığını soğurmasına yetecek yüksek optik absorpsiyon katsayısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Kandada ve Petrozza, 2016). Çizelge 4.8'de görüldüğü

gibi en yüksek V_{oc} değerleri 200 ve 260 nm kalınlıklı MAPbI₃ filmiyle üretilen güneş pillerinde görülmüştür. Bunun sebebi ise yük difüzyon uzunluğunun ve yük ayrımının çok kalın ve çok ince MAPbI₃ filminde başarılı olmaması olabilmektedir (Wang ve ark., 2014). 200 nm kalınlıklı MAPbI₃ ince filmiyle üretilen piller en yüksek fotovoltaiik özelliklere sahiptir ki literatürde kalın perovskite tabakasının foto-akım düşüşüne sebep olduğu bilinmektedir. Bu uzun yük taşıma uzunluğu çok iyi kristal özelliğe sahip perovskite tabakası elde edilmesine atfedilebilir (Xiao ve ark., 2014a). Ayrıca FF değeri en yüksek pil yine 200 nm MAPbI₃ filmiyle üretilen pil olduğu için en yüksek enerji dönüşüm verimi bu pilde elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen fotovoltaiik özellikler daha önceki bölümlerde elde edilen sonuçlarla yakın olduğundan tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle diğer sıcaklık ve süre çalışmalarında bu kalınlık tercih edilerek denemeler yapılmıştır.

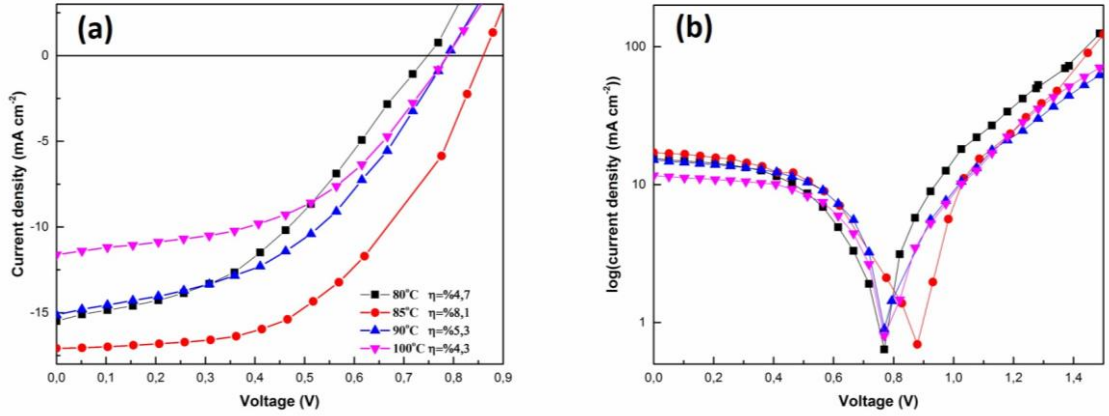
Çizelge 4.8. Farklı MAPbI₃ kalınlıklı 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Kalınlık	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
400 nm	0,700	10,107	35,925	2,540
260 nm	0,799	17,952	33,813	4,852
200 nm	0,798	22,005	42,055	7,388
150 nm	0,706	23,425	36,025	5,962

4.2.2.3.2. MAPbI₃ Tabakasının Isıtılma Sıcaklığının Etkisi

Aynı yöntemle 1-OMe SAM ile modifiye edilen ve durulanan yüzeyler MAPbI₃ çözeltisi spin-kaplama ile 4000 rpm'de 50 s boyunca kaplanmıştır ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 80, 85, 90 ve 100°C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta 15 dk boyunca ısıtılmıştır. Klorobenzendeki kütlece %2'lik P3HT çözeltisi 90 nm kalınlığında kaplanmış ve 110°C son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümlerde MAPbI₃ ince filmini doğrudan ısıtma işlemi ile elde etmenin üretilen pillerin enerji dönüşüm verimini düşürdüğü belirlenmişti. Bu nedenle ısıtma işleminin, sadece tolüen ile yıkama işleminin ardından artık çözücülerin uzaklaşması için uygulanmasına karar verilmişti. Ancak bilinmektedir ki ısıtma işlem uygulaması kristal perovskite tabakası

oluşsa da pil verimi üzerinde oldukça etkilidir. Isıl işlem uygulaması perovskite kristalliliğini arttırmak veya tanecik boyutunun artırılmasında kullanılmaktadır. Fakat uygulanması gereken sıcaklık aralığı oldukça küçüktür. Dahası yüksek sıcaklık uygulaması ya da düşük sıcaklığın uzun süre uygulanması perovskite filmini bozmakta ve cihaz verimini düşürmektedir (Xiao ve ark., 2014b). Bu nedenle yapılan çalışmada 80-110°C gibi düşük bir sıcaklık aralığında 4 farklı sıcaklık denemesi yapılmıştır.



Şekil 4.26. 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sıcaklıklarda ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Şekil 4.26 (a) üretilen pillerin ölçülen I-V eğrilerini göstermektedir. Görüldüğü gibi en iyi fotovoltaiik özellikler daha önceki bölümlerde üretilen pillerle aynı sıcaklık ve süre olan 85°C'ta 15 dakika boyunca ısıtılan pillerde elde edilmiştir. Diğer tüm 80, 85 ve 90°C'ta ısıtılan MAPbI₃ ince filmiyle elde edilen güneş pillerinde J_{sc} değerleri 15-17 mA cm⁻² aralığında iken 100°C'ta 11,6 mA cm⁻² düşmesi MAPbI₃'ün yüksek sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir. Yine güneş pilinin iyi çalıştığını gösteren FF değeri en yüksek 85°C'ta belirlenmiştir. 80°C'ta ısıtılan MAPbI₃ filmiyle üretilen güneş pilinde ise uygulanan sıcaklığın artık kalan çözücünün uzaklaşması için yeterli olmadığı ve bu nedenle oluşan perovskite kristallerinin bozulmasından dolayı V_{oc} değerinin diğer pillere göre düşük olduğu düşünülmektedir.

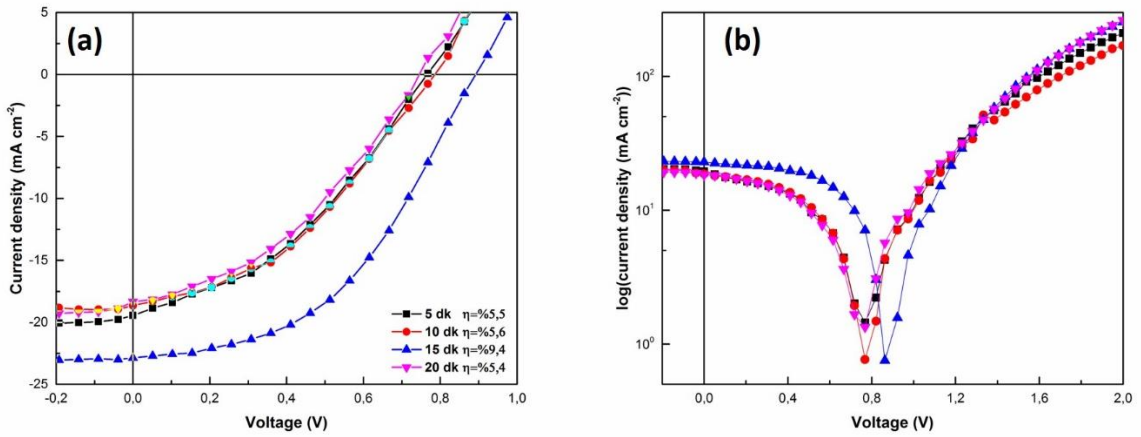
Çizelge 4.9. 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sıcaklıklarda ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Sıcaklık	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
80°C	0,750	15,495	40,534	4,712
85°C	0,856	17,077	55,780	8,154
90°C	0,795	15,137	44,338	5,335
100°C	0,788	11,613	46,988	4,303

Bu nedenle bundan sonraki 1-OMe modifiyeli güneş pillerinin parametrik çalışması yapılırken bu sıcaklığın uygulanmasına karar verilmiştir.

4.2.2.3.3. MAPbI₃ Tabakasının Isıtılma Süresinin Etkisi

1-OMe SAM modifikasyonlu bl-TiO₂ kaplı yüzeylere MAPbI₃ çözeltisi spin-kaplama ile 4000 rpm'de 50 s boyunca kaplanmıştır ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak optimum verimli 200 nm perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 85°C'ta 5, 10, 15 ve 20 dk olarak 4 farklı süre boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2'lik P3HT klorobenzende hazırlanarak 90 nm kalınlığında olacak şekilde spin kaplama yöntemiyle kaplanmış ve 110°C son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.27 (a) üretilen pillerin I-V sonuçlarını, (b) logaritmik ölçekteki I-V sonuçlarını göstermektedir. Logaritmik I-V eğrilerinde görüldüğü gibi bütün pillerin düzelmesi (rectification) 10² birimin üzerindedir ve iyi çalışan bir güneş pili özelliği göstermektedirler. Yine 4.25 (a)'da görüldüğü gibi üretilen pillerin tümü yüksek J_{sc} ve V_{oc} değerleri üretmiş ancak en iyi sonuçlar FF değeri en yüksek hesaplanan 85°C'ta 15 dakika boyunca ısıtılan pillerde elde edilmiştir.



Şekil 4.27. 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sürelerde ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi en yüksek V_{oc} ve J_{sc} değerleri 15 dakika boyunca ısıtılan MAPbI₃ ince filmiyle üretilen güneş pillerinde elde edilmiştir. Görülmektedir ki üretilen cihazların performansları ısıtma süresine karşı oldukça hassastır. Bu durum

toluen ile yıkayarak kristal oluşumunun yanı sıra sürekli ve deliksiz kristal elde edilebilmesi için sıcaklık uygulamasının yardımcı olarak kullanılmasının doğru olduğunu göstermektedir. Kısa ısıtma süresinin artık çözücü uzaklaşmasını engellediği ve perovskite malzemesinin nükleasyonu için yeterli olmadığı düşünülmektedir (Zhang ve ark., 2015). Fazla ısıtma süresinin ise MAPbI₃'ün bozunmasına sebep olduğu bilinmektedir (Xiao ve ark., 2014b).

Çizelge 4.10. 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sürelerde ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Süre	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
5 dakika	0,785	19,673	35,507	5,483
10 dakika	0,793	18,647	37,971	5,617
15 dakika	0,889	22,865	46,194	9,388
20 dakika	0,789	18,339	37,409	5,411

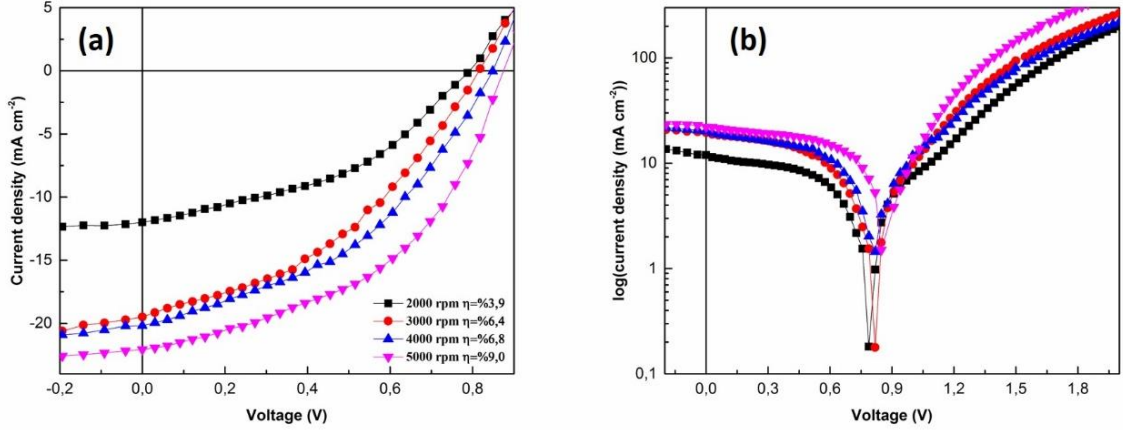
1-OMe SAM malzemesi ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ üzerine üretilen güneş pillerinin parametrik çalışmasında 4000 rpm kaplama hızında elde edilen 200 nm kalınlığında MAPbI₃ filminin 85°C'ta 15 dakika boyunca ısıtılmasının en yüksek verimle çalışan piller olduğu belirlenmiştir.

4.2.2.4. 2-OMe SAM Modifikasyonlu Pillerin Parametrik Çalışmaları

4.2.2.4.1. MAPbI₃ Tabakasının Kalınlığının Etkisi

bl-TiO₂ ve MAPbI₃ ince filmleri arasında SAM iskeletine bağlı olan metoksi sayısının üretilen pil karakteristiklerine etkisinin incelenmesi amacıyla aynı parametrik çalışmalar 2-OMe SAM molekülü ile gerçekleştirilmiştir. FTO kaplı camlar temizlenmiş ve aynı yöntemle bl-TiO₂ çözeltisi ile kaplanıp 450°C'ta 30 dk boyunca sinterlenip 90 nm kalınlığında bl-TiO₂ filmi elde edilmiştir. DMSO içerisinde 1mM derişimde hazırlanan 2-OMe SAM çözeltisi içerisinde 1 gece boyunca bekletilmiştir. Ardından yüzeye bağlanmadan kalan ya da üst üste birikerek kaplanan 2-OMe moleküllerinin uzaklaştırılması için sırasıyla DMSO, aseton, DMSO ve aseton ile durulanmıştır. Hazırlanan 2-OMe modifikasyonlu bl-TiO₂ yüzeyleri 4 farklı dönme hızında MAPbI₃ çözeltisi ile 50 s boyunca spin-kaplama ile kaplanmıştır ve aynı şekilde tolüen ile dönme sırasında yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. 1-OMe ile modifiye edilen yüzeylerle aynı olarak Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi 4 farklı kalınlıkta MAPbI₃ tabakası elde edilmiştir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 85°C'ta 15 dk boyunca ısıtılmıştır.

Klorobenzendeki kütlece %2'lik P3HT çözeltisi 90 nm kalınlığında kaplanmış ve 110°C son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.28. 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı kalınlıklarda MAPbI₃ içeren güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Şekil 4.28 üretilen pillerin I-V ölçümlerini göstermektedir. Bölüm 4.2.2.3.1'de görülene benzer şekilde MAPbI₃ filminin kalınlığı üretilen pillerin fotovoltaiik özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. 150 nm kalınlığa sahip MAPbI₃ ile üretilen güneş pillerinin tüm fotovoltaiik karakteristikleri diğer pillerden daha yüksektir. Elde edilen 870 mV V_{oc} değeri ve 22,78 mA cm⁻² J_{sc} değeri literatürde görülen MAPbI₃ pilleriyle elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir (Lee ve ark., 2016). 200 nm'nin altında yüksek J_{sc} değerine sahip olması kalın perovskite tabakasında yük ayrımının başarılı gerçekleşmemesidir. Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi elde edilen J_{sc} değerleri 400 nm'de 150 nm'ye doğru sırasıyla 12,00, 19,49, 20,19 ve 22,78 mA cm⁻²'dir.

Çizelge 4.11. Farklı MAPbI₃ kalınlıklı 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

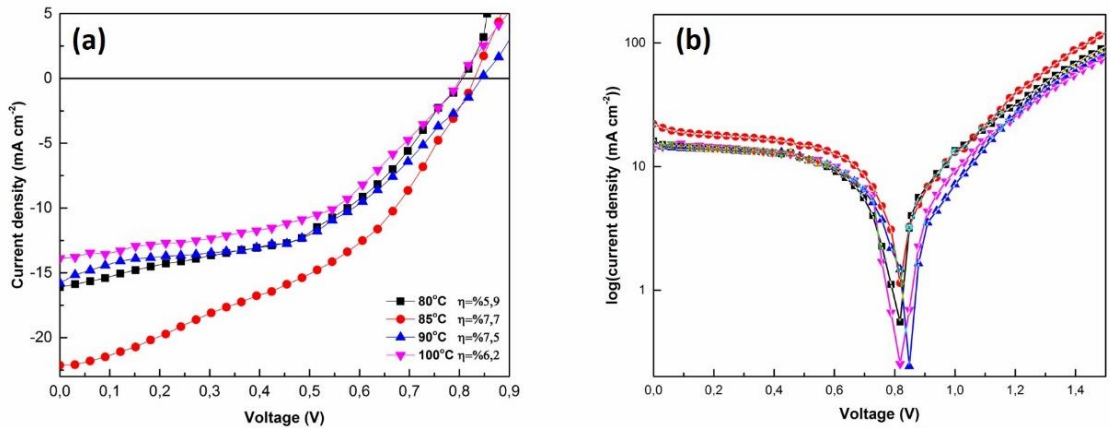
Kalınlık	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
400 nm	0,791	12,003	41,833	3,973
260 nm	0,816	19,499	39,962	6,359
200 nm	0,848	20,193	38,416	6,832
150 nm	0,869	22,785	45,450	9,003

1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pilleriyle kıyaslandığında daha ince bir MAPbI₃ tabakasıyla yüksek fotovoltaiik özellikler elde edilmiştir. Bunun

nedeni üretilen cihaz ara-yüzeylerinde farklı metoksi sayılarından dolayı oluşan farklı dipoller nedeniyle yük transfer özelliklerinin gelişmesi ve dolayısıyla geri yük birleşiminin engellenmesinin daha ince bir MAPbI₃ tabakasıyla sağlanması olabileceği öngörülmüştür (Hau ve ark., 2010). Sonuç olarak diğer sıcaklık ve süre çalışmalarında bu kalınlık tercih edilerek denemeler yapılmıştır.

4.2.2.4.2. MAPbI₃ Tabakasının Isıtılma Sıcaklığının Etkisi

bl-TiO₂ kaplı yüzeyler 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve DMSO-aseton durulama işlemi ile durulanmıştır. Kuruyan yüzeyler MAPbI₃ çözeltisi spin-kaplama ile Bölüm 4.2.2.4.1’de belirlendiği gibi 5000 rpm’de 50 s boyunca kaplanmıştır ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 80, 85, 90 ve 100°C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta 15 dk boyunca ısıtılmıştır. Klorobenzendeki kütlece %2’lik P3HT çözeltisi 90 nm kalınlığında kaplanmış ve 110°C son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.29. 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sıcaklıklarda ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Şekil 4.29 (a) üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik karakterizasyon sonucu elde edilen I-V eğrilerini, (b) logaritmik ölçekte hesaplanmış logaritmik I-V eğrilerini göstermektedir. Çizelge 4.12 ise üretilen pillerin fotovoltaiik karakteristik sonuçlarını listelemektedir. Şekil 4.29 (a) ve (b)’de görüldüğü gibi üretilen pillerin V_{oc} değerleri birbirlerine oldukça yakındır ve 80°C’tan 100°C’a sırasıyla 810, 830, 840 ve 800 mV olarak belirlenmiştir. Elde edilen J_{sc} değerleri karşılaştırıldığında Şekil 4.29 (a)’da

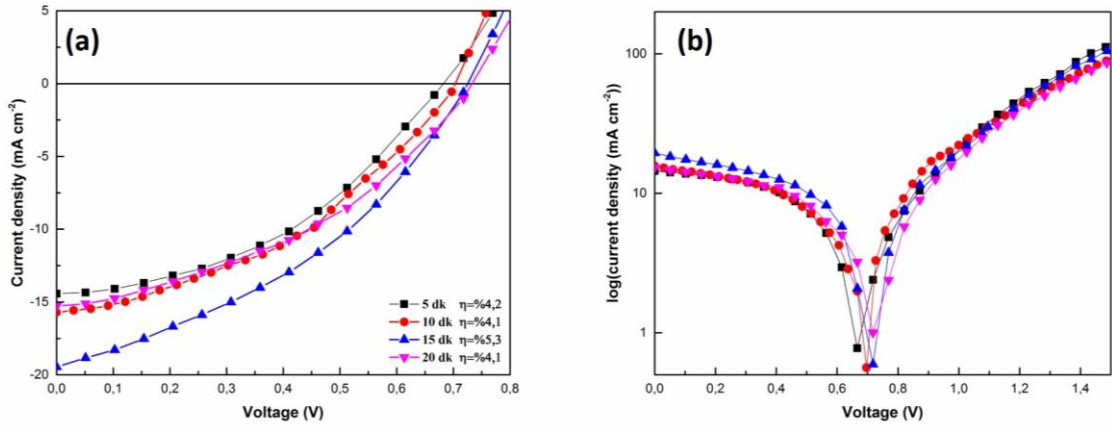
görüldüğü gibi 22 mA cm^{-2} değeriyle en yüksek 85°C 'ta 15 dk ısıtılan pillerde görülmüştür. Benzer sonuçlar Bölüm 4.2.2.3.2'de de belirlenmişti. Bu nedenle perovskite ince filminin ısıtılma sıcaklığının verim üzerindeki sonucu üzerine SAM moleküllerinde bağlı bulunan metoksi sayısının etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde ısıtılma süresinin de bir değişiklik oluşturması beklenmemektedir ve 1-OMe ile modifiye edilmiş yüzeyler üzerindeki etkinin benzerine sahip olacağı varsayılmaktadır. 80°C ısıtılma sıcaklığının artık kalan çözücülerinin uzaklaşmasına yeterli olmadığı ve kalan çözücü nedeniyle MAPbI_3 filminin bir miktar bozulduğu düşünülmektedir. Ancak 90 ve 100°C ısıtılma sıcaklığının da fazla geldiği ve MAPbI_3 filmini bozduğu Bölüm 4.2.2.3.2'den de bilinmektedir. Sonuç olarak ısıtılma süresinin parametrik çalışmasının yapılmasında 150 nm MAPbI_3 ince filminin 85°C 'ta ısıtılarak sürelerin denenmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.12. 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sıcaklıklarda ısıtılan MAPbI_3 ince filmi ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Sıcaklık	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	Verim (%)
80°C	0,809	16,100	45,060	5,870
85°C	0,826	22,134	42,213	7,717
90°C	0,845	15,785	56,089	7,482
100°C	0,794	13,887	56,125	6,189

4.2.2.4.3. MAPbI_3 Tabakasının Isıtılma Süresinin Etkisi

bl-TiO_2 kaplı yüzeyler 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilerek durulanmıştır. Modifiye edilmiş yüzeyler MAPbI_3 çözeltisi spin-kaplama ile 5000 rpm'de 50 s boyunca kaplanmıştır ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. Bölüm 4.2.2.4.2'de belirlendiği gibi MAPbI_3 filmi kaplanan yüzeyler 85°C 'ta 5, 10, 15 ve 20 dk olarak 4 farklı süre boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2'lik klorobenzendeki P3HT çözeltisi aynı yöntemle 90 nm kalınlığında spin kaplama yöntemiyle kaplanmış ve 110°C son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Aynı şekilde 10 nm MoO_2 ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar glovebox entegre PVD sistemi ile kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30 (a) üretilen pillerin I-V sonuçlarını, (b) logaritmik ölçekteki I-V sonuçlarını göstermektedir. Bir önceki bölümden beklendiği gibi en iyi sonuçlar 85°C 'ta 15 dakika boyunca ısıtılan pillerde elde edilmiştir.



Şekil 4.30. 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sürelerde ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Çizelge 4.13 üretilen perovskite güneş pillerinin fotovoltaiik özelliklerini listelemektedir. Tüm sürelerde üretilen pillerde elde edilen J_{sc} değerlerine bakılacak olursa, diğer parametrik çalışmalarda elde edilen değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bölüm 4.2.2.4.2’de aynı koşullarda üretilen güneş pilinden elde edilen J_{sc} değeri 22 mA cm⁻² iken bu bölümde üretilen akım değeri 19,5 mA cm⁻² olarak kaydedilmiştir. Bunun sebebi perovskite malzemesinin kristallenmesi sırasında oluşan kristallerin boyutlarının ve sürekliliğinin üretilen akım üzerinde büyük etkiye sahip olmasıdır. Küçük tanecikli kristaller geri yük birleşimine sebep olmakta ve pilde üretilen V_{oc} ve J_{sc} değerlerini düşürmektedir (Yu ve ark., 2017). Bu da perovskite güneş pillerinde tekrarlanabilir sonuçlar üretmeyi zorlaştırmaktadır.

Üretilen güneş pilleri kendi aralarında kıyaslandığında beklendiği gibi 733 mV V_{oc} , 19,452 mA cm⁻² J_{sc} değerleri ve %5,3 enerji dönüşüm verimi ile 85°C’ta 15 dakika boyunca ısıtılan MAPbI₃ tabakası ile üretilen güneş pilleri ile elde edilmiştir. Diğer sonuçlarla uyumlu olması bu sıcaklığın ve sürenin, MAPbI₃ perovskite türü için anti-çözücü yardımıyla kristal oluşumu yönteminde nükleasyon için ideal olduğunu düşündürmektedir. En iyi verimin elde edildiği güneş pilinde kaydedilen %37’lik FF değeri, bir önceki bölümde elde edilen %42’lik FF değerine göre %12 oranında düşüş göstermiştir. Bunun sebebi filmdeki morfolojik olumsuzluklar dolayısıyla yüzeyde oluşan gözenekler ve sayıcı elektrotlarla yüzey arasında oluşan temas eksikliği nedeniyle üretilen güneş pillerinin I-V eğrilerinin diyot eğrisinden uzaklaşması olabileceği öngörülmüştür.

Çizelge 4.13. 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sürelerde ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Süre	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
5 dakika	0,681	14,421	42,394	4,162
10 dakika	0,703	15,724	37,416	4,139
15 dakika	0,733	19,452	36,949	5,271
20 dakika	0,719	15,276	37,29	4,093

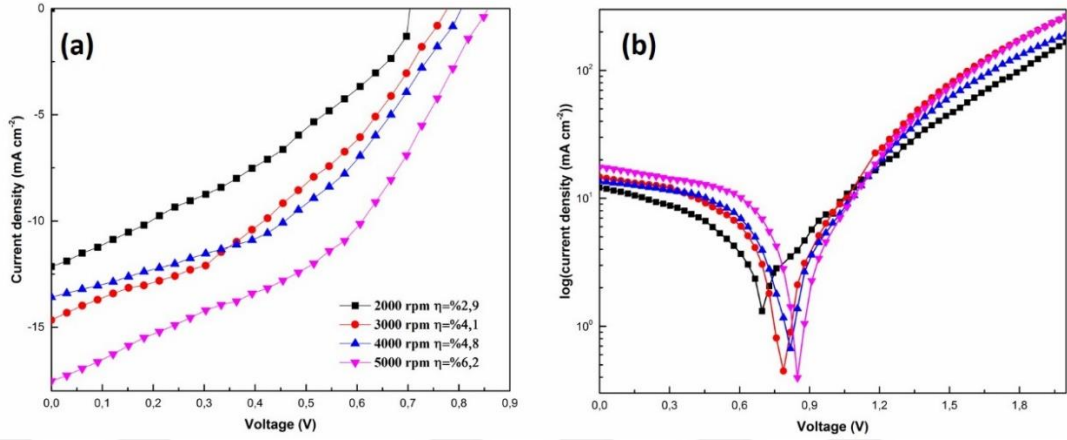
Sonuç olarak yapılan parametrik çalışmalarda 2-OMe SAM malzemesi ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ üzerine üretilen güneş pillerinin en iyi çalışma koşullarının 5000 rpm kaplama hızında elde edilen 150 nm kalınlığında MAPbI₃ filminin 85°C'ta 15 dakika boyunca ısıtılmasının olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle yapılacak olan tekrarlanabilirlik çalışmalarında bu koşulların oluşturularak seri güneş pili üretiminin yapılmasına karar verilmiştir.

4.2.2.5. 3-OMe SAM Modifikasyonlu Pillerin Parametrik Çalışmaları

4.2.2.5.1. MAPbI₃ Tabakasının Kalınlığının Etkisi

bl-TiO₂ yüzeyi üzerinde fenil boronik asit iskeletlerine bağlı olan metoksi fonksiyonel gruplarının sayısının MAPbI₃ güneş pillerinin enerji dönüşüm verimi ve fotovoltaiik özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, bu bölümde 3,4,5-tri metoksi fenil boronik asit (3-OMe) SAM moleküllerinin modifikasyonunun parametrik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak diğer bölümlerde olduğu gibi MAPbI₃ ince filminin kalınlığının etkisi incelenmiştir. Aşındırılan ve aynı yöntemle temizlenen FTO kaplı camlar 90 nm kalınlığa sahip olacak şekilde spin-kaplama yöntemiyle kaplanmış ve 450°C'ta 30 dk boyunca sinterlenmiştir. Hazırlanan yüzeyler DMSO içerisinde 1mM derişimde hazırlanan 3-OMe SAM çözeltisi içerisinde 1 gece boyunca bekletilmiş ve ardından DMSO-aseton durulama işlemi ile durulanmıştır. Hazırlanan 3-OMe modifiyeli bl-TiO₂ yüzeyleri 4 farklı dönme hızında MAPbI₃ çözeltisi ile 50 s boyunca spin-kaplama ile kaplanmıştır ve aynı şekilde tolüen ile dönme sırasında yıkanarak perovskite kristallenmesi sağlanmıştır. Elde edilen MAPbI₃ kalınlıkları sırasıyla 400, 260, 200 ve 150 nm'dir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 85°C'ta 15 dk boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2'lik P3HT çözeltisi 90 nm kalınlığında kaplanmış ve

110°C'ta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Glovebox içerisinde PVD sistemi ile 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.31. 3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı MAPbI₃ kalınlıklı güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Şekil 4.31 üretilen güneş pillerinin sırasıyla I-V ve logaritmik I-V ölçümlerinin sonuçlarını, Çizelge 4.14 ise fotovoltaiik özelliklerini göstermektedir. Üretilen güneş pillerinin V_{oc} değerleri kalın MAPbI₃ tabakasında inceye doğru 735, 780, 804 ve 858 mV olarak belirlenmiştir. 2-OMe için gerçekleştirilen denemelerde elde edilen sonuçlara benzer olarak en ince MAPbI₃ filmiyle en yüksek V_{oc} ve J_{sc} sonuçları elde edilmiştir. Kalın soğurucu tabakanın yarattığı yük ayrımının zayıflaması probleminin önüne geçildiği ve ince bir soğurucu tabakayla yüksek akım üretimi sağladığı belirlenmiştir. Çizelge 4.14 açıkça görüldüğü gibi elde edilen J_{sc} değerleri 400 nm'de 150 nm'ye doğru sırasıyla 12,1, 14,7, 13,6 ve 17,6 mA cm⁻²'ye doğru yükselmiştir. Üretilen güneş pillerinin verimleri kıyaslandığında MAPbI₃ filminin kalınlığı arttıkça verimin %2,9'dan %6,2'ye kadar yükseldiği görülmektedir. Elde edilen yaklaşık %100'lük artış MAPbI₃ filminin kalınlığının üretilen piller üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.14. Farklı MAPbI₃ kalınlıklı 3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

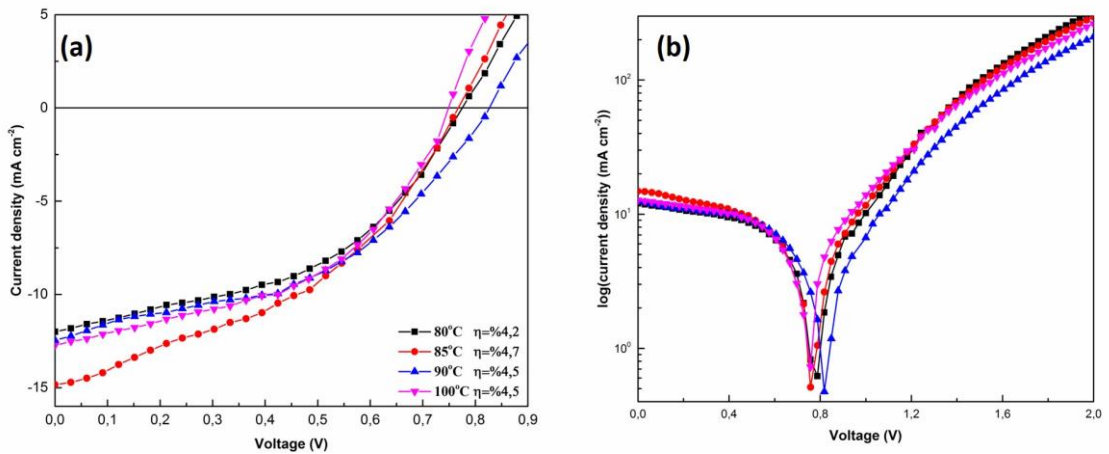
Kalınlık	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
400 nm	0,735	12,143	32,022	2,857
260 nm	0,78	14,664	36,256	4,149
200 nm	0,804	13,583	43,622	4,762
150 nm	0,858	17,533	41,394	6,225

Bu bölümde benzer koşullarla 3-OMe modifikasyonlu üretilen güneş pillerinde elde edilen fotovoltaiik özelliklerden daha düşük sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu durum farklı serilerde üretilen bl-TiO₂ katmanının her zaman aynı pürüzlü yapıya sahip olmaması ve üretim sırasında TiO₂ yüzey tarafından absorplanan O₂'nin yüzeyde hapsolmesinden kaynaklanabilmektedir. Ayrıca yüzeyde hapsolan O₂ üretilen güneş pillerinde elektron tuzağı olarak davranabilmekte ve J_{sc} değerlerini düşürebilmektedir.

Tüm fotovoltaiik özelliklere bakıldığında üretilen güneş pilleri üzerinde 3-OMe SAM molekülünün 1-OMe'den farklı, ancak 2-OMe ile benzer etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle oluşan dipol farkının ancak daha ince bir MAPbI₃ filminde yük transferini kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Yapılacak diğer çalışmalarda 5000 rpm'de elde edilen 150 nm kalınlıklı perovskite tabakasının kullanılmasına karar verilmiştir.

4.2.2.5.2. MAPbI₃ Tabakasının Isıtılma Sıcaklığının Etkisi

Aynı yöntemle bl-TiO₂ kaplanmış 3-OMe SAM ile modifiye edilmiş yüzeyler durularak MAPbI₃ kaplanmasına hazır hale getirilmiştir. MAPbI₃ çözeltisi spin-kaplama ile bir önceki bölümde en yüksek sonuçların elde edildiği 5000 rpm'de 50 s boyunca kaplanmıştır ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 80, 85, 90 ve 100°C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta 15 dk boyunca ısıtılmıştır. %2'lik P3HT çözeltisi 90 nm kalınlığında kaplanmış ve 110°C'ta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Pil üretiminin tamamlanması için 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.32. 3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sıcaklıklarda ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Çizelge 4.15 üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özelliklerini göstermektedir. Şekil 4.32 (a) güneş pillerinin fotovoltaiik I-V eğrilerini, (b) logaritmik ölçekte hesaplanmış logaritmik I-V eğrilerini göstermektedir. En yüksek V_{oc} değeri 831 mV ile 90°C'ta elde edilirken ve Şekil 4.32 (a)'da görüldüğü gibi en yüksek J_{sc} değeri 14,832 mA cm⁻² olarak 85°C'ta ısıtılan yüzeylerde elde edilmiştir. Üretilen tüm pillerdeki FF değerleri %42 ve %48 arasında değişmektedir. Tüm fotovoltaiik karakteristikler göz önünde bulundurulduğunda en yüksek verimli güneş pilinin 85°C'ta 15 dk ısıtılan MAPbI₃ yüzeyli pil olduğu görülmektedir. Aynı sonuçlar Bölüm 4.4.2.2 ve Bölüm 4.4.2.5'te de elde edilmiştir. Bu durum üretilen güneş pillerinin verimlerinin MAPbI₃ malzemesinin sıcaklığa karşı davranışına bağlı olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.15. 3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sıcaklıklarda ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

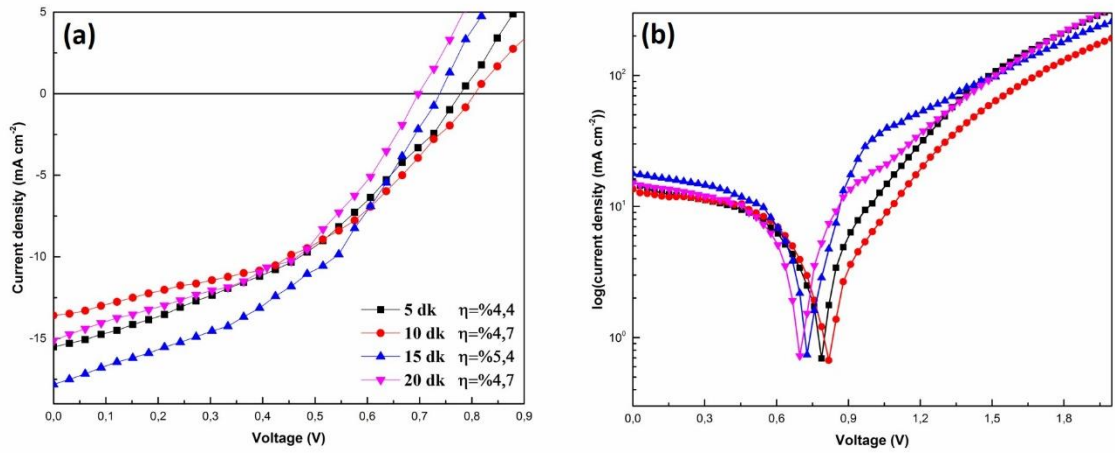
Sıcaklık	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
80°C	0,772	12,002	45,61	4,224
85°C	0,767	14,832	41,541	4,728
90°C	0,831	12,455	43,414	4,494
100°C	0,726	12,73	48,167	4,454

3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilen güneş pillerinde kaydedilen en yüksek verim %4,7'dir. Bu nedenle yapılacak süre çalışmasında 150 nm kalınlığa sahip MAPbI₃ ince filminin 85°C'ta ısıtılmasına karar verilmiştir.

4.2.2.5.3. MAPbI₃ Tabakasının Isıtılma Süresinin Etkisi

Aynı yöntemle aşındırılan, temizlenen ve bi-TiO₂ ince filmiyle kaplanan FTO kaplı camlar 1 mM derişimdeki 3-OMe SAM çözeltisi ile aynı yöntemle modifiye edilmiştir. Hazırlanan yüzeyler MAPbI₃ çözeltisi ile spin-kaplamayla 5000 rpm'de 50 s boyunca tolüen ile kristallendirme yöntemiyle kaplanmıştır. Belirlendiği gibi MAPbI₃ filmi kaplanan yüzeyler 85°C'ta 5, 10, 15 ve 20 dk olarak 4 farklı süre boyunca ısıtılmıştır. Aynı yöntemle 90 nm kalınlığında spin-kaplama yöntemiyle P3HT boşluk transfer malzemesi ile kaplanmış ve 110°C'ta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Yine PVD sistemi ile 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar ile kaplanarak I-V ölçümleri

gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.33'da verilen I-V eğrilerinde görüldüğü gibi en yüksek V_{oc} değeri 820 mV ile 10 dakika ısıtılan pillerde elde edilirken en yüksek J_{sc} değeri ise 15 dk ısıtılan pillerde $17,81 \text{ mA cm}^{-2}$ olarak kaydedilmiştir. 5 ve 20 dk ısıtılan pillerin J_{sc} değerleri ise sırasıyla 15,52, 15,13 mA cm^{-2} olarak kaydedilmiştir ki bu değerler göreceli olarak 10 dk ısıtılan pillerde elde edilen $13,564 \text{ mA cm}^{-2}$ 'ye oranla yüksektir. Fotovoltaik karakteristikler göstermektedir ki en yüksek enerji dönüşüm verimi 85°C 'ta 15 dakika boyunca ısıtılan MAPbI₃ filmiyle üretilen güneş pillerinde %5,7 olarak kaydedilmiştir. Elde edilen verimler daha önceki bölümler ile kıyaslandığında düşük olsa da üretilen ortam koşullarının diğer bölümlerle uyumlu olması nedeniyle sonuçların kabul edilebilir ölçüde farklılık gösterdiği söylenebilir. Kaynak araştırmasında belirtildiği gibi bl-TiO₂ tabanlı perovskite güneş pillerinde en önemli sorun tekrarlanabilir sonuçların üretilmesidir. Sonuç olarak 3-OMe SAM malzemesi ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ üzerine üretilen güneş pillerinin en iyi çalışma koşullarının 5000 rpm kaplama hızında elde edilen 150 nm kalınlığında MAPbI₃ filminin 85°C 'ta 15 dakika boyunca ısıtılmasının olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle yapılacak olan tekrarlanabilirlik çalışmalarında bu koşulların oluşturularak seri güneş pili üretiminin yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.33. 3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sürelerde ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı (a) I-V eğrileri ve (b) logaritmik I-V eğrileri.

Çizelge 4.16. 3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş farklı sürelerde ısıtılan MAPbI₃ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Süre	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
5 dakika	0,787	15,516	35,788	4,370
10 dakika	0,820	13,564	42,276	4,705
15 dakika	0,73	17,81	41,32	5,370
20 dakika	0,705	15,13	43,68	4,657

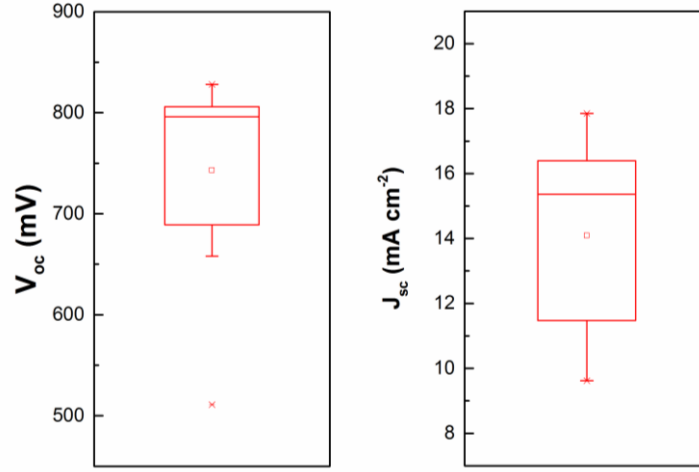
4.2.2.6. MAPbI₃ Güneş Pillerinin Tekrarlanabilirlik Denemeleri

Modifikasyonun üretilen bl-TiO₂ tabanlı MAPbI₃ güneş pillerinin tekrarlanabilirliği üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla modifiye edilmiş güneş pillerinin en iyi çalışma koşullarında ve modifiye edilmemiş güneş pillerinin başlangıç koşullarında seri pil üretimleri gerçekleştirilmiştir. Tüm fotovoltaiik özelliklerin “kutu grafikleri (box-chart)” hazırlanarak tekrarlanabilirliğin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kutu grafiğinin en önemli avantajı, elde edilen verileri merkezsiz konum, yayılma ve aykırı değerleri tanımlamaya olanak sağlamasıdır. Değerler arasındaki büyük değişimler ve ortalama değerler net bir şekilde kutu grafiğinden yorumlanabilmektedir.

4.2.2.6.1. Modifiye Edilmemiş Güneş Pilleri

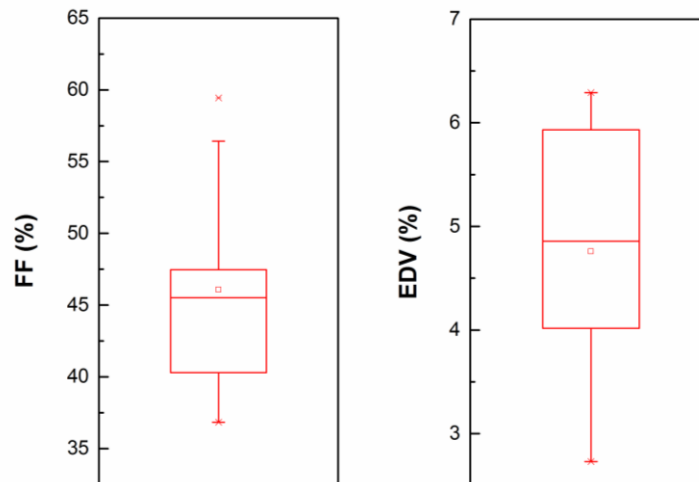
Başlangıç koşullarında modifiye edilmeden hazırlanan bl-TiO₂ filmi üzerinde 200 nm kalınlığında 85°C’ta 15 dk ısıtılan MAPbI₃ ile güneş pili üretilmiştir. Sonuç olarak üretilen 11 güneş pilinden elde edilen fotovoltaiik özelliklerin kutu grafiği analizi Şekil 4.34 ve 4.35’te verilmiştir. Şekil 4.34’de görüldüğü gibi üretilen güneş pillerinde elde edilebilecek en yüksek V_{oc} değeri yaklaşık 850 mV iken en düşük 500 mV civarındadır. Alt çeyrek ve üst çeyrek değerlerinin 700-800 mV aralığında olması üretilen pillerin V_{oc} değerlerinin dar bir aralıkta değiştiğini ve sonuçlarının 800 mV bandına yığıldığını göstermektedir. Ayrıca ortalama V_{oc} değerinin 750 mV olduğu görülmektedir. J_{sc} değerleri için çizilen kutu grafiğine bakıldığında en yüksek ve en düşük değerlerin birbirine oldukça uzak olduğu görülmektedir. Bunun nedeni oluşan MAPbI₃ kristallerinin morfolojik özelliklerinden dolayı yük ayrımında yaşanan sorunlardır. Bu nedenle üretilen pillerin akım değerleri geniş bir aralıkta değişmektedir. Buna rağmen grafikte 15-17 mA cm⁻² bandında bir yığılma olması ortalama değerin 14 mA cm⁻² olarak bu alt ortalama

değere yakın olması göreceli olarak sonuçların tekrarlanabilir olduğunu varsaymamızı sağlamaktadır.



Şekil 4.34. Modifiye edilmemiş bil-TiO₂ tabanlı MAPbI₃ güneş pillerinin karşılaştırmalı tekrarlanabilirlik V_{oc} ve J_{sc} kutu grafiği analizi.

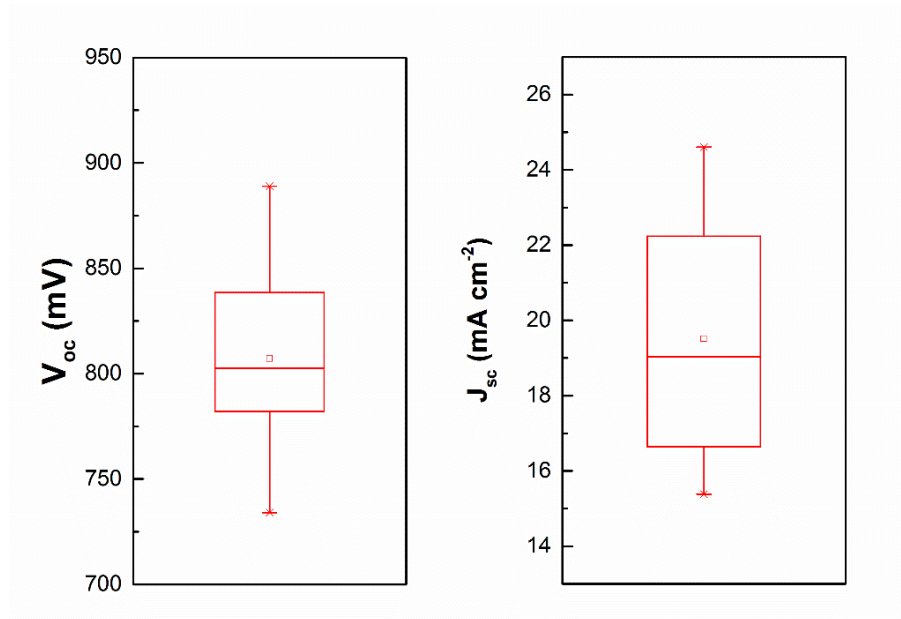
Şekil 4.35'te görüldüğü gibi en yüksek FF değeri %60 olarak belirlenmesine rağmen ortalama değer %40-50 arasında değişmektedir. Ayrıca verilerin yığıldığı aralık %45-50 bandındadır ve ortalama değer yine yaklaşık %48'tir. Bu nedenle ortalama FF değeri %45 olarak değerlendirilebilir. Üretilen pillerin verimlerine bakıldığında alt ve üst çeyrek değerleri %4-6 arasındadır ve yine ortalama verim %5 olarak belirlenmiştir.



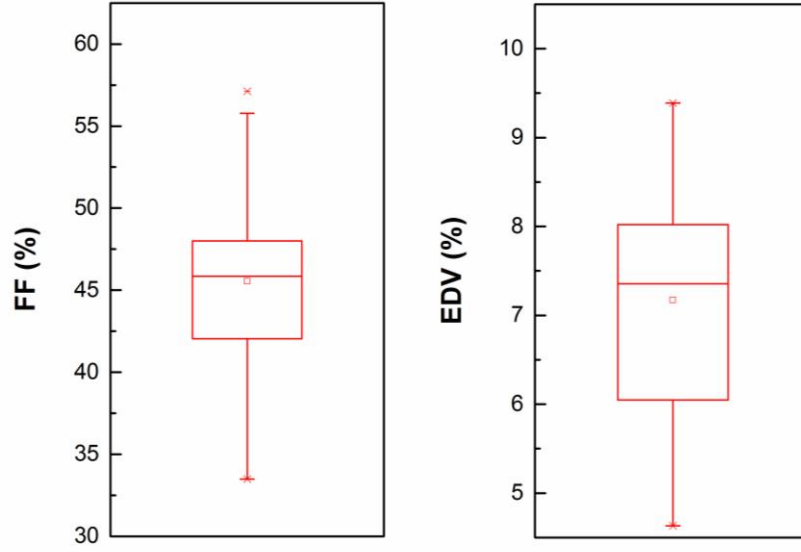
Şekil 4.35. Modifiye edilmemiş bil-TiO₂ tabanlı MAPbI₃ güneş pillerinin karşılaştırmalı tekrarlanabilirlik FF ve EDV kutu grafiği analizi.

4.2.2.6.2. 1-OMe SAM ile Modifikasyonlu Güneş Pilleri

1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO_2 tabanlı güneş pillerinin en yüksek verimli çalıştığı koşullar 200 nm kalınlığında 85°C 'ta 15 dk ısıtılan MAPbI_3 ile elde edilmiştir. Bu nedenle bu koşullarda seri halde üretilen 16 adet güneş pilinden elde edilen fotovoltaiik özelliklerin kutu grafiği analizleri yapılmıştır. Şekil 4.36 üretilen güneş pillerinde elde edilen en yüksek ve en düşük değerlerin $740\text{-}900 \text{ mV}$ aralığında olduğunu göstermektedir. Alt ve üst çeyrek değerlerinin $780\text{-}840 \text{ mV}$ aralığında olması 1-OMe ile modifiye edilen pillerin V_{oc} değerlerinin tekrarlanabilirliğinin modifiye edilmemiş güneş pillerine oranla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ortalama V_{oc} değeri ise yaklaşık 800 mV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen J_{sc} değerleri ise $15\text{-}25 \text{ mA cm}^{-2}$ gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. Ortalama J_{sc} değeri ise 19 mA cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.37 ise FF ve verimlerin kutu grafiği analizi sonuçlarını göstermektedir. FF değerleri için grafikte görüldüğü gibi $\%42\text{-}48$ aralığındaki alt ve üst çeyrek değerleri sonuçların tekrarlanabilirliğini kanıtlamaktadır. Ortalama FF ise $\%45$ olarak belirlenmiştir. Enerji dönüşüm verimleri $\%5\text{-}9,5$ aralığında olup verilerin $\%50$ 'sinin $\%6\text{-}8$ bandında olduğunu göstermektedir. Ortalama $\%EDV$ ise $\%7$ olarak belirlenmiştir. Bu 1-OMe ile modifiye edilmiş güneş pillerinin hem modifiye edilmemiş güneş pillerinden daha yüksek verimle çalıştığını hem de tüm karakteristikler göz önünde bulundurulduğunda üretilen sonuçların daha tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.



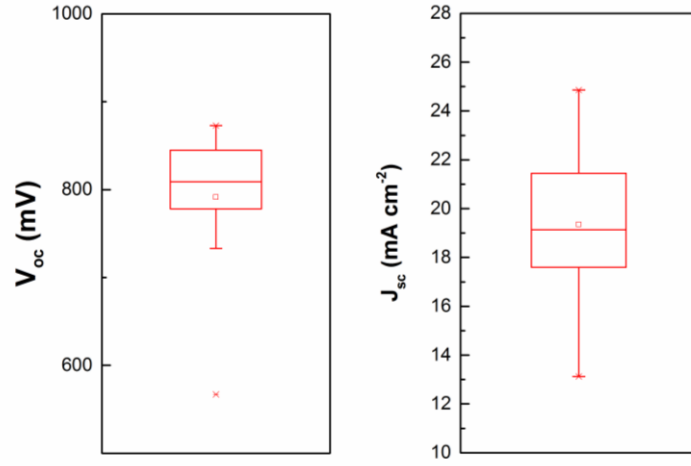
Şekil 4.36. 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO_2 tabanlı MAPbI_3 güneş pillerinin karşılaştırmalı tekrarlanabilirlik V_{oc} ve J_{sc} kutu grafiği analizi.



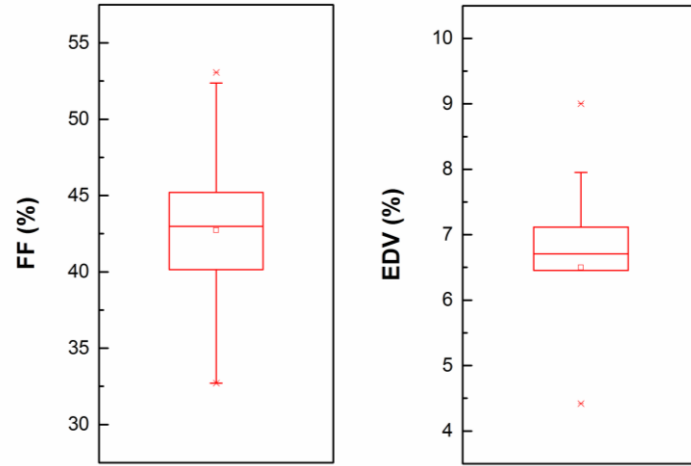
Şekil 4.37. 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO_2 tabanlı MAPbI_3 güneş pillerinin karşılaştırmalı tekrarlanabilirlik FF ve EDV kutu grafiği analizi.

4.2.2.6.3. 2-OMe SAM Modifikasyonlu Güneş Pilleri

2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO_2 tabanlı güneş pillerinin en yüksek verimli çalıştığı koşullar 150 nm kalınlığında 85°C 'ta 15 dk ısıtılan MAPbI_3 ile elde edilmiştir. Bu nedenle bu koşullarda seri halde üretilen 21 adet güneş pilinden elde edilen fotovoltaiik özelliklerin kutu grafiği analizleri yapılmıştır. Şekil 4.38 ve 4.39'de görüldüğü gibi tüm fotovoltaiik özellikler açısından alt ve üst çeyrek değerlerinin oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ortalama V_{oc} değeri yaklaşık 800 mV olarak hesaplanırken üretilen pillerin %50'sinin $750\text{-}850 \text{ mV}$ bandında V_{oc} değeri ürettiği görülmektedir. Üretilen güneş pillerinin en düşük ve en yüksek J_{sc} değerleri sırasıyla 13 ve 25 mA cm^{-2} 'dir. Alt ve üst çeyrek değerleri ise $18\text{-}22 \text{ mA cm}^{-2}$ aralığındadır. Ortalama hesaplanan 20 mA cm^{-2} J_{sc} değeri 1-OMe SAM ile modifiye edilen pillerin ortalama değerinden yüksektir. Şekil 4.39'de görülen FF kutu grafiğinde FF değerlerinin ortalama %40-45 bandında hesaplandığı görülmektedir. En düşük ve en yüksek FF değerleri sırasıyla %32 ve %52'dir. %EDV değerleri en yüksek %9, en düşük %4,5 olarak belirlenmiştir. Ölçülen verilerin %6,5-7 bandına yığılması ve bu aralığın oldukça küçük olması üretilen güneş pillerinin EDV'lerinin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir. Ortalama %EDV ise %7'dir.



Şekil 4.38. 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ tabanlı MAPbI₃ güneş pillerinin karşılaştırmalı tekrarlanabilirlik V_{oc} ve J_{sc} kutu grafiği analizi.

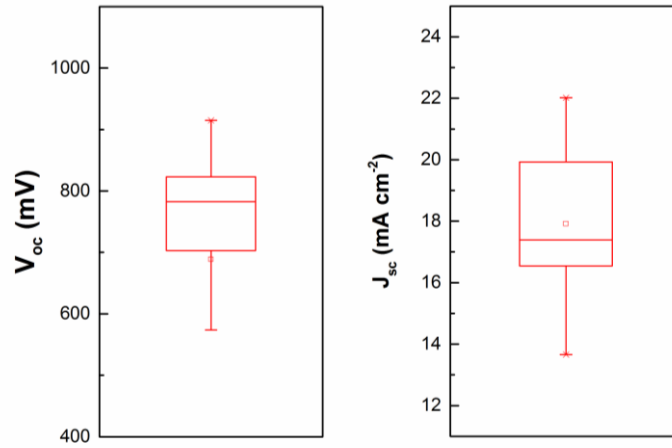


Şekil 4.39. 2-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ tabanlı MAPbI₃ güneş pillerinin karşılaştırmalı tekrarlanabilirlik FF ve EDV kutu grafiği analizi.

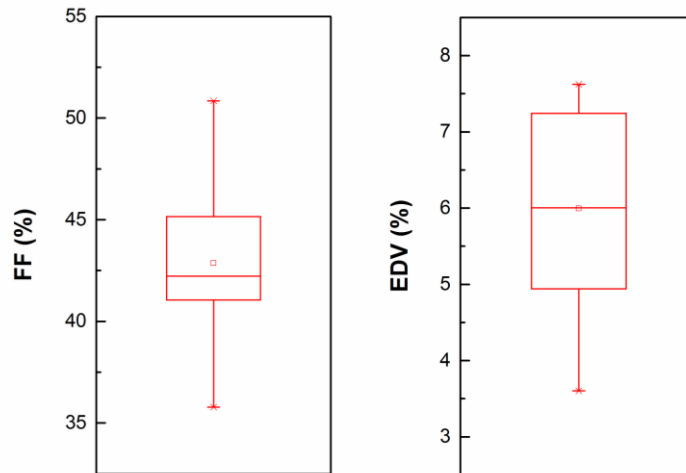
4.2.2.6.4. 3-OMe SAM Modifikasyonlu Güneş Pilleri

3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ tabanlı güneş pillerinin yapılan parametrik çalışmalar sonucu belirlenen en yüksek verimli koşulları 150 nm kalınlığında 85°C'ta 15 dk ısıtılan MAPbI₃ ile elde edilmiştir. Bu koşullarda seri halde üretilen 16 adet güneş pilinin fotovoltaiik karakteristikleri için çizilen kutu grafikleri Şekil 4.40 ve 4.41'de verilmiştir. Elde edilen V_{oc} değerlerine bakıldığında yaklaşık 600-900 mV arasında değiştiği ancak üretilen pillerin %50'sinden 700-800 mV bandında V_{oc} elde edildiği görülmektedir. Elde edilen verilerin yığılma değerinin 800 mV olduğu, bu

nedenle pillerden elde edilen ortalama V_{oc} değerinin 800 mV olduğu söylenebilir. Buna nazaran J_{sc} değerlerinin daha geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Elde edilen en düşük ve en yüksek J_{sc} değerleri sırasıyla 14 ve 22 mA cm^{-2} 'dir ve grafikten anlaşıldığı üzere verilerin yığıldığı aralık 18-20 mA cm^{-2} arasındadır. Ortalama J_{sc} değeri ise yaklaşık 18 mA cm^{-2} 'dir. Şekil 4.41'da görülen kutu grafiklerinde ise FF değerlerinin alt ve üst çeyrek değerlerinin %41-45 arasında değiştiği belirlenmiştir. EDV değerlerine bakıldığında üretilen en düşük ve en yüksek verimin sırasıyla %2 ve %8 olduğu görülmektedir. EDV verimlerin alt ve üst çeyrek değerlerinin %5-7,5 arasında olması 3-OMe modifikasyonlu pillerin tekrarlanabilirliğinin 2-OMe modifikasyonlu pillere göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Ortalama güneş pili EDV ise %6 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.40. 3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO_2 tabanlı MAPbI_3 güneş pillerinin karşılaştırmalı tekrarlanabilirlik V_{oc} ve J_{sc} kutu grafiği analizi.



Şekil 4.41. 3-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş bl-TiO_2 tabanlı MAPbI_3 güneş pillerinin karşılaştırmalı tekrarlanabilirlik FF ve EDV kutu grafiği analizi.

4.3. N-I-P Mezoporik Perovskite Güneş Pilleri

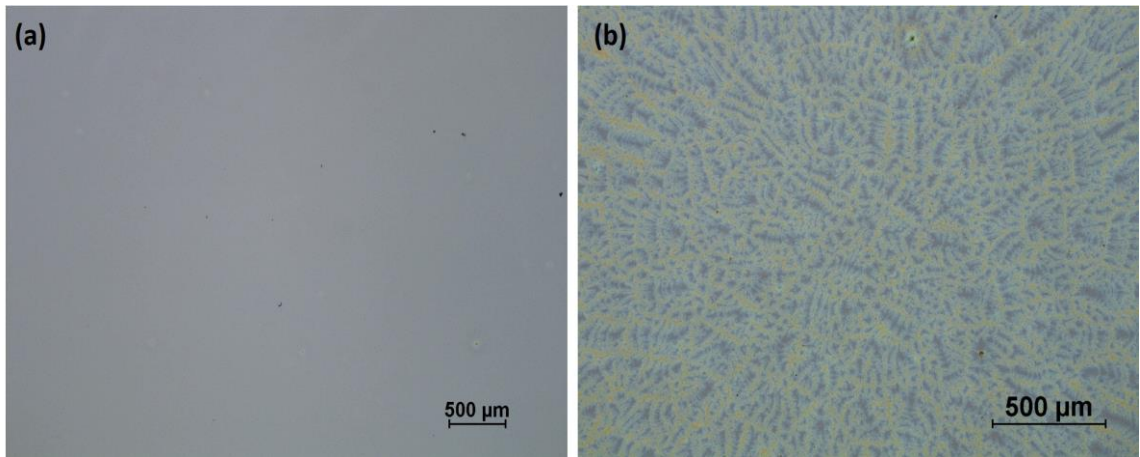
4.3.1. Farklı Perovskite Bileşimlerinin Kullanıldığı Güneş Pilleri

bl-TiO₂ tabanlı güneş pillerinde kullanılacak perovskite türünün belirlenmesi yönteminin aynısı mp-TiO₂ güneş pillerinde de uygulanmıştır. Bu nedenle Bölüm 4.2’de kullanılan 2 perovskite malzemesi de mp-TiO₂ tabanlı güneş pillerinde denenmiştir. N-I-P mezoporik yapıda;

- Cam/FTO/bl-TiO₂/mp-TiO₂/MAPbI₃/ P3HT/MoO₂/Ag
- Cam/FTO/bl-TiO₂/mp-TiO₂/MAPbI_{3-x}Cl_x /P3HT/MoO₂/Ag

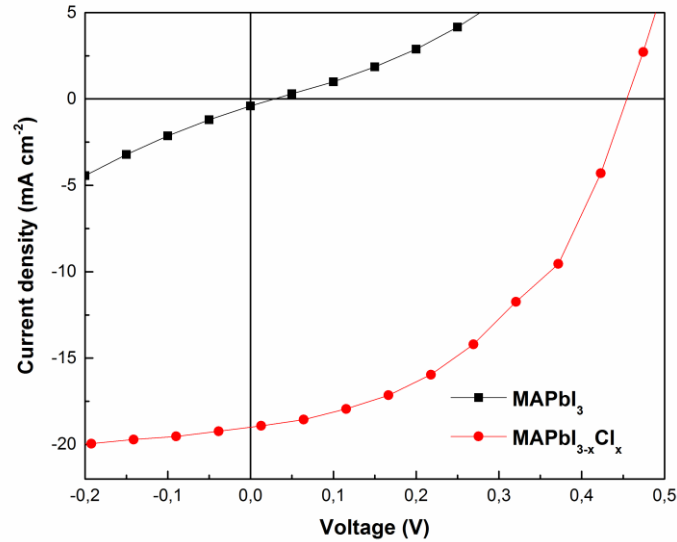
perovskite güneş pilleri üretilmiş ve I-V karakteristikleri karşılaştırılmıştır.

FTO kaplı camlar aynı yöntemle aşındırılmış ve temizlenmiştir. bl-TiO₂ çözeltisi düzlemsel N-I-P yapılı güneş pillerinde uygulanan yöntemle kaplanmış ve sinterlenerek kompakt 90 nm kalınlığında ince film şeklinde kaplanmıştır. mp-TiO₂ çözeltisi ticari olarak üretilen TiO₂ pastanın 0,1 g’ının 1 mL etanol içerisinde seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 1000 rpm dönme hızında 1 dakika boyunca bl-TiO₂ kaplı yüzeyler üzerine kaplanmıştır. Ardından 450°C’ta 30 dakika boyunca sinterlenmiştir. Profilometre ile kalınlıkları 300 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.42’te optik mikroskopta elde edilen bl-TiO₂ ve bl-TiO₂/mp-TiO₂ kaplı yüzeylerin morfolojisi görülmektedir. Beklendiği gibi bl-TiO₂ yüzey morfolojisinin oldukça pürüzsüz olduğu ve mp-TiO₂ yüzeyinde dönme hızının da etkisiyle parçacıkların yüzeyin kenarlarına doğru oluklar oluşturarak gözenekli bir tabaka oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.42. (a) bl-TiO₂ ve (b) bl-TiO₂/mp-TiO₂ kaplı yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri.

0,5:0,5:2,2 molar PbI_2 , PbCl_2 ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ karışımı ile elde edilen $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ çözeltisi spin-kaplama ile 2000 rpm’de 30 s boyunca kaplanmış ve film kaplanan yüzeyler 110°C ’ta 45 dk boyunca ısıtılmıştır. Diğer perovskite denemesi grubu için ise 1,23:1,23 eşmolar oranda PbI_2 :MAI karışımından MAPbI_3 çözeltisi spin-kaplama ile 4000 rpm’de 40 s boyunca kaplanmış ve dönme sırasında tolüen ile yıkanarak perovskite tabakası elde edilmiştir. MAPbI_3 filmi kaplanan yüzeyler 80°C ’ta 5 dk boyunca ısıtılmıştır. Ardından tüm yüzeyler daha önceki bölümlerde boşluk iletim malzemesi olarak seçilen klorobenzendeki kütlece %2’lik P3HT çözeltisi 90 nm kaplanmış ve 110°C ’ta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. Yine PVD sistemi ile 10 nm MoO_2 ve 100 nm Ag sayıcı elektrotlar ile kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.43. MAPbI_3 ve $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ile mesopirik üretilen güneş pillerinin karşılaştırmalı I-V eğrileri.

Şekil 4.43’de elde edilen verilerin I-V eğrileri verilmiştir. Görüldüğü gibi MAPbI_3 perovskite malzemesi ile üretilen güneş pillinden elde edilen J_{sc} ve V_{oc} değerleri oldukça küçüktür. Bunun sebebi dönme esnasında MAPbI_3 kristal oluşumunun sadece tolüen ilavesi ile başarılı olmaması ve kristallerin öbekler halinde gözeneklerin içinde oluşması olabilir. Çünkü dönme esnasında mezopor yüzey içerisine dolan MAPbI_3 çözeltisi tolüen ilave edildiği esnada sürekli bir kristal oluşumunu engellemektedir. Buna karşılık $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite türü kaplama işleminin sonunda sıcaklıkla kristal formuna dönüştürüldüğü için yüzey üzerinde MAPbI_3 perovskite türüne göre daha sürekli bir kristal oluşumu sağlayabilmektedir. Elde edilen 450 mV V_{oc} değeri ve 19 mA cm^{-2} J_{sc} değerleri temas alınan noktalarda $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite üzerinde yük ayrımının başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca düzlemsel güneş pillerinde elde edilen fotovoltaiik

karakteristikler göz önünde bulundurulduğunda düzlemsel güneş pilleri türüne göre daha düşük sonuçlar elde edildiği Çizelge 4.17’de görülmektedir. Sonuç olarak mezoporik güneş pilleri üretiminde MAPbI_{3-x}Cl_x perovskite türünün kullanılarak sıcaklıkla kristallendirme yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.17. MAPbI₃ ve MAPbI_{3-x}Cl_x ile üretilen en yüksek verimli güneş pillerinin fotovoltatik özellikleri.

Örnek	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
MAPbI ₃	0,050	0,402	74,4	0,03 (Çalışmadı)
MAPbI _{3-x} Cl _x	0,453	18,996	44,5	3,80

4.3.2. SAM Molekülleri ile Modifikasyonun Etkisi

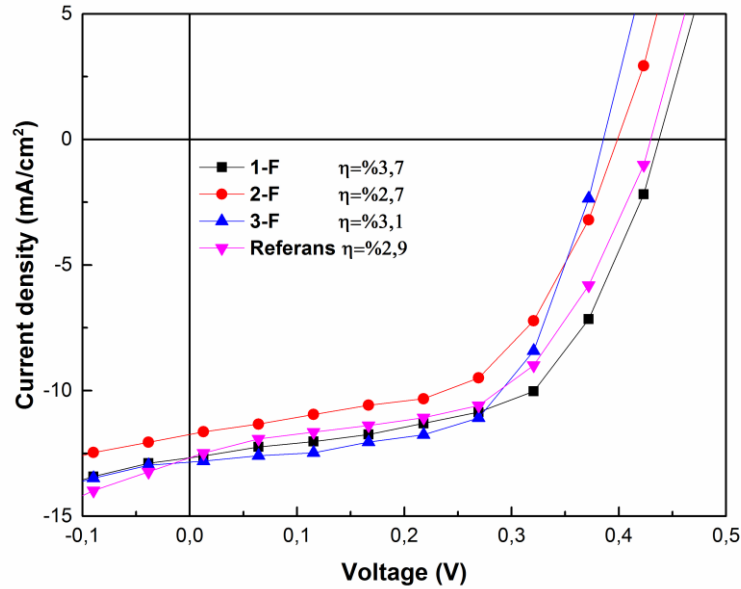
4.3.2.1. Florlu SAM Malzemeleri ile Modifikasyonun Etkisi

Yüksek performansla çalışmadığı belirlenen mp-TiO₂ tabanlı MAPbI_{3-x}Cl_x güneş pillerinin fotovoltatik özellikleri üzerinde, çalışma kapsamında kullanılan SAM moleküllerinin modifikasyonun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla FTO kaplı temizlenmiş cama 90 nm kaplanan bl-TiO₂ filmi üzerine 1000 rpm’de 1 dakika boyunca 0,1 g TiO₂ pasta/1 mL etanol çözeltisi kaplanmış ve 450°C son sıcaklıkta sinterlenerek mp-TiO₂ filmi ele edilmiştir. Hazırlanan yüzeyler 1 mM derişimde DMSO içerisinde florlu 1-F, 2-F ve 3-F SAM çözeltileri içerisinde bir gece boyunca bekletilmiş ve DMSO-aseton sıralamasıyla durulanmıştır. MAPbI_{3-x}Cl_x çözeltisi spin-kaplama ile 2000 rpm’de 30 s boyunca kaplanmış ve film kaplanan yüzeyler 110°C’ta 45 dk boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2’lik P3HT çözeltisi (klorobenzende) aynı şekilde kaplanarak ısıtılmıştır. 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag ile kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.18. Florlu SAM molekülleri ile modifiye edilmiş MAPbI_{3-x}Cl_x ince filmi ile üretilen güneş pillerinin fotovoltatik özellikleri.

Örnek	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
1-F	0,450	12,674	56,383	3,214
2-F	0,414	11,739	54,655	2,657
3-F	0,368	12,840	65,024	3,070
Referans (Modifiye edilmemiş)	0,427	12,674	53,975	2,921

Çizelge 4.18 üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik karakteristiklerini listelemektedir. Görüldüğü gibi fenil boronik asit iskeletine bağlı olan flor sayısı arttıkça pillerde elde edilen V_{oc} değerleri düşmektedir. Florlu fenil boronik asit yapısının elektron çekici özelliğe sahip olması perovskite ile mp-TiO₂ arasındaki iletimi zayıflatmış olabilir. J_{sc} değerleri karşılaştırıldığında 11-12 mA cm⁻² arasında belirlendiğini ve çok değişmediği görülmektedir. FF değeri en yüksek 3-F SAM molekülleri ile modifiye edilmiş güneş pilinde görülmüştür. Modifiye edilmiş ve edilmemiş diğer güneş pillerinden daha yüksek olması mezoporik tabakanın morfolojisinin diğer pillere göre daha homojen kaplanması olabilir.



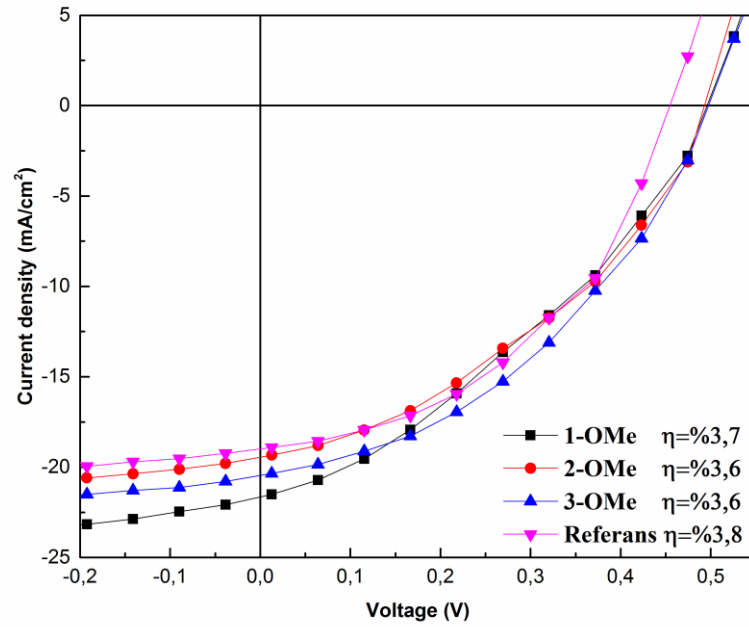
Şekil 4.44. Florlu SAM molekülleri ile modifiye edilerek üretilen mezoporik güneş pillerinin karşılaştırmalı I-V eğrileri.

Şekil 4.44 üretilen güneş pillerinin karşılaştırma I-V eğrilerini göstermektedir. Elde edilen karakteristiklerin birbirine çok yakın olduğu ve florlu SAM moleküllerinin modifikasyonunun üretilen pillerin verimi üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Verimlerin düşük ve modifikasyonun etkisiz olması nedeniyle bu piller üzerinde parametrik tekrarlanabilirlik çalışmasının yapılmamasına karar verilmiştir.

4.3.2.2. Metoksili SAM Malzemeleri ile Modifikasyonun Etkisi

Bu bölümde mp-TiO₂ tabanlı MAPbI_{3-x}Cl_x güneş pillerinin enerji dönüşüm verimleri ve fotovoltaiik özellikleri üzerinde, metoksili SAM moleküllerinin

modifikasyonun etkisi incelenmiştir. FTO yüzeyler aynı şekilde hazırlanmış ve bl-TiO₂/mp-TiO₂ filmleriyle kaplanarak modifikasyon işlemine hazır hale getirilmişlerdir. Yüzeyler bl-TiO₂ yüzeylerinde kullanıldığı gibi 1 mM derişimde DMSO içerisinde metoksili 1-OMe, 2-OMe ve 3-OMe SAM çözeltileri içerisinde bir gece bekletilmişlerdir. Durularak perovskite kaplanmaya hazır hale getirilmişlerdir. MAPbI_{3-x}Cl_x çözeltisi spin-kaplama önceki bölümle aynı şekilde kaplanmış ve film kaplanan yüzeyler 110°C'ta 45 dk boyunca ısıtılmıştır. Kütlece %2'lik P3HT çözeltisi (klorobenzende) aynı şekilde kaplanarak ısıtılmıştır. 10 nm MoO₂ ve 100 nm Ag ile kaplanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.45. Metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilerek üretilen mezoporik güneş pillerinin karşılaştırmalı I-V eğrileri.

Şekil 4.45 ve Çizelge 4.19 sırasıyla üretilen güneş pillerinin I-V eğrilerini ve fotovoltaiik özelliklerini göstermektedir. Metoksili tüm SAM molekülleri güneş pillerinin V_{oc} değerini 450 mV'tan 500 mV'a yükseltmiştir. Ancak diğer mezoporik güneş pillerinde elde edilen sonuçlarla benzer olarak V_{oc} sonuçları perovskite güneş pillerinde elde edilen değerlerden oldukça düşüktür. V_{oc} değerleri bl-TiO₂ yüzeyinin aynı SAM molekülleri ile modifikasyonunda elde edilen eğilim ile benzer bir eğilim göstermektedir. J_{sc} değerleri göz önünde bulundurulduğunda en yüksek akım değeri 21,7 mA cm⁻² ile 1-OMe SAM molekülleri ile modifiye edilmiş mezoporik yüzeyde kaydedilmiştir. Yine bl-TiO₂ yüzeylerinin modifikasyonunda elde edilen eğilime benzer bir eğilim elde edilmesi ve metoksili SAM molekülleri modifikasyonunun kısa devre akımlarını yükseltmesinin

sebebi enerji bant aralığının modifikasyon işlemi sonucu perovskite malzemesinin bant aralığına yaklaşması ve yük ayrımının başarılı gerçekleşmesini sağlaması olabilir. Metoksili SAM moleküllerinin üretilen güneş pillerinin J_{sc} ve FF değerleri üzerinde farklı etkilere sahip olması ise iskelete bağlı bulunan farklı metoksi grubu sayısının dipol momentini etkileyerek modifiye edilmiş yüzeylerin elektriksel potansiyelini değiştirerek elektron iletimini etkilemesidir. Verimler ise modifikasyonlu ve modifikasyonsuz pillerde %3,6 ve %3,8 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak pil karakteristiklerinin neredeyse aynı olması ve hesaplanan verimler üzerinde modifikasyonun çok büyük etkisinin olmaması nedeniyle florlu SAM moleküllerinin modifikasyonunda olduğu gibi parametrik ve tekrarlanabilirlik çalışmalarının yapılmamasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.19. Metoksili SAM molekülleri ile modifiye edilmiş $MAPbI_{3-x}Cl_x$ ince filmi ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri.

Örnek	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	Verim (%)
1-OMe	0,513	21,666	33,037	3,670
2-OMe	0,493	17,361	45,440	3,611
3-OMe	0,520	19,458	35,779	3,621
Referans (Modifiye edilmemiş)	0,453	18,996	44,445	3,825

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

P-I-N düzlemsel, N-I-P düzlemsel ve N-I-P mezoporik olarak 3 farklı dizilimde ve 2 farklı perovskite türünde güneş pillerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. P-I-N düzlemsel perovskite güneş pillerinin üretimi kolay olduğundan çalışma kapsamında seçilen perovskite türlerinden biri olan MAPbI₃ perovskite türü için kaplama yönteminin belirlenmesi denemeleri yapılmıştır. Toluen ile yıkama ve doğrudan sıcaklık yöntemlerinin perovskite kristallerinin oluşumu ve üretilen güneş pillerinin verimlerinin ve elde edilen verimlerin tekrarlanabilirliğinin karşılaştırılması yapılmıştır. Sonuç olarak en tekrarlanabilir sonuçları veren tolüen yıkama işlemi ile üretilen güneş pillerinin enerji dönüşüm verimi ortalama %9,54 ($\pm 0,5$) olarak belirlenmiştir. Ayrıca üretilen güneş pilleri %90 gibi bir tekrarlanabilirliğe sahiptir. Ancak belirlenen J_{sc} ve FF değerleri sırasıyla 13,24 mA/cm² ve %56 olarak perovskite güneş pilleri için literatüre göre düşüktür. Bu nedenle güneş pilleri üretilirken aynı dizilimle diğer perovskite türü de denenmiştir.

Perovskite türlerinin karşılaştırılabilmesi için P-I-N düzlemsel cam/ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/Al ve cam/ITO/PEDOT:PSS/MAPbI_{3-x}Cl_x/PCBM/Al dizilimleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. MAPbI₃ perovskite bileşimi tolüen ile yıkama işlemi ile MAPbI_{3-x}Cl_x perovskite bileşimi ise sıcaklık uygulanması ile kristallendirilmiştir. Üretilen pillerin enerji dönüşüm verimleri hesaplandığında MAPbI₃ güneş pilinin %7,2 ve MAPbI_{3-x}Cl_x güneş pilinin %4,0 ile çalıştığı belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik çalışmaları yapıldığında ise yine MAPbI₃ bileşimi %70 gibi bir tekrarlanabilirlikle MAPbI_{3-x}Cl_x bileşimine göre daha yüksek sonuç vermiştir. Ayrıca bu güneş pillerinin zamanla kararlılığına bakıldığında MAPbI₃ ince filmi ile üretilen pillerin 48 saat bekleme süresinin sonunda %6,5 verimle, MAPbI_{3-x}Cl_x içeren piller ise %1,0 verimle çalıştığı belirlenmiştir. Bu nedenle TiO₂ tabanlı çalışmalarda öncelikli olarak MAPbI₃ perovskite bileşimi kullanılmıştır.

TiO₂ tabanlı N-I-P dizilimli düzlemsel ve mezoporik perovskite güneş pillerinin üretimi için seçilen P3HT boşluk iletim malzemesinin uygun çalışma koşullarının belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bunun için bl-TiO₂ üzerinde cam/FTO/bl-TiO₂/MAPbI₃/P3HT/MoO₂/Ag dizilimini temel alan düzlemsel güneş pilleri ilk olarak farklı kalınlıklarda P3HT tabakası ile hazırlanarak karşılaştırılmıştır. 100, 90, 55 ve 40

nm olarak 4 farklı kalınlığa sahip P3HT tabakası ile hazırlanan MAPbI₃ güneş pillerinin fotovoltaiik karakteristikleri karşılaştırıldığında en iyi sonuç %6,5 enerji dönüşüm verimi ile 90 nm P3HT tabakasıyla hazırlanan güneş pillerinde elde edilmiştir. P3HT filminin çok kalın olması durumunda verimlerin düşmesi yük ayırımından gelen boşlukların P3HT tabakasına iletimi sırasında bir bariyer ile karşılaşması olarak değerlendirilebilir. Çok ince olması durumunda ise boşlukların iletilemeden geri yük birleşimi yaşaması olarak varsayılabilir. Ayrıca P3HT gibi konjüge polimerlerin düzlemsellik derecesi ve yük taşıma özellikleri arasında ilişki bulunmasından dolayı bu tabakanın ısıtılma sıcaklığı da büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle en uygun sıcaklığın belirlenmesi için 90 nm kaplanan P3HT filmi 100, 105, 110 ve 115°C olmak üzere 4 farklı son sıcaklıkta 20 dk boyunca ısıtılmıştır. En iyi sonuçlar %6,3 dönüşüm verimi 90 nm kalınlığındaki filmin 110°C'ta 20 dk ısıtılması yöntemiyle elde edildiğinden ilerleyen çalışmalarda koşullar uygulanmıştır.

bl-TiO₂ filmi fotovoltaiik cihazlarda en çok kullanılan elektron iletim malzemesi olmasına rağmen yüzeye kaplandığında pürüzlü ve delikli bir yapıya sahip olması üstüne kaplanacak olan malzemelerin morfolojisini bozmakta ve elektron ekstraksiyonunu sınırlamaktadır. Bu nedenle çalışma kapsamında seçilen SAM molekülleri ile bl-TiO₂ yüzeyleri modifiye edilmiş ve pillerin fotovoltaiik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Florlu SAM malzemelerinin modifikasyonu sonucu enerji dönüşüm verimlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ancak metoksili SAM molekülleri ile yapılan çalışmalar modifikasyon işleminin üretilen pillerin fotovoltaiik özelliklerini arttırdığı gözlenmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş yüzeyler karşılaştırıldığında J_{sc} değerlerinin 16 mA cm⁻²'den 23 mA cm⁻²'ye değişiminin modifikasyon sonucu enerji dönüşüm verimlerinin %5,9'dan %9,4'e yükseldiği gözlenmiştir. Yapılan EQE karakterizasyon işlemleri ile elde edilen akım yükselmesi doğrulanmıştır. Ayrıca modifikasyon sonrası bl-TiO₂ yüzeylerinin elektriksel potansiyelleri belirlenmiştir. Modifikasyon işleminin yüzey morfolojisini önemli ölçüde düzelttiği bl-TiO₂ ve MAPbI₃ için kaydedilen AFM ve SEM sonuçları ile desteklenmiştir.

Modifikasyon yapılan yüzeylerin en iyi çalışma koşullarının belirlenebilmesi MAPbI₃ filminin parametrik çalışması kapsamında 400, 260, 200 ve 150 nm olarak 4 farklı kalınlık, 80, 85, 90 ve 100°C olarak 4 farklı sıcaklık ve 5, 10, 15 ve 20 dakika olarak 4 farklı süre denemesi yapılmıştır. Sonuç olarak her bir metoksili SAM molekülü için elde edilen en iyi koşullar aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

- 1-OMe SAM malzemesi ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ üzerine üretilen güneş pillerinin parametrik çalışmasında 200 nm kalınlığında MAPbI₃ filminin 85°C'ta 15 dakika boyunca ısıtılmasının en yüksek verimle çalışan piller olduğu belirlenmiştir.
- 2-OMe SAM malzemesi ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ üzerine üretilen güneş pillerinin en iyi çalışma koşullarının 5000 rpm kaplama hızında elde edilen 150 nm kalınlığında MAPbI₃ filminin 85°C'ta 15 dakika boyunca ısıtılmasının olduğu belirlenmiştir.
- 3-OMe SAM malzemesi ile modifiye edilmiş bl-TiO₂ üzerine üretilen güneş pillerinin en iyi çalışma koşullarının 150 nm kalınlığında MAPbI₃ filminin 85°C'ta 15 dakika boyunca ısıtılmasının olduğu belirlenmiştir.

Modifikasyonun üretilen bl-TiO₂ tabanlı MAPbI₃ güneş pillerinin tekrarlanabilirliği üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla modifiye edilmiş güneş pillerinin en iyi çalışma koşullarında ve modifiye edilmemiş güneş pillerinin başlangıç koşullarında seri pil üretimleri gerçekleştirilmiştir.

- Modifiye edilmemiş güneş pillerinin başlangıç koşullarındaki tekrarlanabilirlik çalışmalarında, pillerin verimlerine bakıldığında alt ve üst çeyrek değerleri, yani pillerin %50 oranında verimleri %4-6 arasındadır ve ortalama verim %5 olarak belirlenmiştir.
- 1-OMe modifikasyonlu güneş pillerinin enerji dönüşüm verimleri %5-9,5 aralığında olup verilerin %50'sinin %6-8 bandındadır. Ortalama %EDV ise %7 olarak belirlenmiştir. Bu 1-OMe ile modifiye edilmiş güneş pillerinin hem modifiye edilmemiş güneş pillerinden daha yüksek verimle çalıştığını hem de tüm karakteristikler göz önünde bulundurulduğunda üretilen sonuçların daha tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.
- 2-OMe SAM modifikasyonlu güneş pillerinin tekrarlanabilirlik denemelerinin sonucunda hesaplanan ortalama J_{sc} değeri 20 mA cm⁻²'dir. %EDV değerleri en yüksek %9, en düşük %4,5 olarak belirlenmiştir. Ölçülen verilerin %6,5-7 bandına yığılması ve bu aralığın oldukça küçük olması üretilen güneş pillerinin EDV'lerinin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir. Ortalama %EDV ise %7'dir. Modifikasyonsuz ve 1-OMe modifikasyonlu güneş pillerine göre daha yüksek tekrarlanabilirlik elde edilmiştir.

- 3-OMe modifikasyonlu güneş pillerinin %EDV değerlerine bakıldığında üretilen en düşük ve en yüksek verim sırasıyla %2 ve %8 olarak belirlenmiştir. EDV verimlerinin alt ve üst çeyrek değerleri %5-7,5 arasında hesaplanmıştır. Bu durum 3-OMe modifikasyonlu pillerin tekrarlanabilirliğinin 2-OMe modifikasyonlu pillere göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Ortalama güneş pili EDV ise %6 olarak belirlenmiştir.

N-I-P mezoporik yapıda farklı perovskite bileşimlerinin etkisinin belirlenmesi için cam/FTO/bl-TiO₂/mp-TiO₂/MAPbI₃/P3HT/MoO₃/Ag ve cam/FTO/bl-TiO₂/mp-TiO₂/MAPbI_{3-x}Cl_x/P3HT/MoO₃/Ag diziliminde pil üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen %EDV değerleri sırasıyla %0,03 ve %3,8 olarak hesaplanmıştır. MAPbI₃ toluen ile yıkama işlemi ile elde edilmesinin mesoporik yüzeyde sürekli kristal oluşumuna izin vermediği için verimin düşük olduğu düşünülmektedir. MAPbI_{3-x}Cl_x filmi sıcaklık ile oluşturulduğundan kristal oluşumunun daha başarılı olduğu ancak buna rağmen düzlemsel dizilimde üretilen pillere göre oldukça düşük verim verdiği belirlenmiştir.

mp-TiO₂ yüzeylerinde SAM modifikasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla seçilen SAM malzemeleri ile modifiye edilerek hazırlanan güneş pillerinin verimleri kıyaslanmıştır. Florlu SAM molekülleri ile yapılan denemelerde en yüksek pil verimleri 1-F, 2-F, 3-F ve modifikasyonsuz piller için sırasıyla %3,2, %2,7, %3,1 ve %3 olarak belirlenmiştir. %EDV ve fotovoltaiik karakteristikler göz önünde bulundurulduğunda modifikasyon işleminin verimler üzerinde olumlu etki göstermediği gibi pil verimleri düzlemsel türlere göre oldukça düşük olarak belirlenmiştir. Bu nedenle bu pillerin tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmamıştır. Yine benzer olarak metoksili SAM molekülleri ile yapılan denemelerde en yüksek pil verimleri 1-OMe, 2- OMe, 3- OMe ve modifikasyonsuz piller için sırasıyla %3,7, %3,6, %3,6 ve %3,8 olarak belirlenmiştir. Florlu SAM molekülleriyle modifikasyon işleminde olduğu gibi metoksili SAM moleküllerinin de verimler üzerinde olumlu bir etkisi olmamıştır. Molekül yapısının oldukça küçük olması dolayısıyla düzlemsel pillerde görüldüğü gibi büyük bir iyileşme olmadığı düşünülmektedir. Bu modifikasyon işlemi ile üretilen pillerin verimlerinin de oldukça düşük olması nedeniyle bu pillerin de tekrarlanabilirlik denemeleri yapılmamıştır.

5.2. Öneriler

Perovskite güneş pilleri yüksek verimleri ile günümüzde oldukça ilgi çeken ve geleneksel silisyum tabanlı güneş pilleriyle rekabet etme potansiyeline sahip bir teknolojidir. Perovskite bileşimlerinin oldukça fazla olması ve farklı kaplama teknikleri ile elde edilebiliyor olması ticari cihaz üretimi açısından üreticiye esneklik sağlamaktadır. Farklı perovskite türlerinin denenmesi ya da farklı enerji band aralığına sahip türlerinin tandem (çok eklemlı) yapılı güneş pillerine uygulanarak yüksek verimler elde edilebilmesi olasıdır. Bu nedenle hem güneş pillerinin diziliminde hem de bileşimde küçük değişiklikler pil verimlerinde büyük değişikliklere sebep olacaktır. Kapsama teknikleri arasında vakum ortamında buharlaştırma ya da DSSC güneş pillerinin üretimine benzer olarak basitçe laboratuvar ortamında ıslak kimyasallarla elde edilebiliyor olması ucuz ve kolay üretime olanak sağlamaktadır. Her geçen gün uygulanan tekniklerin geliştirilmesi ve pil üretiminde elde edilen filmlerin iyileştirilmesi bu güneş pilleri üzerine daha fazla çalışma yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Ticari değerinin artırılması ve katma değer sağlayan bir ürüne dönüştürülebilmesi için öncelikle hücre boyutundaki denemelere ek olarak büyük ölçekli üretimde optimum koşulların elde edilebilmesi için seri üretim teknikleri geliştirilmedi.

Perovskite güneş pillerinin diğer gelişime açık tarafları da esnek yüzeyler üzerine kolaylıkla uygulanarak uygulama ve üretim açısından hem maliyeti düşürmesi hem de ürün değerini arttırması gibi avantajlara sahip olmasıdır. Esnek yüzeyler üzerinde üretimlerinde perovskite malzemesinin kristallenmesinde sürekli kristal oluşumunu engelleyen durumların önüne geçilerek verimlerin ve fotovoltaiik karakteristiklerin iyileştirilmesi sağlanabilir. Ek olarak diğer güneş pili türleriyle birlikte kullanım denemeleri şu an için literatürde üzerinde çok çalışma yapılmamış bir alandır. Bu nedenle getirdiği maliyet avantajı ile diğer nesil güneş pilleriyle birleştirilerek üretim maliyetlerinin 2-3 kat düşürülmesi sağlanabilir.

Bunun yanında perovskite bileşimlerinin havaya ve neme hassas olması ticarileşmesinin ve tekrarlanabilirliğinin sağlanması önünde büyük bir engeldir. Çeşitli enkapsülasyon teknikleri geliştirilerek bu problem önüne geçilmesi ve tekrarlanabilir verimlere ulaşılması perovskite güneş pili teknolojisinin ticarileştirilmesini kolaylaştıracaktır.

KAYNAKLAR

- Adams, W. G. ve Day, R. E., 1876, On the action of light on selenium, *Proceedings of the Royal Society of London* London, 113-117.
- Angel, F. A., Lyubarskaya, Y. L., Shestopalov, A. A. ve Tang, C. W., 2014, Degradation of self-assembled monolayers in organic photovoltaic devices, *Organic Electronics*, 15 (12), 3624-3631.
- Ardağ, Y., 2012, Güneş Pili Karakteristiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli, 28-30.
- Bagher, A. M., Vahid, M. M. A. ve Mohsen, M., 2015, Types of Solar Cells and Application, *American Journal of Optics and Photonics*, 3 (5), 94-113.
- Beaumont, N., Hancox, I., Sullivan, P., Hatton, R. A. ve Jones, T. S., 2011, Increased efficiency in small molecule organic photovoltaic cells through electrode modification with self-assembled monolayers, *Energy & Environmental Science*, 4 (5), 1708-1711.
- Bi, D. Q., Moon, S. J., Haggman, L., Boschloo, G., Yang, L., Johansson, E. M. J., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M. ve Hagfeldt, A., 2013a, Using a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH₃NH₃PbI₃) for thin film solar cells based on ZrO₂ and TiO₂ mesostructures, *Rsc Advances*, 3 (41), 18762-18766.
- Bi, D. Q., Yang, L., Boschloo, G., Hagfeldt, A. ve Johansson, E. M. J., 2013b, Effect of Different Hole Transport Materials on Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite-Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (9), 1532-1536.
- Bigelow, W. C., Pickett, D. L. ve Zisman, W. A. J., 1946, *Colloid Interface Science*, 1 (513).
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K. ve Gratzel, M., 2013, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499 (7458), 316-+.
- Cai, B., Xing, Y. D., Yang, Z., Zhang, W. H. ve Qiu, J. S., 2013, High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites, *Energy & Environmental Science*, 6 (5), 1480-1485.
- Chaki, N. K. ve Vijayamohanan, K., 2002, Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications, *Biosensors & Bioelectronics*, 17 (1-2), 1-12.
- Chen, C. C., Bae, S. H., Chang, W. H., Hong, Z. R., Li, G., Chen, Q., Zhou, H. P. ve Yang, Y., 2015, Perovskite/polymer monolithic hybrid tandem solar cells utilizing a low-temperature, full solution process, *Materials Horizons*, 2 (2), 203-211.

- Chen, G., Zheng, J. H., Zheng, L. L., Yan, X., Lin, H. D. ve Zhang, F. Y., 2017, Crack-free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layer via continuous dripping method for high-performance mesoporous perovskite solar cells, *Applied Surface Science*, 392, 960-965.
- Chong, L. W., Chien, H. T. ve Lee, Y. L., 2010, Assembly of CdSe onto mesoporous TiO_2 films induced by a self-assembled monolayer for quantum dot-sensitized solar cell applications, *Journal of Power Sources*, 195 (15), 5109-5113.
- Christians, J. A., Fung, R. C. M. ve Kamat, P. V., 2014, An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2), 758-764.
- Cojocaru, L., Uchida, S., Sanehira, Y., Nakazaki, J., Kubo, T. ve Segawa, H., 2015, Surface Treatment of the Compact TiO_2 Layer for Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Chemistry Letters*, 44 (5), 674-676.
- Colella, S., Mosconi, E., Fedeli, P., Listorti, A., Gazza, F., Orlandi, F., Ferro, P., Besagni, T., Rizzo, A., Calestani, G., Gigli, G., De Angelis, F. ve Mosca, R., 2013, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties, *Chemistry of Materials*, 25 (22), 4613-4618.
- Collet, J., Tharaud, O., Chapoton, A. ve Vuillaume, D., 2000, Low-voltage, 30 nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films, *Applied Physics Letters*, 76 (14), 1941-1943.
- Conings, B., Baeten, L., De Dobbelaere, C., D'Haen, J., Manca, J. ve Boyen, H. G., 2014, Perovskite-Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency with High Reproducibility Using a Thin Film Sandwich Approach, *Advanced Materials*, 26 (13), 2041-2046.
- Çağal, F. E., 2009, Biyokütle enerjisi potansiyelinin Türkiye açısından değerlendirilmesi, Yüksek Lisans, *İstanbul Technical University*, İstanbul.
- Era, M., Hattori, T., Taira, T. ve Tsutsui, T., 1997, Self-organized growth of PbI-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition, *Chemistry of Materials*, 9 (1), 8-&.
- Etch, P., 2016, What is Plasma Cleaning?, <http://www.plasmaetch.com/plasma-cleaning.php>: [08.01.2017].
- Förch, R., Schönherr, H. ve Jenkins, A. T. A., 2009, Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology, *İngiltere*, John Wiley & Sons, p. Appendix C: Contact Angle Goniometry (471-473).
- Gamliel, S. ve Etgar, L., 2014, Organo-metal perovskite based solar cells: sensitized versus planar architecture, *Rsc Advances*, 4 (55), 29012-29021.

- Glunz, S. W., Preu, R. ve Biro, D., 2012, Crystalline Silicon Solar Cells-State-of-the-Art and Future Developments, In: Comprehensive Renewable Energy, Eds: Sayigh, A., *Italy*: Elsevier, p. 6-8.
- Gonzalez-Pedro, V., Juarez-Perez, E. J., Arsyad, W. S., Barea, E. M., Fabregat-Santiago, F., Mora-Sero, I. ve Bisquert, J., 2014, General Working Principles of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ Perovskite Solar Cells, *Nano Letters*, 14 (2), 888-893.
- Grancini, G., Marras, S., Prato, M., Giannini, C., Quarti, C., De Angelis, F., De Bastiani, M., Eperon, G. E., Snaith, H. J., Manna, L. ve Petrozza, A., 2014, The Impact of the Crystallization Processes on the Structural and Optical Properties of Hybrid Perovskite Films for Photovoltaics, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (21), 3836-3842.
- Green, M., 2006, Third-Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion, *Berlin*, Springer, p.
- Green, M. A., Conibeer, G. ve Willoughby, A., 2014, Developments in Crystalline Silicon Solar Cells, In: Solar Cell Materials: Developing Technologies, Eds: Green, M. A.: John Wiley & Sons, Ltd, p. 1-5.
- Guo, Y. L., Liu, C., Inoue, K., Harano, K., Tanaka, H. ve Nakamura, E., 2014, Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (34), 13827-13830.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. ve Pettersson, H., 2010, Dye-sensitized solar cells, *Chemical Reviews*, 110 (11), 6595–6663.
- Hao, F., Stoumpos, C. C., Liu, Z., Chang, R. P. H. ve Kanatzidis, M. G., 2014, Controllable Perovskite Crystallization at a Gas-Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (46), 16411-16419.
- Hau, S. K., Yip, H. L., Ma, H. ve Jen, A. K. Y., 2008, High performance ambient processed inverted polymer solar cells through interfacial modification with a fullerene self-assembled monolayer, *Applied Physics Letters*, 93 (23).
- Hau, S. K., Cheng, Y. J., Yip, H. L., Zhang, Y., Ma, H. ve Jen, A. K. Y., 2010, Effect of Chemical Modification of Fullerene-Based Self-Assembled Monolayers on the Performance of Inverted Polymer Solar Cells, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2 (7), 1892-1902.
- Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C. S., Chang, J. A., Lee, Y. H., Kim, H. J., Sarkar, A., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M. ve Seok, S. I., 2013, Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, *Nature Photonics*, 7 (6), 487-492.

- Huang, L. C., Liu, H. W., Liang, C. W., Chou, T. R., Wang, L. ve Chao, C. Y., 2012, Self-assembled multilayers of modified ITO in polymer solar cells by soft-imprinting, *Soft Matter*, 8 (5), 1467-1472.
- Jacob, H., Schmidt, S. O., Naggert, H., Klaub, M., Brandenburg, H., Flöser, B., Schlimm, A. ve Tuczek, F., 2016, <https://www.ac.uni-kiel.de/de/tuczek/forschungsgebiete/oberflaechen-und-schalter>: [27.12.2016].
- Jeng, J. Y., Chen, K. C., Chiang, T. Y., Lin, P. Y., Tsai, T. D., Chang, Y. C., Guo, T. F., Chen, P., Wen, T. C. ve Hsu, Y. J., 2014, Nickel Oxide Electrode Interlayer in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/PCBM Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells, *Advanced Materials*, 26 (24), 4107-4113.
- Jeon, N. J., Lee, J., Noh, J. H., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M. ve Seok, S. I., 2013, Efficient Inorganic Organic Hybrid Perovskite Solar Cells Based on Pyrene Arylamine Derivatives as Hole-Transporting Materials, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (51), 19087-19090.
- Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S. ve Il Seol, S., 2014a, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Materials*, 13 (9), 897-903.
- Jeon, Y. J., Lee, S., Kang, R., Kim, J. E., Yeo, J. S., Lee, S. H., Kim, S. S., Yun, J. M. ve Kim, D. Y., 2014b, Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility, *Scientific Reports*, 4.
- Jung, J. W., Williams, S. T. ve Jen, A. K. Y., 2014, Low-temperature processed high-performance flexible perovskite solar cells via rationally optimized solvent washing treatments, *Rsc Advances*, 4 (108), 62971-62977.
- Kadiroğlu, O. ve Sökmen, C. N., 1994, NÜKLEER ENERJİ İLE ELEKTRİK ÜRETİMİ, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 319.
- Kahraman, S., 2013, Growth, Characterization and Solar Cell Potential of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films, Doktora, *Mustafa Kemal Üniversitesi*, Hatay, 32-33.
- Kalyanasundaram, K., 1982, Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues, *Coordination Chemistry Reviews*, 46 (159-244).
- Kandada, A. R. S. ve Petrozza, A., 2016, Photophysics of Hybrid Lead Halide Perovskites: The Role of Microstructure, *Accounts of Chemical Research*, 49 (3), 536-544.
- Kara, K., Kara, D. A., Kirbiyik, C., Ersoz, M., Usluer, O., Briseno, A. L. ve Kus, M., 2016, Solvent washing with toluene enhances efficiency and increases reproducibility in perovskite solar cells, *Rsc Advances*, 6 (32), 26606-26611.
- Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Yum, J. H., Moser, J. E., Gratzel, M. ve Park, N. G., 2012,

Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Scientific Reports*, 2.

Kim, H. S., Im, S. H. ve Park, N. G., 2014, Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research, *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (11), 5615-5625.

Kitazawa, N., Enomoto, K., Aono, M. ve Watanabe, Y., 2004, Optical properties of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{PbI}_{4-x}\text{Br}_x)$ ($x=0-4$) mixed-crystal doped PMMA films, *Journal of Materials Science*, 39 (2), 749-751.

Knier, G., 2008, How do Photovoltaics Work?, <https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells>: [12.12.2016].

Korkmaz, S., 2010, Kristal Silisyum CIS Tipi İnce Film ve Organik Boya Esaslı İnce Film Fotovoltaik Modül Performanslarının Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans, *Ege Üniversitesi*, İzmir.

Kumar, A. ve Ravi, K. V., 2011, Thin Single Crystal Silicon Solar Cells on Ceramic Substrates *National Renewable Energy Laboratory, Colorado*.

Kwon, S., Yi, J., Yoon, S., Lee, J. S. ve Kim, D., 2009, Effects of textured morphology on the short circuit current of single crystalline silicon solar cells: Evaluation of alkaline wet-texture processes, *Current Applied Physics*, 9 (6), 1310-1314.

Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. ve Snaith, H. J., 2012, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science*, 338 (6107), 643-647.

Lee, Y. H., Luo, J. S., Son, M. K., Gao, P., Cho, K. T., Seo, J., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. ve Nazeeruddin, M. K., 2016, Enhanced Charge Collection with Passivation Layers in Perovskite Solar Cells, *Advanced Materials*, 28 (20), 3966-+.

Lindblad, R., 2014, Electronic Structures and Energy Level Alignment in Mesoscopic Solar Cells, *Uppsala University, Sweden*.

Lopez, G. P., Albers, M. W., Schreiber, S. L., Carroll, R., Peralta, E. ve Whitesides, G. M., 1993, Convenient Methods for Patterning the Adhesion of Mammalian-Cells to Surfaces Using Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (13), 5877-5878.

Lumtec, 2015, Luminescence Technology Corp., Taiwan, <http://www.lumtec.com.tw/>: [04.01.2017].

Mallouk, T. E. ve Harrison, D. J., 1994, Interfacial Design and Chemical Sensing, 352-561.

Markvart, T., 2000, Solar Electricity, *İngiltere*, John Wiley & Sons, p. -.

- Marsh, R. A., Hodgkiss, J. M., Albert-Seifried, S. ve Friend, R. H., 2010, Effect of Annealing on P3HT:PCBM Charge Transfer and Nanoscale Morphology Probed by Ultrafast Spectroscopy, *Nano Letters*, 10 (3), 923-930.
- Melas-Kyriazi, J., Ding, I. K., Marchioro, A., Punzi, A., Hardin, B. E., Burkhard, G. F., Tetreault, N., Gratzel, M., Moser, J. E. ve McGehee, M. D., 2011, The Effect of Hole Transport Material Pore Filling on Photovoltaic Performance in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 1 (3), 407-414.
- Minnaert, B., 2008, Thin film solar cells: An overview, *Department of Electronics and Information Systems*, 1-8.
- Mitzi, D. B., 1996, Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$ (M=Ge, Sn, Pb), *Chemistry of Materials*, 8 (3), 791-800.
- Mitzi, D. B. ve Liang, K., 1997, Synthesis, resistivity, and thermal properties of the cubic perovskite $NH_2CH = NH_2SnI_3$ and related systems, *Journal of Solid State Chemistry*, 134 (2), 376-381.
- Mitzi, D. B., 1999, Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 48, 48, 1-121.
- Mitzi, D. B., Chondroudis, K. ve Kagan, C. R., 2001, Organic-inorganic electronics, *Ibm Journal of Research and Development*, 45 (1), 29-45.
- NREL, 2017, Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>: [13.02.2017].
- Nuzzo, R. G. ve Allara, D. L., 1983, Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (13), 4481-4483.
- O'Regan, B. ve Gratzel, M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, 353, 737-740.
- O'Regan, B. ve Schwartz, D. T., 1996, Efficient dye-sensitized charge separation in a wide-band-gap p-n heterojunction, *Journal of Applied Physics*, 80, 4749-4754.
- Örnek, O., 2012, İletken Polimer Tabanlı Hibrit Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze, 65-68.
- Öztürk, A., 2012, Monokristal ve Polikristal Güneş Pili Modüllerinin Mevsimsel Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans, *Tunceli Üniversitesi*, Tunceli.
- Ponseca, C. S., Savenije, T. J., Abdellah, M., Zheng, K. B., Yartsev, A., Pascher, T., Harlang, T., Chabera, P., Pullerits, T., Stepanov, A., Wolf, J. P. ve Sundstrom, V., 2014, Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (14), 5189-5192.

- Quintana, M., Edvinsson, T., Hagfeldt, A. ve Boschloo, G., 2007, Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: Studies of charge transport and carrier lifetime, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2), 1035-1041.
- Rhee, J. H., Chung, C.-C. ve Diao, E. W.-G., 2013, A perspective of mesoscopic solar cells based on metal chalcogenide quantum dots and organometal-halide perovskites, *NPG Asia Materials*, 5, e68.
- Seo, J., Park, S., Kim, Y. C., Jeon, N. J., Noh, J. H., Yoon, S. C. ve Sang, S. I., 2014, Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 7 (8), 2642-2646.
- Smith, W., 1873, Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current, *Nature*, 303 (7).
- Stranks, S. D., Nayak, P. K., Zhang, W., Stergiopoulos, T. ve Snaith, H. J., 2015, Formation of Thin Films of Organic-Inorganic Perovskites for High-Efficiency Solar Cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 54 (11), 3240-3248.
- Takada, J., Awaji, H., Koshioka, M., Nakajima, A. ve Nevin, W. A., 1992, Organic-Inorganic Multilayers - a New Concept of Optoelectronic Material, *Applied Physics Letters*, 61 (18), 2184-2186.
- Tyona, M. D., 2013, A theoretical study on spin coating technique, *Advances in Materials Research*, 2 (4), 195-208.
- Ulman, A., 1996, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chemical Reviews*, 96 (4), 1533-1554.
- Ünver, H., 2012, İnce Film Güneş Pili Uygulamaları için Poliimit Alttaşların Yüzey Modifikasyonu, Metalizasyonu, Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür Soğurucu Tabakanın Sprey Piroliz Yöntemi ile Büyütülmesi, Yüksek Lisans, *TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi*, Ankara, 22-23.
- Wang, Q., Shao, Y. C., Dong, Q. F., Xiao, Z. G., Yuan, Y. B. ve Huang, J. S., 2014, Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process, *Energy & Environmental Science*, 7 (7), 2359-2365.
- Wei, Y., 2012, Synthesis and optical properties of self-assembled 2D layered organic-inorganic perovskites for optoelectronics, Doktora, *East China Normal University*, Shanghai, Çin, 2-9.
- Wojciechowski, K., Stranks, S. D., Abate, A., Sadoughi, G., Sadhanala, A., Kopidakis, N., Rumbles, G., Li, C. Z., Friend, R. H., Jen, A. K. Y. ve Snaith, H. J., 2014, Heterojunction Modification for Highly Efficient Organic - Inorganic Perovskite Solar Cells, *Acs Nano*, 8 (12), 12701-12709.
- Wu, Y. Z., Islam, A., Yang, X. D., Qin, C. J., Liu, J., Zhang, K., Peng, W. Q. ve Han, L. Y., 2014, Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-

- structured perovskite solar cells via sequential deposition, *Energy & Environmental Science*, 7 (9), 2934-2938.
- Xiao, Z. G., Bi, C., Shao, Y. C., Dong, Q. F., Wang, Q., Yuan, Y. B., Wang, C. G., Gao, Y. L. ve Huang, J. S., 2014a, Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers, *Energy & Environmental Science*, 7 (8), 2619-2623.
- Xiao, Z. G., Dong, Q. F., Bi, C., Shao, Y. C., Yuan, Y. B. ve Huang, J. S., 2014b, Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement, *Advanced Materials*, 26 (37), 6503-6509.
- Yang, M. J., Zhang, T. Y., Schulz, P., Li, Z., Li, G., Kim, D. H., Guo, N. J., Berry, J. J., Zhu, K. ve Zhao, Y. X., 2016, Facile fabrication of large-grain CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x films for high-efficiency solar cells via CH₃NH₃Br-selective Ostwald ripening, *Nature Communications*, 7.
- Yang, Y., 2016, Yang Yang Laboratory/Perovskite Photovoltaics, <http://yylab.seas.ucla.edu/research.html>: [25.12.2016].
- Yu, Y., Yang, S., Lei, L., Cao, Q., Shao, J., Zhang, S. ve Liu, Y., 2017, Ultrasooth Perovskite Film via Mixed Anti-Solvent Strategy with Improved Efficiency, *Acs Applied Materials & Interfaces*.
- Zafer, C., 2006, Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Doktora, *Ege Üniversitesi*, İzmir, 56-57.
- Zhang, W., Saliba, M., Moore, D. T., Pathak, S. K., Horantner, M. T., Stergiopoulos, T., Stranks, S. D., Eperon, G. E., Alexander-Webber, J. A., Abate, A., Sadhanala, A., Yao, S. H., Chen, Y. L., Friend, R. H., Estroff, L. A., Wiesner, U. ve Snaith, H. J., 2015, Ultrasooth organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells, *Nature Communications*, 6.
- Zhao, Y. X. ve Zhu, K., 2014, Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (23), 4175-4186.
- Zhou, H. P., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T. B., Duan, H. S., Hong, Z. R., You, J. B., Liu, Y. S. ve Yang, Y., 2014, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science*, 345 (6196), 542-546.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Çisem Kırbıyık
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Edirne/08.01.1988
Telefon : +905059096517
Faks :
e-mail : cisemkirbiyik@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Bitirme Yılı
Lise	: 80.Yıl Cumhuriyet Lisesi, Merkez, Edirne	2004
Üniversite	: Selçuk Üni., Müh. Fak., Kimya Müh., Konya	2010
Yüksek Lisans	: Anadolu Üni., Fen Bil. Ens., Kimya Müh. ABD, Eskişehir	2013
Doktora	: Selçuk Üni., Fen Bil. Ens., Kimya Müh. ABD, Konya	2017

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012	Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI: Güneş Enerjisi, Yenilenebilir Enerji Teknolojileri, Biyokütle Enerjisi, Adsorpyion, Biyosorpsiyon.

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR

Uluslararası Hakemli Dergilerde Basılan Makaleler

Koray Kara, Duygu Akın Kara, Cisem Kırbıyık, Mustafa Ersoz, Ozlem Usluer, Alejandro L. Briseno, Mahmut Kuş, “Solvent washing with toluene enhances efficiency and increases reproducibility in perovskite solar cells. RSC Adv., 2016, 6(32), 26606-26611., Doi: 10.1039/C5RA27122C. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Kırbıyık Ç., Pütün A.E., Pütün E., “Comparative studies on adsorptive removal of heavy metal ions by biosorbent, bio-char and activated carbon obtained from low cost agro-residue” Water Science and Technology, 2016, 73 (2), 423-436.

Murat KILIÇ, Özge ÇEPELİOĞULLAR, Çisem KIRBIYIK, Ayşe Eren PÜTÜN, Ersan PÜTÜN, "Utilization of coal fly ash as low-cost adsorbent material for nickel removal applications" ANADOLU UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY–A Applied Sciences and Engineering, 2015, 15 (2), 81-91.

Kılıç M., Kırbıyık Ç., Çepelioğullar Ö., Pütün A.E., "Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Bio-Char, a by-Product of Pyrolysis", Applied Surface Science, 283, 856-862, 2013.

Kırbıyık Ç., Kılıç M., Çepelioğullar Ö., Pütün A.E., "Use of Sesame Stalk Biomass for the Removal of Ni(II) And Zn(II) From Aqueous Solutions", Water Science & Technology, 66 (2), 231–238, 2012.

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

Kus Mahmut, Kara Koray, Yenel Esmâ, Kırbıyık Çisem, Akın Kara Duygu, Topal Yasemin, Büyükçelebi Sümeyra, Ersöz Mustafa, "Organic Inorganic Hybrid Interfaces for New Generation Organic and Perovskite Solar Cells", Sözlü Sunum, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoenix, Arizona, March 28-April 1, 2016. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Kırbıyık Çisem, Kara Koray, Akın Kara Duygu, Kus Mahmut, "Interface Engineering by Sorbitol for Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells", Poster, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoenix, Arizona, March 28-April 1, 2016. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Çisem Kırbıyık, Yasemin Topal, Koray Kara, Duygu Akın Kara, Esmâ Yenel, Mahmut Kuş, Mustafa Ersoz, "Modification of mesoporous TiO₂ surface by polyoxometalate for uniform perovskite layer formation" Poster, E-MRS 2015 Spring Meeting, Proceedings cd, Lille-France, May 12–14. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Koray Kara, Duygu Akın Kara, Çisem Kırbıyık, Mahmut Kuş, Mustafa Ersoz, "Optimization of Perovskite Layer Formation on Planar Solar Cells" Poster, E-MRS 2015 Spring Meeting, Proceedings cd, Lille-France, May 12–14. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Çisem Kırbıyık, Ersan PÜTÜN, "Adsorption of Pesticide onto Activated Carbon Derived from Sesame Stalk" The Annual World Conference on Carbon, Carbon 2014 Proceedings cd, Jeju-Korea, 29 June-4 July 2014.

Kırbıyık Ç., Kılıç M., Pütün A.E., Pütün E., "Elimination of Cr(III) and Fe(III) from aqueous solutions by using activated carbon prepared from an agricultural waste", 7th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, EMCC7 Proceedings cd, Corfu-Greece, 27 April-1 May 2012.

Kırbiyık Ç., Kılıç M., Pütün A.E., Pütün E., "Adsorption of trivalent heavy metal ions from aqueous solutions using bio-char derived from pyrolysis of sesame stalk", The Annual World Conference on Carbon, Carbon 2012 Proceedings cd, Krakow-Poland, 17-22 June 2012.

Murat Kılıç, Çisem Kırbiyık, Ersan Pütün, Ayşe E. Pütün, "Utilization of coal fly ash as low-cost adsorbent for heavy metal removal applications from aqueous solutions", The 8th International IWA Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries-AGRO 2011, Proceedings book, Vol. 2, 621-628, Çeşme/İzmir-Turkey, 22-24 June 2011.

Murat Kılıç, Çisem Kırbiyık, Ersan Pütün, Ayşe E. Pütün, "Biosorption of basic dyes from aqueous solutions using cotton stalk biomass as a low-cost biosorbent", The 8th International IWA Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries-AGRO 2011, Proceedings book, Vol. 2, 621-628, Çeşme/İzmir-Turkey, 22-24 June 2011.

Murat Kılıç, Çisem Kırbiyık, Ayşe E. Pütün, Ersan Pütün, "Adsorption of phenol from aqueous solutions onto bio-char obtained from pyrolysis of euphorbia rigida", The Annual World Conference on Carbon, Carbon 2011 Proceedings cd, Shanghai-China, 25-29 July 2011.

Murat Kılıç, Çisem Kırbiyık, Esin Apaydin-Varol, Ayşe E. Pütün, "Characterization of carbonaceous products obtained from pyrolysis of almond shell at different temperatures", The Annual World Conference on Carbon, Carbon 2011 Proceedings cd, Shanghai-China, 25-29 July 2011.

Murat Kılıç, Çisem Kırbiyık, Görkem Değirmen, Ayşe E. Pütün, "Evaluation of agricultural and industrial carbonaceous waste as adsorbent precursor for dye removal applications", The Annual World Conference on Carbon, Carbon 2011 Proceedings cd, Shanghai-China, 25-29 July 2011.