



Perovskit Güneş Hücresi için p-Tipi Konjuge Polimer Sentezi ve Uygulaması

Nanobilim ve Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Nefise DEMİR

ORCID 0000-0001-6311-4337

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa CAN

Temmuz 2021

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Nefise Demir** tarafından hazırlanan **Perovskit Güneş Hücresi için p-Tipi Konjuge Polimer Sentezi ve Uygulaması** başlıklı bu çalışma tarafımızca okunmuş olup, yapılan savunma sınavı sonucunda kapsam ve nitelik açısından başarılı bulunarak jürimiz tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

ONAYLAYANLAR:

Tez Danışmanı: **Doç. Dr. Mustafa CAN**
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Şerafettin DEMİÇ**
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa CAN
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Burak GÜLTEKİN
Ege Üniversitesi

Savunma Tarihi: 30/07/2021

Yazarlık Beyanı

Ben, **Nefise Demir**, başlığı **Perovskit Güneş Hücresi için p-Tipi Konjuge Polimer Sentezi ve Uygulaması** olan bu tezimin ve tezin içinde sunulan bilgilerin şahsıma ait olduğunu beyan ederim. Ayrıca:

- Bu çalışmanın bütünü veya esası bu üniversitede Yüksek Lisans derecesi elde etmek üzere çalıştığım süre içinde gerçekleştirilmiştir.
- Daha önce bu tezin herhangi bir kısmı başka bir derece veya yeterlik almak üzere bu üniversiteye veya başka bir kuruma sunulduysa bu açık biçimde ifade edilmiştir.
- Başkalarının yayımlanmış çalışmalarına başvurduğum durumlarda bu çalışmalara açık biçimde atıfta bulundum.
- Başkalarının çalışmalarından alıntıladığımda kaynağı her zaman belirttim. Tezin bu alıntılar dışında kalan kısmı tümüyle benim kendi çalışmamdır.
- Kayda değer yardım aldığım bütün kaynaklara teşekkür ettim.
- Tezde başkalarıyla birlikte gerçekleştirilen çalışmalar varsa onların katkısını ve kendi yaptıklarımı tam olarak açıkladım.

İmza:

Tarih: 30.07.2021

Perovskit Güneş Hücresi için p-Tipi Konjuge Polimer Sentezi ve Uygulaması

ÖZ

Perovskite güneş hücreleri (PVSC'ler) sayısız avantajlara sahiptir. PVSC'lerin yeni nesil enerji kaynağı olarak büyük ilgi görmelerinin nedenleri arasında kolay işlenebilme özelliği, belirgin güç dönüştürme verimliliği (PCE) ve nispeten düşük üretim maliyeti sayılabilmektedir. PVSC üretimi sonucunda son zamanlarda elde edilen verim %25.0'ın üzerine çıkmıştır. Perovskit güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan boşluk iletim malzemesi (HTM; Hole Transport Material) olarak 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluoren (spiro-OMeTAD) kullanılmaktadır. Tercih edilmesine rağmen spiro temelli küçük molekül (small molecule) HTM'lerin karmaşık sentez yöntemi, zayıf film kalitesi ve aktive olabilmesi için birkaç katkı maddesine ihtiyaç duyması perovskite güneş hücreleri için HTM olarak uygunluğunu kısıtlamaktadır. Bu soruna çözüm olarak yüksek moleküler ağırlıklı ve boşluk hareket kabiliyetlerinin yüksek olması nedeniyle, konjuge polimer HTM'ler, PVSC'lere daha yüksek kararlılık ve tekrarlanabilirlik kazandırabilmesi özelliği sayesinde spiro bazlı HTM'lere karşın alternatif hale gelebilmektedir.

Bu tez kapsamında PVSC'lerde boşluk iletim (HTM) katmanında kullanılmak üzere iki adet donör-akseptör tipi konjuge kopolimer yapıda polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer zincirinde iki farklı donör grup kullanılmıştır. Donör monomerler, 2,6-bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)teno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5 b']dithiofen ve 2,6-bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen, akseptör monomer olarak 4,7-bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol yapıları kullanılmıştır.

Monomer yapılara ait yapısal karakterizasyonları ^1H ve ^{13}C NMR ile aydınlatılmıştır. Polimer yapılara ait yapısal karakterizasyon ^1H -NMR ve FTIR, optik ve elektrokimyasal özellikleri UV-VIS-NIR spektrofotometresi, floresans spektroskopisi ve döngüsel voltametri tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır.

Polimer-1 ve polimer-2 yapılarına ilişkin zincir uzunluğu ve molekül ağırlığı tayini GPC, termal karakterizasyonları DSC ve TGA yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Polimer yapılar *4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol* (**Polimer-1**), *4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol* (**Polimer-4**) olarak isimlendirilmişlerdir.

Polimer yapılar, yüksek verimli ve kararlı PVSC'ler hedeflenerek, hücre yapısında boşluk iletim materyali olarak kullanılmıştır. Hücreler standart ölçüm şartlarında akım-gerilim (I-V) eğrileri ve akım-dönüşüm verimleri (IPCE) kullanılarak hücreye ait fotovoltaiik parametreler belirlenmiştir. Polimer-4 polimerinin HTM olarak kullanıldığı FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısındaki perovskit güneş hücresi mimarisinde en iyi verim değeri pre-col [10,54%] ve col-2 [7,01%] olduğu görülmüştür. FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1(4000 rpm-hot solution)/MoO₃/Ag yapısında sentezlenen perovskite güneş hücresi mimarisinde verim değeri en yüksek [9.05%] olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Perovskit, konjuge polimer, p-tipi, boşluk iletim materyali, donör-akseptör

Synthesis and Its Application of p-Type Conjugate Polymer for Perovskite Solar Cell

Abstract

Perovskite solar cells (PVSCs) have numerous advantages. Easy processing, significant power conversion efficiency (PCE) and relatively low production cost can be counted among the reasons why PVSCs are of great interest as new generation energy sources. As a result of perovskite solar cell production, the maximum efficiency achieved recently has exceeded 25.0%. 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl amino)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) is used as the most widely used gap transport layer (HTL) in perovskite solar cells. Contrary to its preference, spiro-based small molecule HTMs' complex synthesis method, poor film quality, and the need for few additives to activate limit their suitability for perovskite applications. As a solution to this problem, conjugated polymer HTMs have become an alternative to spiro-based HTMs due to their high molecular weight and cavity mobility, due to their ability to impart higher stability and reproducibility to PVSCs.

Within the scope of this thesis, two donor-acceptor type conjugated copolymer structures, polymer-1 and polymer-4, were synthesized to be used in the hole conduction (HTM) layer in PVSCs. Two different donor groups were used in the synthesized polymer chain.

Donor monomers, 2,6-bis(trimethyltin)-4,8-bis((2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophene)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and 2,6-bis(trimethyltin)-4,8-diethylhexyloxybenzo-[1,2-b;3,4-b]dithiophene, 4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-) as acceptor monomer thienyl)-2,1,3-benzoselenidiazol structures were used. Structural characterizations of monomer structures were elucidated by ^1H and ^{13}C NMR. Structural characterization of polymer structures were elucidated by using ^1H -NMR and FTIR, Optical and electrochemical properties of UV-VIS-NIR spectrophotometer, fluorescence spectroscopy and cyclic voltammetry technique.

The chain length and molecular weight determination of polymer-1 and polymer-2 structures were elucidated using GPC, thermal characterizations using DSC and TGA. *The names of synthesized are polymer structure; 4,8-diethylhexyloxybenzo-[1,2-b;3,4-b]dithiophene-bis(4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3-benzoselenidiazole (Polymer-1), 4,8-bis((2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophene)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-bis(4-hexyl-2-thienyl)-2,1,3 - benzoselenidiazole (Polymer-4).*

Polymer structures were used as hole conduction material in the cell structure by targeting the highly efficient and stable Perovskite solar cell. Photovoltaic parameters of the cell were determined by using current-voltage (I-V) curves and current-conversion efficiencies (IPCE) under standard measurement conditions of cells. In the perovskite solar cell architecture in FTO/c-TiO₂/PVST/Polymer-4/MoO₃/Ag structure, where polymer-4 polymer is used as HTM, the best efficiency values are pre-col [10,54%] and col-2 [7.01%] was found to be. The efficiency value was found to be the highest [9.05%] in perovskite solar cell architecture synthesized in FTO/c-TiO₂/PVST/Polymer-1(4000 rpm-hot solution)/MoO₃/Ag structure.

Keywords: Perovskite, conjugated polymer, p-type, hole transport materials, donor-acceptor



CANIM ANNEME ve BABAMA...

Teşekkür

Tez başlangıcından bu yana teorik ve deneysel tecrübelerini benden esirgemeyen, bilgi ve birikimini titizlikle aktaran sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Şerafettin DEMİÇ'e

Yaşamım boyunca her zaman örnek alacağım, sahip olduğu bilgi, birikim ve tecrübesiyle kendini ispatlamış, danışmanlığını yaptığı sürece benden bu özelliklerini asla esirgemeyen, her zaman gerekli moral ve motivasyonu sağlayan, tez çalışmam sürecinde yoluma sürekli ışık tutan, çalışkanlığı, azmi ve kararlılığı ile kendine hep hayran bırakan değerli ve kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Mutfafa CAN'a,

Tez çalışmama başladığım andan beri benden hiçbir desteğini esirgemeyen, laboratuvarında zamanını ve emeğini benim için harcayan, profesyonel ve ilkeli çalışmalarına hayran bırakan sayın hocam Dr. Öğr. Gr. Hakan BİLGİLİ'ye,

Hiçbir zaman yardımını ve desteğini esirgemeyen ve emeği geçen değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Nusret KAYA'ya ve değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Burak GÜLTEKİN'e

En zor zamanlarımda yanımda olan varlıklarını her zaman hissettiğim arkadaşlarım Fatma KAŞ, Seray Hazal KAYA, İlkay KARACA, Elif ŞEVİK, Gülgün BALCI, Sema ŞEKERCİ ve Gizem KESTANE'ye canım kardeşim Merve DEMİR'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince, 218M940 kodlu proje ile TÜBİTAK'a, karakterizasyon için altyapı imkanı sunan İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarları'na

Son olarak, bana gösterdikleri sabırla, yaptığım işte iyi olmam için seferber olan, maddi ve manevi desteklerinin eksikliğini hiç hissetmediğim, sevgili ailem; annem, babam ve kardeşime tüm kalbimle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İçindekiler

Yazarlık Beyanı	ii
Öz	iii
Abstract	v
Teşekkür	viii
Şekiller Listesi.....	xiii
Tablolar Listesi.....	xxi
Kısaltmalar Listesi	xxiii
Semboller Listesi.....	xxiv
1 Giriş	1
1.1. Türkiye’de Güneş Enerjisi.....	8
2 Güneş Hücreleri.....	12
2.1. Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi.....	12
2.2. Güneş Hücrelerinin Özellikleri	12
2.2.1. Maddenin Yapısı ve Yarıiletkenler.....	14
2.2.1.2. Yarıiletkenlerde p-n Kavşağı Oluşumu.....	19
2.2.2. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması.....	24
2.2.2.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri.....	24
2.2.2.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri.....	24
2.2.2.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri.....	25
2.2.3. Güneş Hücresi Çeşitleri.....	25
2.3. Perovskit Güneş Hücreleri.....	27
2.3.1. Perovskit Yapıları.....	28

2.3.2.	Perovskit Hücrelerinin Cihaz Mimarileri	31
2.3.3.	Perovskit Güneş Hücresi Katmanları.....	32
2.3.4.	Perovskit Yapılı Hücrelerde Kararsızlık Problemleri.....	37
2.4.	Polimerik Boşluk İletim Malzemeleri.....	38
2.4.1.	Tiyofen Tabanlı Polimer Türevleri.....	39
2.4.2.	Triarilamin Polimer Türevleri.....	40
2.4.3.	Polianilin Türevleri.....	40
2.4.4.	Konjuge Donör- Akseptör Kopolimerleri.....	41
3	Materyal ve Yöntem.....	44
3.1.	HTM Yarıiletken Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	45
3.1.1.	Monomerlerin Sentezi.....	45
3.1.1.1.	4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol Sentezi (HB2).....	45
3.1.1.2.	(2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen) Sentezi (HB3).....	48
3.1.1.3.	2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (HB4) Sentezi.....	52
3.1.2.	Polimer Sentezi.....	56
3.1.2.1.	4,8-Dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3- benzoselenidiazol (Polimer-1) Sentezi.....	56
3.1.2.2.	4,8-Bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen-Bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3- benzoselenidiazol (Polimer-4) Sentezi.....	59
3.1.3.	Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	62

3.1.3.1.	Sentezlenen Bileşiklerin Optik Ve Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	62
3.1.3.2.	Sentezlenen Polimer Bileşiklerinin Termal Karakterizasyonu.....	66
3.2.	HTM Polimerleri ile Perovskite Güneş Hücrelerinin Üretimi, Karakterizasyonu ve Kararlılık Testleri.....	69
3.2.1.	Yüksek Verimli, Tekrarlanabilir ve Kararlı Üçlü Katyon Perovskite Güneş Hücrelerinin (n-i-p Planar) Elde Edilmesi ve Optimizasyonu.....	69
3.2.1.1.	N-I-P Planar Referans Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi..	69
3.2.1.2.	Benzoselenidiazol Temelli, Polimer-1 ve Polimer-4`ün HTM Olarak Kullanıldığı n-i-p Yapısındaki Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi.....	73
3.2.1.3.	Referans Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Optimizasyon Çalışmaları.....	75
3.2.1.4.	Benzoselenidiazol - HTM Temelli Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Optimizasyon Çalışmaları.....	82
3.2.1.5.	Referans ve Benzoselenidiazol Temelli Perovskit Güneş Hücrelerinin Farklı Işınım Şiddetlerinde Akım-Gerilim Ölçümleri.....	102
3.2.1.6.	Dış Kuantum Verimi (IPCE) Ölçümleri.....	108
3.2.1.7.	Perovskite Güneş Hücreleri Kısa Süreli Kararlılık Testi.....	110
4	Sonuç ve Öneriler.....	113
	Kaynaklar.....	116
	Ekler.....	119

Ek A Tezden Üretilmiş Yayınlar.....	120
Özgeçmiş.....	121



Şekiller Listesi

Şekil 1.1.	Güneş enerjisi potansiyelinin diğer enerji türleri ile karşılaştırılması.....	1
Şekil 1.2.	Fotovoltaik hücrelerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 1.3.	Fotovoltaik aygıt pazar payları.....	5
Şekil 1.4.	Boya duyarlı ve hibrit perovskit güneş hücresi yapısı.....	6
Şekil 1.5.	Fotovoltaik aygıt teknolojileri kronolojik verim grafiği.....	7
Şekil 1.6.	Türkiye'nin coğrafi konumu.....	8
Şekil 1.7.	Türkiye güneş enerjisi potansiyeli atlası.....	9
Şekil 2.1.	Fotovoltaik hücre, modül, panel, dizilerin gösterim.....	13
Şekil 2.2.	Elektronların çekirdekten uzaklıklarına göre enerji seviyeleri.....	14
Şekil 2.3.	Enerji- düzey band diyagramları.....	15
Şekil 2.4.	Yarıiletkenlerin periyodik tablodaki yeri.....	16
Şekil 2.5.	Bir atomun enerji seviyelerinin şematik olarak gösterimi.....	16
Şekil 2.6.	Bir yarıiletkenin enerji band diyagramı.....	18
Şekil 2.7.	İletkenlerde, yalıtkanlarda, yarıiletkenlerde enerji band modelinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.8.	Katı cisimlerin band teorisine göre iletkenliklerinin şematik olarak gösterimi	20
Şekil 2.9.	p-n kavşağı oluşumu.....	21
Şekil 2.10.	p-n kavşağının doğru beslenmesi.....	21
Şekil 2.11.	Doğru bağlanmış p-n kavşağının akım-gerilim grafiği.....	22

Şekil 2.12.	p-n kavşağının ters beslenmesi.....	23
Şekil 2.13.	Ters bağlanmış p-n kavşağının akım-gerilim grafiği	23
Şekil 2.14.	Güneş hücrelerinin nesillere göre sınıflandırılması.....	24
Şekil 2.15.	Güneş spektrumunda görünür bölgedeki fotonların enerjileri.....	25
Şekil 2.16.	Çok katmanlı anorganik hücre yapısı.....	26
Şekil 2.17.	İnce film panel örneği.....	27
Şekil 2.18.	Perovskit kristalinin moleküler yapısı.....	29
Şekil 2.19.	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ yapısal modelleri.....	29
Şekil 2.20.	Perovskitlerin enerji band diyagramları ve cihaz yapıları.....	32
Şekil 2.21.	Perovskit güneş hücresi katmanlarında kullanılabilecek malzemelerin enerji değerlerine göre sıralanışı.....	32
Şekil 2.22.	Perovskit aygıtın gerilimsiz ve gerilim altındaki çalışma diyagramları.....	34
Şekil 2.23.	TiO_2 yardımcı tabakalı ve düzlemsel perovskit güneş hücrelerinde elektron ve hollerin hareketi.....	34
Şekil 2.24.	PEDOT:PSS yapısı.....	35
Şekil 2.25.	P3HT'nin yapısı.....	36
Şekil 2.26.	PCBM yapısı.....	36
Şekil 2.27.	ETL'siz perovskit güneş hücresi yapısı.....	39
Şekil 3.1.	4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3- benzoselenidiazol sentez şeması.....	45
Şekil 3.2.	4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3- benzoselenidiazol (HB2) molekülünün ^1H -NMR spektrumu.....	47

Şekil 3.3.	4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3- benzoselenidiazol (HB2) molekülünün ¹³ C-NMR spektrumu.....	48
Şekil 3.4.	2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen) molekülü sentez şeması.....	48
Şekil 3.5.	2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen (HB3) molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.6.	2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen (HB3) molekülünün ¹³ C-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.7.	2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (HB4) molekülü sentez şeması.....	52
Şekil 3.8.	2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (HB4) molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 3.9.	2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (HB4) molekülünün ¹³ C-NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.10.	Polimer-1 sentez şeması.....	56
Şekil 3.11.	Polimer-1'in ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 3.12.	Polimer-1'in (HB4-HB2) FT-IR spektrumu.....	57
Şekil 3.13.	Polimer-1'in (HB4-HB2) GPC grafiği.....	58
Şekil 3.14.	Polimer-4 sentez şeması.....	59
Şekil 3.15.	Polimer-4'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 3.16.	Polimer-4'ün FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 3.17.	Polimer-4'in (HB3-HB2) GPC grafiği.....	61
Şekil 3.18.	Polimer-1'in (HB4-HB2) döngüsel voltamogramı.....	63
Şekil 3.19.	Polimer-4'ün (HB3-HB2) döngüsel voltamogramı.....	64

Şekil 3.20.	Çözelti fazındaki Polimer-4 polimerinin saflaştırmadan önceki (pre-col) ve sonraki (col-1, col-2, col-3) absorpsiyon grafiği ve film fazındaki Polimer- 4 polimerinin precol ve col-2 fraksiyonlarına ait absorpsiyon grafiği.....	65
Şekil 3.21.	Çözelti fazındaki Polimer-1 polimerinin saflaştırmadan önceki (pre-col) absorpsiyon grafiği ve Film fazındaki Polimer- 1 polimerinin pre-col`una ait absorpsiyon grafiği.....	65
Şekil 3.22.	Polimer-4`ün (HB3-HB2) TGA termogramı.....	66
Şekil 3.23.	Polimer-4`ün (HB3-HB2) DTG termogramı.....	66
Şekil 3.24.	Polimer-1`in (HB4-HB2) TGA termogramı.....	67
Şekil 3.25.	Polimer-1`in (HB4-HB2) DTG termogramı.....	67
Şekil 3.26.	Polimer-4`ün (HB3-HB2) DSC eğrisi.....	68
Şekil 3.27.	Polimer-1`in (HB4-HB2) DSC eğrisi.....	68
Şekil 3.28.	Perovskit film tabakasının XRD ve Uv-Vis ölçüm sonuçları.....	71
Şekil 3.29.	Perovskit filmlerden alınan AFM ve SEM görüntüleri.....	71
Şekil 3.30.	N-I-P mimarisindeki planar triple katyon referans perovskit güneş hücresinin şematik gösterimi.....	72
Şekil 3.31.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Spiro-OMETAD/Au yapısında üretilen 10 tane referans perovskit güneş hücresine ait akım voltaj grafiklerim ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği.....	76
Şekil 3.32.	İleri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait akım-voltaj eğrileri.....	78
Şekil 3.33.	Geri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait akım-voltaj eğrileri.....	79
Şekil 3.34.	Referans perovskit güneş hücrelerinin istatistiksel bar grafiği.....	80
Şekil 3.35.	0.095 cm ² aktif alana sahip referans perovskit güneş hücresinin ileri ve geri tarama durumundaki (ortalama) akım voltaj eğrisi ve aygıt parametre değerleri.....	80

Şekil 3.36.	0.16 cm ² aktif alana sahip referans perovskit güneş hücresinin ileri ve geri tarama durumundaki (ortalama) akım voltaj eğrisi ve aygıt parametre değerleri.....	81
Şekil 3.37.	Perovskit güneş hücrelerine ait enerji bant diyagramları.....	82
Şekil 3.38.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/Au yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait karanlık ve aydınlık akım voltaj grafikleri.....	87
Şekil 3.39.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık ve karanlık akım voltaj grafikleri.....	89
Şekil 3.40.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında 0.095 cm ² lik aktif alana sahip pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık ve karanlık akım voltaj karakteristikleri.....	91
Şekil 3.41.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında 0.095 cm ² lik aktif alana sahip 120 °C` de 10 dakika tavlanan precol ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık akım voltaj karakteristikleri.....	92
Şekil 3.42.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında 0.16 cm ² lik aktif alana sahip pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık akım voltaj karakteristikleri.....	93
Şekil 3.43.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında 0.16 cm ² lik aktif alana sahip pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen şampiyon perovskit güneş hücrelerine ait ileri/geri tarama durumlarındaki akım voltaj karakteristikleri.....	94
Şekil 3.44.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/ MoO ₃ /Ag yapısında üretilen pre-col, col-1, col-2 ve col-3`ün HTM olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin verimliliklerinde dağılımı gösteren küme grafiği.....	95

Şekil 3.45.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği	96
Şekil 3.46.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği.....	97
Şekil 3.47.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1(1000 rpm)/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği.....	98
Şekil 3.48.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1(3000 rpm)/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği.....	100
Şekil 3.49.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1(4000 rpm)/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği.....	101
Şekil 3.50.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1(4000 rpm-hot solution) MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği.....	102
Şekil 3.51.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Spiro-Meotad /MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait farklı ışınım şiddetlerinde alınan akım voltaj eğrileri.....	104
Şekil 3.52.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Spiro-Meotad /MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine perovskit güneş hücrelerinde, açık devre geriliminin, V _{oc} ve kısa devre akımının J _{sc} değerlerinin ışık şiddetine bağımlılığı.....	104
Şekil 3.53.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait farklı ışınım şiddetlerinde alınan akım voltaj grafikleri.....	105
Şekil 3.54.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4 /MoO ₃ /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine perovskit güneş hücrelerinde, açık devre geriliminin,	

	V_{oc} ve kısa devre akımının J_{sc} değerlerinin ışık şiddetine bağımlılığı.....	106
Şekil 3.55.	FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-1/ MoO_3 /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait farklı ışınım şiddetlerinde alınan akım-gerilim grafikleri.....	107
Şekil 3.56.	FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-1/ MoO_3 /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine perovskit güneş hücrelerinde, açık devre geriliminin, V_{oc} ve kısa devre akımının J_{sc} değerlerinin ışık şiddetine bağımlılığı.....	107
Şekil 3.57.	FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-4/ MoO_3 /Ag yapısında üretilen pre-col, col-1, col-2 ve col-3 HTM olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin EQE davranışı.....	108
Şekil 3.58.	FTO/c- TiO_2 /PVST/Spiro-Meotad / MoO_3 /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerinin IPCE grafiği.....	109
Şekil 3.59.	FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-4/ MoO_3 /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerinin IPCE grafiği.....	109
Şekil 3.60.	FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-1/ MoO_3 /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerinin IPCE grafiği.....	110
Şekil 3.61.	FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-4/ MoO_3 /Ag yapısında üretilen precol, col-1, col-2 ve col-3'ün HTM olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin 30 gün boyunca kararlılıklarının araştırılması.....	111
Şekil 3.62.	FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-1/ MoO_3 /Ag yapısında 2000 rpm , 1000 rpm de kaplanan Polimer-1 filminden elde edilen 0.095 cm^2 lik aktif alana sahip hücreler ve 2000 rpm 0.16 cm^2 lik aktif alana sahip perovskit güneş hücrelerine ait karanlık ve aydınlık akım voltaj grafikleri ve bu ağıta ait hysteresis grafiği	112

Tablolar Listesi

Tablo 1.1.	Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyelinin aylara göre dağılımı.....	10
Tablo 1.2.	Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı.....	10
Tablo 3.1.	Polimer-1 ve Polimer-4 moleküllerinin HOMO, LUMO ve band boşluğu değerleri.....	63
Tablo 3.2.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Spiro-OMETAD/ Au yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait en iyi, en kötü ve ortalama performansların aygıt parametreleri.....	76
Tablo 3.3.	İleri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri tablosu.....	78
Tablo 3.4.	Geri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri tablosu.....	79
Tablo 3.5.	PVST/Polimer-4/Au yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	88
Tablo 3.6.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/ MoO ₃ /Ag yapısında pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	90
Tablo 3.7.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/ MoO ₃ /Ag yapısında pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	91
Tablo 3.8.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında sahip 120 °C`de 10 dakika pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	92
Tablo 3.9.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında sahip 120°C`de 10 dakika pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen.....	93

Tablo 3.10.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-4/MoO ₃ /Ag yapısında 0.16 cm ² lik aktif alana sahip pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen şampiyon perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	94
Tablo 3.11.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	96
Tablo 3.12.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri	97
Tablo 3.13.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1(1000 rpm)/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	99
Tablo 3.14.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1(3000 rpm)/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	100
Tablo 3.15.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1(4000 rpm)/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	101
Tablo 3.16.	FTO/c-TiO ₂ /PVST/Polimer-1(4000 rpm-hot solution)/MoO ₃ /Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.....	102

Kısaltmalar Listesi

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CB	Klorobenzen
CF	Kloroform
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMF	Dimetil formamit
EDXRF	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FTO	Florin kalay oksit
HOMO	İşgal Edilmiş En Yüksek Enerji Seviyesi
IPCE	Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LUMO	İşgal Edilmemiş En Düşük Enerji Seviyesi
PCE	Güç Dönüşüm Verimi
P3HT	Poly(3-hexylthiophene) (Poli-3-hegziltiyofen)
RPM	Dakika Başına Dolanım Sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

Semboller Listesi

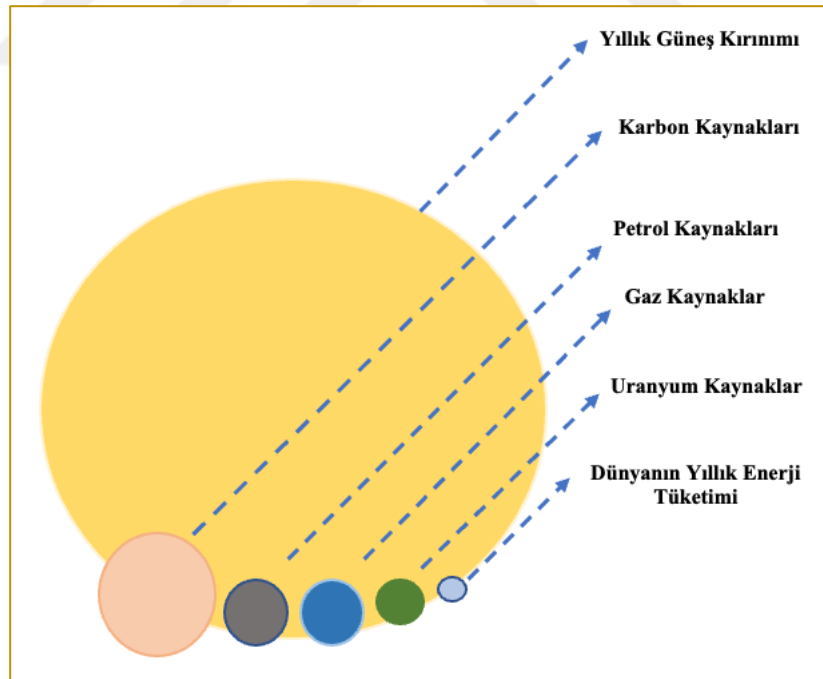
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
AM	Hava Kütlesi
Au	Altın
Br	Brom
C ₆₀	Fulleren
Cd	Kadmiyum
CdS	Kadmiyum Sülfür
CdTe	Kadmiyum Tellür
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Arsenit Cl Klorür
Cs ₂ SnI ₆	Sezyum Kalay İyodür
e	Elektron yükü
E	Elektrik Alan
eV	Elektronvolt
Eg	Optik Bant Aralığı
F	Flor
FF	Dolgu Faktörü
FAPbI ₃	Fermamidinyum Kurşun İyodür
HCl	Hidroklorik Asit
H ₂ O	Su
HNO ₃	Nitrik Asit
I	İyot
Imp	Maksimum Akım Güç Noktası
InCl ₃	İndiyum Klorür
In ₂ S ₃	İndiyum Sülfür
I _{sc}	Kısa Devre Akımı
J _{sc}	Akım Yoğunluğu
λ	Dalga Boyu
n	Yük Taşıyıcılarının Yoğunluğu

MAPbI_2	Metil amonyum kurşun iyodür
μ	Mobilite
P_{in}	Gelen Işığın Şiddeti
$P_{\text{ışık}}$	Gelen ışıık
P_{max}	Maksimum Güç
PbI_3	Kurşun iyodür
PbBr_3	Kurşun bromür
Pt	Platin
Si	Silisyum
TiO_2	Titanyum dioksit
V_{mpp}	Maksimum Gerilim Güç Noktası
V_{oc}	Açık Devre Gerilimi
W	Watt

Bölüm 1

Giriş

Yaşamın tek enerji kaynağı güneştir. Her ne kadar diğer enerji kaynakları, farklı kaynaklarmış gibi görünse de fosil yakıtlardan rüzgâr enerjisine, elektrikten biyoyakıtlara kadar tüm enerjinin kaynağı aslında güneştir. Güneşten dünyamıza ışınlar yoluyla ulaşan enerji, çeşitli enerji türlerine dönüşmektedir ve farklı enerji kaynakları oluşmaktadır. Güneş enerjisi, sahip olduğu potansiyel itibarıyla da diğer kaynaklardan önce gelmektedir. Güneşten dünyaya ulaşan yıllık enerji miktarı dünyadaki tüm enerji rezervlerinden fazladır [1].



Şekil 1.1. Güneş enerjisi potansiyelinin diğer enerji türleri ile karşılaştırılması [2].

Yaşamımızın en temel kaynağı olan güneş, doğal yaşam enerjisinin büyük bir bölümünü sağlar. Çapı yaklaşık 1.4 milyon kilometredir ve içerisinde çok yoğun gazlar bulunmaktadır. Güneş yeryüzünden yaklaşık 151.106 milyon km uzaklıktadır. İçinde, sürekli olarak füzyon reaksiyonları gerçekleşmektedir [3].

Füzyon reaksiyonları hidrojenin helyuma dönüşmesi ile gerçekleşen füzyon reaksiyonları sonucunda oluşan kütle farkı, ısı enerjisine dönüşerek uzaya yayılmaktadır. Güneş merkezi füzyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için en uygun ortam güneş merkezidir. Güneşin merkezinde gerçekleşen bu reaksiyonun basit olarak tanımı; öncelikli olarak protonla bombardımana tutulan hidrojen molekülü, hidrojenin türevi olan döteryuma dönüşür. Bombardıman sonucunda oluşan kararsız iki döteryum çekirdeği birleşerek daha ağır olan helyuma dönüşür. Açıkta kalan iki proton ise reaksiyon zincirinin devamını sağlar [3].



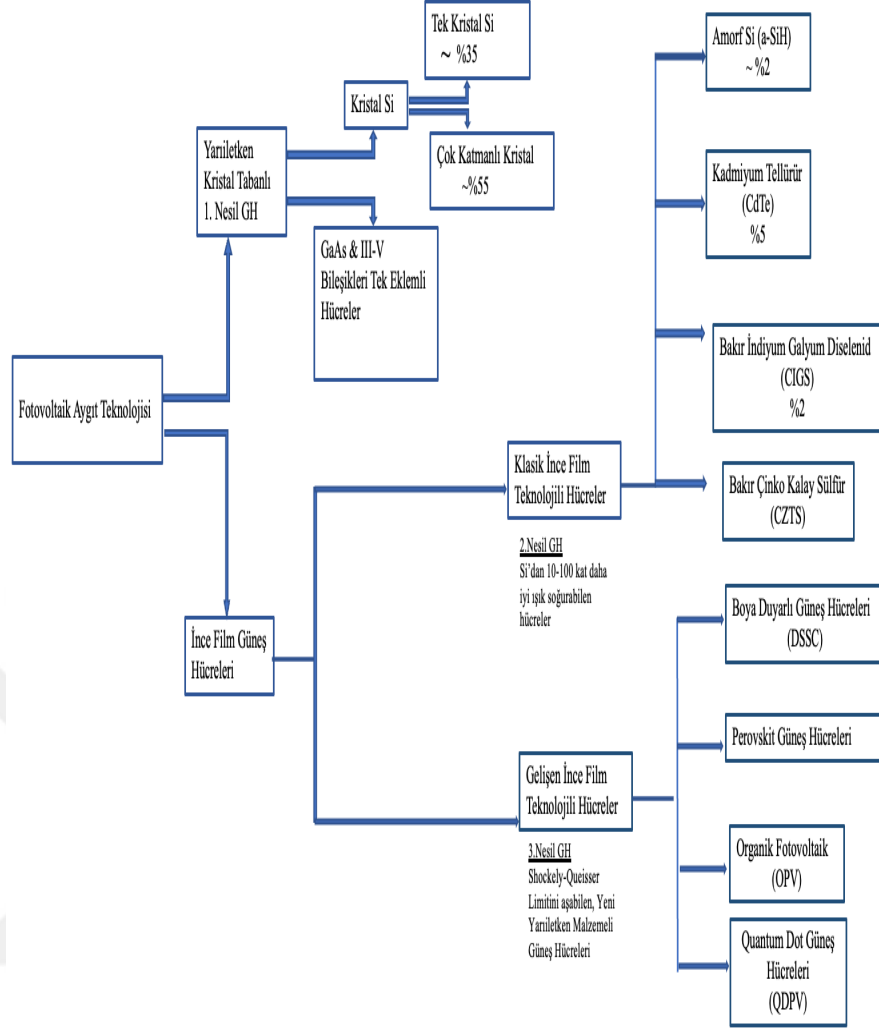
Bahsedilen reaksiyon sonucunda açığa çıkan bu fazla enerjiye sahip olabilmesi için güneşin saniyede 10^{-38} füzyon reaksiyonuna ihtiyaç duyduğu hesaplanmıştır. Bu da yaklaşık olarak saniyede 657 milyon ton Hidrojenin 653 ton Helyuma dönüşmesi anlamına gelmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda kütle kaybı gerçekleşir. Kaybolan bu kütle enerjiye dönüşür. Güneşte açığa çıkan bu enerjinin çok küçük bir kısmı yeryüzüne ulaşmaktadır. Atmosferin dış yüzeyine ulaşan enerji 173.104 kW değerindeyken, yeryüzüne ulaşan değer 1.395 kW'a düşmektedir. Yeryüzüne ulaşabilen ışıının değerin 1.395 kW olmasının nedeni, atmosferdeki karbondioksit, su buharı ve ozon gibi gazların ışıını absorbe etmeleri ve ışıının alması gereken yolun uzunluğudur. Dış yüzey sıcaklığı 6000 °K olarak kabul edilen ve bilinen en büyük siyah cisim olan güneşin yaydığı ışıının yeryüzüne ulaşabilen miktarı %70 kadardır. Bu eksilmeler ortaya çıkmadan önce, atmosferin dışında ışıın değeri 1367 W/m²'dir ve bu değer güneş sabiti olarak alınır. Pratik olarak yeryüzüne ulaşan güneş ışıın değeri 1000 W/m² olarak kabul edilmektedir [3].

Güneş, bitmeyen yenilenebilir enerji kaynağı olmasının yanı sıra temiz ve çevreci olması, kolay ulaşılabilir olması vb. nedenlerden dolayı çok rağbet gören araştırma alanlarından birisidir. Yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş, genellikle ısıtma amacıyla kullanılsa da en önemli kullanım alanlarından biri şüphe edilmeksizin elektrik üretimidir [1].

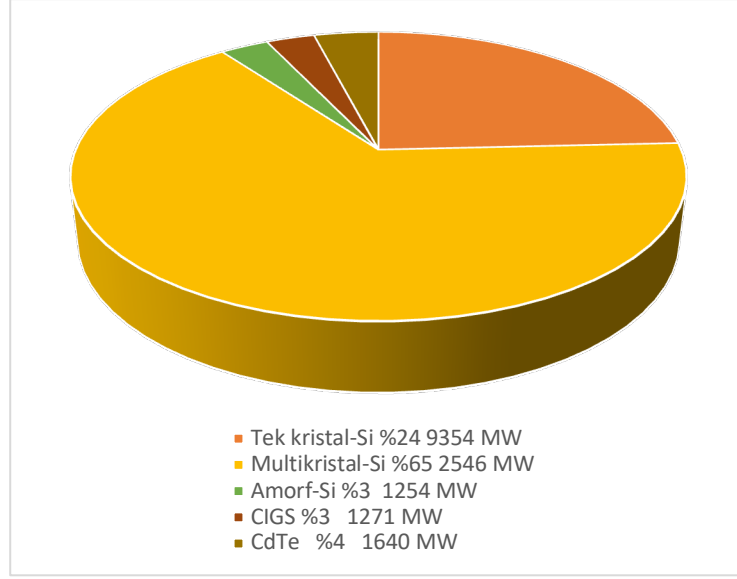
Güneş enerjisinin en verimli şekilde elektrik enerjisine dönüştürülmesini mümkün kılan araç güneş hücresidir. Anorganik tabanlı bir güneş hücresinin ilk örneği 1954 yılında Bell Laboratuvarında gerçekleştirildi. Güneş hücresi, fotovoltaiik etki ile ışığın enerjisini doğrudan elektriğe dönüştüren bir araçtır. Fotovoltaiik etki, ilk defa, 1839 yılında Becquerel tarafından güneş ışığının, malzemelerdeki elektronları harekete geçirip bir elektrik akımı meydana getirebileceğinin bulunmasıyla keşfedilmiştir [1].

Güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürmede önemli rol oynayan güneş hücrelerinin tarihsel gelişimini inceleyecek olursak; güneş hücrelerini üç sınıfa ayırabiliriz. İlk fotovoltaiik etki, 1839 yılında Fransız bilim insanı Alexandre-Edmond Becquerel tarafından ilk fotovoltaiik etkinin gözlemlenmesinin ardından 1882 yılında Charles tarafından ilk güneş hücresi çalışması yapılmıştır. Yapılan bu çalışmadan yaklaşık elli yıl sonra Russel Ohl tarafından silisyum tabanlı ilk modern güneş hücresi rapor edilmiştir [4].

Güneş hücreleri Şekil 1.2.'de gösterildiği gibi birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş hücreleri olarak sınıflandırılır. Üçüncü nesil güneş hücreleri maliyeti düşürmeyi ve verimliliği artırmayı amaçlıyorken, birinci nesil güneş hücreleri yüksek maliyetli; ikinci nesil güneş hücreleri ise düşük verimlidir [5].



Şekil 1.2. Fotovoltaik hücrelerin sınıflandırılması [1].



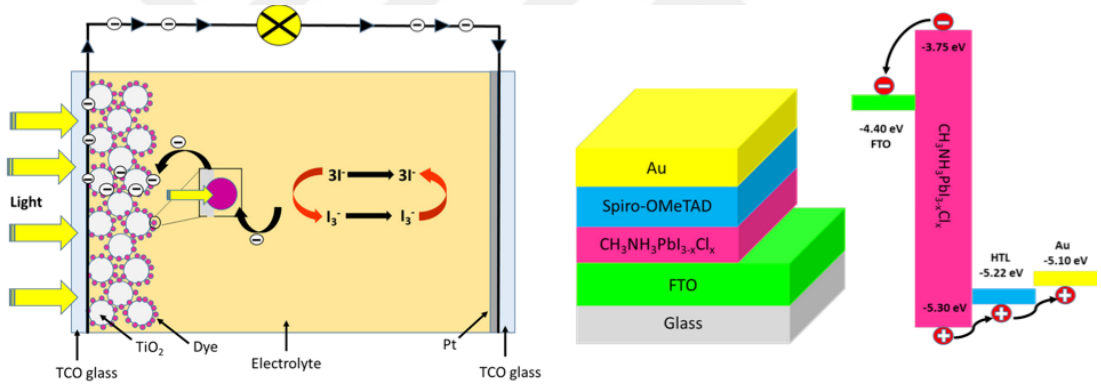
Şekil 1.3. Fotovoltaik aygıt pazar payları [1].

Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL)'nin 2014'te yayınladığı fotovoltaik aygıt pazarının materyallere göre dağılımı Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Gösterilen şekil ve fotovoltaik aygıt pazarı göz önüne alındığında tartışmasız en çok kullanılan malzeme silisyum'dur. Dünyanın en çok kullanılan fotovoltaik aygıt materyali ise %65 pazar payı ile multikristal-Si güneş hücreleridir. En çok kullanılan diğer fotovoltaik aygıt materyali olarak tek kristal-Si ve amorf-Si gelmektedir. İkinci nesil güneş hücreleri olarak bilinen ince film kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum diselenid (CIGS) güneş hücreleri fotovoltaik aygıt pazarında yaklaşık %10'luk bir paya sahiptir [1].

Si güneş hücresi üretimi pahalı ve uzun olmasına rağmen hala en çok kullanılan güneş hücresi çeşitidir. Kristal silisyum yongaların pahalı ve zorlu üretim sürecinin olması nedeni ile araştırmacılar yeni güneş hücresi materyalleri arayışına girmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkan 2. nesil güneş hücreleri nispeten beklenen performansı göstermiştir. Özellikle direkt bant geçişlerine sahip olmaları 2. nesil güneş hücrelerinin çok ince film üretiminde ve bükülebilir hücrelerin yapımında kullanılmasına imkân tanımıştır. Ancak ince film fotovoltaik teknolojisi olan bu aygıtlarda, yeryüzünde az bulunan materyallerin kullanılması ve üretim aşamasında vakuma ihtiyaç duyulması, maliyet/verim oranında beklenen sonucun alınamaması nedeniyle 1. nesil güneş hücrelerinin gerisinde kalmıştır [1].

Üçüncü nesil aygıtlar olan organik fotovoltailer (OPV) ve boyar madde duyarlı güneş hücreleri (DSSC), %10 ve üzeri verimlere ulaşmak için vakumsuz ve düşük sıcaklıkta üretim aşamalarına sahip olmaları gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda araştırmacıların fazlaca ilgisini çekmektedir [1].

Organik-anorganik perovskit güneş hücreleri, DSSC uygulamalarından doğmuş ve Şekil 1.4'te verilen aygıt yapısına sahiptir. Üçüncü nesil hücreler içerisinde en çok umut vaat eden aygıtlar perovskit güneş hücreleridir. ABX_3 formülüne sahip hibrit perovskit yarıiletken materyaller, organik ve anorganik tabanlı güneş hücrelerinin avantajlarını bir arada sunmaktadır. Hibrit perovskit güneş hücreleri düşük materyal maliyeti, düşük maliyetli üretim, üretimin kolaylığı, düşük sıcaklıkta ($<100^\circ\text{C}$) ince film biriktirme ve %31 üzerinde aygıt verimi elde edilebilme özellikleri ile günümüzde ilgi çeken bir fotovoltailer teknolojisidir. Günümüzde hibrit perovskit güneş hücreleri üzerine birçok araştırmacı çalışmalarını sürdürmektedir [4].



Şekil 1.4. Boya duyarlı ve hibrit perovskit güneş hücresi yapısı [4].

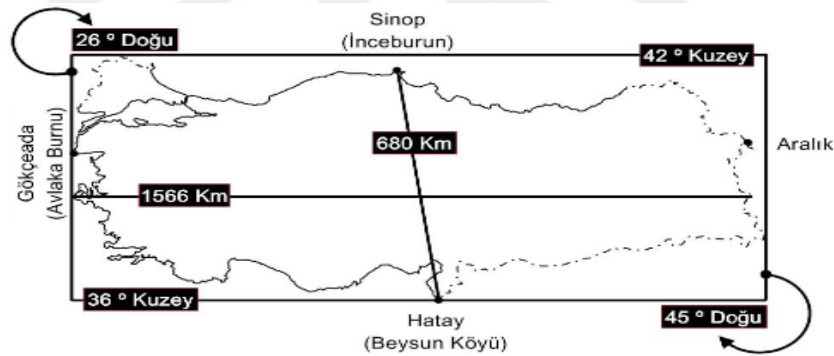
Amerika Birleşik Devletleri'ndeki ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarı'nın (NREL) fotovoltailer merkezi verileri güneş hücresi çalışmaları içerisinde perovskit güneş hücresinin ilerleyen çalışmaları kaydetmiştir. Şekil 1.5'te de bu artış görülmektedir [1].

7

Bu tez çalışmasında, her geçen gün ilginin arttığı perovskit güneş hücresi için p-tipi konjuge polimer sentezi gerçekleştirilmiş ve üretimi tamamlanan polimerin aygıt yapımında kullanılması amaçlanmıştır.

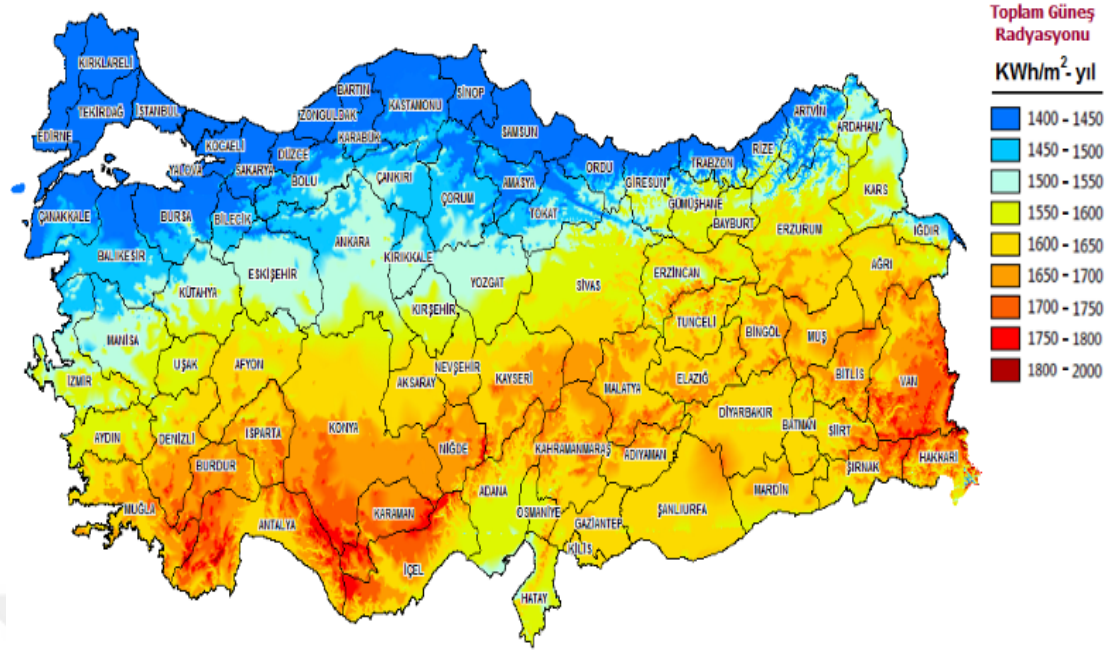
1.1 Türkiye’ de Güneş Enerjisi

Coğrafi olarak kuzey yarım küre’de yer alan Türkiye, 36-42° kuzey enlemleri ile 26-45° doğu boylamları arasında bulunur (Şekil 1.6). Ülkemiz bulunduğu coğrafi konumu sayesinde sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli, birçok ülkeye göre çok daha avantajlı konumda olmasını sağlar. Türkiye, güneş kuşağı içinde yer almaktadır. Ancak, güneş enerjisi eldesi ve kullanımı beklenenden çok daha azdır. Bu nedenle, yakın gelecekte enerji gereksinimlerinin karşılanması, yenilenebilir enerji sınıfında yer alan güneş enerjisi bu sorunun çözümünde önemli rol oynamaktadır. Kısa süre içerisinde alternatif enerji kaynağı olarak kullanımı yaygınlaştırılması gerekmektedir [6].



Şekil 1.6: Türkiye’nin coğrafi konumu [6].

Türkiye’nin, toplam yıllık güneşlenme süresi 2737 saat (günlük toplamı 7,5 saattir), yıllık toplam gelen güneş enerjisi ise 1527 kWh/m².yıl, yani günlük toplam olarak 4.2 kWh/m² değerinde olduğu Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlasına (GEPA) göre belirlenmiştir [6].



Şekil 1.7: Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası [6].

Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlasına bakıldığında güney kesimlerde yer alan bölgelerden kuzey kesimlerine doğru gidildikçe güneşlenme potansiyelinin azaldığı görülmektedir. Karadeniz Bölgesi ise, coğrafi konumu sebebiyle ve yağmurlu gün sayısının fazla olması nedeniyle güneş ışığından en az faydalanan bölgedir. Marmara ve Ege orta değerlerde güneş ışığından faydalanırken, İç Anadolu, Doğu Anadolu, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu güneş ışığından en fazla faydalanan bölgelerimizdir [7].

Tablo 1.1’ de, Türkiye güneş enerji potansiyeli ve güneşlenme süresi değerleri aylara göre dağılımı verilmiştir [6].

Tablo 1.1 Türkiye’nin güneş enerjisi potansiyelinin aylara göre dağılımı [6].

Aylar	Aylık Toplam Güneş Enerjisi (kcal/cm ² -ay) (kWh/m ² -ay)		Güneşlenme Süresi (saat/ay)
Ocak	4.45	51.75	103.0
Şubat	5.44	63.27	115.0
Mart	8.31	96.65	165.0
Nisan	10.51	122.23	197.0
Mayıs	13.23	153.86	273.0
Haziran	14.51	168.75	325.0
Temmuz	15.08	175.38	365.0
Ağustos	13.62	158.40	343.0
Eylül	10.60	123.28	280.0
Ekim	7.73	89.90	214.0
Kasım	5.23	60.82	157.0
Aralık	4.03	46.87	103.0
Toplam	112.74	1311.00	2640
Ortalama	308.0 Cal/cm²-gün	3.6 kWh/cm²-gün	7.2 Saat/gün

Türkiye'nin en fazla güneş enerjisi alan bölgesi Güneydoğu Anadolu Bölgesi olup, ardından Akdeniz Bölgesi gelmektedir. Güneş enerjisi potansiyeli ve güneşlenme süresi değerlerinin bölgelere göre dağılımı da Tablo 1.2.' de verilmiştir [6].

Tablo 1.2: Türkiye’nin güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı [6].

Bölge	Toplam Güneş Enerjisi (kWh/m ² -yıl)	Güneşlenme Süresi (Saat/Yıl)
Güneydoğu Anadolu	1460	2993
Akdeniz	1390	2956
Doğu Anadolu	1365	2664
İç Anadolu	1314	2628
Ege	1304	2738
Marmara	1168	2409
Karadeniz	1120	1971

Ülkemiz yenilenebilir enerji kaynakları bakımından lider olabilecek zenginliğe sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş enerjisi, tükenmeyen bir enerji kaynağıdır, oldukça düşük CO üretimine sahiptir, üstelik karbon monoksit (CO), kükürt, duman, gaz, radyasyon vb. çevreyi kirleten etmenlere de sahip değildir. Güneş enerjisi kullanımının ülkemizde yaygınlaştırılması ile hava, su ve toprak kirliliklerinin önüne geçilebilir. Böylelikle dünyanın bir parçası olan insan ve çevre böylesi dış etmenlerden kurtulmuş olacaktır [6].



Bölüm 2

Güneş Hücreleri

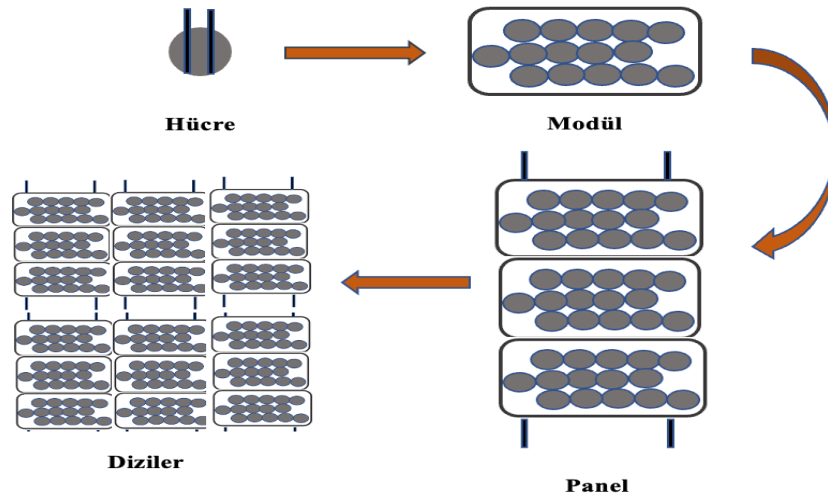
2.1. Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Güneş hücrelerinin çalışma ilkesi fotovoltaiik olaya dayanmaktadır. Fotovoltaiik olay, ilk kez, 1839'da Alexander Edmond Becquerel tarafından, platin tabakalar üzerinde yaptığı bilimsel çalışmalar sırasında gözlemlemiş ve rapor edilmiştir. 1873'te ise Willoughby Smith, selenyum kristalleri içindeki fotoiletkenliği keşfetmiş ve ilk basit fotovoltaiik düzeneği oluşturmuştur. Katı maddelerin de fotovoltaiik etki oluşturabileceği 1877'de W.G. Adams ve R.E. Day tarafından kanıtlanmıştır. 1883'te Charles Fritts, selenyum kullanarak ilk fonksiyonel %1 verimli fotovoltaiik hücreyi geliştirmiştir. 1946'da Russell Ohl, modern fotovoltaiik hücresi patentini almıştır. 1954'de Bell Laboratuvarlarında, %6 verimli silisyum fotovoltaiik hücreler oluşturulmuştur. Yapılan bu çalışmalara ek olarak Hoffman Elektronik sırasıyla 1957, 1958, 1960 yıllarında %8, %9, %14 verimli silisyum fotovoltaiik hücreler geliştirmiştir. 1958'de Hoffman Elektronik'in %9 verimli silisyum PV hücreler geliştirmesinin ardından Vanguard I isimli uzay aracında ilk defa fotovoltaiik hücreler kullanılmıştır. 1970'de Zhores Alferov, GaAs hetero-eklem fotovoltaiik hücrelerini oluşturmuştur. 1970'lerin sonunda petrol krizi alternatif enerji kaynakları arayışı arttırmış, bu da fotovoltaiik hücrelere olan ilgiyi arttırmıştır. 1993'de %20 verimli iki-eklemlı PV hücrelerin üretimine geçilmiş, 2000 yılı ve sonrasında üç eklemlı fotovoltaiik hücreler geliştirilerek verimlerinde artışlar gözlemlenmiştir [8].

2.2. Güneş Hücrelerinin Özellikleri

Yarı iletken malzemelerden oluşan güneş hücrelerinin yüzey yapıları daire, dikdörtgen ve kare olarak şekillendirilmiştir. Güneş hücrelerinin yüzey alanları 100 cm^2 civarında, kalınlıkları 0,2-0,4 nm aralığında değişim göstermektedir. Yarı iletken malzemelerden oluşan güneş hücreleri tarafından güneş ışığı absorblanır [9].

Absorblama anında elektronlar bulundukları orbitallerden uyarılarak daha yüksek seviyeli yörüngelere yerleşir ve bir gerilim oluştururlar. Oluşan bu gerilimin sonucunda elektrik akımı elde edilir. Bu elde edilen elektrik enerjisinin kaynağı yüzeye çarpan güneş enerjisidir. Bulutsuz günlerde deniz seviyesinde gerçekleşen ışıının şiddeti en fazla 1000 W/m^2 civarında ölçülmüş, bulunulan bölgeye bağlı olarak metrekaresine düşen güneş enerjisi miktarı yılda 800-2600 KWh arasında değişiklik gösterdiği bulunmuştur. Güneş enerjisinden yüksek verim elde etmek için birden fazla güneş hücresi bir yüzeyde birbirine paralel ya da seri olarak dizayn edilmektedir. Seri ve paralel şekilde bağlanarak elde edilen bu düzeneğe güneş hücresi modülü veya fotovoltaiik modül denilmektedir. Oluşturulan bu bağlanma sonucu bir fotovoltaiik dizi oluşturulabilmektedir [9].



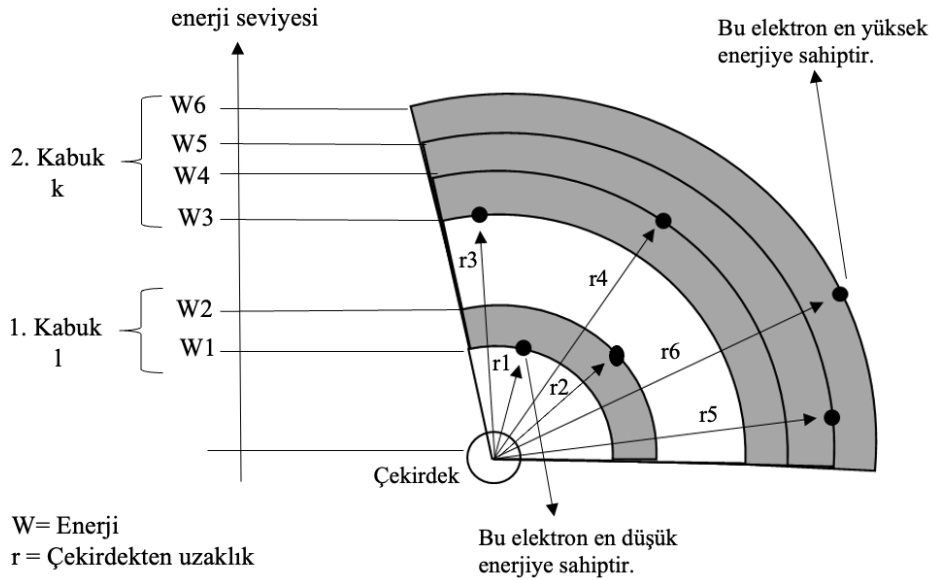
Şekil 2.1: Fotovoltaiik hücre, modül, panel, dizilerin gösterimi [9].

2.2.1. Maddenin Yapısı ve Yarıiletkenler

Madde, pozitif yüklü ağır bir çekirdekle, onun etrafında bulunan yörüngelerde dolanan elektronlardan meydana gelmektedir. Dışarıdan etki olmadığında yükler birbirini dengeler. Elektronlar, ard arda gelen ve her biri belli sayıda elektron içeren enerji bandlarında bulunurlar. Dışarıdan enerji alan bir elektron bir üst seviyedeki banda çıkarken, daha düşük banda geçen elektron da dışarı enerji yayar. Cisimlerin kimyasal bileşikler yapmalarını sağlayan elektronlara değerlik (valans) elektronlar denir ve son yörünge de bulunurlar [10].

Son yörüngesi boş ya da yarı dolu bir atomun, bir başka cisme ait komşu atomdan elektron çekmeye yatkınlığı vardır. İç yörünge de bulunan elektronlar ise çekirdeğe çok sıkı bağlıdırlar [10].

Bir elektron, dışarıdan bir etken ile uyarıldığında atomu terk edecek enerji kazanıp atomdan ayrılabilir. Yapıdan bir elektronun uzaklaşması ile atom (+) iyon şekline geçer [3].

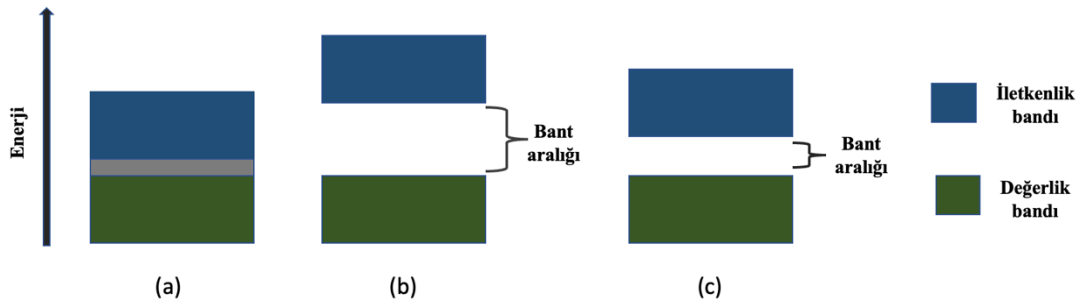


Şekil 2.2: Elektronların çekirdekten uzaklıklarına göre enerji seviyeleri [3].

Yarıiletken maddelerin iletkenliği, katkı atomlarının yoğunluğu ve sıcaklık ile değişmektedir. Maddeler iletkenliklerine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar (Şekil 2.1).

Metaller, elektrik ve ısıyı çok iyi iletkenlikleri için iletken sınıfında yer alırken, ametaller yalıtkan sınıfında yer alırlar. İletken maddelerde, değerlik ve iletkenlik bantları iç içe girmiştir ancak yalıtkanlarda böyle bir örtüşme yoktur. Yalıtkan özellik gösteren elementlerde enerji düzeyleri elektronlarla dolu olduğu için elektronlar değerlik bandı içinde serbestçe hareket edemezler, değerlik ve iletkenlik bantlarında bir örtüşme olmayacağından elektronlar iletkenlik bandına da geçemezler. Çünkü yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden bir band aralığı (band gap) ile ayrılmıştır. Yarıiletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik arasında yalıtkanlardaki gibi bir band aralığı vardır. Bu enerji aralığını elektronlar ısı enerjisi olarak geçebilirler [10].

Örneğin, yarıiletkenlerin çoğu 0 K de yalıtkan gibi davranırken, 298 K'de (oda sıcaklığında) iletken gibi davranması sebebiyle yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla artmasıdır. Sonuç olarak, uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronların geride bıraktığı boşluklar (hole) sayesinde, değerlik bandında kalan elektronlar elektrik alanı etkisinde hareket ederler. Böylece iletkenlik bandına geçen elektronlar sayesinde iletkenlik sağlanır [10].



Şekil 2.3: Enerji- düzey band diyagramları (a) iletken, (b) yalıtkan, (c) yarıiletken [10].

Yarıiletkenler tek atomlu ve bileşik yarıiletkenler olmak üzere iki sınıfta incelenir. Tek atomlu yarıiletkenlere silikon (Si), germanyum (Ge) örnek olarak verilebilir. Bileşik yarıiletkenlere ise ikili (HgTe, CdTe, ZnSe, CdS) ve üçlü ($\text{Cd}_x\text{Hg}_{(1-x)}\text{Te}$, CdIn_2Te_4) yarıiletkenler örnek olarak verilebilir [10].

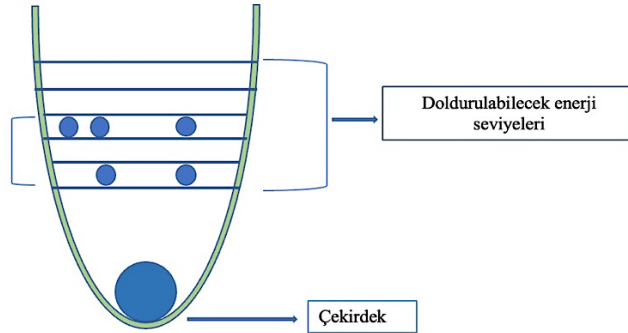
			III	IV	V	VI	VII
			B	C	N	O	F
I	II	Al	Si	P	S	Cl	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	

III-V Bileşik
Yarıiletkenler
GaAs, GaAlAs, Inp

II-VI Bileşik
Yarıiletkenler
ZnS, CdS

Şekil 2.4: Yarıiletkenlerin periyodik tablodaki yeri [10].

Özet olarak yarıiletkenlerin yapısını enerji band aralığına bakarak tanımlayabiliriz. Element atomları, pozitif yüklü çok çekirdek ile onun etrafında farklı yörüngelerde hareket eden, sayıları atom çeşitine göre değişen belirli sayıda negatif yüklü elektronlardan meydana geldiğini bilmekteyiz. Bu elektronlar, atomun çevresinde belirli enerji seviyelerinde bulunurlar. Bir elektron dolu olan başka bir yörüngeye yerleşemez [11].



Şekil 2.5: Bir atomun enerji seviyelerinin şematik olarak gösterimi [11].

Şekil 2.5'te gösterilen yatay çizgiler enerji seviyelerini ifade etmektedir. Elektronlar ilk olarak atoma en yakın olan, düşük enerji seviyelerine yerleşirler. Her yörünge, farklı sayıda elektron alabilme kapasitesine sahiptir. Maksimum 1. yörünge 2, ikinci yörünge 8, üçüncü yörünge 18 elektron bulunabilir. Bu elektronları dışarıdan bir etki ile, gereken düzeyde enerji verilerek bir üst yörüngelere çıkarılması sağlanır [11]. Bohr atom modeline göre, çekirdeğe en yakın enerji seviyesinde bulunan elektron karardır, ışık yaymazlar.

Elektrona yeterli enerji verilirse elektron bulunduğu enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyesine çıkar. Atom bu durumda kararsızdır ve kararlı hale gelmek için eski enerji seviyesine dönmek ister. Elektron eski enerji seviyesine dönerken almış olduğu enerjiye eşit enerjide bir foton (ışın taneciği/dalgası) yayar, yani ışıma yapar. Bu durumu 2.1 nolu bağıntı ile ifade edebiliriz [12].

$$1/\lambda = R (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (2.1)$$

- λ : yayılan fotonun dalga boyu
- R: Rydberg sabiti
- n_1 : düşük enerjili enerji seviyesi
- n_2 : yüksek enerjili enerji seviyesini ifade eder.

Elektron yüksek bir enerji seviyesinden daha düşük bir enerji seviyesine geçtiğinde, enerjisi E_{ilk} ve E_{son} seviyeleri arasındaki farka eşit, frekansı ise

$$\nu = c/\lambda \quad (2.2)$$

$$E_{son} - E_{ilk} = hc/\lambda \quad (2.3)$$

Verilen bağıntı ile hesaplanan değerde foton yayınlanır.

- E_{ilk} : elektronun geçiş yapmadan önce bulunduğu seviyenin enerjisi
- E_{son} : elektronun geçiş yaptıktan sonra bulunduğu seviyenin enerjisi
- h: Planck sabitini ifade eder [11].

Elektronun düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine çıkabilmesi için elektrona, elektriksel etki, ısı etkisi, ışık etkisi, elektronlar yardımıyla yapılan bombardıman, manyetik etki vb. etki ile enerji verilebilir. Verilen bu enerji en az bu iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit bir enerji olmalıdır. Yeterli miktarda enerji verildiğinde, elektron enerji absorblayarak bulunduğu yörüngeden daha yüksek enerji seviyesindeki bir yörüngeye geçer. Bu olaya uyarılma denir. Uyarılmış elektronlar, bu seviyede kararsız halde oldukları için çok kısa bir süre burada kalırlar.

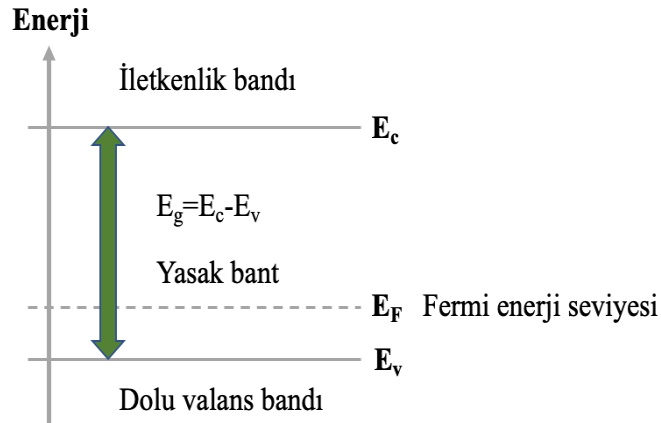
Elektron, tekrar kararlı hale dönebilmek için iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit enerjiye sahip bir foton yayımlayarak ilk konumuna geçer. Eğer elektrona yeterli enerji verilirse, elektron atomdan kopar. Bu olaya ise iyonlaşma denir [11].

Elektron ısı, ışık ve magnetik etki veya gerilim gibi etkiler ile uyarıldığında bir miktar değerlik elektronu serbest hale gelir ve elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilir. Böylece yarıiletken iletkenlik özelliği kazanmış olur. Ancak elektrona verilen etki ortadan kalkarsa, elektronlar tekrar değerlik bandına geri dönerler [11].

Yasak enerji aralığı E_g 'nin değeri;

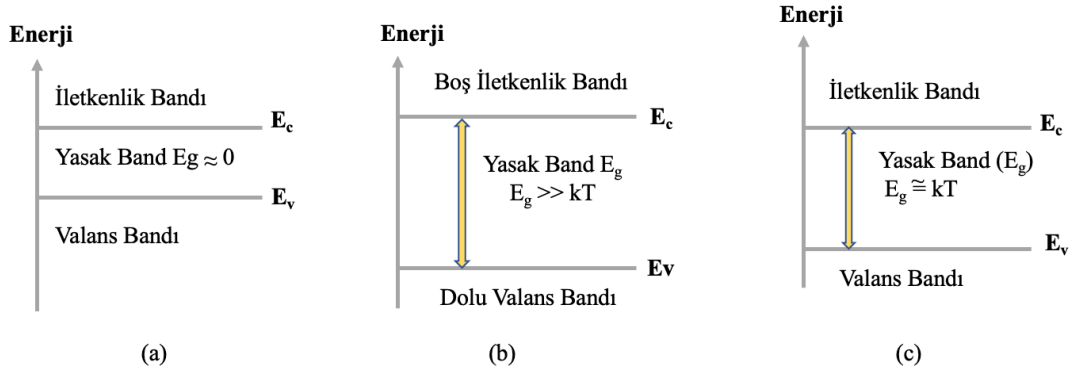
$$E_g = E_c - E_v \quad (2.4)$$

(2.4)'te verilen bağıntıya göre; iletkenlik bandının en alt seviyesi ile değerlik bandının en üst seviyesi arasındaki farka eşittir [11].



Şekil 2.6: Bir yarıiletkenin enerji-band diyagramı [11].

Fermi enerji seviyesi (E_F) mutlak sıfır da ($T= 0$ K), elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesidir. Fermi enerji seviyesi, katkılanmamış yarıiletkenler de yasak bandın ortasında yer alırken katkılı yarıiletkenler de katkılanma çeşidine bağlı olarak yukarı veya aşağı doğru kayabilir [11].



Şekil 2.7: (a); İletkenlerde (b); yalıtkanlarda (c); yarıiletkenlerde enerji band modelinin şematik gösterimi [11]

İletkenlerin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji farkı yoktur. Bu nedenle elektriği iyi iletirler. İletkenlerin enerji-band modeli Şekil 2.7 (a)'da gösterilmiştir.

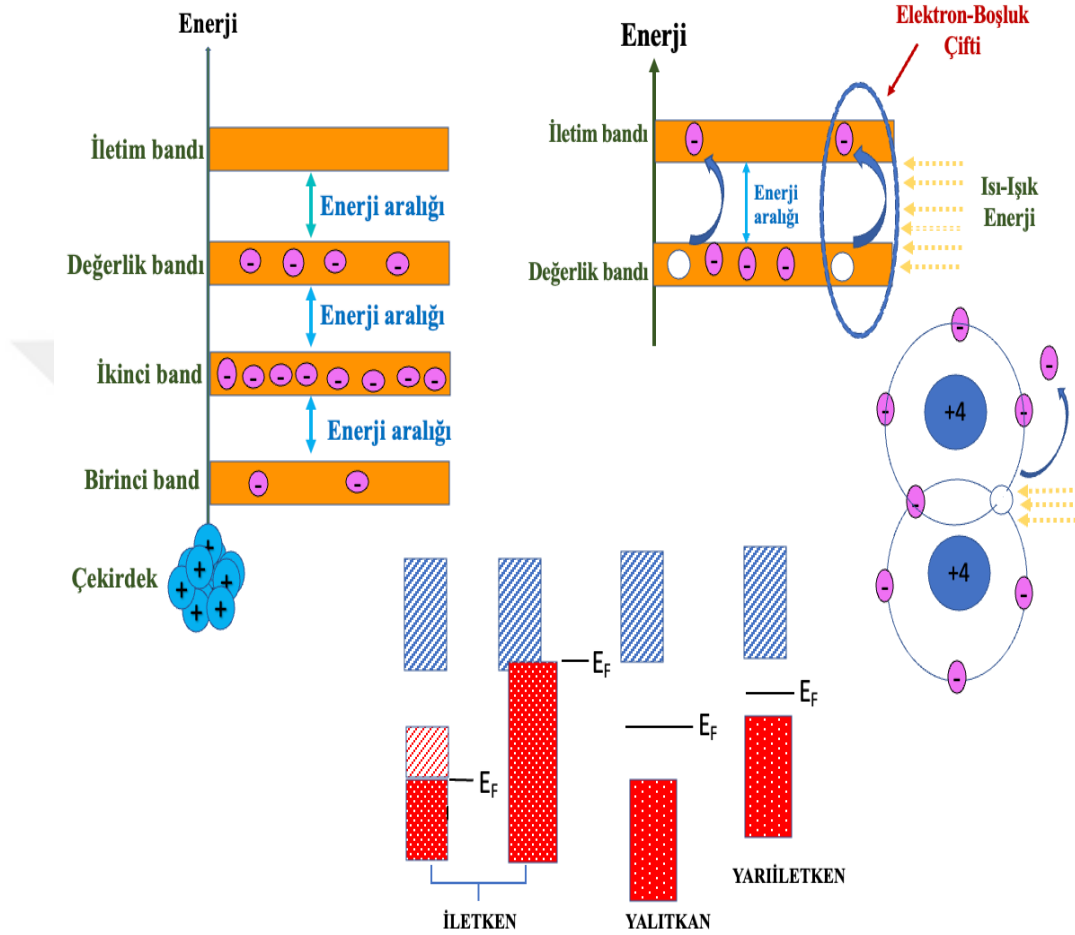
Yalıtkanlarda ise yasak enerji aralığı büyüktür. Bu nedenle elektronların iletkenlik bandına taşınması zordur. Yasak band aralığının büyük olması, elektronların iletkenlik bandına geçebilmesi için fazla enerjiye ihtiyaç duyulması nedeniyle elektronlar iletkenlik bandına geçemez ve madde elektriği iletmez. Yalıtkanların son yörüngelerinde bulunan değerlik elektron sayıları da 4'ten fazladır. Şekil 2.7 (b)'de yalıtkanların enerji band modeli gösterilmiştir. Burada; k Boltzmann sabitini, T ise mutlak sıcaklığı ifade eder. Elektronun iletkenlik bandına geçebilmesi için gerekli termal enerjiyi kT çarpımı ifade eder [11].

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı yalıtkanlar ve iletkenler arasında bir değere sahiptir. Yarıiletkenler, mutlak sıcaklıkta yalıtkan özellik gösterirler. Yarıiletkenler de sıcaklık arttırıldığında yarıiletkenlerin direnci azalırken iletkenliği artar. Bu durum da yarıiletkenleri fotovoltaik hücre yapımında avantajlı hale getirir. İletkenlerde ise bu durum tam tersidir. Şekil 2.7 (c)'de yarıiletkenlerde band modeli gösterilmiştir [11].

2.2.1.2. Yarıiletkenlerde p-n Kavşağı Oluşumu

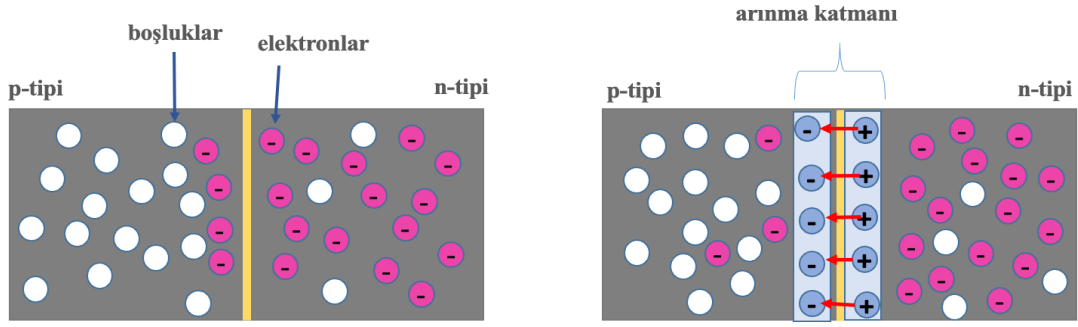
Malzemenin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki genişlik, elektriksel iletkenliğini tanımlar. Elektronların bulunmalarının mümkün olmadığı enerji aralığına Yasak Enerji Aralığı denir. İletken malzemede değerlik bandı ile iletkenlik bandı üst üste binmiştir yani; bu iki band arasındaki genişlik sıfırdır [12].

Yalıtkanlarda malzemelerde ise elektron yeterli enerji kazanarak değerlik bandından iletkenlik bandına geçiş yapamaz çünkü yasak enerji aralığı geniştir. Yarıiletkenler de ise elektron kolayca değerlik bandından iletkenlik bandına çıkabilmektedir. Şekil 2.8’de bahsedilenler şematik olarak gösterilmiştir [12].



Şekil 2.8: Katı cisimlerin band teorisine göre iletkenliklerinin şematik olarak gösterimi [12].

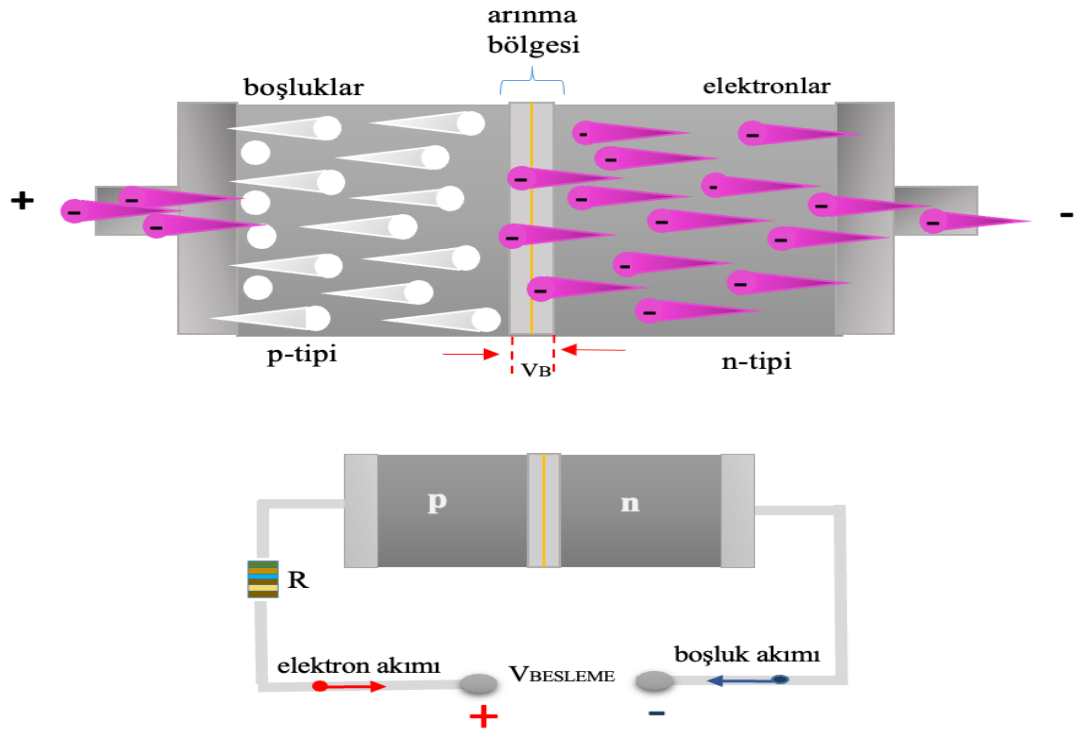
p-n kavşağı farklı atomlarla katkılandırılmış iki yarı-iletken malzemenin yüzeyleri temas edecek biçimde bir araya getirilmesiyle meydana gelir. Bu hareket sonucu iki malzemenin bir araya geldiği kısımda n-tipi malzemenin negatif yüklü elektronları ile p-tipi malzemenin pozitif yüklü boşlukları birbirleri ile etkileşirler. Arınma katmanı olarak isimlendirilen bölge elektrik yükü bakımından yüksüz hale gelir. Elektronların ve boşlukların birleşmesi denge sağlanana kadar devam eder. Bu durum şekil 2.9’da gösterilmiştir [12].



Şekil 2.9: p-n Kavşağı Oluşumu [15].

Arınma katmanını, elektronlar ve boşluklar için bir enerji engeli gibi davranarak elektron ve boşlukların karşı tarafa geçmesini engeller. Böylece elektron ve boşluk sayısının dengeye ulaşması ile oluşan arınma bölgesi kararlı duruma ulaşır. Boşlukların p-tipi tarafından n-tipi tarafına; elektronların n-tipi tarafından p-tipi tarafına geçebilmeleri için arınma katmanında oluşan bu potansiyel engelini aşacak enerji dışarıdan bir kaynaktan kazandırılması gerekmektedir [12].

Düzgün akıma sahip olan kaynağın negatif terminaline p-n kavşağının n-tipi tarafı, pozitif terminaline ise p-tipi tarafı bağlanırsa bu besleme türüne İleri Besleme (Forward Bias) adı verilir [12].



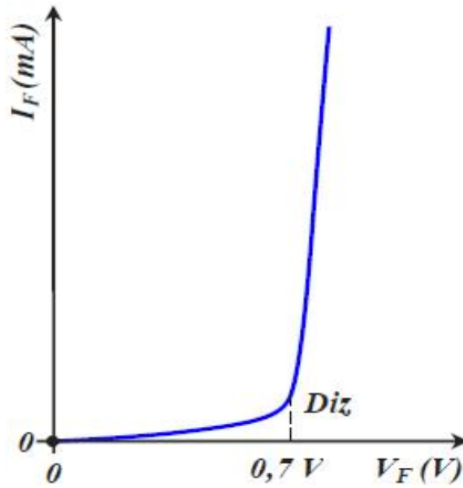
Şekil 2.10: p-n kavşağının doğru beslemesi [12].

Sisteme etkili bir besleme sağlandığında elektronlar elektrik alandan enerji kazanarak p- tipi tarafına geçebilmesi için gereken potansiyel engelini aşıp p- tipi tarafına doğru hareket ederler. Benzer şekilde p-tipi tarafındaki boşluklar da elektrik alandan kazandıkları enerji ile potansiyel barajını aşıp n tipi tarafında hareketlerine devam ederler. Böylece elektronlar ve boşluklar akımın oluşmasına katkıda bulunurlar. Devreden geçen akım

$$i_{\text{toplam}} = i_{\text{elektron}} + i_{\text{boşluk}} \quad (2.5)$$

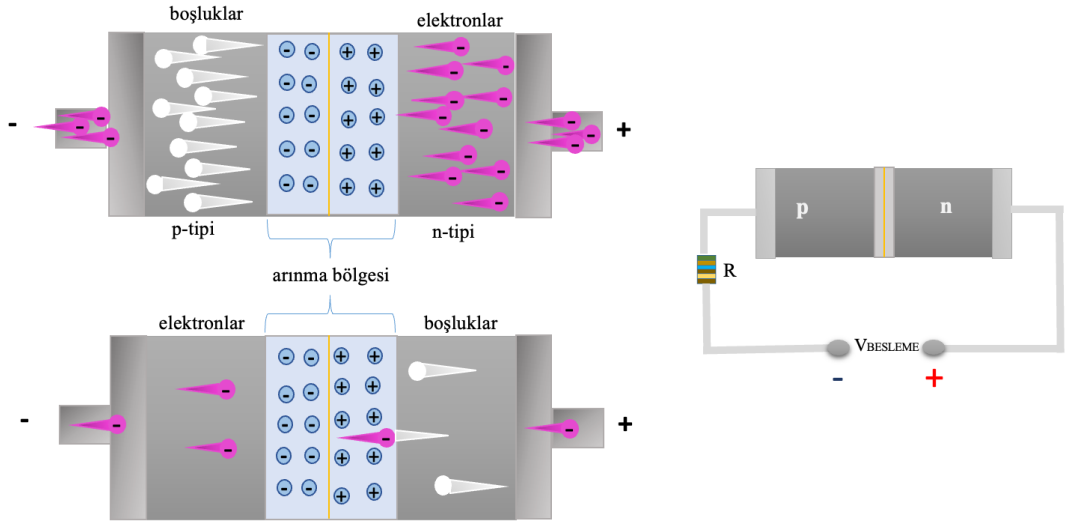
(2.5)'te verilen denklem ile hesaplanabilir.

Oluşturulan p-n kavşağının uçlarına uygulanan gerilim arttırıldığında, akım taşıyıcılarının enerjileri artar ve elektron ve boşluk potansiyel engelini aşar. Böylece devreden geçen akımın şiddeti artar [12].

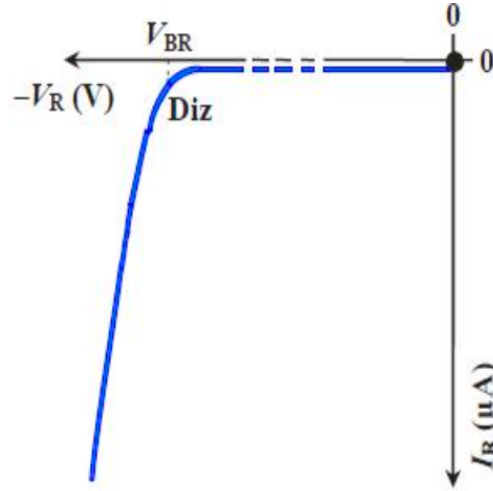


Şekil 2.11: Doğru bağlanmış p-n kavşağının akım-gerilim grafiği [12].

Pozitif yüklü boşluklar negatif gerilime; negatif yüklü elektronlar ise pozitif gerilime bağlanmış elektroda doğru hareket etmesi ile arınma bölgesi genişler. Akım taşıyıcıları yeterli enerjiye sahip olmadıklarından potansiyel engelini aşamazlar bu nedenle devreden akım geçmez. Buna ters besleme denir [12].



Şekil 2.12: p-n kavşağının ters beslemesi [12].



Şekil 2.13: Ters bağlanmış p-n kavşağının akım-gerilim grafiği [12].

Şekil 2.11 ile 2.13’de verilen akım-gerilim grafiklerine bakıldığında, düz besleme halinde devreden geçen akım mA mertebesinde iken ters bağlama halinde μA mertebesindeir. Bu nedenle p-n kavşağının ters besleme durumunda akım geçirmediği kabul edilebilir [12].

2.2.2. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması

Şekil 2.14’te güneş hücrelerinin nesillere sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.14: Güneş hücrelerinin nesillere göre sınıflandırılması [5].

2.2.2.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri

Birinci nesil, silikondan yapılan güneş hücreleridir. Mono kristalli ve poli kristalli fotovoltaiik hücreler bulunmaktadır. Silikon güneş hücresi yapımında kullanılan en önemli malzemedir. Silisyum bol miktarda bulunur, çevre için zararlı değildir. Silisyum güneş hücreleri silikon levhalardan oluşmaktadır ve bu hücrelerin verimi diğer güneş hücrelerinden daha yüksektir. Bu güneş hücrelerinin üretim maliyetinin fazla olmasının yanı sıra bu güneş hücrelerinin performansı sıcaklıktan etkilenir bu da hücrenin veriminin düşmesine neden olur [5].

2.2.2.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri

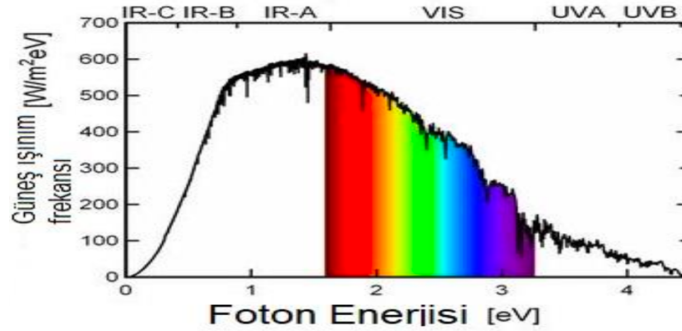
İkinci nesil güneş hücreleri, ince film güneş hücreleri olarak adlandırılmaktadır. İnce filmlerde kullanılan materyaller hücreyi daha esnek ve hafif yapmayı amaçlamaktadır. Bu nedenle güneş materyalleri toz formunda kullanılmaktadır. Ancak ince film güneş hücre verimleri düşüktür. Kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum selenit (CIGS) ve amorf silikon (a-Si), ince film güneş hücrelerinin çeşitli arasında yer almaktadır [5].

2.2.2.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri

Üçüncü nesil güneş hücreleri, maliyetin ucuz olması ve üretimlerinin kolay olması gibi avantajlara sahip olması nedeniyle gelecek vaat etmektedir. Üçüncü nesil güneş hücreleri, ikinci nesil güneş hücrelerinin düşük elektriksel performansını arttırmayı hedeflemektedir. Genellikle yapılarında p-n ekleme ihtiyacı duymayan güneş hücrelerini içermektedirler. Bu gruba ait güneş hücrelerine örnek olarak organik fotovoltaiik, perovskit ve kuantum nano parçacık güneş hücreleri verilebilir [5].

2.2.3. Güneş Hücresi Çeşitleri

Güneş spektrumu'nda mavi ışık 2,7 eV değerinde, kırmızı ışık 1,7 eV değerinde görünür bölge aralığına sahiptir. Yasak band aralığı 0,5 eV ile 3,0 eV arasında olan yarıiletkenler güneş hücrelerinde kullanılmaktadır çünkü bu değerler arasında güneş spektrumunda fazlaca enerji bulunmaktadır. Bu koşulları sağlayan yarıiletkenlere silisyum (1,1 eV) ve germanyum (0,6 eV), GaAs örnek olarak verilebilir. Ancak bu yarıiletkenler arasında en çok tercih edilen silisyumdur. Bunun nedeni ise işlenebilirliğinin kolay olması ve 50 μm kalınlığında hücre üretimine elverişli olmasıdır [13].



Şekil 2.15: Güneş spektrumu'nda görünür bölgedeki fotonların enerjileri [13].

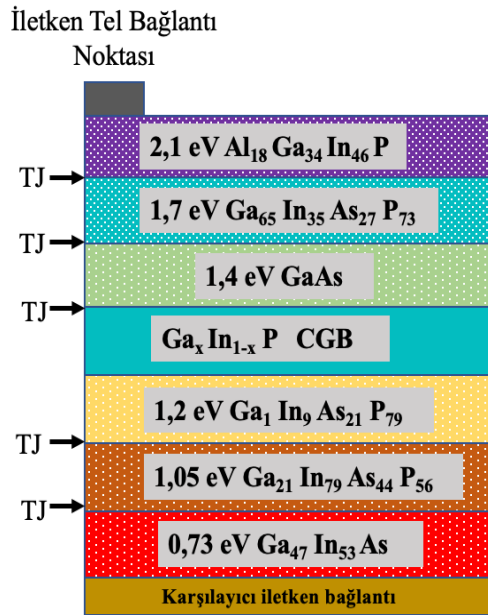
Yapılan yeni güneş hücre çalışmalarından, hücre verimini katmanların ince olmasının olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Bu nedenle son yıllarda ince film güneş hücreleri çalışılmaktadır. İnce film yapımında silikon kristallerin kullanımının uygun olmaması nedeniyle, 1970'li yıllarda amorf silikon (a-Si) kullanılmaya başlanmıştır [13].

Çalışılan güneş hücreleri arasında aynı tip yarıiletkenin p-tipi veya n-tipi katkılanması ile oluşturulan homo-eklem diyotlar, farklı yarıiletkenlerin kullanıldığı hetero-eklem güneş hücreleri de bulunmaktadır [13].

Güneş hücreleri kullanılan yarıiletken yapısına göre anorganik güneş hücreleri ve organik güneş hücreleri olarak iki farklı sınıfa ayrılmaktadır [13].

Anorganik güneş panellerinin maliyetleri çok yüksektir bu nedenle sadece uzay çalışmaları ve uyduların güç kaynağı olarak kullanılabilir. Bu hücreler kullanılan katman sayısına göre çok katmanlı (multi-junction) hücreler, tek katmanlı (single junction) hücreler, ince film (thin film) teknolojileri gibi göre çeşitli sınıflara ayrılmaktadır [13].

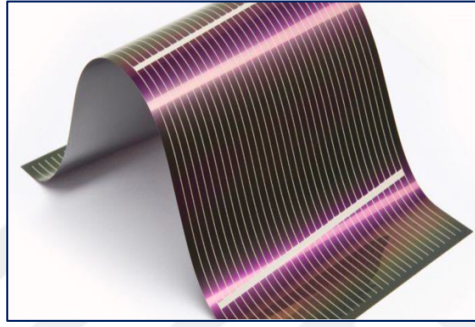
Çok katmanlı hücreler yapılarında p-tipi ve n-tipi farklı anorganik yarıiletken bulundurulur. Bu hücrelerin yapımında kullanılan yarıiletken materyaller genellikle güneş ışığını farklı dalgalı boylarında soğurabilme özelliklerine sahiptirler [13].



Şekil 2.16: Çok katmanlı anorganik hücre yapısı [13].

Tek katmanlı hücreler, tek absorban katmanına sahiptir. Tek katman hücre çalışmalarında en yüksek verimler GaAs yarıiletkeni kullanarak elde edilmiştir. Bu hücrelerin ince film hücreler ile benzer yönü tek katman yarıiletken bulundurmasıdır. Ancak bu hücrelerdeki katmanlar ince film teknolojisine göre daha kalındır. Bu hücrelerin verimleri %26 civarındadır [13].

İnce film teknolojilerde kullanılan tabakanın inceliği yüklü parçacıkların aldıkları mesafeyi kısaltmak, esneklik ve çeşitli kullanıma sahip olmasından dolayı çeşitli kullanım alanına sahiptirler [13].



Şekil 2.17: İnce film panel örneği [13].

Anorganik ve organik materyaller kullanılan ince film güneş hücreleri en çok tercih edilen güneş hücreleri arasındadır. %22-23 verimle anorganik yarıiletkenler olan CuInGaSe hücrelerden elde edilmiştir [13].

Organik tabanlı güneş hücrelerinin verim henüz anorganik güneş hücreleriyle karşılaştırılacak seviyede değildir. Güneş hücrelerinin hafif ve esnek olması, üretimi sırasında daha az toksik madde açığa çıkarması, maliyetlerinin düşük olması gibi birçok avantaja sahiptir. Organik tabanlı güneş hücrelerine yarıiletken polimer katkılı organik güneş hücreleri örnek olarak verilebilir [14].

2.3.Perovskit Güneş Hücreleri

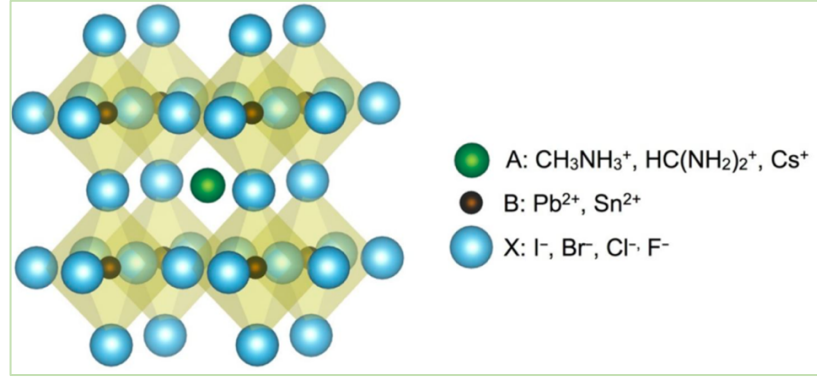
Alman bilim adamı, Gustav Rose'un Rusya gezisi sırasında Ural dağlarında, kalsiyum titanit temelli mineralini bulması sonucu perovskite malzemesi keşfedilmiştir. Rus mineralojist olan Lev von Perovski'nin adından dolayı "perovskite" ismini almıştır [15].

Perovskite malzemesi ile ilk, güneş hücresi uygulaması, 2009 yılında Miyasaka ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Yıllar içerisinde perovskit malzemesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [15].

Yapılan bir çalışmada; elektron toplayıcı rolünde olan TiO_2 üzerine kaplanan ince perovskite tabakasına sahip boya duyarlı güneş hücresi yapısındaki perovskite güneş hücresinden %3,8 verim bulunmuştur [15]. 2012 yılında Oxford Üniversitesinden Mike Lee ve Henry Snaith tarafından yapılan çalışmada, elektron transferi için TiO_2 gerektirmeyen, boşluk taşıyıcı olan spiro-OMeTAD kullanılarak cihaz kararlılığının artırılmış ve %10 verim bulunmuştur [15]. 2013 yılında Burschka ve arkadaşları tarafından yeni iki farklı solüsyonla oluşturulmuş ve pil verimi %15'i geçmiştir. 2014'te verim %19'u geçmiştir. Formamidinyum perovskitlerin soğurma aralığı metilamonyum perovskitlerle kıyaslandığında daha geniştir. Bu nedenle metilamonyum kurşun iyodür yerine formamidinyum kurşun iyodür kullanılarak hazırlanan perovskitler kullanıldığında hibrit perovskit güneş hücrelerinin 2015'te verimi %20 civarında elde edilmiştir [15]. Yang ve çalışma arkadaşları, 2017 yılında formamidinyum perovskit içeren güneş hücreleri üretmişlerdir. Ancak bu güneş hücresinin üretimi sırasında oluşan bazı kusurları minimuma indirmek için ortama fazla iyot eklenerek sorun çözülmeye çalışılmıştır. Bu çalışma ile elde ettikleri verim %22,1 olarak bulunmuştur. Bu verim perovskit güneş hücreleri ile yapılan çalışmalardan en yüksek olanıdır [15].

2.3.1. Perovskit Yapıları

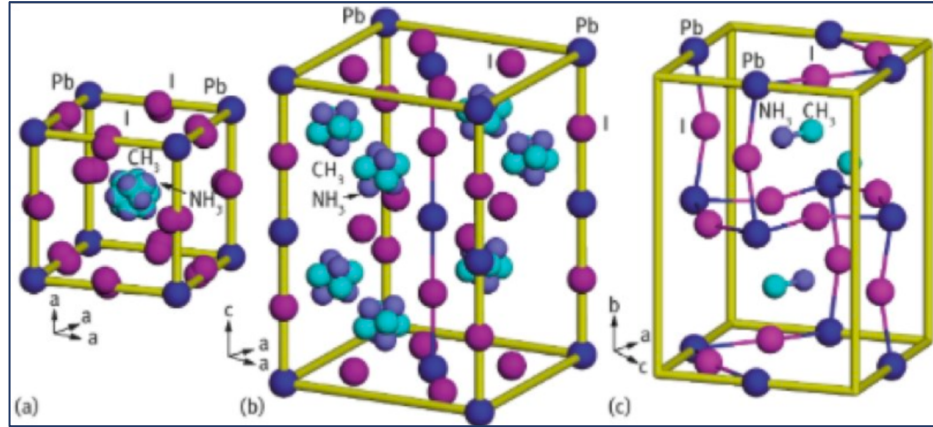
Yapısı ABX_3 şeklinde olan soğurucu perovskite malzeme perovskite güneş hücreleri, üretiminde kullanılmaktadır. Perovskit malzemenin bant aralığı 1,5 ve 2,3 eV arasında değişmektedir. Malzeme, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 'dür. Burada X; iyodür, bromür ya da klorür olan halojen atomlarıdır [15].



Şekil 2.18: Perovskit kristalinin moleküler yapısı [16].

Perovskit yapısı kübik simetriye sahiptir. Kristalin kübikoktahedral boşlukları A katyonları ile doludur. Fotovoltaik uygulamalarda en çok kullanılan bileşik metilamonyum kurşun iyodür (MAPI_3) perovskit bileşiğidir. Zaman içerisinde yapılan çalışmalar karışık iyon yapısına sahip ($\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbBr}_y\text{I}_{3-y}$) perovskit bileşiğinin kullanılmasının verimini arttırdığını göstermiştir [16].

Karışık iyon yapısına sahip bu perovskit bileşikler oda sıcaklığında tetragonal yapıda, 54°C sıcaklıkta kübik yapıda, 113°C sıcaklığın üzerinde ise ortorombik yapıda değişimin olduğu gözlemlenmiştir. Ancak 113°C sıcaklığın üzerinde oluşan ortorombik kristal yapısı fotovoltaik uygulamalarda kullanılamamaktadır [16].



Şekil 2.19: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ yapısal modelleri (a) kübik, (b) tetragonal ve (c) ortorombik yapıları [17].

Metal-organik perovskit bileşiklerinin yapısında bulunan halojenür grupların değiştirilmesi veya karıştırılması ile bant boşluğunun ayarlanabilmesi en büyük avantajlarından birisidir. MAPI_3 yapısındaki iyot atomu Br veya Cl atomları ile değiştirilerek elde edilen MAPBr_3 ve MAPCl_3 tek kristaller bileşikleri oluşturulmuştur. Oluşan bu kristal bileşiklerinin yasak enerji aralıkları sırası ile 1,53, 2,24 ve 2,97 eV'dur. Yapıda kullanılan halojen atomun iyonik çapı küçüldükçe, bant aralığı artmaktadır. Birden çok kristal haldeki I, Cl ve Br içeren perovskit bileşikleri için bant aralıkları sırasıyla 1,6, 2,3 ve 3,1eV olarak ölçülmüştür. Bu değerler göz önüne alındığında MAPI_3 bileşiği fotovoltaik uygulamalar için daha uygun olduğu görülmektedir [16].

Perovskit bileşikleri ile yapılan bir başka çalışmada metilamonyum yerine formamidyum iyonu fotovoltaik uygulamalarda kullanılmıştır. Yapılan bu çalışma sonucunda yapıdaki katyon değişiminin optik bant aralığını önemli ölçüde değiştirmedeği görülmüştür. Bunun nedeni ise kullanılan katyon büyüdükçe, PbI_2 katmanları arasına katyonun yerleşebilmesi için daha büyük bir enerji gerekmesi nedeniyle yapılacak çalışmalarda büyük bir engel teşkil etmektedir [16].

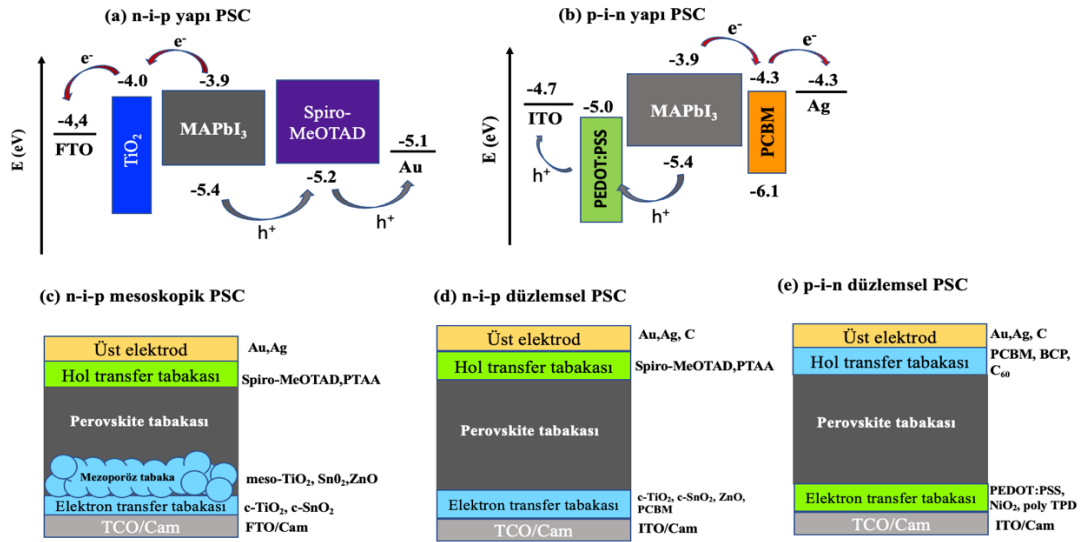
Perovskit güneş hücrelerinin kristal yapısında bulunan kurşun elementi büyük tehlike arz etmektedir. Ağır metal olan Pb elementi toksik etkilere sahiptir. Bu nedenle bu element yerine kullanılabilecek farklı element arayışına girilmiştir. Bu sorunu çözmeye yönelik yapılan çalışmalarda kalay (Sn) elementi kullanılmaya başlanmış ve MASnI_3 yapısı ile %6 verim elde edilmiştir. Ancak sorunun çözülmesine yönelik kalay elementi ile yapılan çalışmada bulunduğu perovskit yapısı içerisinde su ile çözünmesi ve bununla kararlılık sorunlarına neden olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajı ortadan kaldırabilmek adına Sn elementi Pb ile beraber kullanılmış, verim %15'e kadar çıkarılmıştır. Ancak günümüze kadar yapılan çalışmalar da halen toksisite sorunu çözilememiştir [16].

2.3.2. Perovskit Hücrelerinin Cihaz Mimarileri

Perovskite güneş hücreleri, elektron taşıyan katman ve boşluk taşıyan katman arasına sıkıştırılmış aktif perovskite katmanından oluşmaktadır. Işık geçirgen ve iletken cam altlığın (TCO) üzerinde n-tipi yarıiletken malzeme bulunuyorsa n-i-p yapı olarak adlandırılırken, TCO üstünde p-tipi yarıiletken malzeme bulunan hücreler p-i-n yapılar olarak adlandırılmaktadır. Bu yapılar şekil 2.20 (a) ve (b) kısımlarında gösterilmiştir [17].

Perovskit güneş hücresi genel olarak düzlemsel ve mezoyapıda olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Düzlemsel mimari iletken ve ışık geçirgen altlık üzerinde sırasıyla n-tipi katman, perovskit, p-tipi katman ve karşı elektrottan oluşmaktadır. Mezoyapılı mimaride ise düzlemsel mimariye ilaveten n-tipi katman üzerinde mezogözenekli ikinci bir katman kullanılmaktadır. Bu katman ile daha fazla fotoaktif maddenin hücre yapısında bulundurulması amaçlanmaktadır. İki mimaride de genellikle n-tip yarıiletken olarak TiO_2 , p-tip malzeme olarak 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene(Spiro-OMeTAD) kullanılmaktadır [18].

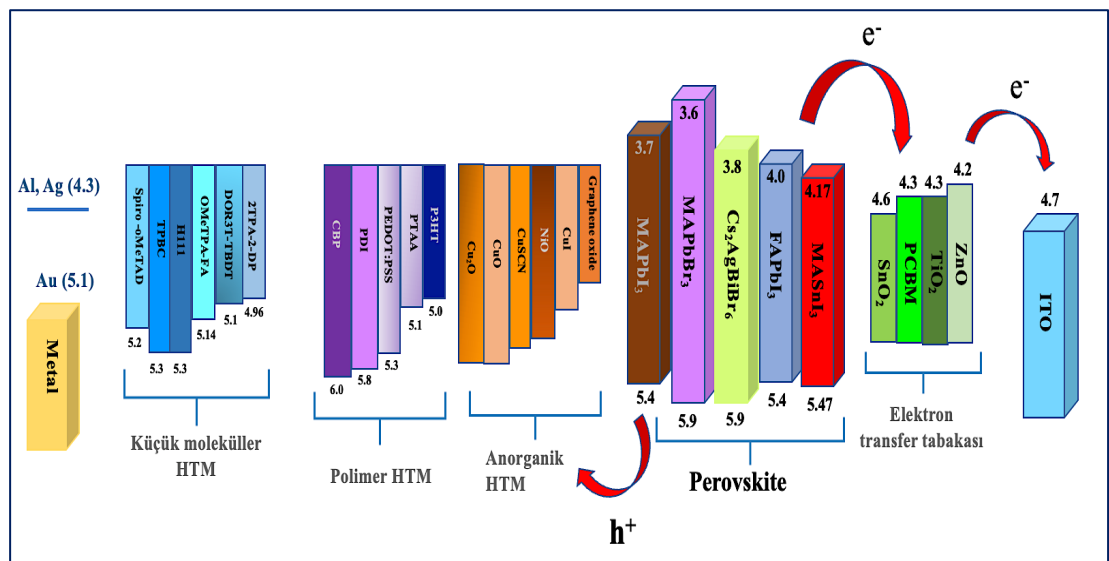
Anlık soğurma çalışma sonuçlarına göre elektronlar perovskit katmandan mezogözenekli veya kompakt TiO_2 katmana aktarılırken, boşluklar da boşluk iletken katmana aktarılmaktadır. Ek olarak Al_2O_3 gibi yalıtkan malzemelerin mezogözenekli katman olarak kullanıldığı yapılar da bulunmakta olup, bu yapılara mezo-süperyapılı perovskit güneş hücreleri adı verilmiştir. Bu yapılarda mezogözenekli katman elektron iletimine herhangi bir katkı sağlamamakta, sadece perovskit için bir iskele görevi görmektedir. Ayrıca yalıtkan özelliğinden dolayı yük rekombinasyonunu azalttığı ve daha yüksek V_{oc} oluşturduğu raporlanmıştır [18].



Şekil 2.20: Tipik enerji bandı diyagramı (a) n-i-p ve (b) p-i-n yapısal perovskitler, cihaz yapıları; (c) n-i-p mesoskopik (d) n-i-p düzlemsel (e) p-i-n düzlemsel perovskitler [17].

2.3.3. Perovskit Güneş Hücresi Katmanları

Perovskite güneş hücresi, bir perovskite ışık soğurucusu, p tipi boşluk taşıma tabakası ve n tipi bir elektron tabakası oluşmaktadır. Şekil 2.36'da perovskite güneş hücresinin katmanlarında kullanabilecek malzemelerin enerji değerleri sırası ile gösterilmiştir. Perovskit güneş hücresi yapısındaki elektron taşıma tabakasındaki metal oksitler n-tipi özellikte olmalı ve minimum iletim bandı, perovskit soğurucudan daha düşük olmalıdır [17].



Şekil 2.21: Perovskite güneş hücresinin katmanlarında kullanabilecek malzemelerin enerji değerlerine göre sıralanışı [17].

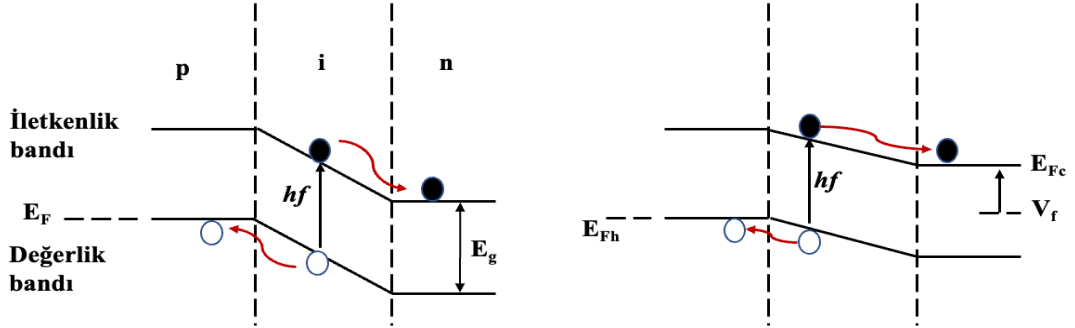
Perovskit aygıtlar, esneklik, hafiflik, yarı geçirgenlik, malzeme ve üretimin kolay ve ucuz olması gibi kolaylıklar sağlamaktadır. Perovskit fotovoltailer organik fotovoltailer aygıtlara göre daha yüksek verim ve avantaj sağlamaktadırlar. Perovskit fotovoltailer aygıtlarda kullanılan perovskit soğurucu malzemeler çözelti bazlı üretime olanak sağlamaktadırlar. Verimleri ise GaAs ve Si gibi anorganik fotovoltailer malzemelerin sağladığı yüksek verime yaklaşmaktadır [1].

Perovskit'lerin yüksek fotovoltailer özellikler göstermelerinin nedenleri arasında, direkt bant geçişi, optik soğurma karakteristiklerinin yüksek olması, ambipolar iletim ve uzun difüzyon mesafesine sahip yük taşıma kapasiteleri sayılabilir. Optik soğurma katsayılarının çok yüksek olması direkt bant geçişine sahip olmaları nedeniyledir. Direkt bant geçişinde fononların aracılığı olmadan elektron doğrudan iletim bandına geçer ve kayıplar çok aza iner. Çünkü perovskitlerin fotondan enerjiye dönüşüm performanslarının yüksek olduğu bilinmektedir. Yani gelen ışığın, elektrik enerjisine dönüşümündeki kayıp organik fotovoltailer hücrelerde, hatta Si kristal tabanlı aygıtlarda rastlanan kayıptan çok daha düşüktür. Malzemenin açık devre voltajının (V_{OC}), bant aralığına (E_g) oranı bu kayıp hakkında bilgi verir. Bu oranın yüksek olması enerji dönüşümündeki kaybın o kadar düşük olacağı anlamına gelmektedir [1].

Perovskit malzemelerin yüksek performans değerleri ve iletim mekanizmaları tamamen aydınlatılamamıştır. İlk yüksek performanslı perovskit güneş hücresi yayınlandığından beri, ışığı elektron hareketine dönüştürme mekanizmaları tartışma konusu olagelmektedir. Perovskit malzemedeki ışığı elektron hareketine dönüştürme mekanizması söz konusu iletim ve ışığı dönüştürme mekanizması eksiton oluşturma mantığına benzememekle birlikte Si tabanlı fotovoltailer aygıtlardaki enerji bant aralığı modeline benzemektedir. Ancak perovskit hücreler kristal-Si güneş hücrelerinin yüksek vakum ve yüksek sıcaklık gerektiren üretim aşamalarına ihtiyaç duymamaktadır, çözelti yoluyla üretiminin sağlanabilmesi gibi avantaja sahiptir [1].

Perovskit güneş hücresinde aktif bölge olarak isimlendirilen katkısız perovskit soğurucu malzemenin, bir elektron taşıyıcı katmanı ve bir boşluk (hole) taşıyıcı katmanının ortasında bulunduğu bir p-i-n kontaklı bir aygıttır [1].

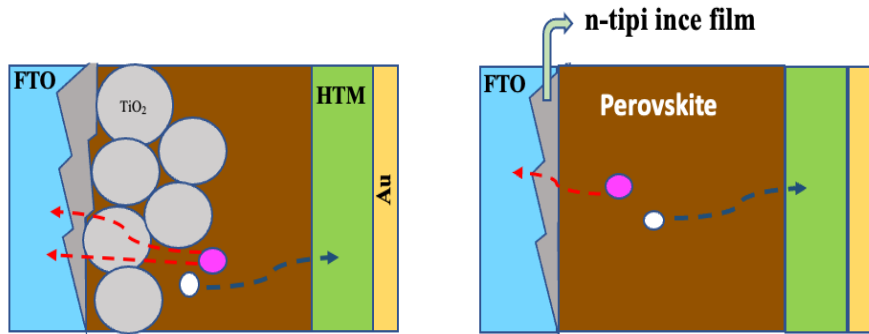
Perovskit malzemede oluşan elektronlar hemen yakınında bulunan ve ona uygun bir iş fonksiyonuna sahip elektron taşıma bölgesine, boşluklarda boşluk taşıma tabakasına aktarılır ve böylelikle güneş hücresi çalışmaya başlar [1].



Şekil 2.22: Perovskit aygıtın gerilimsiz ve gerilim altındaki çalışma diyagramları [1]

Perovskit malzemeler direkt bant geçişine sahip malzemeler olduğu için yüksek soğurma katsayısına sahiptirler. Bu nedenle nanometre (nm) mertebesindeki kalınlıklarla güneş hücresi üretilebilmektedir. Bu nm mertebesindeki tabakaya düşen ışık, anında elektron-boşluk çifti oluşturur. Elektron ve hollerin ayrılması için organik fotovoltaiik hücrelerde olduğu gibi ekstra bir ara yüzeye gereksinimlerinin olmamasından dolayı taşıyıcı hareketi hemen başlar [1].

Perovskit kristalinin yapısında bulunan elektronların uyarılması ve eksitonların ayrılması için ayrı bir uyarıcı tabaka olarak görev yaptığının bilinmesinden dolayı gözenekli TiO_2 tabakası üzerine perovskit kaplanıyordu. Ancak daha sonraki ince film çalışmaları böyle bir gözenekli yapıya ihtiyaç olmadan ince film perovskit olarak hem elektron boşluk oluşturma hem de taşıyıcı iletimi görevlerini yerine getirdiğini ortaya koymuştur [1].

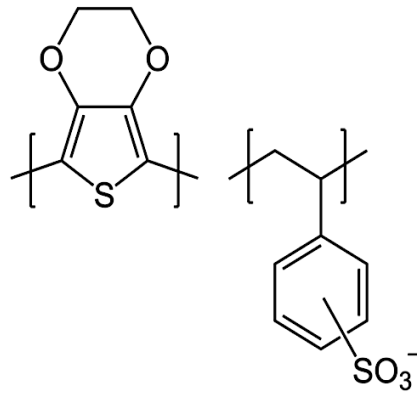


Şekil 2.23: TiO_2 yardımcı tabakalı ve düzlemsel perovskit güneş hücrelerinde elektron ve hollerin hareketi [1].

Şekil 2.23'ten de anlaşılacağı üzere oluşan elektron ve boşluklar ayrı taraflara doğru hareket etmektedirler. Boşlukların toplandığı tarafta boşluk taşıma malzemesi olarak görev yapması için Spiro-OMeTAD kullanılmaktadır. Elektronların toplandığı tarafta ise genellikle n tipi TiO_2 tabakası görev yapar. Böylece bu taşıma tabakaları aracılığıyla kayıplar en aza indirilip elektronların katoda, hollerin de anoda iletilmesi sağlanarak aygıtın çalıştırılması sağlanmaktadır [1].

Perovskit güneş hücrelerinin yapımında kullanılan indiyum kalay oksit (ITO); indiyum, kalay ve oksijenin farklı oranlarda biraraya getirilmesiyle oluşan geçirgen, renksiz ve ince bir tabakadır. Elektrik iletkenliği, optik geçirgenliği ve ince film olarak hazırlanabilmesi sayesinde çok geniş kullanım alanına sahip bir malzemedir. Metalik özellik göstermesi ve şeffaf olması sebebiyle güneş hücresi uygulamalarında alt metal kontak olarak kullanılmaktadır. Şeffaf olması dolayısıyla gelen ışığı yansıtmayarak ya da soğurmuyarak aktif tabakaya ulaşmasını sağlamaktadır. Aygıtta kullanılan iki metal kontaktan biridir [15].

Negatif yüklü polisitren etilendioksitiyofen'den meydana gelen PEDOT: PSS, güneş hücrelerinde genellikle ara katman olarak ITO üzerine kaplanmaktadır. Boşluk taşınımına yardımcı olması, hem de ITO'nun yüzey morfolojisini iyileştirmesi gibi birçok avantaja sahiptir [15].

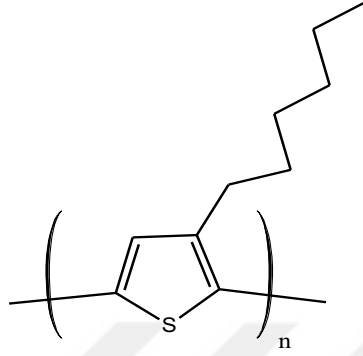


Şekil 2.24: PEDOT:PSS Yapısı [15].

Titanyum oksit (TiO_2); oksijenle tepkimeye girmesi ile oluşan titanyumdur. Güneş hücresi uygulamalarında elektron iletim tabakası olarak görev yapmaktadır. Sol-jel gibi bir çok hazırlama tekniğiyle kolayca sentezlenebilmektedir [15].

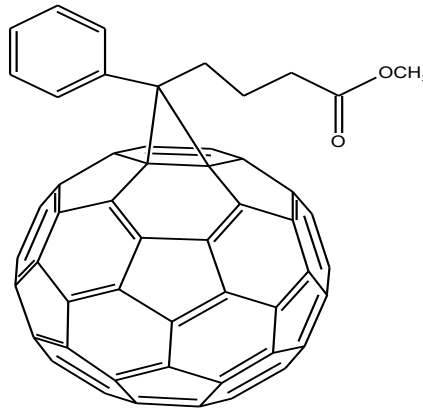
TiO₂'nin tercih edilmesinin nedenleri arasında yüksek elektron taşınımı, görünür bölgede soğurma yapmaması gibi etkenler sayılabilir [15].

P3HT poly(3-hexylthiophene), p-tipi bir konjuge polimerdir. Yüksek boşluk taşıyıcı mobilitesine sahiptir. Sıcaklık uygulandıkça kristal özelliği artmaktadır [15].



Şekil 2.25: P3HT'nin yapısı [15].

C₆₀ türevlerinden biri olan PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) n-tipi bir organik yarıiletkenidir. P3HT ile çok yaygın kullanılmaktadır. Yüksek elektron mobilitesine sahiptir. Klorobenzen, kloroform ve toluen gibi organik çözücüler içerisinde çözünabilmektedir [15].



Şekil 2.26: PCBM yapısı [15].

2.3.4. Perovskit Yapılı Hücrelerde Kararsızlık Problemleri

Perovskit güneş hücreleri için istenilen verim değerine ulaşılmasına (%~20'lik PCE) üretimi yapıldıktan belli bir süre sonra verim değerlerinde düşüşler gözlemlenmiş ve bunun nedeni perovskit güneş hücrelerinin kararsızlık problemi olarak belirlenmiştir [19].

Verimde düşüşe neden olan bu kararsızlık problemlerinin asıl nedeni olarak havadaki su buharı, oksijen, ışık ve sıcaklık gösterilmektedir. Perovskit güneş hücreleri ile ilgili 2011 yılında yapılan bir çalışmada güneş hücresinin üretiminden 10 dakika sonra %80 oranında bozunuma uğradıkları rapor edilmiştir. Bu sorunun çözümüne yönelik 2012 yılında yapılan çalışmalarda ise spiro-OMeTAD tabanlı perovskit güneş hücreleri üretilerek bozunma durumları iyileştirilmiş ve perovskit güneş hücrelerinin kararlılıkları 500 saate kadar çıkartılmıştır. 2013 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise Al_2O_3 tabanlı perovskit güneş hücrelerinde kararlılık durumları 1000 saate kadar çıkarılmıştır. Mei ve çalışma arkadaşlarının perovskit güneş hücrelerinin kararsızlık problemlerinin çözümüne yönelik geliştirdikleri 3 tabakalı yöntem sayesinde güneş hücresinin kararlılığı 1008 saate kadar çıkarılmıştır. Bu üç tabakalı yöntem; TiO_2 tabakasının üzerine ZrO_2 tabakasını kaplamışlardır. Üretilen bu yapının üzerine karbon ince film büyütmeleri ile oluşturulmuştur [19].

Perovskit güneş hücrelerinde kararsızlık problemlerine neden olan etken olarak nem ve su gösterilebilir. Güneş hücresinin belirli bir sınırın üzerinde oksijen ve nem oksidasyona sebep olmaktadır. Güneş hücresinin bozunmasına neden olan bir diğer etken UV ışıktır. Yapılan çalışmalarda UV ışıktan kaynaklı bozunmanın sebebi olarak TiO_2 tabakası olduğu belirtilmiştir. Perovskit güneş hücresi üretiminde sürekli değişken sıcaklık uygulamaları perovskit malzemelerin tabakaları için olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle sıcaklık ve sıcaklığa maruz kalma süresi perovskit malzemeler için dikkat edilmesi gereken bir parametredir. Çünkü belirli sıcaklık sınırının üstüne çıkıldığında perovskit malzemelerde bozunma olurken belirli sıcaklık sınırının altında malzeme içerisinde kristal yapı oluşmamaktadır [19].

2.4. Polimerik Boşluk İletim Malzemeleri

p-tipi boşluk iletim malzemeleri, perovskit emici katmanda oluşan elektron-boşluk çiftinden pozitif yükü toplanmasını sağlamak ve taşınmasına kolaylık sağlamak ve n-tipi elektron taşıma malzemesi ile birlikte çalışarak elektron-boşluk ayrılmasını sağlamaktır. PSC uygulamasında seçilecek HTM'lerin güneş hücresi uygulamasında verimli çalışabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler aşağıda verildiği gibi sıralanabilir. [21].

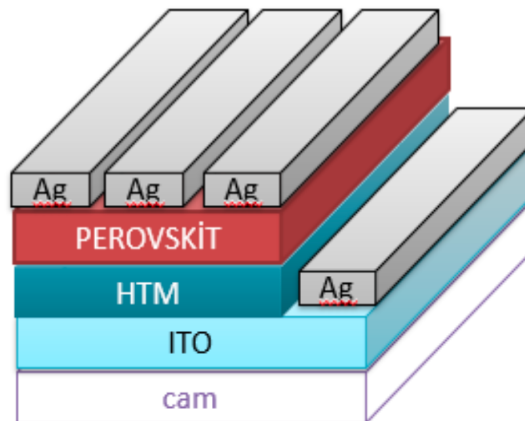
- Perovskit tabakasında oluşan elektron-boşluk çiftinden pozitif yükün iletimini sağlamalı ve anot ile perovskit tabakası arasında önleç görevi görerek elektron iletimini engellemelidir. Yani, organikler için en düşük boş moleküler orbital enerji seviyesi ve anorganikler için değerlik bant enerjisi, bu perovskite malzemeden önemli ölçüde düşük olmalıdır [21].
- HTM'ler, hem boşluk iletimini kolaylaştırmak hem de ayrılmış pozitif yüklerin yeniden birleşmesini önlemek için yüksek boşluk iletim verimliliğine sahip olmalıdır [21].
- Perovskite malzeme ile elektrot metali arasındaki HTM tabakası arasında difüzyon olmamalıdır [21].
- HTM'lerin uzun süre verimli çalışabilmesi için ortamdaki nem ve oksijenden etkilenmemeli ve yüksek ısıl kararlılığa sahip olmalıdır. Aynı zamanda çevre dostu ve uygun maliyetli olmalıdır [21].

HTM'ler, kimyasal bileşimlerine göre organik ve anorganik HTM'ler olarak iki tipte sınıflandırılır. En yaygın olarak tercih edilen organik HTM, perovskite enerji seviyeleri ile iyi eşleşmesi ve >%20 PCE civarında daha yüksek hücre performansları nedeniyle Spiro-OMeTAD'dır. Organik HTM'ler sınıfında, poli-triarilamin (PTAA), poli(3,4-etilen dioksitiyofen) polistiren sülfonat (PEDOT: PSS) gibi delik seçici özelliklere sahip bazı polimer yarı iletkenler, spiro-OMeTAD'a uygun maliyetli alternatifler olmuştur [21].

2.4.1. Tiyofen Tabanlı Polimer Türevleri

Tiyofen tabanlı polimer türevleri ile ilgili 2014 yılında yapılan çalışmalarda tiyofen tabanlı polimer türü olan P3HT ve PEDOT:PSS ile perovskit güneş hücrelerinde katkısız konjuge polimer olarak kullanılması ile sırasıyla %3 ve %4,8 gibi düşük verimler elde edilmiştir [20].

Yapılan bir diğer çalışmada perovskit tabakasını TiO_2 ve P3HT tabakaları arasında kullanılmasıyla neredeyse %10,8'e varan verim elde edilmiştir. Perovskit güneş hücresinin etkinliğinin, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film kalınlığının taşıyıcı difüzyon uzunluğundan fazla olması durumunda güneş hücresinin etkinliğinin önemli derecede azalabileceği öne sürülmüştür. Perovskit tabaka kalınlığının 330 nm olması durumunda %11,8'lik bir verim değeri elde edilmiştir. 2014 yılında elektron iletim tabakası (ETL) içermeyen bir aygıtla yapılan çalışmada %11,6'lık yüksek bir verim elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmanın sonucu olarak ETL'nin mükemmel bir aygıt elde etmek için önemli bir şart olmadığı sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni olarak bu performansın hem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /HTL ara yüzeyinde yüksek verimli boşluk taşıma işleminden, hem de ETL içermeyen ara yüzeyde düşük yüzey rekombinasyonundan kaynaklandığı sonucu fotoluminesans ve empedans spektroskopisi ölçüm sonuçlarına dayanılarak ifade edilmiştir. Şekil 2.31'de HTL olarak P3HT'nin kullanıldığı ETL'siz perovskit güneş hücresi mimarisi gösterilmiştir [20].



Şekil 2.27: ETL'siz perovskit güneş hücresi yapısı [20].

Perovskit güneş hücrelerinde 2015 ve 2016 yılları arasında katkı içermeyen HTL olarak P3HT kullanılan çalışmalarda elde edilen enerji dönüşüm verimleri sırası ile; %6,17, %7,5, %8,3 ve %11,8 olarak bulunmuştur. 2016 yılında yapılan bir çalışmada perovskit güneş hücresinde, HTL olarak kullanılan P3HT F-grafen ile modifiye edilmesiyle elde edilen enerji dönüşüm verim değeri %13,8 olarak bulunduğu bildirilmiştir [20].

2.4.2. Triarilamin Polimer Türevleri

Perovskit güneş hücrelerinde HTM olarak; PTAA (poly[bis(4-fenil) (2,4,6-trimetilfenil)amin],P3HT, PCPDTBT (poli-[2,1,3-benzotiadizol-4,7-diil [4,4-bis(2-etilheksil)-4H-siklopenta[2,1-b: 3,4-b']ditiofen-2,6-diil]]) ve PCDTBT (poli-[[9- (1-oktizonilil)-9H-karbazol-2,7-diil]-2,5-tiofendiil-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil-2,5 tiyppendiil]) gibi mezoskopik polimer türevleri kullanılmıştır. Perovskit güneş hücrelerinde PTAA'nın LiTFSI ve tBP ile katkılanması ile oluşturulan aygıt için en yüksek PCE değeri %12 olarak bulunmuştur. Ancak Bİ ve arkadaşları PSC'de yapılan çalışmada LiTFSI ve tBP içermeyen PTAA kullanılmasıyla %10,9'luk bir verim elde ettiklerini bildirmişlerdir. Ancak LiTFSI ve tBP içermeyen PTAA kullanılmasıyla %10,9'luk bir verim elde edildiği bildirilmiştir [20].

2.4.3. Polianilin Türevleri

Yüksek kararlılık ve iletkenliğe sahip polianilin (PANI), sentezlenmesi kolay olması nedeniyle güneş hücresi üretiminde en çok çalışılan iletken polimerlerdir. Polianilin optik, elektronik ve elektriksel olarak direk bant özelliğine sahiptir ve bu özelliği nedeniyle nanofiberler, nanorotlar, nanoteller, nanotüpler gibi yapılarda kullanılabilir. Polianilin'in belirtilen nanoyapılarda kullanılmasıyla oluşturulan malzemeler, alan etkili transistörler (FET), sensörler, fotovoltaiıklar gibi verimli elektronik aygıtların üretiminde kullanılmaktadır [20].

Polianilin ile ilgili yapılan bir çalışmada; perovskit güneş hücrelerinde HTL olarak kullanılan katkısız polianilin nano partikülünün verimi (PANI-NP) %5,13 olarak kaydedilmiştir. Güneş hücresinin üretiminde polianilin nano partikülünün boşluk mobilitisini arttırmak için Li^+ iyonu ve tBP eklenerek enerji dönüşüm verimi (PCE) %7,34 olarak bulunmuştur. Daha sonra yapılan aygıt tasarımlarında n-i-p aygıt düzeninde bulunan perovskit güneş hücrelerinde, enerji dönüşüm verimi %10,90 değerine ulaşılmıştır [20].

2.4.4. Konjuge Donör-Akseptör Kopolimerleri

Perovskit güneş hücrelerinde HTM olarak T-BDT (thieno[3,4-b] tiyofenbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen) ve 3,4-diklorobenzil grupları kullanılmıştır. PTB-DCB21 (işlevselleştirilmiş HTM [2'-bütilosit-4,6-dibromo-3-florotieno[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (TT-BO), 3',4'-diklorobenzil- 4,6-dibromo-3-florotieno-[3,4-b]tiyofen-2-karboksilat (TT-DCB) ve 2,6-bis(trimetilin)-4,8-bis(2-heksiloksi)benzo[1,2-b:4,5-b]ditiyofen (BDT-EH)] ve PTB-B0 HTM olarak kullanılmış ve enerji dönüşüm verimleri (PCE) %8,7 ve %7,4 olarak bulunmuştur. Perovskit güneş hücrelerinde HTM olarak kullanılan PTB-B1 (boşluk mobilitesi $4,5 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ve PTB-B7 (boşluk mobilitesi $5,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) malzemelerin perovskit güneş hücresi çalışması başarıyla çalışılmış ve PCE değerleri sırasıyla %6 ve %7,5 olarak elde edilmiştir. Yapılan perovskit güneş hücresinde katkısız kullanılan benzoditiyofen donörü ve benzo [1,2,5]tridiazol akseptörüne sahip konjuge donör-akseptör kopolimeri kullanılmış verimin %6,64'lük bir değere sahip olduğu belirtilmiştir [20].

Perovskit güneş hücreleri ile ilgili yapılan bir başka çalışmada pBBTa-BDT (4,8-ditien-2-il-benzo[1,2-d;4,5-d']bistriyazol-alt-benzo[1,2-b4,5-'d]ditiyofen) polimerik yarıiletken HTM olarak kullanılmış %12,3'lük verimle çalışan bir aygıt üretilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda, boşluk çıkarma/toplama (perovskit tabakasından polimerlerin π -yüz oryantasyonundan kaynaklı) ve polimerik HTM'lerin dengeli elektron/boşluk taşınmasının perovskit güneş hücrelerinin verimini etkilediği bulunmuştur [20].

2017’de yapılan perovskit güneş hücresi çalışmasında benzotiyadiyazol (BT) ve BDT’yi içeren bir asimetrik donör-akseptör polimer (asy- PBTBDT) yeşil-çözücü ile işlenebilen HTM kullanarak yapılan çalışmada %18,3 verim değeri elde edilmiştir. Kullanılan bu malzeme ile $1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ’lik boşluk mobilitesi ve perovskit tabakasıyla uyumlu enerji seviyesine sahip olduğu gösterilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada BDT-BT tabanlı D- π -A tipi iletken homopolimer PTEG ile yapılmıştır. Tetra etilen glikol (TEG) gruplarından sentezlenen PTEG molekülü güneş hücresi yapısında HTM olarak kullanılmaktadır. TEG gruplarından oluşan HTM klorobenzen içinde çok iyi çözünürlüğe sahiptir [20].

Yapıda bulunan TEG grupları esnek yapıya sahip olmasından dolayı omurga bükülmesini önler bu sayede π - π istiflenmesini arttırarak boşluk mobilitesinin arttırabileceğini bulmuşlardır ve yapılan n-i-p yapısındaki perovskit güneş hücresinde verim %19,8 olarak bulunmuştur. 2018 yılında HTM olarak kullanılan BDT ve BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazas-indacene) konjuge polimeri geliştirilmiştir. Katkısız HTM olarak pBDT-BODIPY kopolimerleri kullanılarak ortam koşullarında yüksek dayanıklılığa sahip %16’lık bir PCE değeri elde edilmiştir. Yapılan bir çalışma da perovskit güneş hücresinde katkısız D-A olan HTM RCP’yi (random copolymer) FTO/SnO₂/CH₃NH₃PbI₃ konfigürasyonunda kullanarak %17,3’lük bir PCE elde etmişlerdir. HTM’nin nem ile yapısının bozulmasından dolayı su tutan (hygroscopic) dopantlar eklenmektedir böylece perovskit güneş hücreleri içinde kararsızlık problemine neden olan nem ve su stabilite problemi iyileştirilmiştir. RCP ile yapılan perovskit aygıtların neme karşı duyarlılığı azaltılmıştır. Diğer HTM türleri ile karşılaştırıldığında %75 nem altında 1400 saatten fazla verim değerini koruduğu tespit edilmiştir. koruduğu ve aynı koşullarda dopant içeren HTM’ler 900 saatten sonra başarısız oldukları gözlemlenmişlerdir [20].

Araştırmacılar tarafından yapılan bir çalışmada BT birimindeki (akseptör) flor atomları ile birlikte alkokoksafiltienil BDT birimi (donör) tabanlı çok fonksiyonlu D-A tipi 2D π -konjuge polimerleri kullanılarak dopant içermeyen perovskit güneş hücresi üretmişlerdir.

HTM olarak P3'e (poli[4-(5-(4,8-bis(5-(6-((2-heksildesil)oksi) naphthalen-2-il) tiyofen-2-il) benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiyofen-2- il)-4-oktiltiyofen-2-il)5,6-difluoro-7-(4-oktiltiyofen-2-il)benzo[c][1,2,5]thiadiazol]) tabanlı PSC'lerde %17,28 gibi yüksek bir verim değerini 700 saate kadar koruduğu gözlemlenmiştir [20]. 2018 yılındaki çalışmada, katkı içermeyen boşluk taşıma malzemesi olarak karbozol ve BT tabanlı D-A kopolimer yapısı içeren n-i-p düzeninde perovskit güneş hücresi üretmişlerdir ve PCDTBT1 kullanarak %19,1 verime sahip yüksek performanslı bir aygıt elde etmişlerdir [20].



Bölüm 3

Materyal ve Yöntem

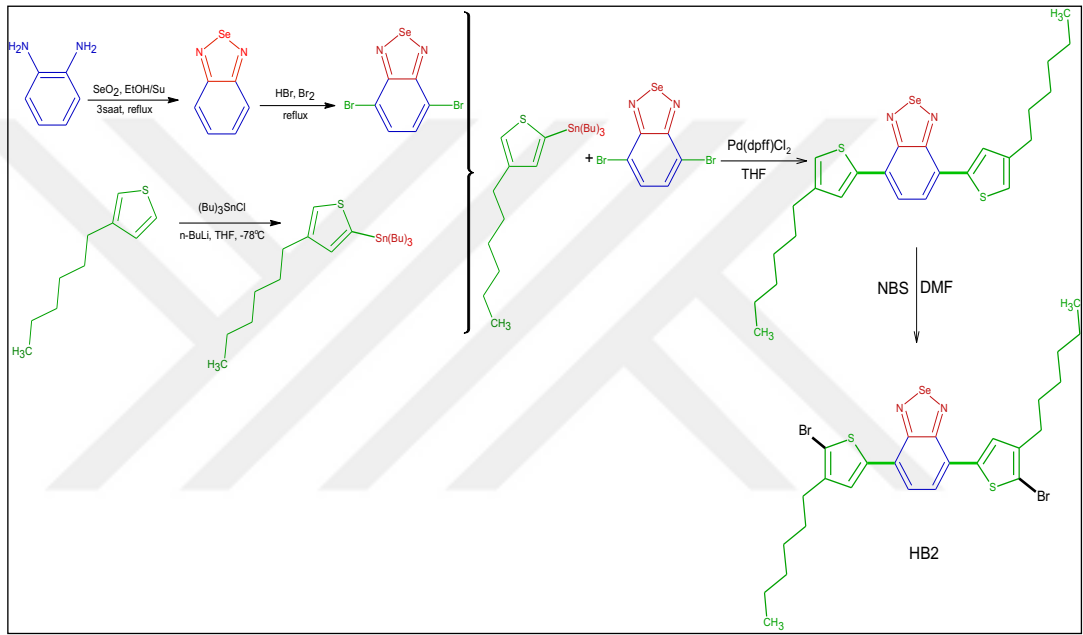
Tez çalışması kapsamında monomer moleküllerinden 4,7-bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol sentezi (HB2), 2,6-bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen (HB3) ve 2,6-bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (HB4) monomerlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen monomer molekülleri ile Polimer-1 ve Polimer-4 sentezi ve yapısal karakterizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiş olup polimer yapılara ilişkin optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yapılara ilişkin optik ve elektrokimyasal band boşluk değerleri hesaplandı. Yapılan bu çalışmalar sonucunda perovskit güneş hücresi uygulamalarına geçilmiş ve Polimer-1 ve Polimer-4'ün hücre uygulamaları karakterize edilmiş olup, aygıt uygulamaları gerçekleştirildi.

Sentezlerde kullanılan kimyasalların tümü Sigma-Aldrich, TCI Chemical Co. ve ya Riedel de Haen'den satın alındı. Ticari olarak satın alınan çözücüler ve reaktifler saflaştırılmadan kullanıldı. Kolon kromatografisi için Merck marka silika jel (230–400 mesh) kullanıldı.

3.1. HTM Yarıiletken Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları

3.1.1. Monomerlerin Sentezi

3.1.1.1. 4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol sentezi (HB2)



Şekil 3.1: 4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol molekülünün sentez şeması.

1. 2,1,3-Benzoselenidiazol Sentezi

İki boyunlu bir balonda o-fenilendiamin (3.24 g, 30 mmol) EtOH (100 ml) içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında SeO₂ in (4.4 g, 40 mmol) 10 ml sudaki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. 3 saat boyunca kaynatılan karışım beher içerisinde alınarak oda sıcaklığına soğutuldu. Buzlu su içerisinde dökülen karışımda çöken ürün süzülerek ayrıldı. Ortamdaki tuzun temizlenmesi için su ile yıkanan ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumlu etüvde 50 °C’de kurutuldu.

¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 7.83, (d, 2H, Ar) ; 7.44, (d, 2H).

2. 4,7-Dibromo-2,1,3-benzoselenidiazol Sentezi

İki boyunlu bir balonda 0 °C'de H₂SO₄ (50 ml) içerisinde 2,1,3-benzoselenidiazol (3,66 g, 20 mmol) ve Ag₂SO₄ (6,86 g, 20 mmol) çözüldü. 1-2 dakika sonra Br₂ (3,2 g, 20 mmol) reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılan çözelti de çöken AgBr süzülerek ayrıldı. Buzlu suyun içerisine dökülen karışımda çöken ham ürün etil asetat-hekzan (2:1) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakumlu etüvde 50 °C de kurutuldu.

¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 7.64, (s, 2H).

3. 2-Tribütilkalay-4-hekzil tiyofen sentezi

2-Tribütilkalay-4-hekzil tiyofen sentezi için iki boyunlu 100 ml lik bir balona 3-hekzil tiyofen ve kuru THF eklendi. Reaksiyon sıcaklığı -78 °C ye getirildi. Tepkime ortamına önce n-BuLi daha sonrada tribütil kalay klorür (Bu)₃SnCl eklendi. Ortam sıcaklığı oda sıcaklığına geldikten sonra gece boyunca oda sıcaklığında karışması sağlandı. Ham ürün vakumlu damıtma ile saflaştırıldı.

¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 7.20, (s, aromatik) ; 6.98, (s, aromatik); 2.67, (t, alifatik); 1.61, (geniş t, alifatik); 1.35, (geniş t, alifatik); 1.09, (geniş t, alifatik); 0.89, (geniş t, alifatik)

4. 4,7-Bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol sentezi

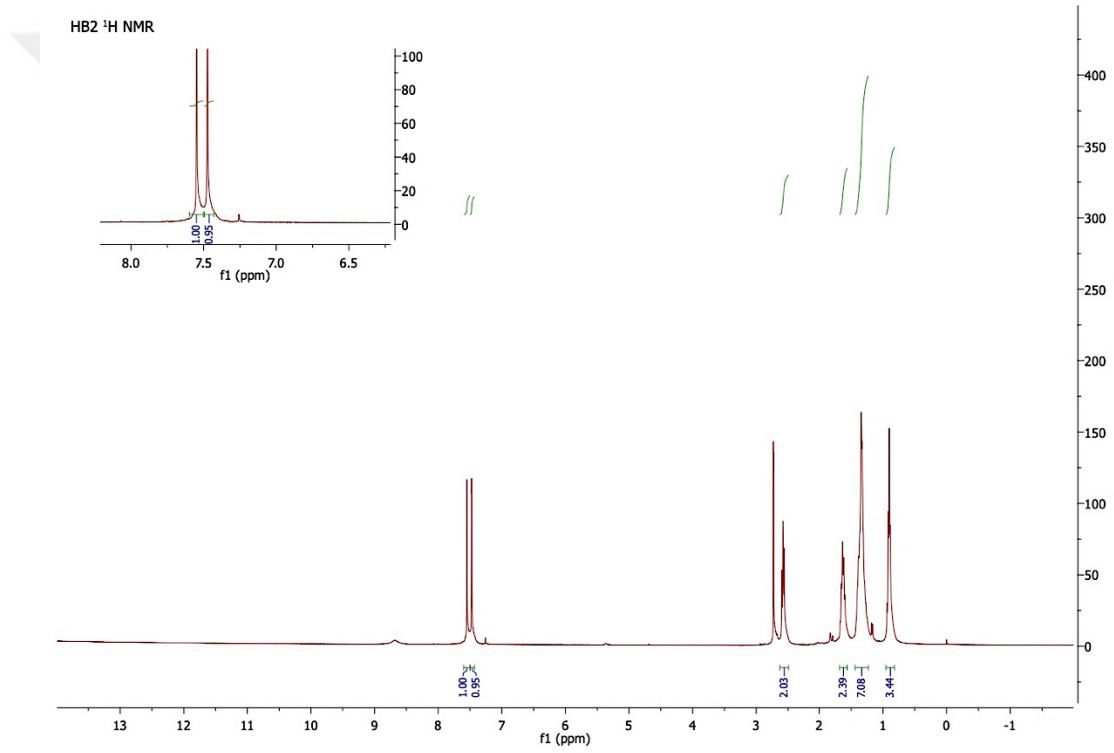
İki boyunlu 100 ml'lik balona 4,7-dibromo-2,1,3-benzoselenidiazole ve 2-tribütilkalay 4-hekziltiyofen eklendi. Kuru toluen ve Pd(PPh₃)₂Cl₂ ilave edildi. Karışım, 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Ham ürün kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı.

¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 7.88, (s, aromatik) ; 7.75, (s, aromatik); 7.05 (s, aromatik); 2.69, (t, alifatik); 1.70, (geniş t, alifatik); 1.34, (geniş m, alifatik); 0.90, (geniş m, alifatik).

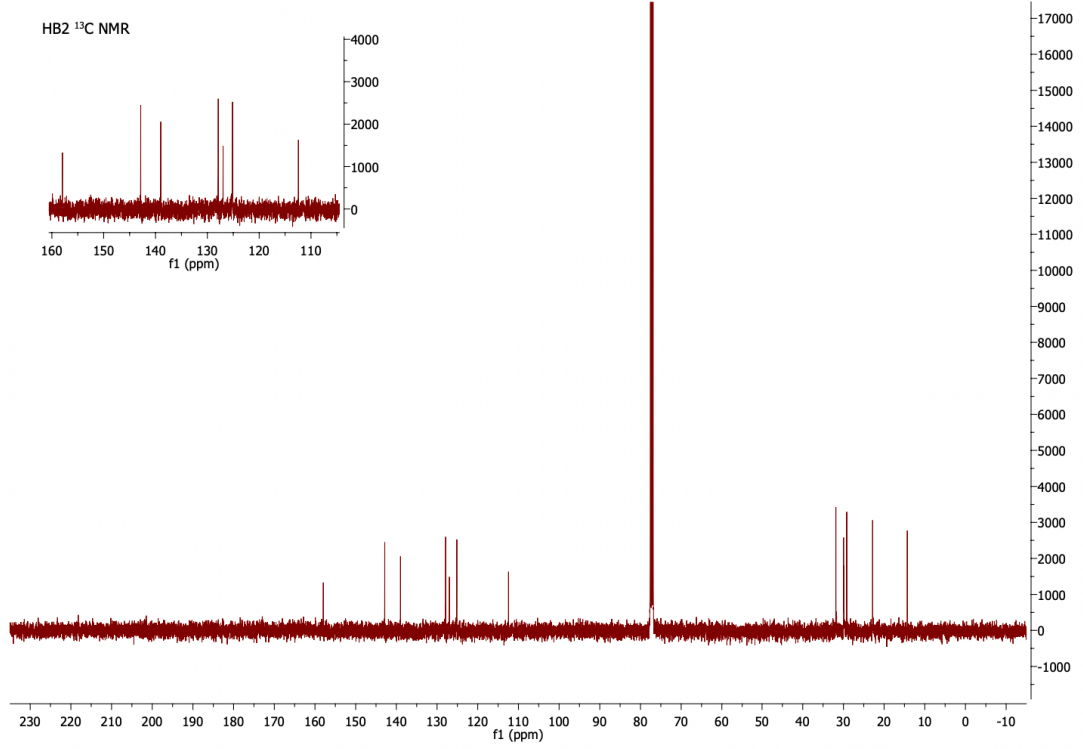
5. 4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol sentezi (HB2)

İki boyunlu 100 ml'lik bir balona 4,7-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol bileşiği (0.2 g) konuldu üzerine NBS (2 eq) ve 10 ml DMF eklendi. Karışım 0-5 °C de 3 saat boyunca karıştırıldı. Ham ürüne DMF ile kristallendirme işlemi yapıldı.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ 7.63 (4H, s), 2.62 (4H, t), 1.66 (4H, m), 1.35 (12H, m), 0.91 (6H, m).

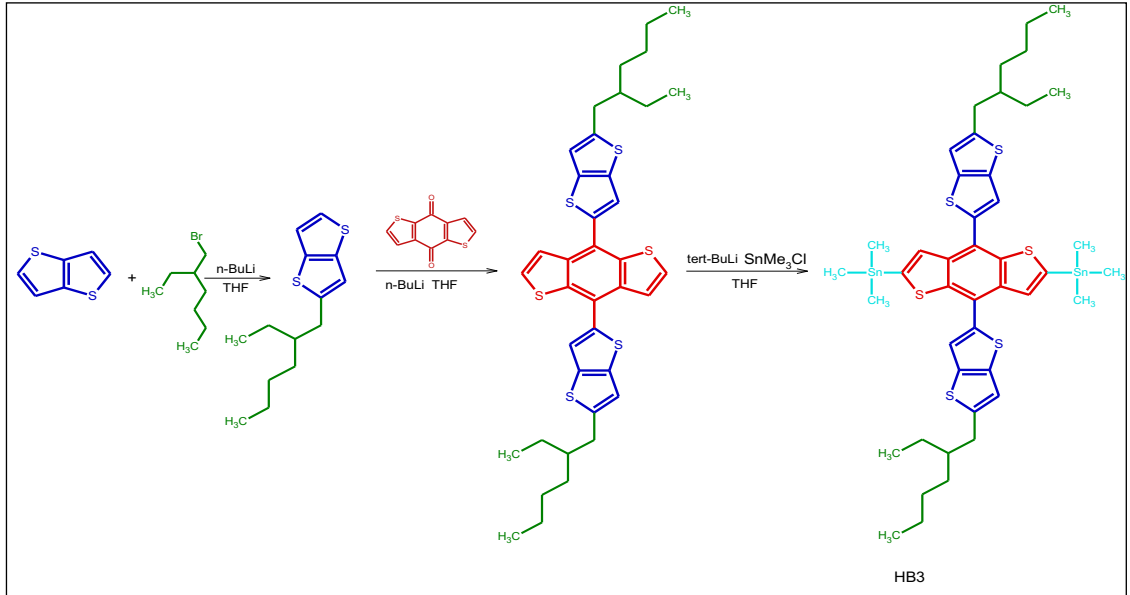


Şekil 3.2: 4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol (HB2) molekülünün ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 3.3: 4,7-Bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol (HB2) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.1.2. 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen Sentezi (HB3)



Şekil 3.4: 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen molekülü sentez şeması (HB3).

1. 2-(2-Etilheksil)tieno[3,2-b]tiyofen Sentezi

Tiyeno[3,2-b]tiyofen (2g, 1.42mmol), N₂ atmosferi altında THF (30 mL) içerisinde çözüldü reaksiyon ortamı -78 °C'ye ayarlandı ve ortama n-bütil lityum (n-BuLi) (1.6 M, 49 ml, 1.1 eq.) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı -78 °C'de 1 saat karıştırıldı ve sonra oda sıcaklığına getirildi. Daha sonra reaksiyon karışımı yeniden -78 °C'ye soğutuldu. Reaksiyon balonuna damla damla 2-etilheksilbromür (3.3g, 17.6 mmol, tek taraftan bağlanması için aşırı miktar alındı) içeren çözelti ilave edildi. Karışım yavaş yavaş oda sıcaklığına getirildi ve gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına su ilave edildi ve sulu faz Etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faza MgSO₄ eklenerek kurutuldu ve organik kısım buharlaştırıldı. yağimsı renksiz ham ürün elde edildi. Ham ürün kloroform/n-heksan çözücü sisteminde kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılarak bir sonraki basamağa geçildi.

2. 4,8-Bis((2-etilheksil)tieno[3,2-b]thiofen)-benzo[1,2-b:4,5b']dithioyofen sentezi

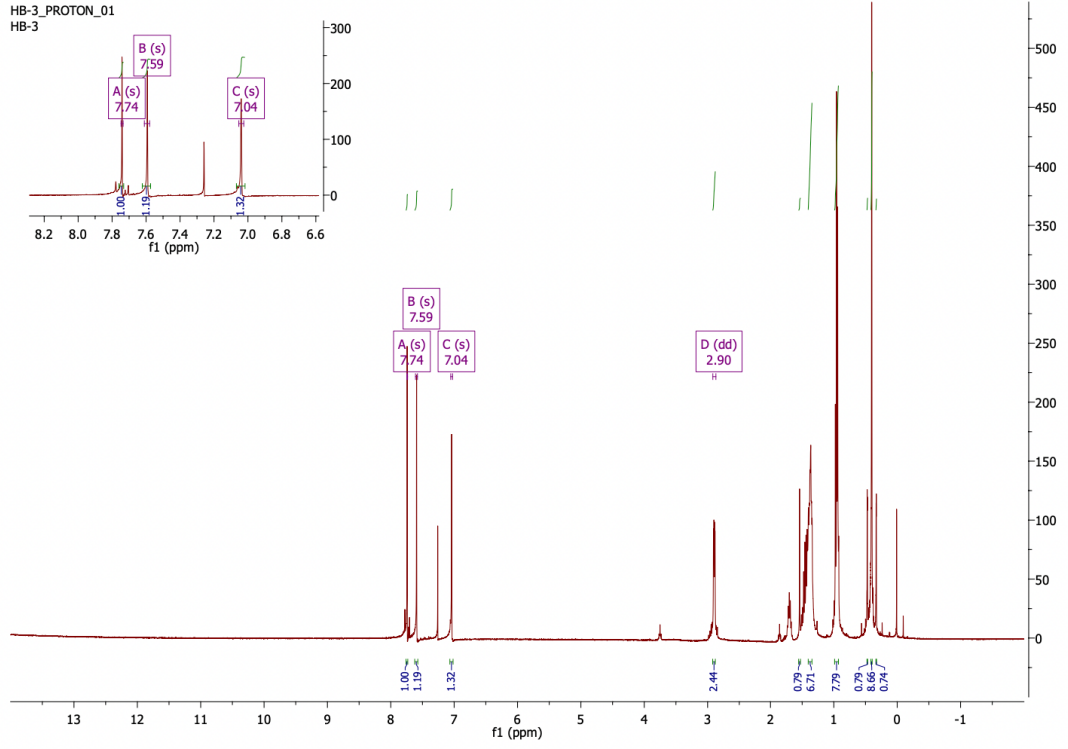
İki boyunlu bir balon içerisine 2-(2-etilheksil)tieno[3,2-b]tiyofen (1.5 g, 5.93 mmol) ve THF (40 mL), N₂ atmosferi altında ilave edildi. Karışım buzlu su banyosu kullanılarak soğutulduktan sonra n-BuLi (n-heksan içinde 1.6 M, 1.1 eşdeğer) balona damla damla ilave edildi. Karışım 50 °C'ye ısıtılarak 2 saat karıştırıldı. THF (20 mL) içerisinde 4,8-dihidrobenzo[1,2-b: 4,5-b']ditiofen-4,8-dion (0.34 g, 1.5 mmol) ilave edildikten sonra karışım 1 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon ortamı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, %15'lik HCl (20 mL) içinde kalay(II) klorür dehidrat (3g, 14mmol) eklendi ve ortam 2 saat daha karıştırıldı. Karışım, 100 mL metanol içerisine döküldü ve etilasetat ile üç kez ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Elde edilen katı ürün, DCM/n-heksan ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılarak bir sonraki basamağa geçildi.

**3. 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-
benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen sentezi**

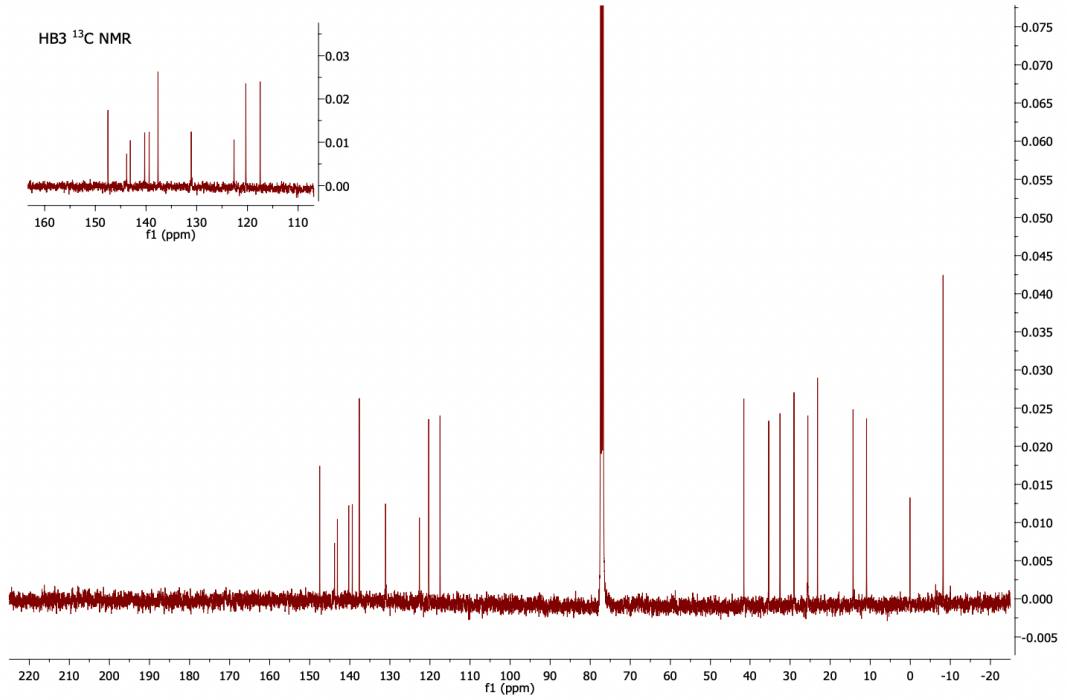
İki boyunlu bir balon içerisinde 4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]thiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithioyofen (0.6 g, 0.85 mmol), THF (50 mL) içerisinde çözüldü. Argon atmosferi altındaki karışım, kuru buz/aseton kullanılarak ortam -78 ° C'ye soğutuldu.

tert-BuLi (1.7 M pentan içinde, 4 eq.) yavaşça reaksiyon ortamına eklendi. -78 ° C'de 1 saat karıştırıldı ve trimetiltin klorür (THF içinde 1 M, 4eq) çok yavaş bir şekilde ilave edildi (trimetilin klorürü eklendikten sonra karışım berraklaştı). Reaksiyon ortamı oda sıcaklığına getirilerek gece boyunca bu sıcaklıkta karıştırıldı. Karışım, daha sonra buzlu su (100 ml) içerisine döküldü ve diklorometan ile iki kez ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilerek, tuzlu suyla yıkanır ve susuz MgSO₄ içinde kurutulup çözücü buharlaştırarak sarı renkli ham ürün elde edildi. Katı madde etanolde kristallendirildi.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): 7.74 (2H,s), 7.59(2H,s), 7.04 (2H,s), 2.90 (4H,dd), 1.38 (15H,m), 0.94 (15H,m), 0.40 (18H,s) **¹³C-NMR** (125MHz,CDCl₃) δ:147.5, 143.8, 143.1, 140.3, 139.4, 137.6, 131.1, 122.6, 120.3, 117.5, 41.54, 35.32, 32.51, 29.01, 25.57, 23.15, 14.28, 10.91.

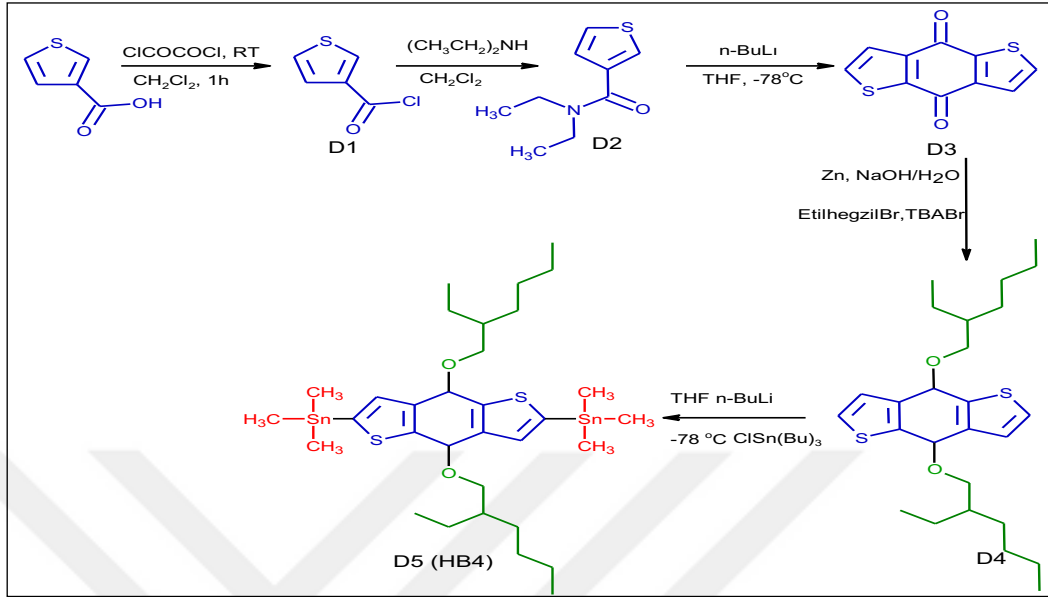


Şekil 3.5: 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen (HB3) molekülünün ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 3.6: 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen (HB3) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.1.3. 2,6-bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen sentezi (HB4)



Şekil 3.7: 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (HB4) molekülü sentez şeması

1. Tiyofen-3-Karbonil Klorür sentezi (D1)

250 mL'lik bir balona Tiyofen-3-karboksilik asit (38,4 g, 0,3 mol) ve 60 mL metilen klorür konuldu. Karışım, buzlu su banyosuna konuldu ve ardından oksalil klorür (76,2 g, 0,6 mol) eklendi. Reaksiyon gece boyunca ortam sıcaklığında karıştırıldı ve berrak bir çözelti elde edildi. Çözücüyü ve reaksiyona girmemiş oksalil klorür dönüşlü buharlaştırma ile ortadan uzaklaştırıldı. Ürün renksiz katı olarak elde edildi. 100 mL metilen klorür içinde çözülen ürün ve bir sonraki adımda kullanıldı.

2. N, N-Dietiltiofen-3-karboksamid sentezi (D2)

Buzlu su banyosu içine 500 mL'lik bir balona 62,5 mL dietilamin (43,8 g, 0,6 mol) ve 100 mL metilen klorür konuldu ve karıştırıldı ve tiyofen-3-karbonil klorür(1) çözeltisi ortama yavaş yavaş ilave edildi. Tüm solüsyon eklendikten sonra, buz banyosu çıkarıldı ve reaktan ortam sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Ardından, reaktan birkaç kez suyla yıkandı ve organik katman, susuz MgSO4 ile kurutuldu.

Çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmasından sonra ham ürün, vakum altında damıtılarak saflaştırıldı ve açık sarı yağimsı bir ürün 49 g bileşik (2) (0.27 mol, verim% 90) elde edildi ve bir sonraki aşamaya geçildi.

3. 4,8-Dihidrobenzo [1,2-b: 4,5-b '] ditiyofen-4,8-dion sentezi (D3)

Argon atmosfer altında bir balon içerisine N, N-Dietiltiofen-3-karboksamid (2) (0,2 mol, 36,6 g), ve 200 mL kuru THF eklendi. Balon buz-su banyosu ile soğutuldu ve reaksiyon ortamına damla damla 70 mL n-butillityum (0.2 mol, 2.9 mol / L) ilave edildi. Daha sonra reaktan, ortam sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Reaktan 500 g buzlu su içine döküldü ve birkaç saat karıştırıldı. Karışım süzüldü ve sarı çökelti 200 mL su, 50 mL metanol ve 50 mL art arda hekzan ile yıkandı. Sarı renkli toz ürün 34,3 g (3), elde edildi.(0.16 mol, verim% 78). Bir sonraki adıma geçildi.

4. 4,8-dietilhegziloksibenzo[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (BM1) sentezi (D4)

Benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4,8-dion (2.2 g, 10 mmol) 100 mL'lik balon içerisine kondu. Üzerine çinko tozu (1,5 g, 23 mmol) ve 40 mL su (100 mL) 1 saat içerisinde ilave edildi. Sonra karışımın üzerine 6 gram NaOH eklendi ve 1 saat refluks edildi. Çözelti rengi sarıdan kırmızıya daha sonrada turuncuya döndü.

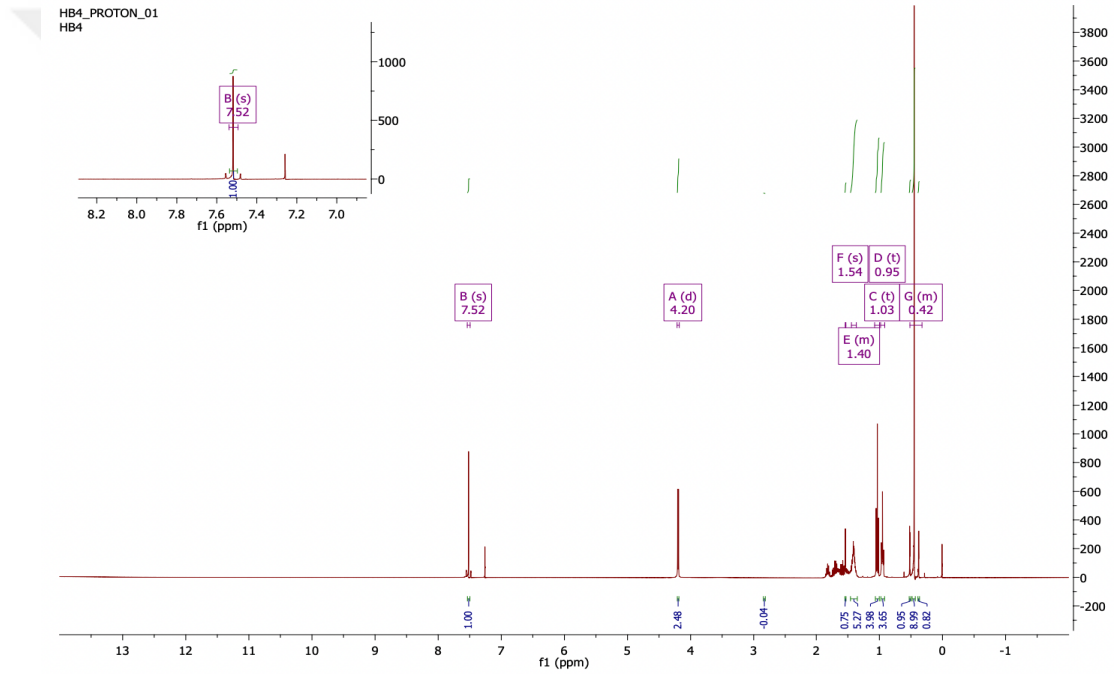
Üzerine, 2-etilhegzilbromür (7,5 g, 30 mmol) ve çok az miktarda tetrabutylamonyum bromür eklendi. Ürün renginin 2 saat reflukstan sonra sarı veya turuncuya dönmesi bekleniyordu; renk kırmızı olduğu için az miktarda çinko tozu (0,65 g, 10 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışım 6 saat refluks edildi. Çözelti, soğuk su içerisine döküldü ve iki kez 200 mL dietil eter ile ekstraksiyon yapıldı. Eter fazı susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Ham ürün, etil alkol ile yeniden kristallendirildi, saman sarısı kristaller elde edildi (8.5 mmol, verim% 85).

5. 2,6-Bis(trimethyltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo[1,2-b;3,4-b]ditiyofen sentezi: (D5)

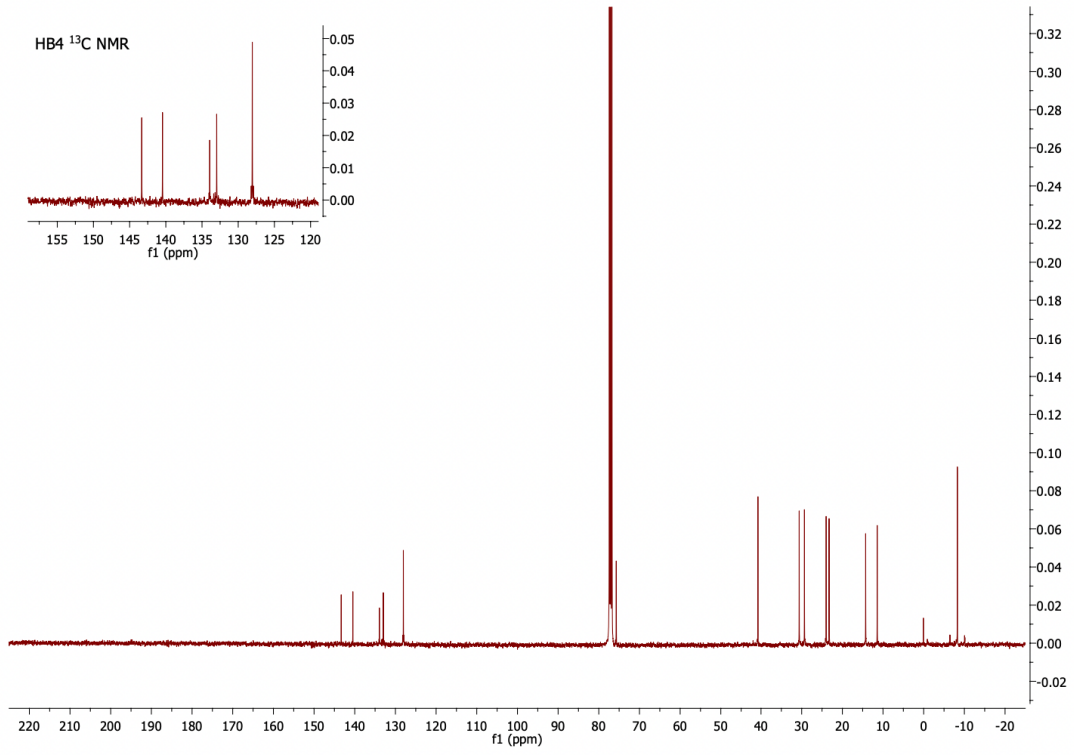
4,8-Dietilhegziloksibenzo[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (2.0 g, 3,6 mmol) ve 50 mL THF inert atmosferdeki balona eklendi. Çözelti -78°C'ye soğutuldu ve ortama 3,17 mL n-butillityum (7,92 mmol, 2,5 M hekzan) damla damla ilave edildi. -78°C'de 15 dakika karıştırıldıktan sonra 2 saat oda koşullarında karıştırmaya bırakıldı.

Daha sonra, 8,28 mmol trimetiltin klorür (8,28 mL, 1 M in THF) çözeltisi, -78°C’de, tek seferde ilave edildi. 15 dakika -78°C’de, 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 100 mL soğuk su içerisine döküldü ve 3 defa eter ile ekstrakte edildi. Eter fazı susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Çözgen evaporatör ile uzaklaştırıldı ve etil alkol ile yeniden kristallendirildi. Renksiz iğne şekilli kristaller elde edildi (2,56 mmol, verim 71%).

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ 7.52 (2H,s), 4.19 (4H,d), 1.54 (18H,m), 1.03 (6H,t), 0.95 (6H,t), 0.45 (18H,s), **¹³C-NMR** (75MHz, CDCl₃): δ 143, 140, 133, 132, 128, 75.7, 40.8, 30.6, 29.3, 23.9, 23.2, 14.3, 11.3.



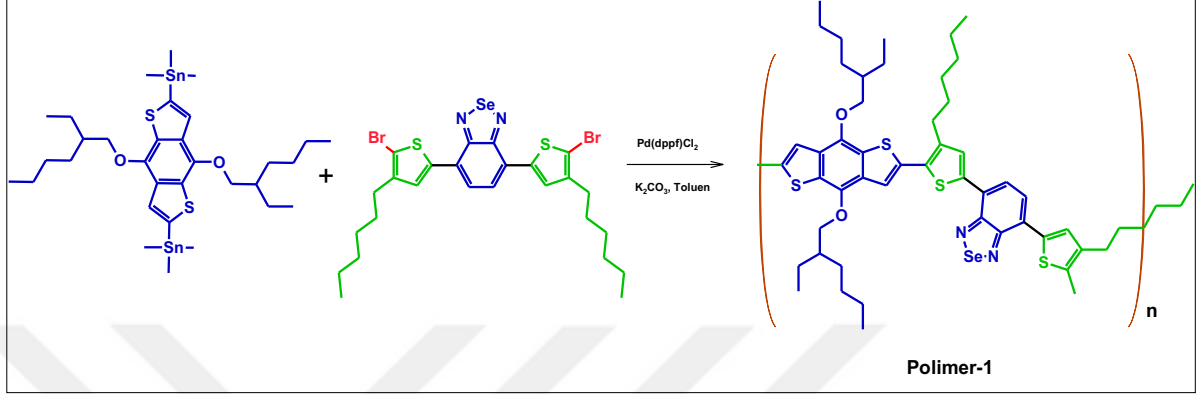
Şekil 3.8: 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-dietilheptaloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (HB4) molekülünün ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 3.9: 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen (HB4) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.2. Polimer Sentezi

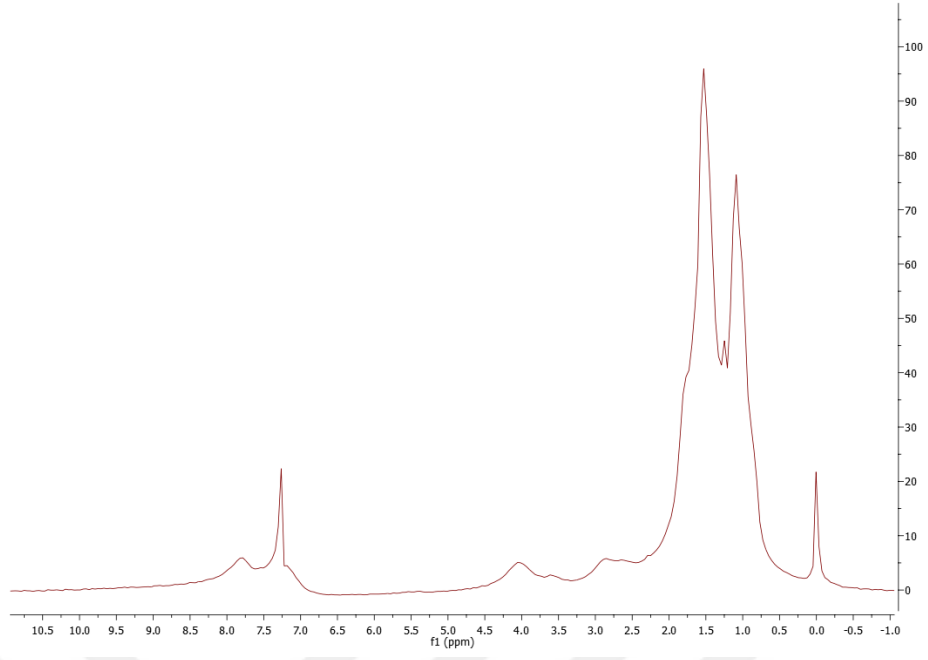
3.1.2.1. 4,8-Dietilhegziloksibenzo-[1,2-b;3,4-b]ditiyofen-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol (Polimer-1) Sentezi



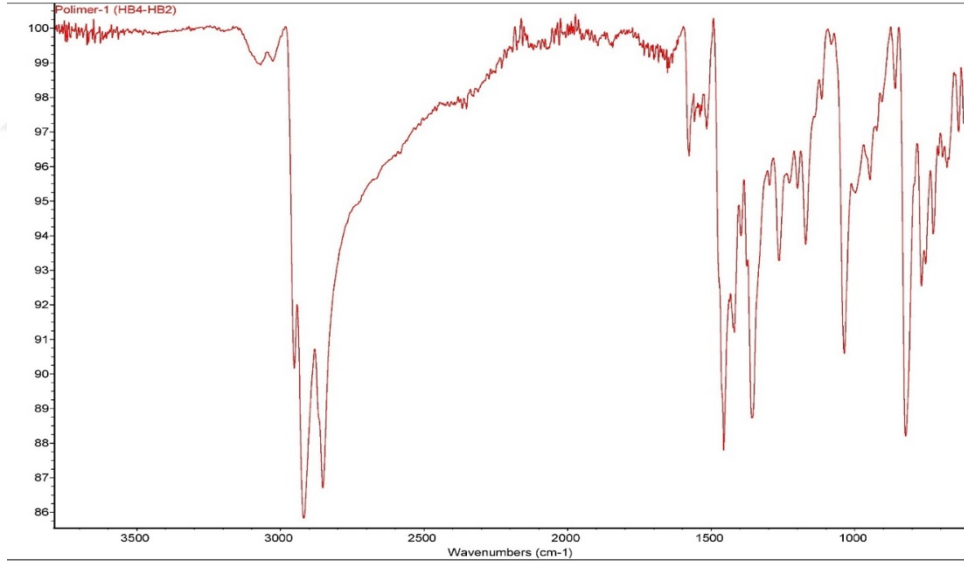
Şekil 3.10: Polimer-1 sentez şeması

İki boyunlu balon içerisine HB4 (0,57g, 0,74mmol), 2,7-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol (0,5g, 0,74mmol) ve kuru tolueen (10 mL) ilave edildi. Reaksiyona başlamadan önce 20 dakika boyunca sistemden argon gazı geçirildi ve ortamdan oksijen uzaklaştırıldı. Daha sonra Pd(PPh₃)₄ (70mg) eklendi. Reaksiyon karışımına 20 dk boyunca yine yoğun argon verildikten sonra karışım 12 saat boyunca geri soğutucuda ısıtıldı.

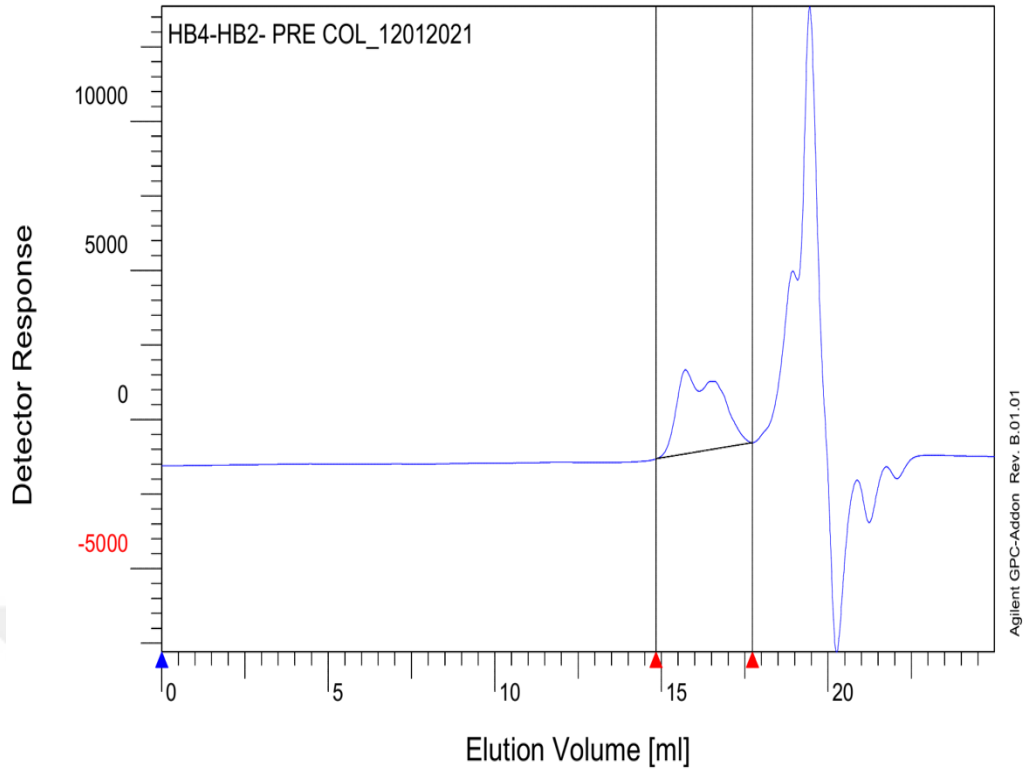
Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı soğuk metanol (MeOH) (200 mL) içerisine döküldü ve daha sonra çöken katı fazı süzüldü. Elde edilen katı sırasıyla metanol,aseton, hekzan ve kloroform ile Soxhlet yardımıyla düşük molekül ağırlıklı ve başlangıç maddelerinden ayrıldı. Bu işlemde elde edilen katı kloroformda çözülür ve metanolde çöktürülerek vakum altında kurutuldu.



Şekil 3.11: Polimer-1'in (HB4-HB2) ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 3.12: Polimer-1'in (HB4-HB2) FT-IR spektrumu.

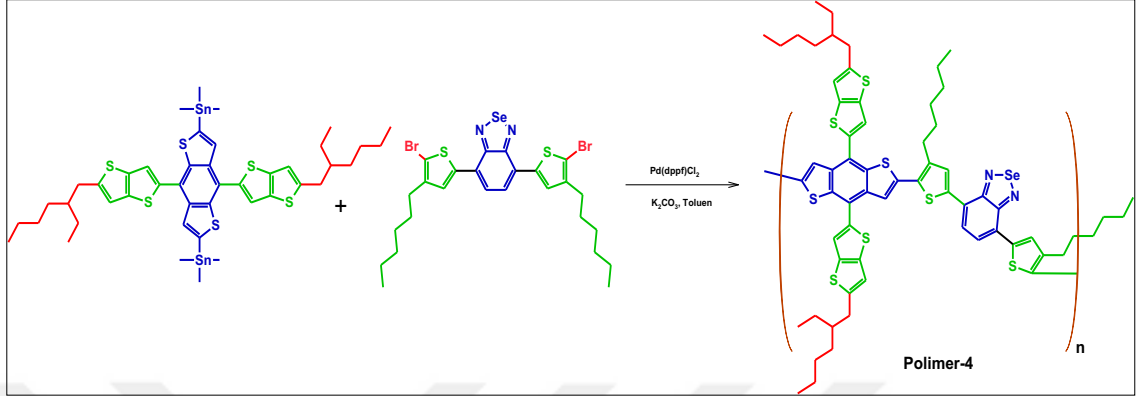


RID1A

Mn :	2.2780e3	g/mol
Mw :	3.3031e3	g/mol
Mz :	4.3679e3	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.4500e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.5711e1	ml
Mp :	4.7886e3	g/mol
A :	4.0466e3	ml*V
10%	1.1986e3	g/mol
30%	1.9396e3	g/mol
50%	2.9019e3	g/mol
70%	4.2664e3	g/mol
90%	5.9174e3	g/mol

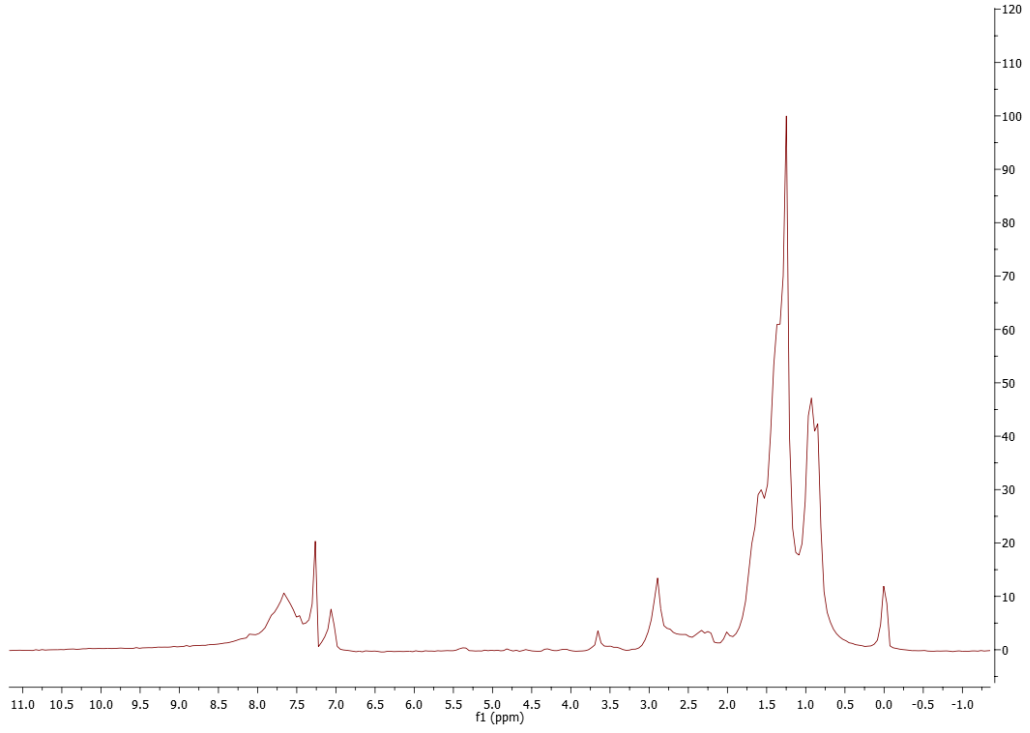
Şekil 3.13: Polimer-1'in (HB4-HB2) GPC grafiği.

3.1.2.2. 4,8-Bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol
(Polimer-4) Sentezi

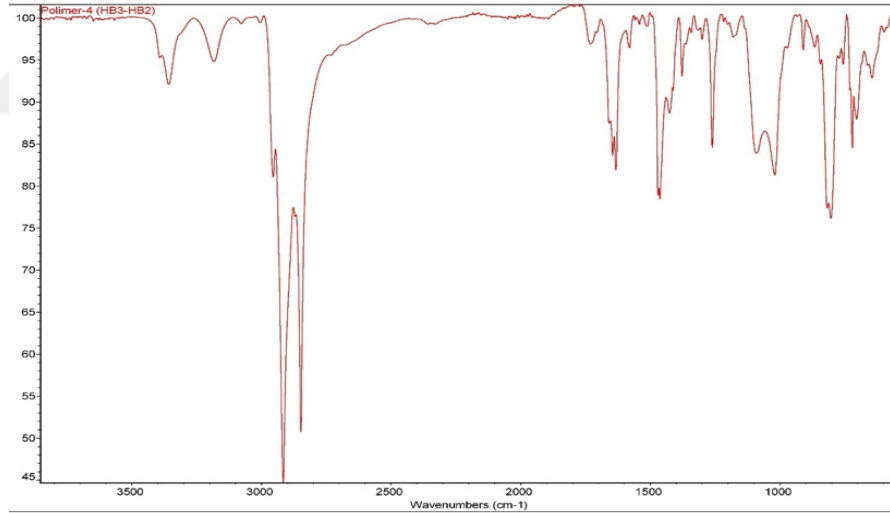


Şekil 3.14: Polimer-4 sentez şeması.

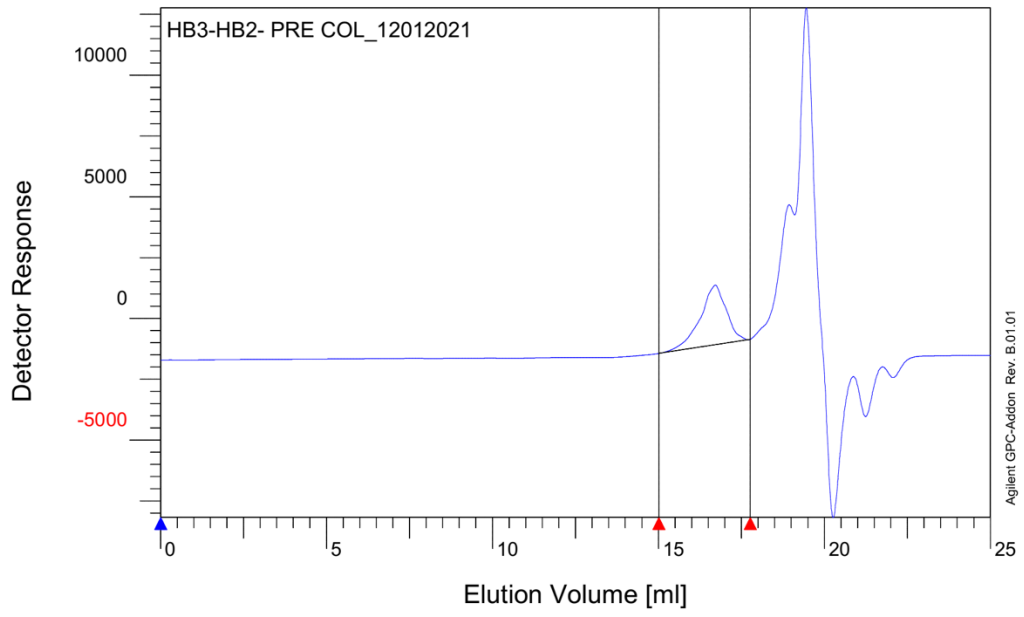
İki boyunlu balonun içerisine HB3 (0,5g 0,49mmol), 2,7-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol (0,329g, 0,49mmol) ve kuru tolüen (10 mL) ilave edildi. Reaksiyona başlamadan önce 20 dakika boyunca sistemden argon gazı geçirildi ve ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Daha sonra Pd(PPh₃)₄ (60mg) eklendi. Reaksiyon karışımına 20 dk boyunca yine yoğun argon verildikten sonra karışım 12 saat boyunca geri soğutucuda ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımına MeOH (200 mL) dökülür ve daha sonra çöken katı fazı süzülür. Elde edilen katı sırasıyla metanol, heksan ve kloroform ile Soxhlet yardımıyla düşük molekül ağırlıklı ve başlangıç maddelerinden ayrıldı. Bu işlemde elde edilen katı kloroformda çözünür ve metanolde çöktürülerek vakum altında kurutuldu.



Şekil 3.15: Polimer-4'ün (HB3-HB2) ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 3.16: Polimer-4'ün (HB3-HB2) FT-IR spektrumu.



RID1A

Mn :	1.6141e3	g/mol
Mw :	2.0110e3	g/mol
Mz :	2.5651e3	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.2459e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.6704e1	ml
Mp :	1.6263e3	g/mol
A :	2.2310e3	ml*V
10%	1.0075e3	g/mol
30%	1.4087e3	g/mol
50%	1.7539e3	g/mol
70%	2.2150e3	g/mol
90%	3.3372e3	g/mol

Şekil 3.17: Polimer-4'ün (HB3-HB2) GPC grafiği.

3.1.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

Ara ürünlerin ve monomerlerin yapıları H-NMR, C-NMR ve FT-IR ile aydınlatılmıştır. NMR ölçümleri Bruker AM-400 (400 MHz) NMR spektrometre ile CHCl_3-d (D-kloroform) içerisinde, TMS (tetrametil silan) iç standardı kullanılarak alındı. Polimerlerin optik karakterizasyonları UV-VİS absorpsiyon spektroskopisi ile çözücü olarak kloroform içerisinde Perkin Elmer Lamda 950 UV-VİS-NIR Cihazı kullanılarak incelenmiştir. Moleküllerin elektrokimyasal özellikleri, üç elektrotlu sistemde, tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF_6) destek elektroliti kullanılarak incelendi. Camsı karbon, çalışma elektrodu; Ag tel, referans elektrot ve platin tel, karşıt elektrot olarak kullanıldı.

3.1.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

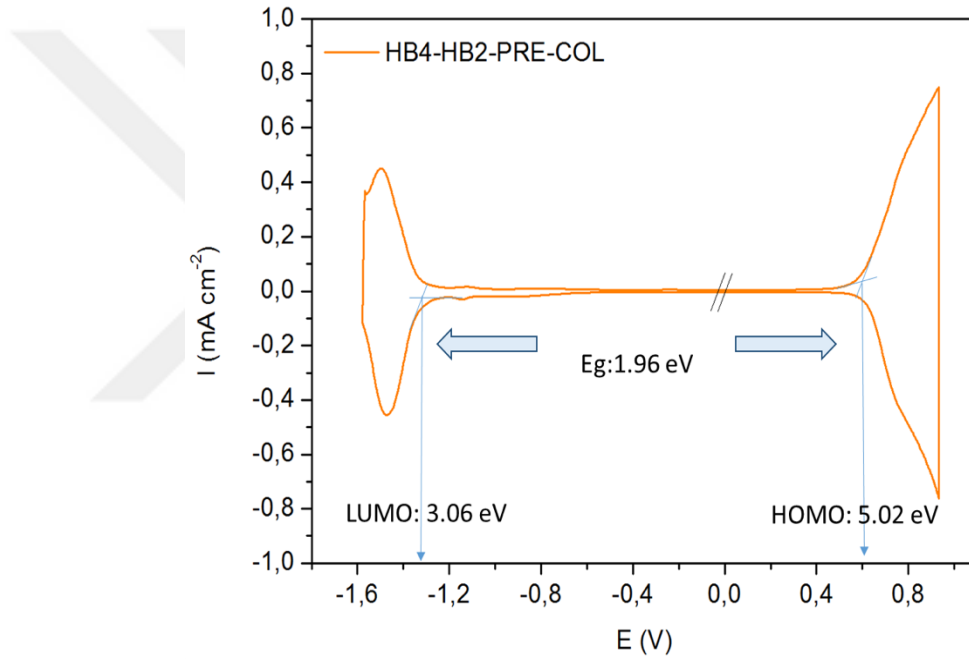
Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments CHI660B model döngüsel voltammetri aygıtı kullanılarak yapılmıştır. Çalışma için üç elektrotlu hücre kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag tel ve destek elektrolit olarak asetonitril çözeltisi içerisindeki 0,1 M TBAPF_6 kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalarda, asetonitrilde çözünürlük sorunu bulunan polimerler, kloroformda çözeltileri hazırlandıktan sonra, camsı karbon yüzeyine damlatıldı ve daha sonra analizler gerçekleştirildi. Her tarama öncesinde zeminin (*background*) çalışılacak potansiyel aralığında hiçbir pik vermediği görüldükten sonra ölçüme başlandı. Ayrıca yine her ölçüm öncesi, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için örnekten 10 dakika süre ile Ar gazı geçirildi. Tarama işlemi 0,1 V/s tarama hızında yapıldı. Sentezlenen polimerlerin, aşağıda yer alan CV voltammogramlarından, piklerin büküm noktaları esas alınarak E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı. Değerler bulunurken, grafiklerdeki ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme pikleri alındı. Eşitlikten hesaplanan değerler Tablo 3.1’de gösterildi.

$$E_{\text{LUMO}} = -e(E_{1/2(\text{ind.})} + 4,4) \quad (3.1)$$

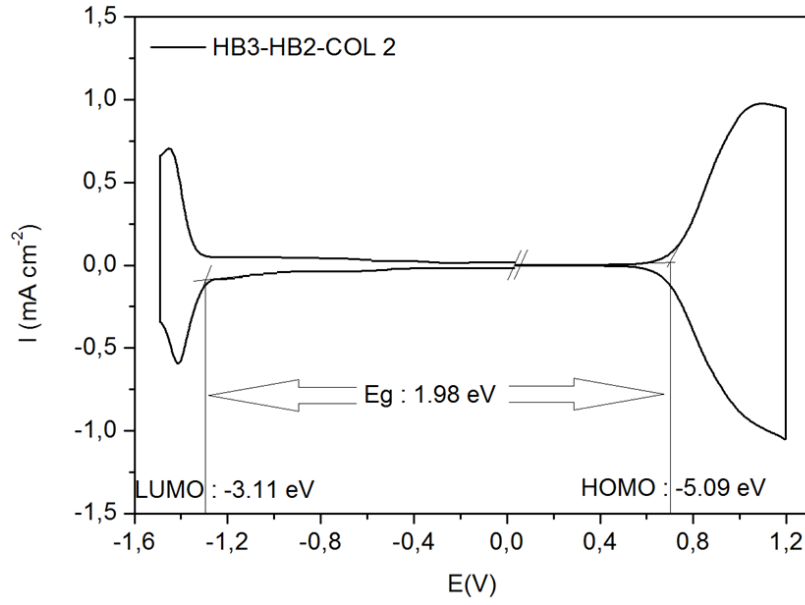
$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{1/2(\text{yüks.})} + 4,4) \quad (3.2)$$

Tablo 3.1. Polimer-1 ve Polimer-4 moleküllerinin HOMO, LUMO ve band boşluğu değerleri.

Molekül ismi	Yükseltgenme pik potansiyeli (V)	İndirgenme pik potansiyeli (V)	(eV)	LUMO (eV)	Optik Band Boşluğu	Elektro-kimyasal Band Boşluğu (eV)
Polimer-1	Ditiyanobenzen E _{ox} = 0.62	Benzoselenidiazole E _{red} = -1.34	-5.02	-3.06	1,57eV	1.96
Polimer-4	Ditiyanobenzen E _{ox} = 0.69	Benzoselenidiazole E _{red} = -1.29	-5.09	-3.11	1,65 eV	1.98

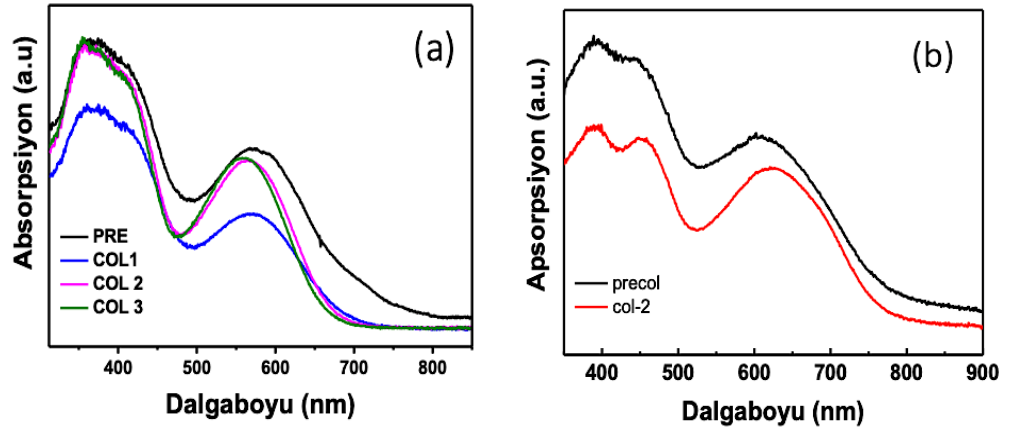


Şekil 3.18: Polimer-1'ün (HB4-HB2) döngüsel voltamogramı.

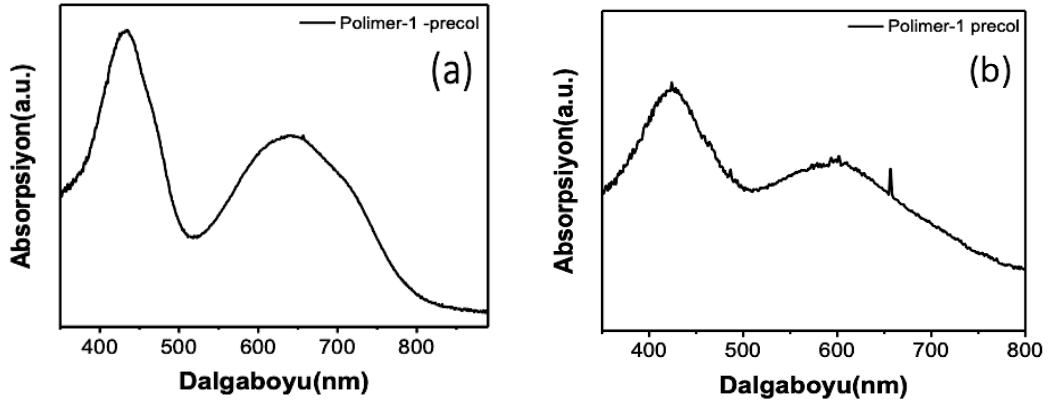


Şekil 3.19: Polimer-4'ün (HB3-HB2) döngüsel voltamogramı.

Şekil 3.18 ve şekil 3.19'da görüldüğü üzere yükseltgenme yani HOMO enerjisi düzeyinden elektron-donör özellikteki monomerlerden ditiyanobenzen merkezli HB3 ve HB4 monomerleri sorumlu iken, indirgenme yani LUMO enerjisi düzeyinden elektron-akseptör özellik gösteren benzoselenidiazol HB2 monomeri sorumludur. Sentezlenen yapılar konjuge polimer olduğu için indirgenme ve yükseltgenme pikleri küçük moleküllere (small molecule) oranla daha geniş gelir. HB2'nin monomer hali -1,18 Volt civarında indirgenme piki verirken, HB3 ve HB4 monomerlerinin yükseltgenme pikleri monomer halinde pik vermemektedirler. Bu monomerler üzerinde kuvvetli donör molekül olmadığı için çok belirgin pik vermemektedirler. HB3-HB2 polimerinin indirgenme potansiyeli -1,29 Volt (-3,11 eV) iken yükseltgenme potansiyeli 0,69 Volt (-5,09 eV) olarak tespit edilmiştir. Yine aynı şekilde HB4-HB2 polimerinin indirgenme potansiyeli -1,34Volt (-3,06 eV) iken yükseltgenme potansiyeli 0,62 Volt (-5,02 eV) olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen polimerlerin enerji seviyelerinin, perosvkite güneş hücrelerinde, boşluk transfer malzemesi olarak kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.20. (a). Çözelti fazındaki polimer-4 polimerinin saflaştırmadan önceki (pre-col) ve sonraki (col-1, col-2, col-3) absorpsiyon grafiği ve (b). Film fazındaki polimer- 4 polimerinin pre-col ve col-2 fraksiyonlarına ait absorpsiyon grafiği.

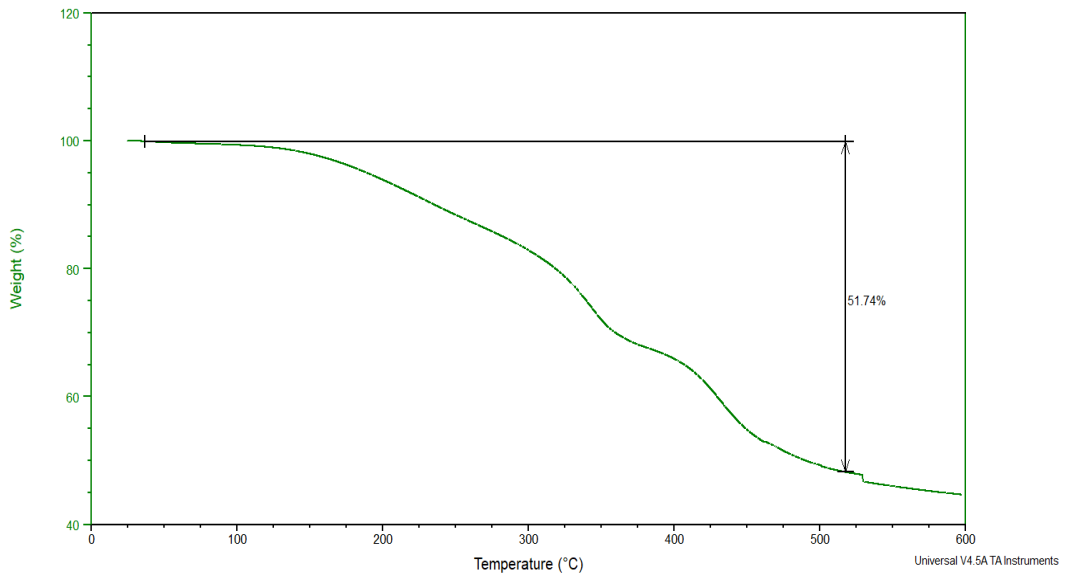


Şekil 3.21: (a). Çözelti fazındaki polimer-1 polimerinin saflaştırmadan önceki (precol) absorpsiyon grafiği ve (b). Film fazındaki polimer-1 polimerinin pre-col'una ait absorpsiyon grafiği.

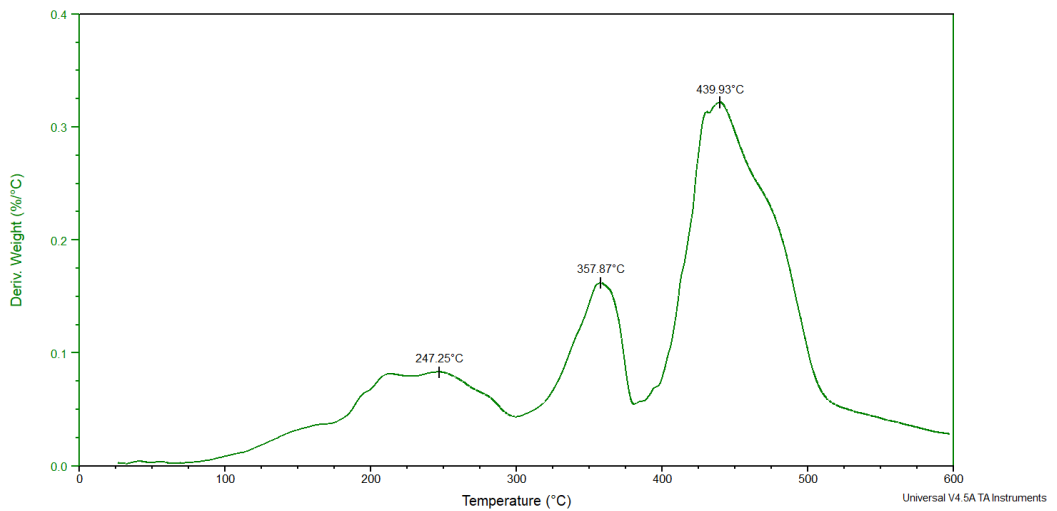
Her iki polimer içinde, beklenildiği gibi, film fazları için absorpsiyon grafiklerinde bir genişleme ve kırmızıya kayma vardır [Şekil 3.20 ve 3.21]. Polimerlerin absorpsiyonlarının görünür bölgede olmasının, perovskit güneş hücrelerinde nasıl bir etki ortaya çıkardığı diğer polimerlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir. Spektrumlar üzerinden hesaplanan optik band boşlukları Tablo 3.1`de gösterilmiştir.

3.1.3.2. Sentezlenen Polimer Moleküllerin Termal Karakterizasyonu

Sentezlenen Polimer-1 ve Polimer-4'ün termal karakterizasyonu SDT/TGA TA Q-600 (termal gravimetrik analiz işlemi) ve DSC TA Q-600 (diferansiyel taramalı kalorimetri) ile yapılmıştır. Termal gravimetrik analiz sırasında 50 mL/dakika gaz akış hızı, sıcaklık artışı 10 °C/dakika hızında ve oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar çıkılmıştır. 2 polimer molekülüne ilişkin termogramlar incelendiğinde, Polimer-1'in termogramına ait kimyasal bozunumu %41'lik kütle kaybının polimer yapısında bulunan donör kısım olan ditiyanobenzen merkezli yapıya bağlı yan zincirdeki 2-etilhekziloksi ve akseptor kısımda tiyofen halkası üzerinde bulunan hekzil gruplarına ait olan kütle kayıplarını gösterdiği düşünülmektedir.

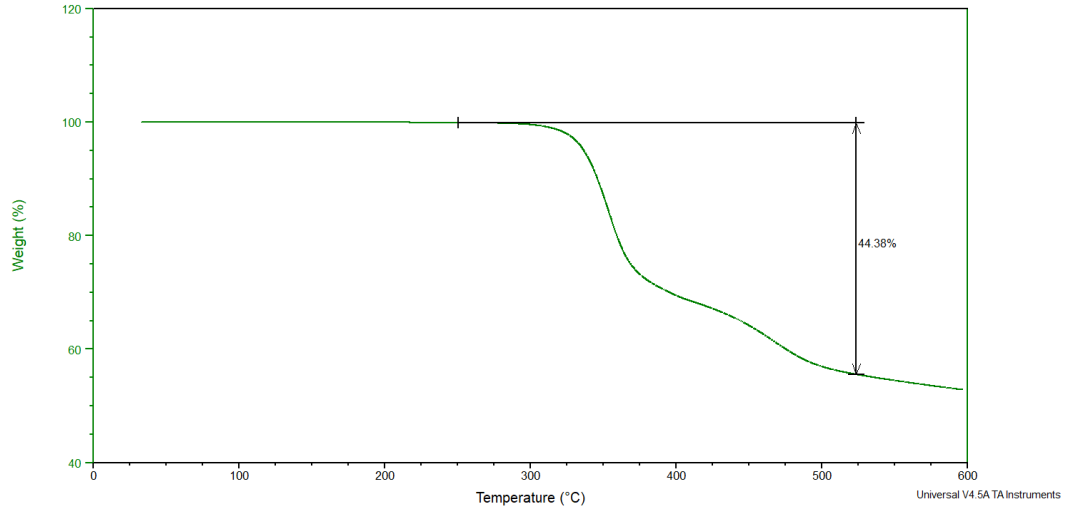


Şekil 3.22. Polimer-4'ün (HB3-HB2) TGA termogramı.

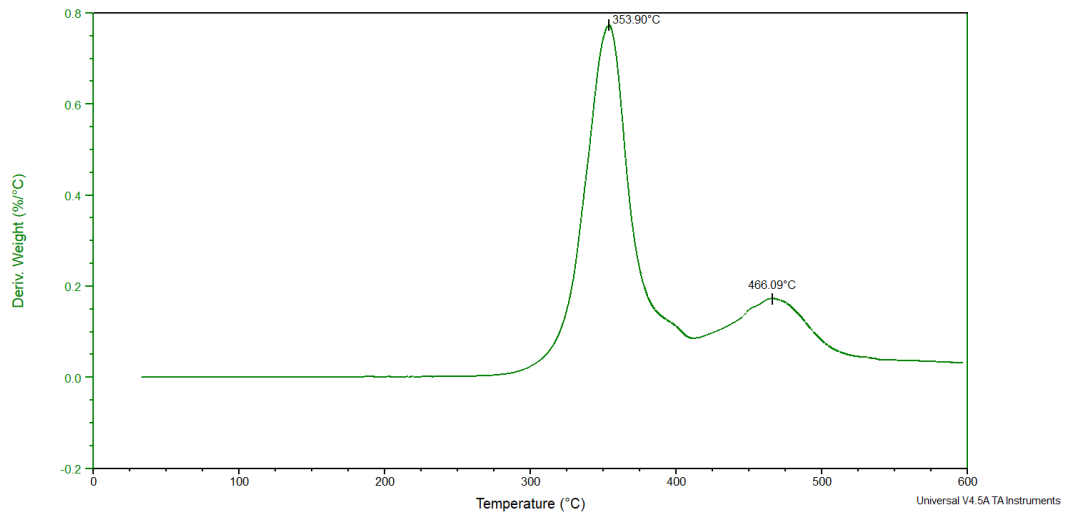


Şekil 3.23. Polimer-4'ün (HB3-HB2) DTG termogramı.

Polimer-4'ün termogramı değerlendirildiğinde yaklaşık %52'lik kütle kaybının donör kısımda ditiyanobenzen yapısına bağlı yan zincirde bulunan etilhekzil-tiyenotiyofen ve akseptor kısımda benzoselenidiazole bağlı tiyofen halkaları üzerinde bulunan hekzil gruplarına ait olan kütle kayıplarını gösterdiği anlaşılmaktadır. Her iki türevde de polimer ana iskeleti üzerinde bulunan yan zincirlerinin bozunurluğa uğradığı ancak polimer ana yapısının karalılığını sürdürdüğü görülmektedir.



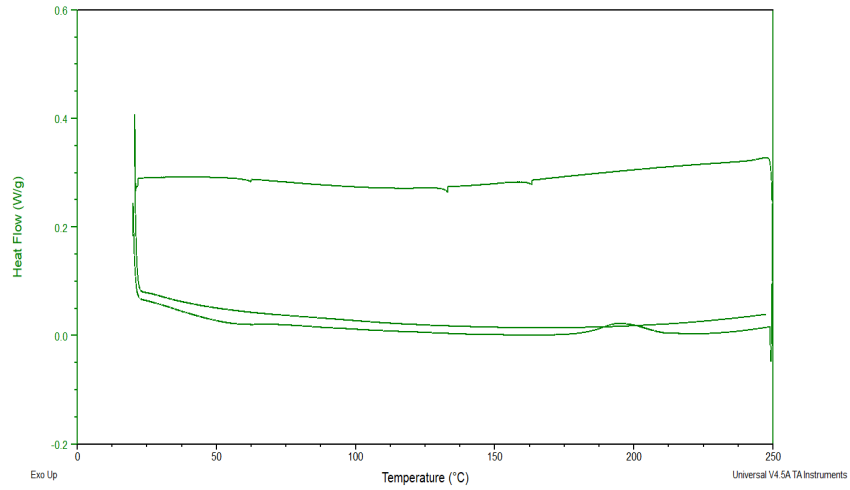
Şekil 3.24: Polimer-1'in (HB4-HB2) TGA termogramı.



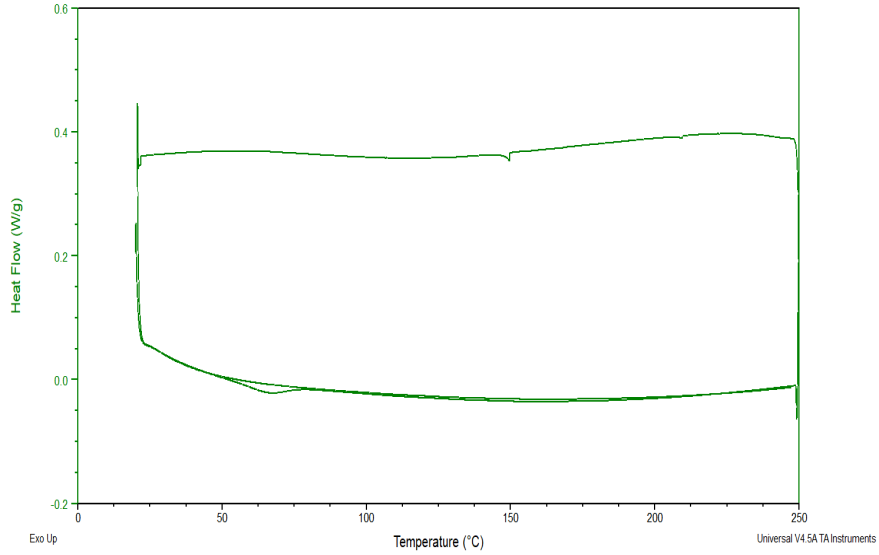
Şekil 3.25: Polimer-1'in (HB4-HB2) DTG termogramı.

Sentezlenen polimerlerin termal özellikleri ve kristalin özelliğini belirlemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümlerde 250 °C'ye kadar ısınma ve soğuma eğrileri kaydedilmiştir. Her iki polimer yapısına ait (Polimer-1 ve Polimer-4) DSC eğrileri incelenmiştir.

Polimer yapısına ait ana zincirler üzerinde bulunan hem donör hem de akseptör yapının düzlemsel olmasına rağmen yan gruplarda bulunan etilhekzil gruplarının üç boyutlu ve hacimli yapısı ile ditiyonabenzen ve tiyofen-benzoselenidiazol-tiyofen yapısındaki zincirler arası etkileşimi engellediği ve katı fazda zayıf etkileşime sebep olduğu bu da paketlemeyi engellediği için yapıda meydana gelmesi beklenen kristalin özelliğini düşürmektedir. Bu veriler özellikle ince film yüzeyinde ideal tavlama sıcaklığının belirlenmesi ile optimum morfolojinin yakalanmasına katkı sağlayacağı söylenebilir.



Şekil 3.26: Polimer-4'ün (HB3-HB2) DSC eğrisi.



Şekil 3.27: Polimer-1'in (HB4-HB2) DSC eğrisi.

3.2. HTM Polimerleri ile Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi Karakterizasyonu ve Kararlılık Testleri

3.2.1. Yüksek Verimli, Tekrarlanabilir ve Kararlı Üçlü Katyon Perovskite Güneş Hücrelerinin (N-I-P Planar) Elde Edilmesi ve Optimizasyonu

Yapılan bu tez çalışmasında, n-i-p yapıdaki perovskit güneş hücrelerinde çokça kullanılan Spiro-OMETAD gibi boşluk iletim malzemelerine (HTM) alternatif olabilecek polimer yapıların HTM olarak kullanılması öngörülmüştür. n-i-p yapıdaki perovskit güneş hücrelerinin üretimi ve optimizasyonu yapılmıştır.

3.2.1.1. N-I-P Planar Referans Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi

2,5x2,5 cm ölçülerde kesilmiş FTO (Flor katkılı kalay oksit) camlar alttaş olarak seçilmiş ve saf su, aseton ve izopropanol ile ultrasonik banyoda 15 dakika süre ile temizlik işlemi uygulandı. Temizlenen FTO kaplı camlar, O₃ plazma ile 5 dakikalık program kullanılarak temizlenmiş ve yüzeylerin aktive edilmesi işlemleri gerçekleştirildi.

Perovskite güneş hücrelerinde, kompakt TiO₂ (c-TiO₂) elektron iletim malzemesi olarak kullanılmıştır. Hücrelerde kullanılan c-TiO₂ çözeltisi detaylı olarak verilen adımlar takip edilerek hazırlandı;

1-35 mL hidroklorik asit (HCL) 2350 mL IPA çözücüsü içine eklendi (A),

2-369 mL TiOPr₄ solüsyonu 2350 mL IPA içine damla damla eklendi (B)

3-A ve B solüsyonları 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve ardından A solüsyonu B solüsyonu içine damla damla eklendi ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kullanıma hazır c-TiO₂ çözeltisi elde edildi.

Hazırlanan c-TiO₂ çözeltisi, dönü kaplama yöntemi kullanılarak 2000 rpm de 22 s süre ile ince film halinde kaplandı. Kaplanan ince film yüzeylerin kalınlığı profilometre kullanılarak incelenmiş ve yaklaşık 50 nm olarak ölçülmüştür. c-TiO₂ kaplı örnekler 460 °C da 1 saat sinterlendi. Ardından TiO₂ kaplı yüzeylerdeki kusurları gidermek için yüzeyler Li-TFSI ile muamale edilmiştir.

Li-TFSI çözeltisi asetonitril çözücüsünde %3 oranda hazırlanır ve dönü kaplama sisteminde, 1000 (10s) - 3000 (30s) rpm hızlarında 150 µl malzeme kaplanmış ve ardından 460 °C da 1 saat sinterlenmiştir. 170 °C’de ısıtıcıdan alınan filmler hemen oksijen ve nemden etkilenmeyen ortama (glove-box) alınarak, perovskit katmanının kaplanmasına geçilmiştir.

Yüksek performanslı bir perovskit güneş hücresi üretmenin en temel şartı, küçük delikler içermeyen (pin holes), sürekli, mümkün olduğunca büyük ve homojen kristal tanecikleri elde edilmesidir. Bu nedenle farklı üretim tekniklerinin çeşitli üstünlükleri ve zayıf yönleri vardır. Perovskit üretiminin en büyük avantajı, çözünür süreçler kullanılarak sürdürülen teknikler ile tek basamaklı veya iki basamaklı olacak şekilde üretilmesidir. Bu tez çalışmasında, perovskit katmanı tek basamaklı çözünür süreçler ile üretilmiştir. Tek basamaklı yöntemlerin bir alt uygulaması olan anti-solvent yöntemi, uygulanarak perovskit çözeltisi dönü kaplama cihazında dönerken, ıslak filmin üzerine apolar bir çözücü damlatılması ile perovskit tabakası elde edilir. Oldukça hızlı bir kristallenme gerçekleştiği için film morfolojisi son derece iyi olmaktadır ve son dönemde en iyi güneş hücresi performansları bu yöntem kullanılarak elde edilmektedir.

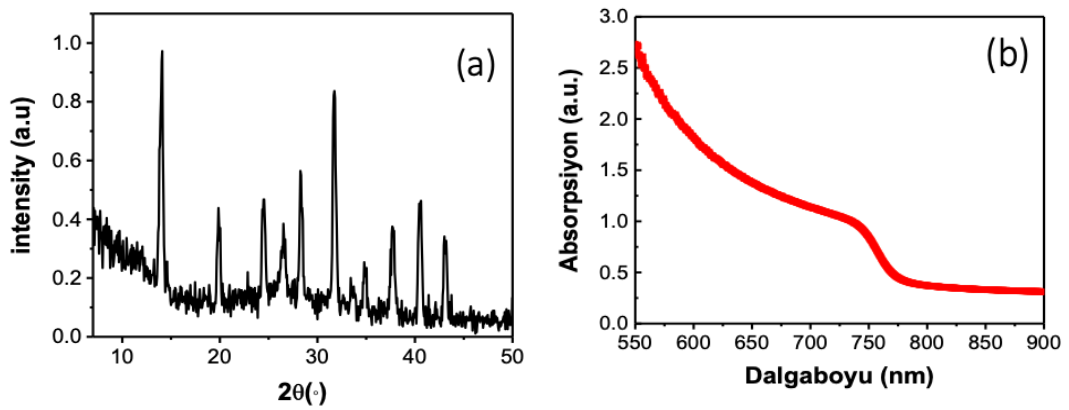
Tez çalışmasında, perovskit katmanının oluşturmak için Cs⁺ içeren üçlü katyon yapısı kullanıldı. FAI, MABr, PbI₂, PbBr₂ ve CsI tuzları 1:4 oranında hazırlanan DMSO:DMF karışımında, stokiometrik olarak Cs_{0.05}FA_{0.79}MA_{0.16}PbI_{0.25}Br_{0.5} üçlü katyon perovskite çözeltisi elde edilecek şekilde optimum 6 saat karıştırılması ile elde edilir.

Elde edilen çözelti parlak sarı renkte görünmektedir. Perovskit ince film, dönü kaplama sisteminde, tek adımda, optimize edilen 2000 (12s)-5000 (20s) rpm’de, son 10. saniyede anti-solvent (100 µl klorobenzen) eklenerek elde edilmiştir.

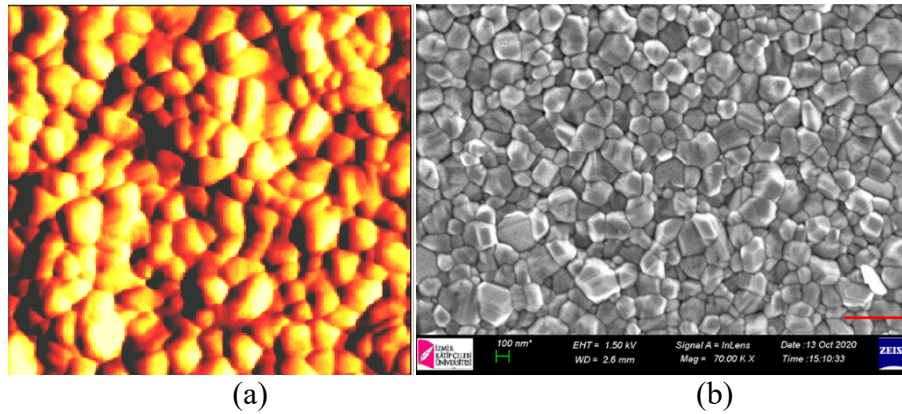
Dönü kaplama sisteminden alınan filmler 100 °C deki ısıtıcı üzerinde 1 saat tavlama sonrasında koyu siyah renkte, kristallenen perovskit yüzeylere dönüşür.

Üretilen perovskit katmanının hücre üretimine geçilmeden önce optik ve morfolojik özellikleri araştırıldı. Perovskit kaplı örnekler, XRD, görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, AFM ve SEM gibi teknikler kullanılarak yüzey özellikleri araştırıldı.

Perovskit filmin eldesi ve optimizasyonunda, perovskit kristallerinin oluşumu ve kristal taneciklerinin büyüklüğü XRD yöntemi ile filmlerin soğurum spektrumları ise UV-vis kullanılarak araştırıldı. Şekil 3.28’de, XRD yöntemi ile elde edilen perovskit kristallerine ait pikler ve görünür bölge soğurma spektrumu yer almaktadır.



Şekil 3.28: Perovskit film tabakasının XRD (a) ve UV-Vis (b) ölçüm sonuçları.

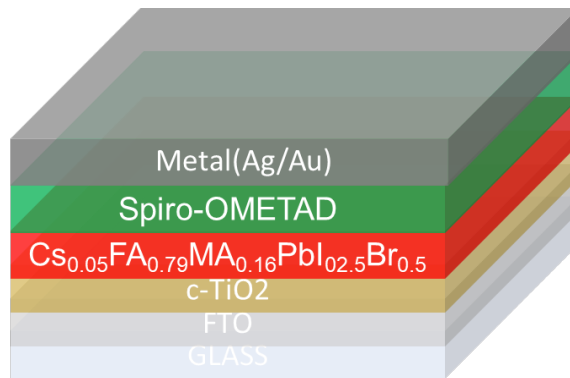


Şekil 3.29: Perovskit filmlerden alınan AFM (a) ve SEM (b) görüntüleri.

Perovskit kristallerinin düzgün ve homojen bir şekilde oluşması film kalitesi bakımından çok önemlidir. Düzgün kristallenen perovskit ince filmi gelen ışığı iyi bir şekilde soğurur ve böylece güneş hücresi daha iyi bir performansla çalışır. Bu nedenle perovskit tabakasının homojen bir yapıya sahip olması ve kristal taneciklerinin boyutu iyi bir hücre performansı için büyük önem taşır. Perovskit kaplı yüzeylerin morfolojilerinin incelenmesi amacıyla 3-boyutlu topografileri ve tanecik boyutları sırasıyla AFM ve SEM teknikleri kullanılarak araştırıldı. XRD kırınımında, $14,2^\circ$ de gelen şiddetli pik, perovskitin tipik 110 pikidir. Ayrıca, AFM ve SEM görüntülerinde görülen, 100-200 nm aralığındaki nano-kristaller, optimum aygıt performansının elde edilmesi için yeterlidir.

Elde edilen perovskit katmanının üzerine referans hücrelerde HTM olarak Spiro-OMeTAD katmanı kaplandı. Spiro-OMeTAD çözeltisi, klorobenzende 76mg/ml hazırlanıp manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştıktan sonra içerisine 16 μ l (ACN de 520 mg/ml Li-TFSI çözeltisi) ve 30 μ l TBP katkılandıktan sonra 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanır. Elde edilen solüsyon, perovskit kaplı camlara dönü kaplama sistemi ile 4000 rpm 30 s'lik program ile kaplandı. Bu tez çalışmasında Spiro-OMeTAD ile hazırlanan hücreler referans olarak alındı ve BSDA yapısındaki polimerlerin karşılaştırılması bu referans hücreler üzerinden yapıldı. Spiro-OMeTAD kaplı camlara herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmaksızın, MoO_3 ve Ag metal kontaklarının atılması için vakumlu buharlaştırma [PVD] sistemine alındı.

Vakum buharlaştırıcıya alınan filmler (8/100) nm MoO_3/Ag ya da 70 nm Au metal elektrot kaplandı ve perovskit güneş hücrelerinin üretimi tamamlandı. Şekil 3.30'da hazırlanan perovskite hücre mimarisinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.30: n-i-p planar mimarisindeki referans perovskit güneş hücresinin şematik gösterimi.

3.2.1.2. Benzoselenidiazol Temelli, Polimer-1 ve 4'ün HTM Olarak Kullanıldığı N-I-P Yapısındaki Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi

Her denemede, buharlaştırma sistemine 9 adet FTO cam alttaş yerleştirilebilmektedir. Bu alttaşlar, ilk olarak, diklorometan (DCM) içinde 70 °C’de 30 dk ultrasonik banyoda temizlendi ve standart “etching” işlemi uygulandı. Daha sonra sırasıyla deterjan, saf su, aseton ve isopropil alkol (IPA) ile 15 er dk boyunca sıcaklık uygulanmadan temizlendi.

A- Titanyum hazırlanması ve kaplama işlemi

A solüsyonu; 35 µL hidroklorik asit (HCl) 2350 µL IPA içine eklenerek hazırlandı. B solüsyonu; 369 µL TiOPr₄ solüsyonu 2350 L IPA içine damla damla eklenerek hazırlandı. Hazırlanan A ve B solüsyonları 30’ar dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. A solüsyonu B solüsyonu içine damla damla eklendi ve 1 saat manyetik karıştırıcıda bırakıldı. Temizlik prosedürü tamamlanan camlar titanyum solüsyonu ile kaplanmak üzere hazırlandı. İlk olarak azot gazıyla kurutuldu ve 7 dk boyunca oksijen plazma içinde son aşamaları tamamlandı.

FTO camlar hazırlanan titanyum ile her bir cam için 100 µL miktarında damlatılarak 2000 rpm 20 sn programda kaplandı. 460°C’de ısıtıcı table üzerine yerleştirildi ve 1 saat tavlanmaya bırakıldı. Tavlanma işlemi sonrası etüvde bekletildi.

B- Lityum tuzu hazırlanması ve kaplama işlemi

1.5 mL asetonitril 45 mg Lityum tuzu karıştırıldı. Hazırlanan lityum tuzu titanyum kaplı camlar üzerine her bir cam için 150 µL miktarında damlatılarak (1000 10 sn, 3000 30 sn program A) kaplandı. Isıyıcı tabla üzerinde 460 °C’de bir saat tavlanmaya bırakıldı. 170 °C’ye gelince ısıtıcı tabla üzerinden alınıp glove-box içine alındı.

C- Perovskit solüsyonu hazırlanması ve kaplama işlemi:

800 μ L dimetilformamid (DMF) ile 200 μ L dimetilsulfoxid (DMSO) (4:1oran) manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakıldı. Sırasıyla aşağıdaki perovskit malzemeleri DMF/DMSO çözgenine eklendi.

- 470 mg PbI_2
- 66 mg PbBr_2
- 18,81 mg MABr
- 167 mg FAI
- 15 mg CsI

Yaklaşık 6 saat boyunca karışıma bırakıldı. İçeriye alınan camlar 2000 rpm 12 sn, 5000 rpm 20 sn programında 80 μ L perovskit solüsyonu kullanılarak kaplandı. İkinci adımın 9.saniyesinde 100 μ L damlatıldı ve hot plate üzerinde 100 °C’de 60 dk tavlandı.

D- HTM solüsyonu hazırlanması ve kaplama işlemi

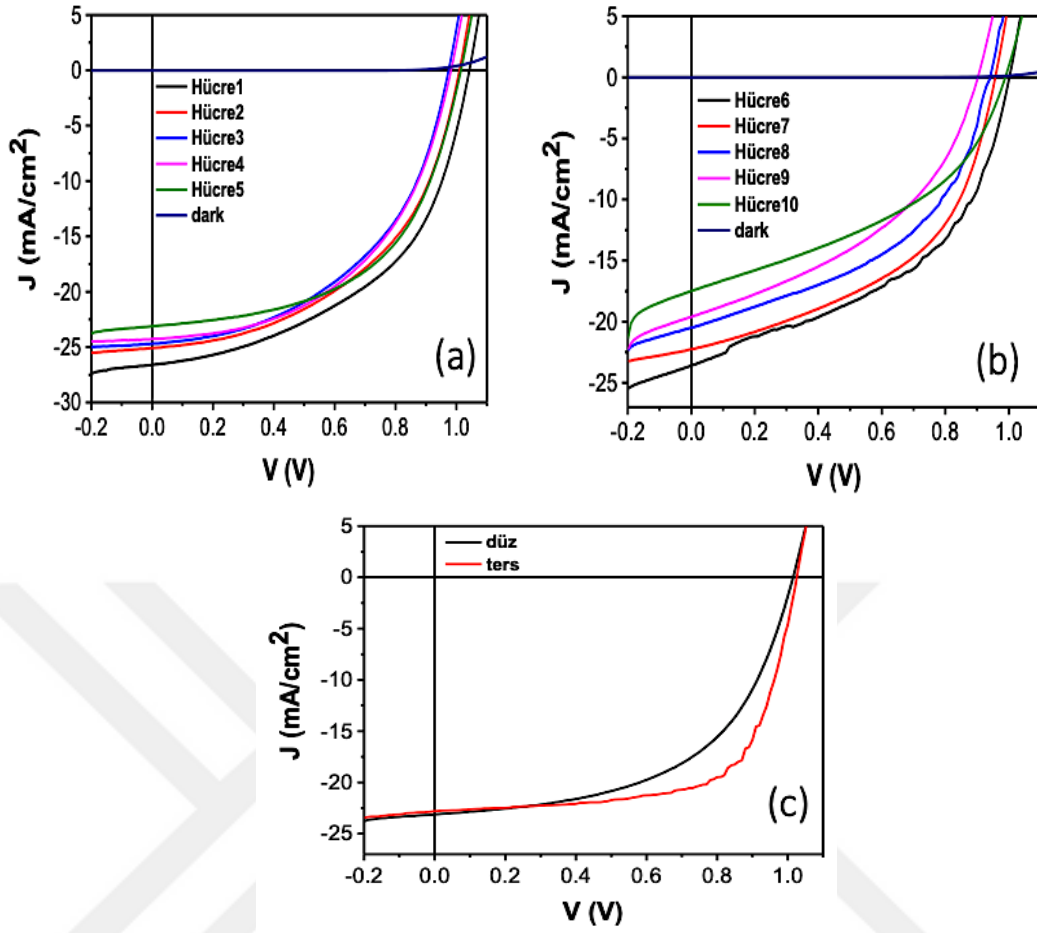
Bütün fraksiyonlar, glove-box ortamında %1 lik olacak şekilde (klorofom:klorobenzen 1:2) çözelti karışımında hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler en az 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan HTM çözeltisi spin kaplama yöntemi ile 4000 rpm, 35 sn (80 μ L) programıyla glove-box içinde kaplandı. Glove box içinde gerçekleşen aşamalardan sonra kaplı filmler glove box dışına çıkarılarak çeker ocak içinde klorobenzen ve saf su ile “etching” yapılan yerin karşısı silindi. Hem HTM hem de perovskit tabakası o bölgeden temizlenmiş oldu. İşlem bitince filmler glove-box içine alındı ve termal buharlaştırma cihazına yerleştirildi. Vakum altına alınan filmler MoO_3 ve Ag (8 nm/100 nm) buharlaştırılarak kaplandı.

3.2.1.3. Referans Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Optimizasyon Çalışmaları

Hazırlanan referans güneş hücrelerinin performans Akım-Gerilim (J-V) analizleri, glove-box içerisinde inert atmosfer altında ve AM 1.5 şartında (1000 W/m^2 ışınım gücünde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de) LabView veri analiz programı ve Keithley 2400 i Source-Meter kullanılarak yapıldı. Hibrit güneş hücrelerinin elektriksel performans analizlerinde, kısa devre akımı I_{sc} (mA/cm^2), açık devre gerilimi V_{oc} (V), dolum faktörü (FF) belirlenerek elektriksel güç dönüşüm verimi (%PCE) hesaplandı. Perovskit ince filmlerin yüzeyine HTM tabakası olarak Spiro-OMeTAD ve BSDA kaplanması planlandı. İlk olarak, referans perovskit güneş hücrelerinin üretilmesi ve optimizasyon çalışması gerçekleştirildi.

- ***FTO/c-TiO₂/PVST/Spiro-OMeTAD/Au Yapısındaki Perovskit Güneş Hücresi Optimizasyon Çalışması***

FTO/c-TiO₂/PVST/Spiro-OMeTAD/Au yapısında perovskit güneş hücreleri için yapılan optimizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar grafik halinde sunuldu. Burada, aygıt üretimim kısmında verilen üretim aşamaları uygulandı ve son olarak 70 nm Au kaplanarak aygıt üretimi tamamlandı. Elde edilen I-V grafiklerine bakıldığında, en iyi çalışan aygıtın akım, voltaj, dolum faktörü ve güç dönüşüm verimliliği beklenen düzeyde olmasına karşın tekrarlanabilirliğin geniş bir yelpazde olduğu sonucuna varıldı ve bunu destekleyici I-V grafikleri Şekil 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3.31: FTO/c-TiO₂/PVST/Spiro-OMeTAD/Au yapısında üretilen 10 tane referans perovskit güneş hücresine ait akım voltaj grafikleri (a-b) ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği (c).

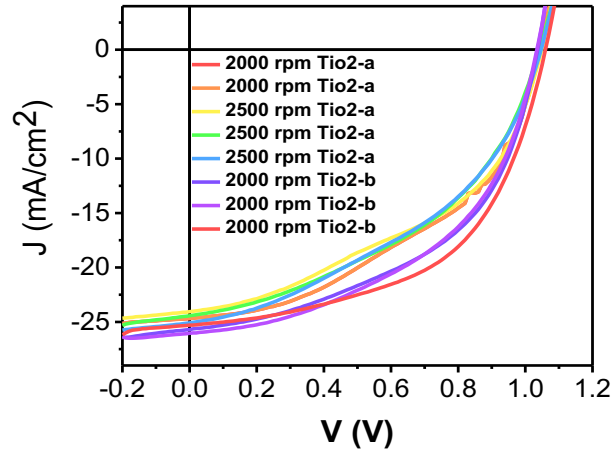
Tablo 3.2: FTO/c-TiO₂/PVST/Spiro-OMeTAD/Au yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait en iyi, en kötü ve ortalama performansların aygıt parametreleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz-En yüksek	25.9	1040.00	50	13.46
Düz-En düşük	17.49	990.00	42	7.21
Düz-Ortalama	22.71	980	48	10.77
Ters-En yüksek	22.8	1040.00	68	16.02
Ters-Ortalama	21.38	997.69	52	10.88

Yapılan optimizasyon çalışmalarından elde edilen bilgiler ışığında, Au kontağı atıldığında ortalama verimlilik değerinin %11 civarında olduğu ve gerek kontaklarla ilgili gerekse diğer katmanların (ETL, HTL, interlayer) iyileştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. İleri (düz) ve geri tarama (ters) durumlarından elde edilen histeresis grafiğinden de V_{oc} civarında kayda değer bir histeresis davranışı görüldü. Tablo 3.2’de, düz diye bahsedilen tarama -0.2 V’tan 1.2 V’a, geri diye bahsedilen tarama ise 1.2 V’tan -0.2 V’a olan akım voltaj taramasını ifade etmektedir. Tabloda, referans hücrelerde ters en yüksek ve ortalama arasındaki ciddi bir fark olduğu görüldü. Bunun sonucunda, Au katmanının yerine MoO_3/Ag atılmasına karar verildi. Bununla birlikte eş zamanlı olarak TiO_2 katmanının ve perovskit aktif katmanının optimizasyon çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir.

- ***FTO/c-TiO₂/PVST/Spiro-OMeTAD/MoO₃/Ag Yapısındaki Referans Perovskit Güneş Hücresi Optimizasyon Çalışması***

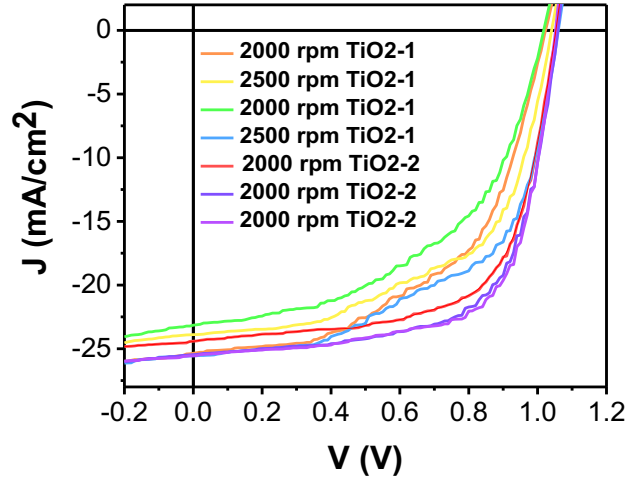
FTO/c- TiO_2 /PVST/Spiro-OMeTAD/ MoO_3/Ag yapısındaki referans perovskit güneş hücreleri üretiminde, perovskit katmanının dönü kaplama hızları (2000-2500 rpm) ve 5000 rpm değiştirilerek, aktif katmanın kalınlığının optimize edilmesi ve c- TiO_2 katmanlarının sentez procedürlerinin kısmi değişiklikle yapılarak (TiO_2 -1 [a] ve TiO_2 -2 [b]) en yüksek performansın elde edilmesine yönelik optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. İleri (düz) ve geri tarama (ters) tarama durumlarında elde edilen akım-voltaj karakteristikleri Şekil 3.32 ve şekil 3.33’de verilmiştir. Bu eğrilerden hesaplanan aygıt parametreleri tablo halinde aşağıda sunulmuştur. Buradan hareketle en yüksek ve tekrarlanabilir hücre performansı gösteren aygıtların üretim süreçleri bundan sonraki referans hücrelerin üretiminde kullanılmıştır.



Şekil 3.32: İleri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait akım-voltaj eğrileri.

Tablo 3.3: İleri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri tablosu.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
2000 rpm TiO ₂ -1	24.68	1040	45	11.68
2000 rpm TiO ₂ -1	25.42	1040	45	12.11
2500 rpm TiO ₂ -1	24.05	1040	45	11.35
2500 rpm TiO ₂ -1	24.43	1050	44	11.29
2500 rpm TiO ₂ -1	25.08	1050	42	11.14
2000 rpm TiO ₂ -2	25.70	1040	50	13.36
2000 rpm TiO ₂ -2	26.03	1030	49	13.22
2000 rpm TiO ₂ -2	25.29	1060	54	14.53



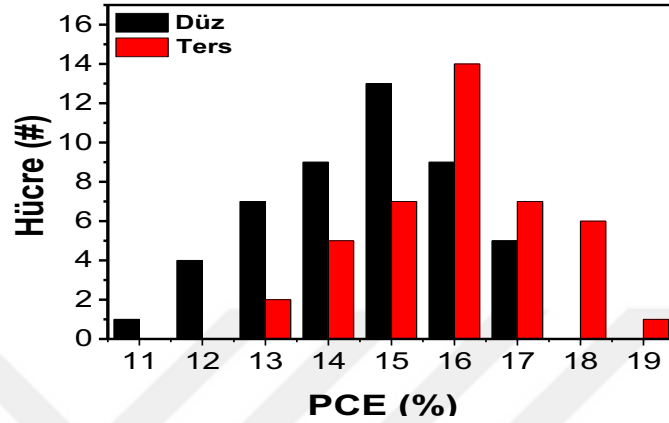
Şekil 3.33: Geri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait akım-voltaj eğrileri.

Tablo 3.4: Geri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri tablosu.

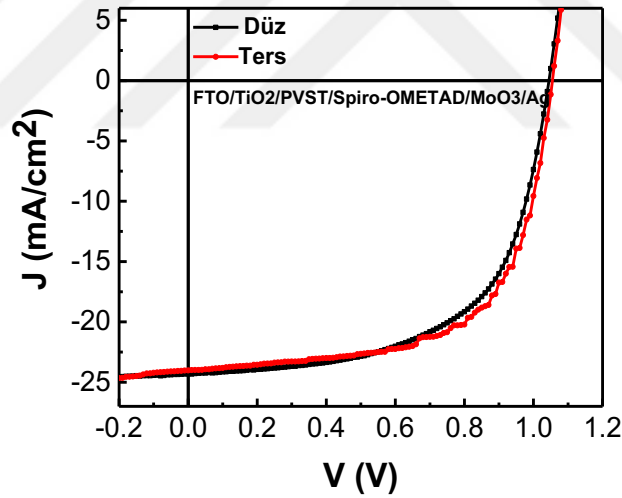
	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
2000 rpm TiO ₂ -1	23.08	1040	51	12.28
2000 rpm TiO ₂ -1	25.02	1050	53	14.24
2500 rpm TiO ₂ -1	26.00	1090	56	15.63
2500 rpm TiO ₂ -2	24.08	1070	57	14.50
2000 rpm TiO ₂ -2	26.00	1080	68	18.67
2000 rpm TiO ₂ -2	25.03	1080	66	18.16
2000 rpm TiO ₂ -2	24.00	1080	66	17.30

En az 40 aygıt üretim ve karakterizasyonun ardından elde edilen aygıt performanslarına bakıldığında ileri tarama durumunda %14-16 arasındaki verimliliğe sahip hücrelerin tekrarlanabilirliği %80 in üzerinde bulunmuştur. Aynı hücrelerin geri tarama durumunda ise verimlilik değerlerinin %15-17 arasındaki tekrarlanabilirliği ise %87 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçları gösteren istatistik grafiği Şekil 3.34'de gösterilmiştir.

Ortalama verime sahip %80 tekrarlanabilir, oldukça az histeresis gösteren referans güneş hücresinden elde edilen akım voltaj karakteristiği ve bu hücelere ait aygıt parametreleri Şekil 3.35’de verilmiştir. En yüksek ortalama verim, 2000 rpm dönü hızında, TiO₂-2 [b] ile elde edilmiştir.



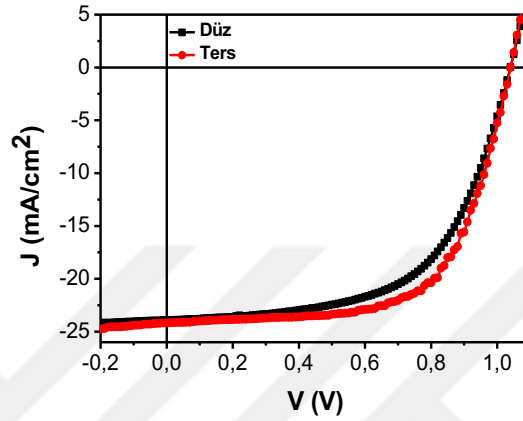
Şekil 3.34: Referans perovskit güneş hücrelerinin istatistiksel bar grafiği.



	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE %
Düz	-24.03	1.07	60	15.72
Ters	-24.02	1.08	64	16.58

Şekil 3.35: 0.095 cm² aktif alana sahip referans perovskit güneş hücresinin ileri ve geri tarama durumundaki (ortalama) akım voltaj eğrisi ve aygıt parametre değerleri.

Yapılan detaylı optimizasyon çalışmasının sonucunda, en iyi, tekrarlanabilir ve histeresisi bulunmayan aygıtların üretilmesi %80 oranında bir başarıyla elde edilmiştir. Sonrasında alan büyütme çalışmalarına başlanmış ve hücrelerin aktif alanları 0.095 cm^2 den 0.16 cm^2 ye çıkartılmıştır. Daha büyük aktif alanlara çıkıldığında performansın ve tekrarlanabilirliğin değişmediği gözlenmiş ve bunu destekleyen akım voltaj eğrileri aşağıdaki Şekil 3.36’da verilmiştir.

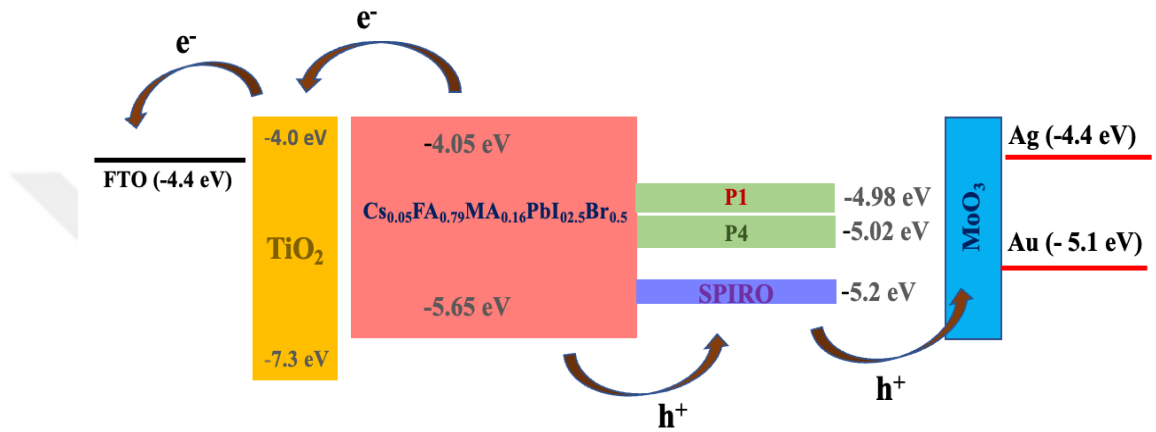


	$J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)}_{ort.}$	$V_{oc} \text{ (V}_{ort.}\text{)}$	FF (% ort.)	PCE (% ort.)	En iyi PCE (%)
Düz	22,3	1050	57	13,5	14.6
Ters	23.01	1075	64	15,9	16.52

Şekil 3.36: 0.16 cm^2 aktif alana sahip referans perovskit güneş hücresinin ileri ve geri tarama durumundaki (ortalama) akım voltaj eğrisi ve aygıt parametre değerleri.

3.2.1.4. Benzoselenidiazol- HTM Temelli Perovskit Güneş Hücresine Ait Optimizasyon Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında, Polimer-1 ve Polimer-4 polimerlerinin perovskit güneş hücrelerinde boşluk iletim malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu polimerlerin, literatürde sıklıkla kullanılan Spiro-O-MeTAD ve P3HT gibi HTM'lere alternatif olacağı düşünülmüştür.



Şekil 3.37: Perovskit güneş hücrelerine ait enerji bant diyagramları.

Tez çalışması kapsamında, sunulan polimerler ile katkılama olmaksızın, perovskit güneş hücrelerinde optimum çalışma performansının yakalanması amaçlandı. Yapılan perovskit güneş hücrelerinin enerji bant diyagramlarını gösteren şema Şekil 3.37'de verildi. Enerji diyagramından da görüleceği gibi, Polimer-4'ün HOMO enerji seviyesi [-5,02 eV], Polimer-1'in HOMO enerji seviyesi [-4,98 eV], üçlü katyon perovskit'in HOMO enerji seviyesi [-5,65 eV] ile boşluk taşınımı için uyumlu olduğu görülmüştür.

A- Polimerlerin Preparative HPLC ile Saflaştırılması

- *Jel Geçirgenlik Kromatografisi*

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), analitleri boyut bazında, organik çözücülerde ayıran bir tür boyut dışlama kromatografisidir (SEC). GPC tekniği genellikle polimerlerin analizi için kullanılmaktadır. SEC tekniği ilk olarak 1955 yılında Lathe ve Ruthven tarafından geliştirilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi terimi, 1964'te tekniği araştıran Dow Chemical Company'den J.C. Moore'a kadar dayanmaktadır daha sonra 1964'te bu teknolojiyi ticarileştiren Waters Corporation'a lisanslanmıştır [22].

Polimerleri karakterize ederken, moleküler ağırlığın yanı sıra dispersitenin ($\bar{M}_w$) dikkate alınması önemlidir. Polimerler, ortalama moleküler ağırlık ($\bar{M}_n$), ağırlık ortalamalı moleküler ağırlık ($\bar{M}_w$), büyüklük ortalamalı moleküler ağırlık ($\bar{M}_z$) veya moleküler viskozite dahil olmak üzere moleküler ağırlık için çeşitli tanımlarla karakterize edilebilir [22].

- ***Jel Geçirgenlik Kromatografisi Çalışma Prensipleri***

GPC, analitlerin boyutuna veya hidrodinamik hacmine (dönme yarıçapı) göre ayrılır. Bu, analitleri ayırmak için kimyasal veya fiziksel etkileşimlere dayanan diğer ayırma tekniklerinden farklıdır. Ayırma, bir kolonda paketlenmiş gözenekli boncukların kullanılmasıyla gerçekleşir. Daha küçük analitler gözeneklere daha kolay girebilir ve bu nedenle bu gözeneklerde daha fazla zaman harcayarak alıkonma sürelerini arttırır. Daha küçük moleküller kolonda daha fazla zaman harcar ve bu nedenle en son ayrıştırılırlar. Tersine, daha büyük analitler gözeneklerde çok az zaman harcarlar ve hızlı bir şekilde ayrıştırılırlar [22].

Eğer bir analit çok büyükse, tutulmayacaktır; tersine, analit çok küçükse tamamen tutulabilir. Tutulmayan analitler partiküllerin dışındaki serbest hacimle (V_0) ayrıştırılırken, tamamen tutulan analitler gözeneklerde (V_i) tutulan solvent hacmiyle ayrıştırılır. Toplam hacim, V_g 'nin polimer jelin hacmi ve V_t 'nin toplam hacim olduğu aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir [22].

$$V_t = V_g + V_i + V_0 \quad (3.3)$$

Her kolon tarafından ayrılabilen sınırlı bir moleküler ağırlık aralığı vardır ve bu nedenle paketleme için gözeneklerin boyutu, ayrılacak analitlerin moleküler ağırlık aralığına göre seçilmelidir. Polimer ayrımları için gözenek boyutları, analiz edilen polimerlerin sırasına göre olmalıdır. Bir numunenin geniş bir moleküler ağırlık aralığı varsa, numuneyi tam olarak çözmek için birkaç GPC sütununu birlikte kullanmak gerekebilmektedir [22].

GPC genellikle polimer numunelerinin bağıl moleküler ağırlığının yanı sıra moleküler ağırlıkların dağılımını belirlemek için de kullanılmaktadır. GPC'nin belirlediği özellikler, içsel viskozite tarafından tanımlanan moleküler hacim ve şekil fonksiyonudur [22].

- ***Enstrümantasyon***

Jel geçirgenlik kromatografisi, yalnızca kromatografi kolonlarında gerçekleştirilir. Deney tasarımı, diğer sıvı kromatografi tekniklerinden çok farklı değildir. Numuneler uygun bir çözücü içinde çözülür, GPC'de organik çözücüler kullanılarak numuneler çözülür ve çözelti süzildükten sonra bir kolona enjekte edilir. Bu çok bileşenli karışımın ayrılması kolonda gerçekleşir. Kolona sürekli taze eluent beslemesi, bir pompa kullanılarak gerçekleştirilir. Çoğu analit çıplak gözle görülmediği için dedektör kullanılmaktadır. Polimer numunesi hakkında ek bilgi elde etmek için genellikle birden fazla dedektör kullanılır. Sistem tasarımında dedektörün varlığı, fraksiyonlamayı uygun ve doğru hale getirir [22].

Jeller, GPC için sabit faz olarak kullanılır. Jelin belirli bir ayırmaya uygulanabilmesi için jelin gözenek boyutu dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Jel oluşturucu maddenin diğer arzu edilen özellikleri, iyonlaştırıcı grupların olmaması ve belirli bir çözücüde ayrılacak maddeler için düşük afinitedir. PLgel & Styragel(çapraz bağlı polistiren-divinilbenzen), LH-20 (hidroksipropillenmiş Sephadex), Bio-Gel (çapraz bağlı poliakrilamid), HW-20 ve HW-40 gibi ticari jeller (hidroksillenmiş metakrilik polimer), agaroz jeldir ve genellikle farklı ayırma gereksinimlerine göre kullanılır. GPC için kullanılan kolon, mikro gözenekli bir paketleme malzemesi ile doldurulur yani kolon jel ile doldurulur [22].

Eluent (hareketli faz), polimer için iyi bir çözücü olmalı, polimerden yüksek dedektör yanıtına izin vermeli ve paketleme yüzeyini ıslatmalıdır. Oda sıcaklığında GPC'de çözünen polimerler için en yaygın eluentler, kristalli polialkinler için 130-150 °C'de tetrahidrofuran (THF), o-diklorobenzen ve triklorobenzen ve poliamidler ve polyesterler gibi kristalli yoğunlaşma polimerleri için 90 °C'de m-kresol ve o-klorofenol'dür [22].

GPC cihazında genel olarak; nispeten küçük sıvı hacimlerinin tek tip dağıtımı için pistonlu veya peristaltik pompalar olmak üzere iki tip pompa çeşiti kullanılmaktadır. GPC'de, ayrıştırıcı çözücü içindeki polimerin ağırlıkça konsantrasyonu, bir dedektör ile sürekli olarak izlenebilir. Mevcut birçok dedektör tipi vardır ve bunlar iki ana kategoriye ayrılabilir. Birincisi, UV absorpsiyonu, diferansiyel refraktometre (DRI) veya kırılma indeksi (RI) dedektörleri, kızılötesi (IR) absorpsiyonu ve yoğunluk dedektörlerini içeren konsantrasyona duyarlı dedektörlerdir. İkinci kategori, düşük açılı ışık saçılım dedektörlerini (LALLS) ve çok açılı ışık saçılımını (MALLS) içeren moleküler ağırlığa duyarlı dedektörlerdir. Elde edilen kromatogram, bu nedenle, tutulma hacminin bir fonksiyonu olarak polimerin bir ağırlık dağılımıdır. En hassas dedektör diferansiyel UV fotometresidir ve en yaygın dedektör diferansiyel refraktometredir (DRI). Kopolimeri karakterize ederken, seri olarak iki dedektöre sahip olmak gerekir. Kopolimer bileşiminin doğru tespiti için bu dedektörlerden en az ikisi konsantrasyon dedektörleri olmalıdır. Diğer kombinasyonlar da kullanılabilmesine rağmen, çoğu kopolimer bileşiminin belirlenmesi UV ve RI dedektörleri kullanılarak yapılır [22].

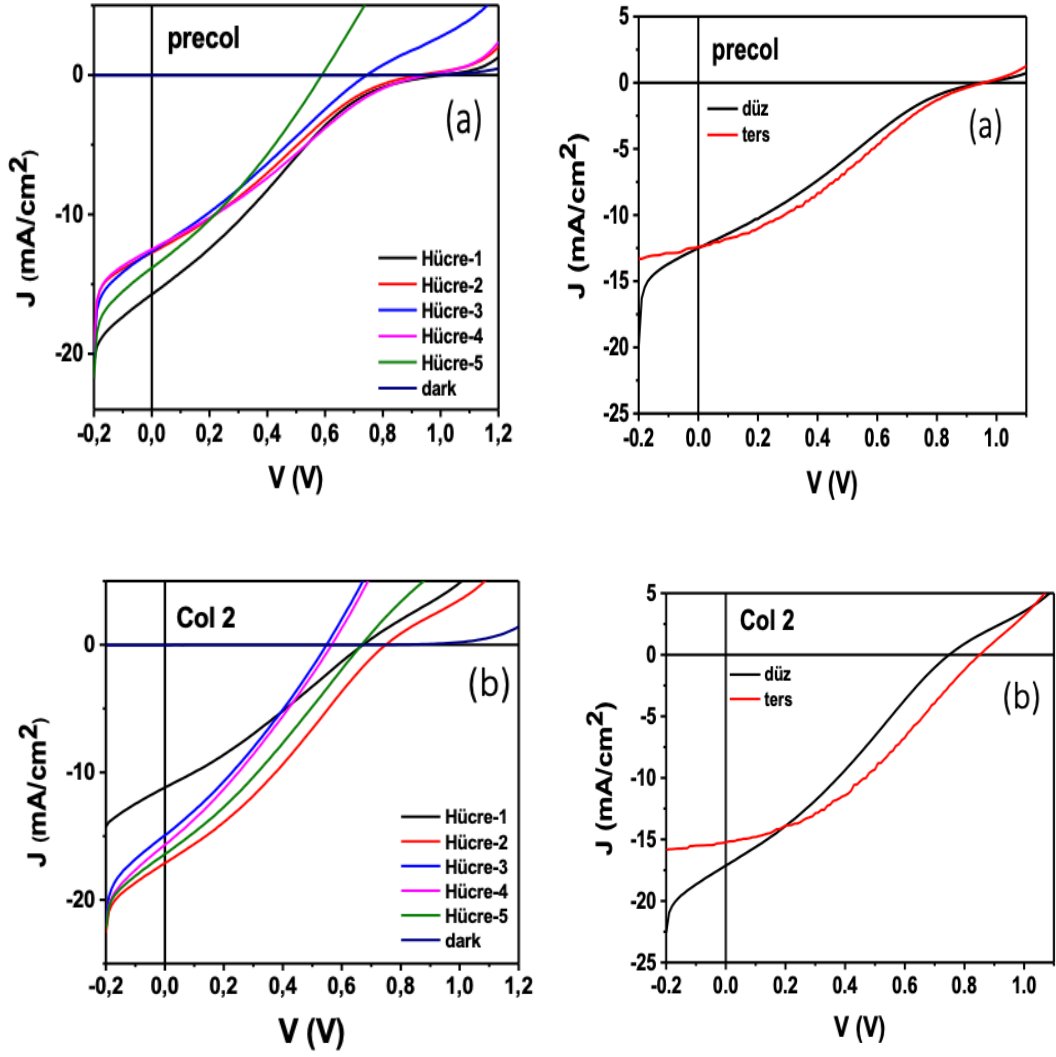
Polimerik malzemelerin, saflandırılma prosedürleri uzun ve küçük moleküllere göre karmaşık bir işlemdir. Saflandırma sonrası, belirli bir zincir uzunluğunda elde edilen polimerik malzemeler, aygıt üretimi sırasında çeşitli tuzak noktalarının oluşmasına neden olan, oligomer, reaksiyona girmemiş aktif uçlar veya çok uzun zincirli ve çözünürlük problemi yaratan polimerler içerebilmektedir. Bu durumların önüne geçebilmek amacıyla, gram mertebesinde saflandırma prosedürlerinde kullanılan, “preparative geri çevirmeli Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi [HPLC] sistemi” ile, polimerik malzemenin içerisindeki safsızlıkların ayrıştırılması sağlanmıştır. Japan Analytical Industry [JAI-6240, jaigel- hr2-2.5 kolonlar] ile gerçekleştirilen saflandırma işleminde, hareketli faz olarak kloroform kullanıldı ve saflaştırılan polimer, ortalama molekül ağırlıkları birbirine çok yakın olan, üç fraksiyona ayrılmıştır. Elde edilen üç fraksiyon (col-1, col-2 ve col-3), saflandırılmayan polimer-4 (pre-col) ile birlikte aygıt üretiminde kullanılmıştır.

Polimer-1 ve Polimer-4 temelli perovskit güneş hücresi üretimi sırasında yapılan optimizasyon çalışmaları sırasında HTM katmanının kalınlığı ve tavlama uygulanmasının etkilerinin yanı sıra metal elektrodun etkisi, çözücü değişikliği ve sıcak çözelti kaplanmasının etkileri de araştırılmıştır.

- ***FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/Au Yapısındaki Perovskit Güneş Hücresi Optimizasyon Çalışması***

Polimer-4 polimerinin saflaştırmadan önceki, precol ve saflandırılma sonrası, col-2 olarak tanımlandı. Saflandırılma sonrası, en optimum sonuçlar, col-2 ile elde edildiği için, bu çalışmada col-2 ölçümleri precol ile ayrıntılı olarak karşılaştırılmıştır.

Öncelikle HTM olarak kullanılan bu polimerler klorobenzen çözeltisinde ağırlıkça %1 oranındaki çözeltisi spin kaplama sistemi ile statik olarak 2000 rpm 45 s olacak şekilde kaplanmıştır. Kaplamadan sonra herhangi bir ısı işlem uygulanmaksızın termal buharlaştırıcıya alınarak 70 nm altın kaplanmıştır.



Şekil 3.38: FTO/c-TiO₂/PVST/P4/Au yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait karanlık ve aydınlık akım voltaj grafikleri. (a) saflaştırmadan önce (b) saflaştırdıktan sonra (col-2: 2.kolondan gelen).

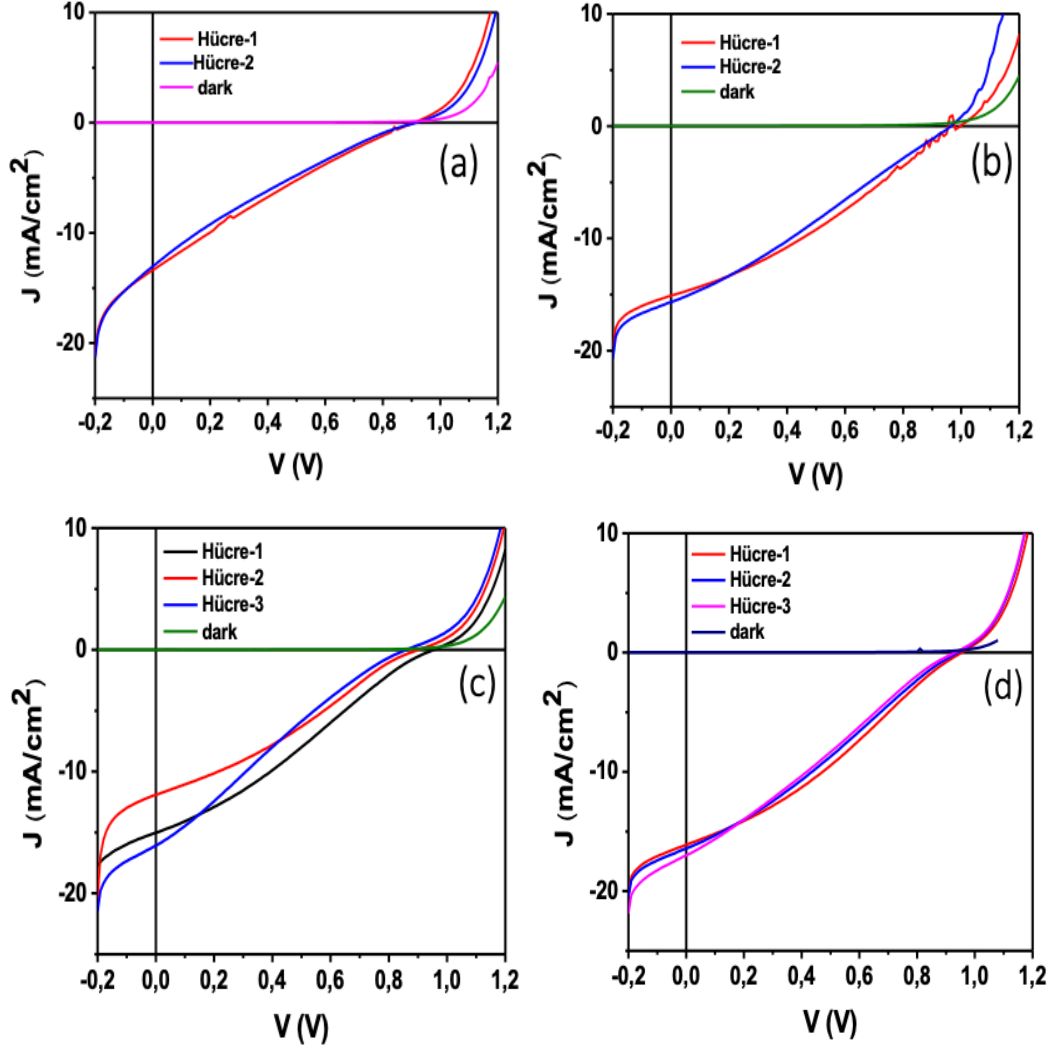
Precol ve col-2 için yapılan 10'ar aygıt denemesinden elde edilen sonuçların bir kısmı grafikler [Şekil 3.38] ve tablo [Tablo 3.5] halinde sunuldu. Akım-Voltaj karakteristiklerine ve verimlilik değerlerine bakıldığında precol ve col-2 arasında net bir fark göze çarpmadığı görüldü. Eldeki bilgiler ışığında, yüksek gerilim bölgesinde, seri direnç değerlerinin her iki aygıt tipinde oldukça yüksek olduğu anlaşılmıştır ve aygıt konfigürasyonunda Au yerine MoO₃/Ag denenmesine karar verilmiştir. Aynı zamanda en iyi performans gösteren aygıtların histeresis davranışı araştırılmıştır. Precol ile yapılan aygıtlarda col-2 ile yapılanlara nazaran daha düşük bir histeresis gözlenmiştir.

Tablo 3.5: PVST/Polimer-4/Au yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait ağıt parametreleri.

		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz-En yüksek	Pre-col	15.74	1010	21	3.31
Düz-En düşük	Pre-col	13.84	590	30	2.47
Düz – Ortalama	Pre-col	13.50	846	25	2.82
Ters -En yüksek	Pre-col	12.42	970	29	3.50
Ters-Ortalama	Pre-col	12.32	960	29	3.37
Düz - En yüksek	Col-2	17.12	750	29	3.76
Düz - En düşük	Col-2	11.19	670	28	2.14
Düz – Ortalama	Col-2	15.06	650	29	2.81
Ters -En yüksek	Col-2	15.23	870	36	4.81
Ters- Ortalama	Col-2	15.69	790	35	4.33

- ***FTO/-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag Yapısındaki Perovskit Güneş Hücresi Optimizasyon Çalışması***

Birinci kısımda FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında perovskit güneş hücrelerinin üretimi yapıldı. Bu aşamada optimizasyon için bir kaç farklı parametrenin etkisi araştırıldı. İlk olarak Polimer-4 polimeri klorobenzende çözöldü ve dönü kaplama sisteminde hız [rpm] değışikliğı yapılarak performansa etkileri araştırılmıştır.



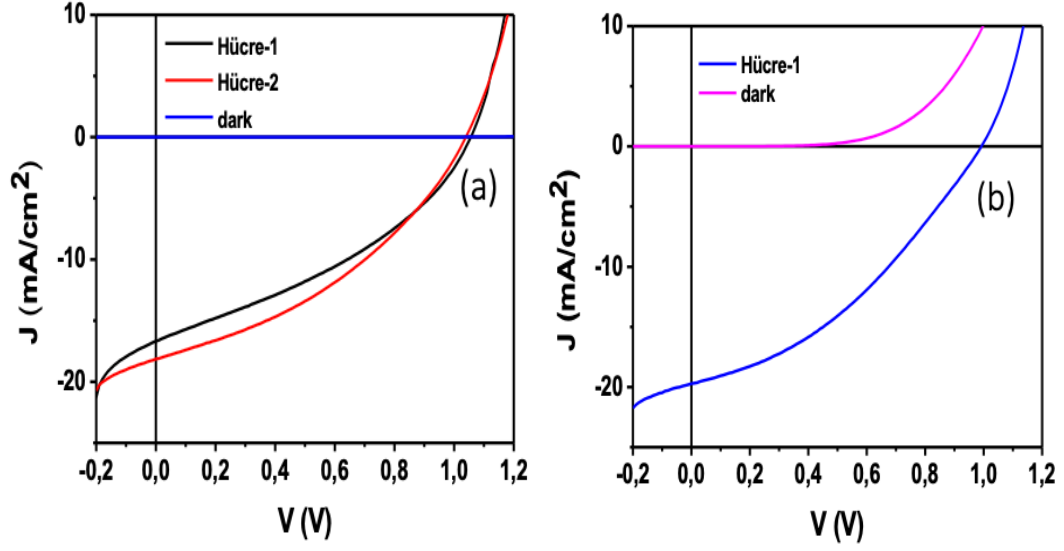
Şekil 3.39: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında precol ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık ve karanlık akım voltaj grafikleri. (a) pre-col-2000 rpm, (b) col-2 1000 rpm, (c) col-2 2000 rpm ve (d) col-2 3000 rpm.

Tablo 3.6: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/ MoO₃/Ag yapısında pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

		J_{sc} (mA/cm²) (ort)	V_{oc} (mV) (ortalama)	FF (%) (ort)	PCE (%) (ort)	En İyi PCE (%)
Pre-col 2000 rpm	Düz	13,03	720	27	2,32	2,70
	Ters	8,15	940	38	3,00	3,73
Col-2-1000 rpm	Düz	14,20	956	26	3,73	4,61
	Ters	10,5	980	42	4,51	4,63
Col-2-2000 rpm	Düz	14,33	903	26	3,47	4,03
	Ters	7,96	806	42	2,86	3,77
Col-2-3000 rpm	Düz	15,32	860	30	3,93	4,73
	Ters	13	990	44	5,77	6,18

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, eğriler arasında ve hesaplanan aygıt parametrelerinde farklı hızlarda kaplanan filmlerden kaynaklanan net bir sonuç alınamamıştır. Verim değerlerinin hala çok düşük olduğu görülmüş ve hem çözünürlüğü arttırarak filmin morfolojisini düzeltmek hem de verimi artırmak için yeni yaklaşımlara başvurulmuştur. Optimizasyon çalışmalarının devamı niteliğinde çözücü değiştirilmesi planlanmıştır.

İkinci kısımda ise; FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında perovskit güneş hücrelerinin üretimi yapıldı. Bu kısımda Polimer-4 polimeri klorobenzen:kloroform (1:2) karışımında çözüldü. Yeni çözücü sisteminin hücre performansları ve aygıt parametreleri üzerine etkileri araştırılmıştır [Şekil 3.40].

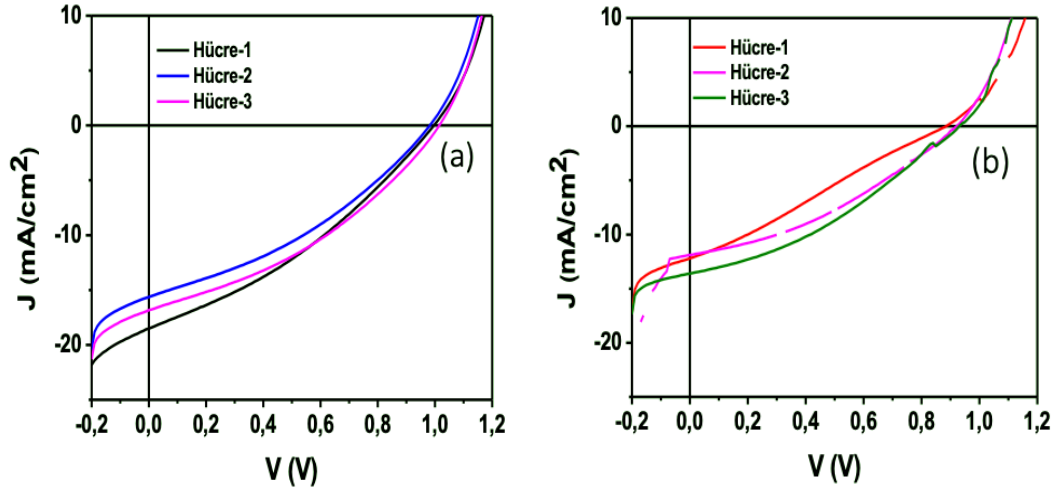


Şekil 3.40: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/ MoO₃/Ag yapısında 0.095 cm² lik aktif alana sahip precol ve col2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık ve karanlık akım voltaj karakteristikleri.
(a). 2000 rpm de kaplanan pre-col ve (b) col-2.

Tablo 3.7. FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Pre-col Hücres-1	18,18	1060	40	7,74
Pre-col Hücres-2	18,14	1040	37	7,15
Col-2 Hücres-1	19,71	990	36	7,19

Sonrasında Polimer-4 film kaplandıktan sonra tavlamaya bağlı akım voltaj karakteristiğinin nasıl değiştiği araştırılmış ve 120 °C’de 10 dakika tavlanan filmlerden elde edilen akım voltaj eğrileri ve aygıt parametreleri sırasıyla Şekil 3.41’de ve Tablo 3.8’de verilmiştir.

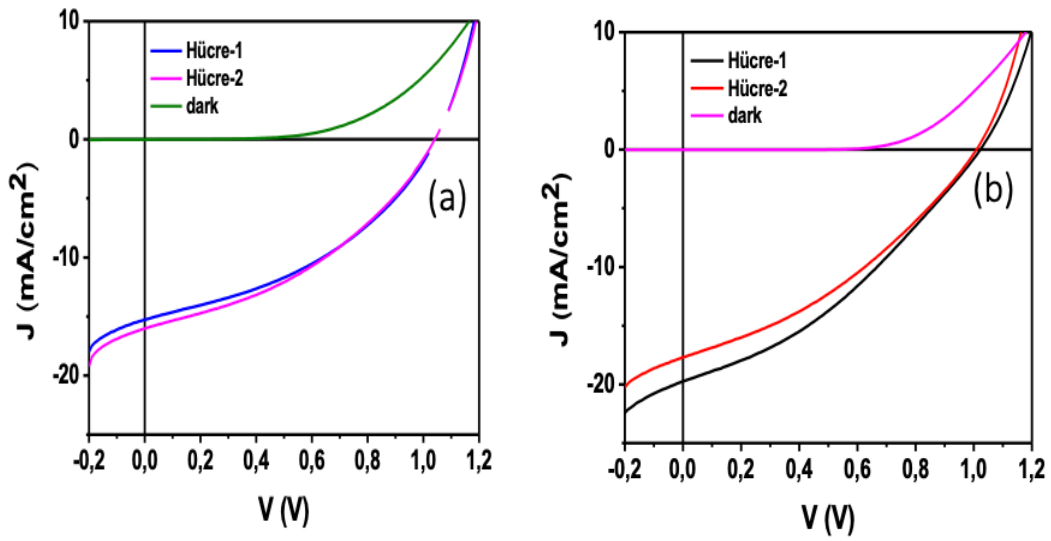


Şekil 3.41. FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında 0.095 cm² lik aktif alana sahip 120 °C’de 10 dakika tavlanan precol ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık akım voltaj karakteristikleri. (a). pre-col ve (b). col-2

Tablo 3.8: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında sahip 120 °C’de 10 dakika pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Pre-col Hücree-1	18,50	1000	33	6,20
Pre-col Hücree-2	18,10	1020	37	6,94
Pre-col Hücree-3	16,83	1020	36	6,22
Col-2 Hücree-1	12,19	880	26	2,80
Col-2 Hücree-2	13,61	930	34	4,36
Col-2 Hücree-3	14,78	940	32	4,54

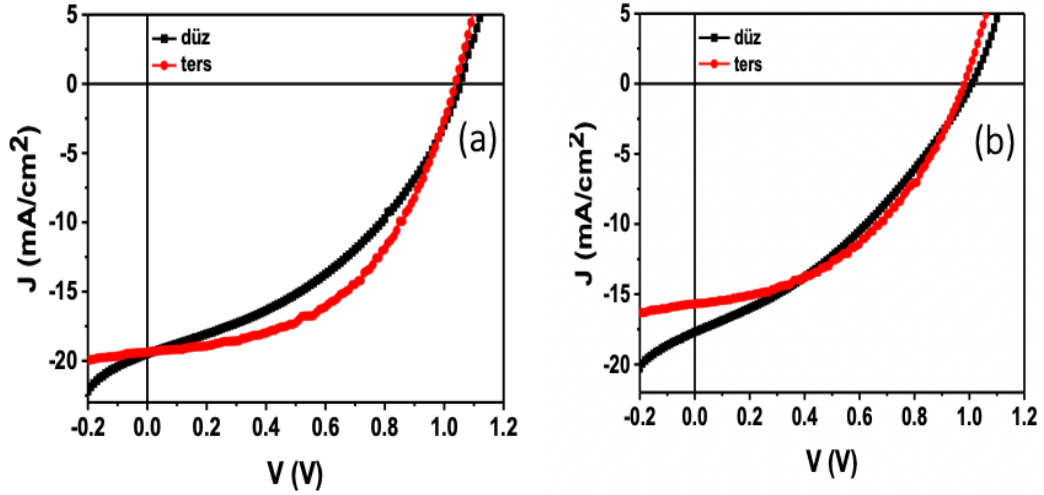
Polimer-4 polimerinin optimizasyon çalışmaları kapsamında, hücrelerin histeresis karakteristiği araştırılarak ileri ve geri tarama durumlarında akım voltaj karakteristiğinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Elde edilen Akım-Voltaj eğrileri ve aygıt parametreleri sırasıyla Şekil 3.42`de ve tablo 3.9`da verilmiştir. Col-2 de ciddi bir histeresis görülmezken pre-col ile yapılan aygıtlarda az da olsa histeresis davranışı gözlemlenmiştir. Bu durum, pre-col içerisindeki, safsızlıkların oluşturduğu tuzak seviyelerini göstermektedir.



Şekil 3.42: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında 0.16 cm²'lik aktif alana sahip pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık akım voltaj karakteristikleri (a). pre-col ve (b). col -2.

Tablo 3.9: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında sahip 120 °C`de 10 dakika pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Pre-col Hücre-1	15,28	1030	40	6,40
Pre-col Hücre-2	16,02	1040	38	6,47
Col-2 Hücre-1	19,74	1020	34	7,01
Col-2 Hücre-2	17,68	1010	35	6,30



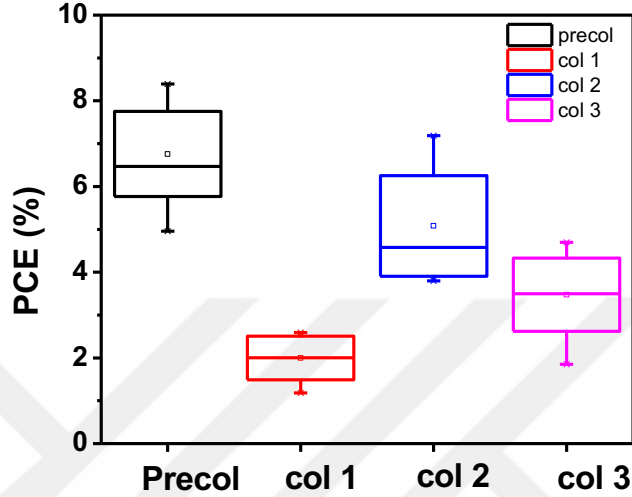
Şekil 3.43: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında 0.16 cm² lik aktif alana sahip pre-col ve col2 kullanılarak üretilen şampiyon perovskit güneş hücrelerine ait ileri/geri ta-rama durumlarındaki akım voltaj karakteristikleri (a). pre-col ve (b). col-2.

Tablo 3.10: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında 0.16 cm² lik aktif alana sahip pre-col ve col-2 kullanılarak üretilen şampiyon perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Pre-col Düz	19.6	1050	41	8.39
Pre-col Ters	19.5	1040	52	10.54
Col-2 Düz	19,74	1020	34	7,01
Col-2 Ters	16	1000	44	6,98

Şu ana kadar yapılan optimizasyon çalışmalarında, Polimer-4 polimerinin, saflaştırılmadan önce ve sonraki fraksiyonlarının HTM olarak kullanıldığı hücrelerde elde edilen en iyi performansı pre-col [%10,54] ve col-2 [%7,01] elde edildi. Precol, içerisindeki safsızlıklar, düz bezleme sırasında değil, fakat ters besleme sırasında histerisis etkisi ile ortaya çıktığı görüldü.

Kristal yapıdaki safsızlıklar, aygıtın kararlılığında ciddi düşüşlere neden olmadı. Bu aygıtlara ait aydınlık ve karanlık akım voltaj karakteristikleri yanında tekrarlanabilirlikleri de araştırıldı. Yukarıda aşamalı olarak pre-col ve col-2 ye ait sonuçlar detaylı olarak sunuldu. col-1 ve col-3 içinde benzer çalışmalar yapıldı ancak sonuçlar aşağıda ortalama küme grafiği olarak verildi [Şekil 3.44].



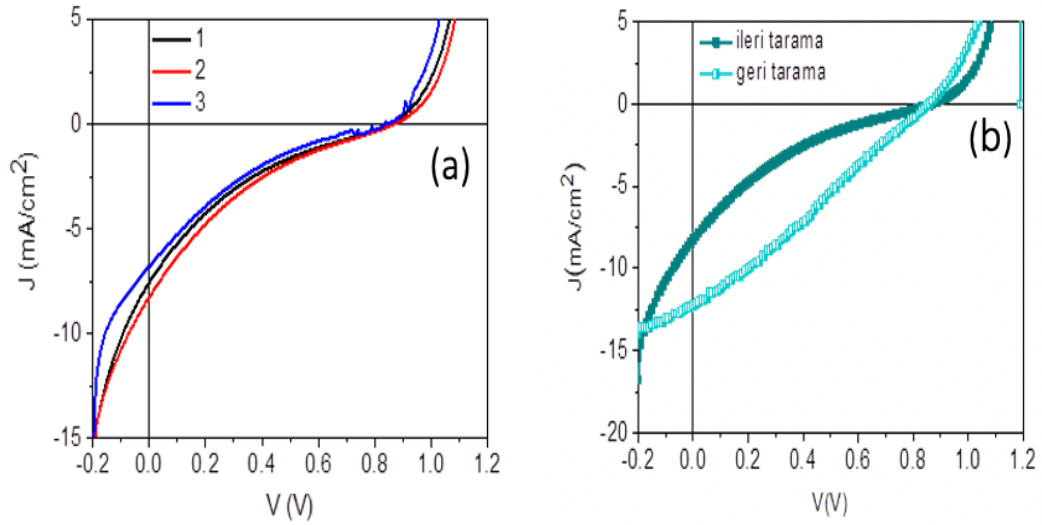
Şekil 3.44: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında üretilen pre-col, col-1, col-2 ve col-3 in HTM olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin verimliliklerinde dağılımı gösteren küme grafiği.

- ***FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/MoO₃/Ag Yapısındaki Perovskit Güneş Hücresi Optimizasyon Çalışması***

Polimer-1 temelli perovskit güneş hücrelerinin hazırlık aşamasında, Polimer-1 polimerinin çözünürlüğü (çözücü değişimi veya karışımı), film kalınlığı (rpm değişimi) gibi parametreler doğrudan HTM katmanının morfolojisini, yük taşıyıcıların hareketini ve dolayısıyla da akım yoğunluğunu ve FF parametrelerini etkilemektedir. Bu nedenle, en iyi performansı veren aygıtı üretme aşaması büyük önem taşımaktadır.

Polimer-1 polimeri öncelikle klorofom:klorobenzen (1:3) oranında çözüldü ancak çözünürlüğünün düşük olduğu gözlemlendi. Ancak 50 °C de ısıtıldığında çözeltinin daha homojen olduğu gözlenmiş ve aygıt üretimi 2000 rpm 40s (80 µL) spin coater sisteminde ince film elde edilerek gerçekleştirildi. Elde edilen ilk aygıtların akım voltaj grafikleri aşağıda gösterildi.

Şekil- 3.45'teki grafiklerden de anlaşılacağı üzere FF değeri çok düşüktür ve morfolojinin de kötü olduğu hem buradan hem de film kaplandıktan sonra çıplak gözle bile görülebilen minik spotlar şeklinde gözükten topaklanmalardan anlaşıldı. Ayrıca, ileri ve geri tarama durumlarında çok yüksek bir histeresis gözlenildi. Buradan elde edilen sonuçlara bakıldığında, Polimer-1 polimerinin çözünürlüğünün artırılması gerektiği sonucuna varıldı.

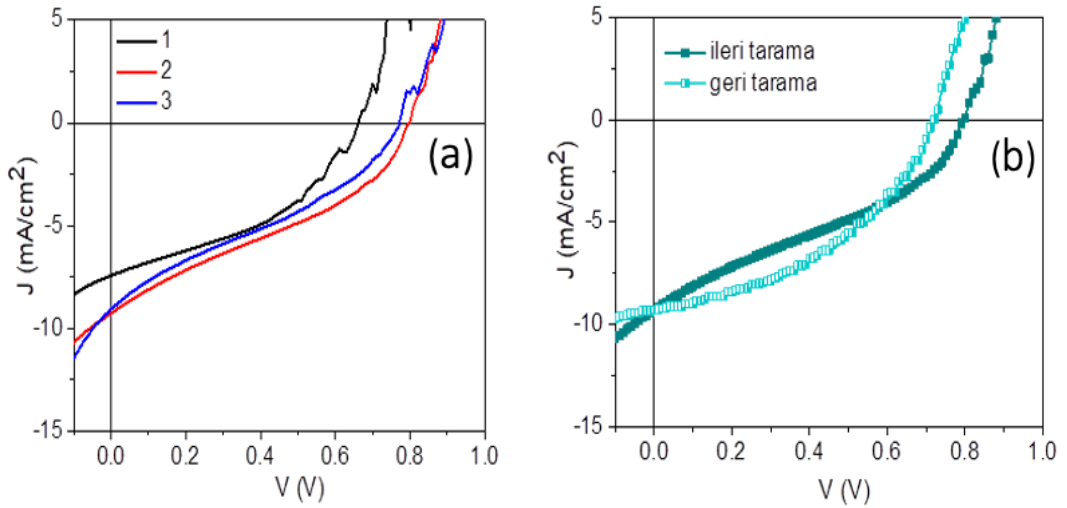


Şekil 3.45: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/ MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri (b) ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği (a).

Tablo 3.11: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz-En yüksek	8,22	870	14	1,05
Düz-En düşük	7,53	850	14	0,93
Ters -En yüksek	15	820	25	3,19
Ters-En düşük	12	870	28	2,98

Polimer-1 polimeri sonrasında klorofom:diklorometan (3:1) oranında çözüldü ve çözünürlüğünün daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Dönü kaplama sisteminde, kaplama sonrasında çözülme spotlardan kaynaklanan saçılmaların azaldığı gözlemlenmiş ve daha homojen bir yüzey elde edilmiştir. Kplama sırasında 2000 rpm dönü kaplama hızı kullanıldı ve elde edilen aygıtların akım voltaj karakteristikleri aşağıdaki şekilde paylaşılmıştır. İleri ve geri tarama durumlarına bakıldığında da daha histeresis gözlemlendiği anlaşılmıştır ve aygıtlara ait fotovoltajik parametreler aşağıdaki tabloda sunulmuştur. FF değeri düzelmesine rağmen güç dönüştürme verimliliğinin iyileştirilmesi gerektiği gözlemlenmiştir. Bunun için film kalınlığının optimize edilmesi gerektiği düşünülmüş ve çalışmanın bundan sonraki aşamasında dönü hızlarının değiştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 3.46: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri (b) ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği (a).

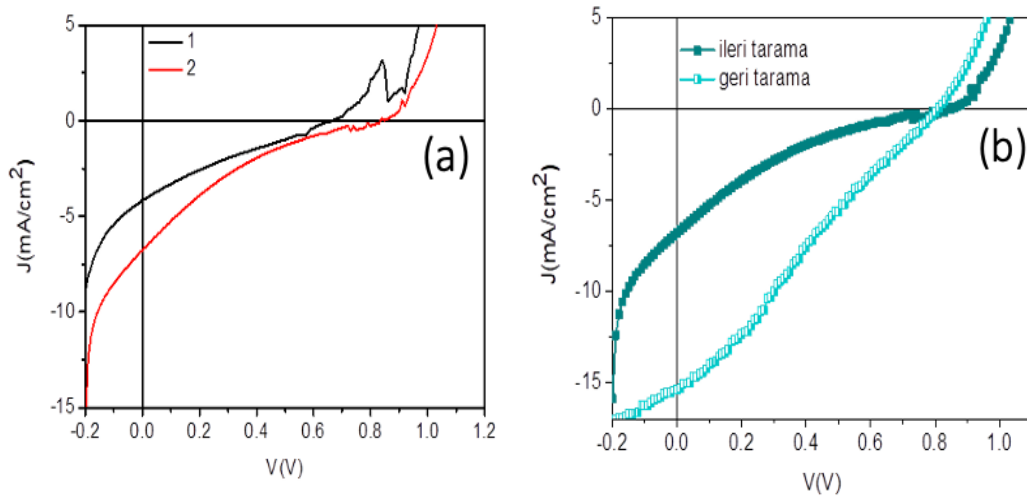
Tablo 3.12: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1 MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz-En yüksek	-0.92E+01	0.80E+00	33	2.46
Düz-En düşük	-0.90E+01	0.73E+00	27	1.80
Ters-En yüksek	-9.3E+00	7.40E-01	43	2.99
Ters-En düşük	-9.6E+00	8.60E-01	32	2.69

Polimer-1 polimeri için çözücü sistemine karar verdikten sonra film kalınlığını optimize etmek için dönü kaplama hızları değiştirilerek optimum kalınlık ve PCE değerine ulaşılması hedeflendi. Bu aşamada, 1000, 2000, 3000 ve 4000 rpm dönü kaplama hızları denendi. Yapılan aygıtlar ile ilgili elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Dönü Kaplama Hızı 1000 Rpm

Aşağıda sonuçları paylaşılan aygıtların Akım-Voltaj karakteristiklerine bakıldığında, kısa devre akımının ve FF değerlerinin oldukça düşük olduğu gözlenmektedir. Ve film yüzeyinin homojen olmaması nedeniyle de tekrarlanabilirliğin düşük olduğu ve yapılan aygıtlardan %30 oranında çalışan aygıt elde edilebilmiştir. İleri ve geri tarama durumlarında elde edilen akım voltaj karakteristiklerine bakıldığında ise ciddi bir histeresis olduğu ve ara yüzeylerde tuzaklanmaların fazlaca olduğu yorumu yapılabilmektedir.



Şekil 3.47: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1 (1000 rpm /MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri (b) ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği (a)

Tablo 3.13: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1(1000 rpm /MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

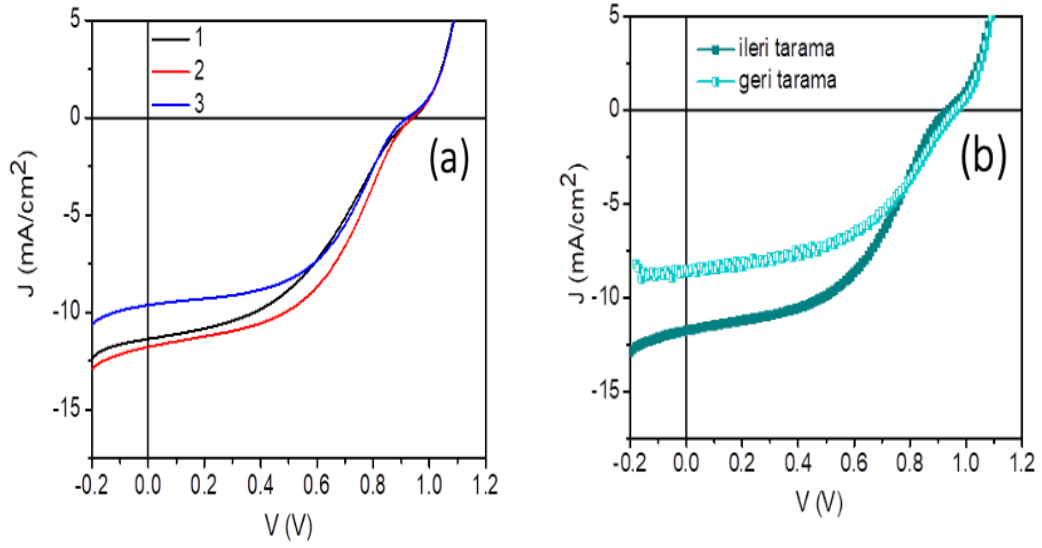
	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz - En düşük	4,16	670	21	0,59
Düz - En yüksek	6,75	850	14	0,84
Ters - En yüksek	14,78	820	24	2,90

2. Dönü Kaplama Hızı 2000 Rpm

Dönü kaplama hızının 2000 rpm olduğu sonuçlar, çözücü sisteminin değiştirilmesi kısmında detaylı olarak verilmiştir. Bu rpm de kaplanan HTM'lerden elde edilen aygıtların, dönü kaplama hızının 1000 rpm olduğu aygıtlara nazaran daha iyi bir güç dönüşüm verimliliği, daha iyi FF, kısa devre akımı gösterdiği anlaşılmıştır. Ek olarak aygıtların daha az histeresise sahip olduğu bulgusuna erişilmiştir. Bu kapsamda, dönü kaplama hızının artırılması durumunda aygıt performanslarının iyileşeceği öngörülerek daha düzgün morfolojide ve verimlilikte aygıtlar üretmek amacıyla dönü kaplama hızlarının 3000 ve 4000 rpm olarak denenmiştir.

3. Dönü Kaplama Hızı 3000 Rpm

Üretilen aygıtların akım voltaj grafikleri ve aygıt parametreleri aşağıda paylaşıldı. Kısa devre akımı, açık devre voltajı, FF ve verimlilik değerlerinin 2000 rpm ile üretilen aygıtlar ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde arttığı gözlenmiştir. Özellikle FF değerinin 2 kat arttığı gözlemlendi. Yapılan aygıtların %80 oranında bir tekrarlanabilirlik elde edildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde film morfolojisinin daha iyi olduğu anlaşılmıştır. İleri ve geri tarama durumlarında elde edilen akım-voltaj karakteristiklerinde hala histeresis davranışı gözlenmiştir. Ancak bu durumun nedeninin tamamen Polimer-1 polimerinin kalınlığı ile direkt ilişkili olduğundan bahsedilemez. Ancak akım-voltaj grafiklerinde diğer yüksek gerilim bölgesinde s-shape gözlenmiştir, bununla ilgili durum seri direnç ve kontakların ohmik olup olmaması bakımından değerlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.



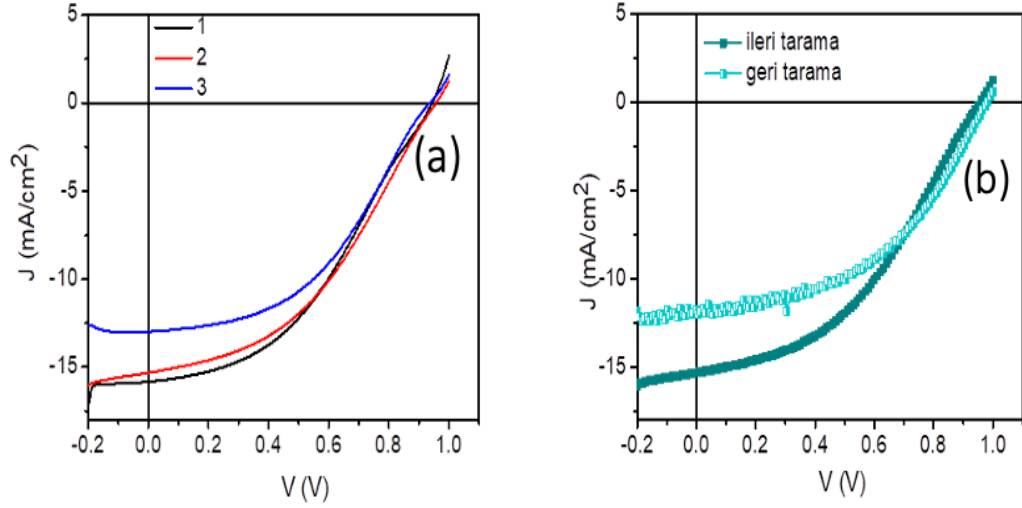
Şekil 3.48: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1(3000 rpm)/MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri (b) ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği (a).

Tablo 3.14: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1(3000 rpm)/MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz - En yüksek	-1.17E+01	9.40E-01	47	5.22
Düz - En düşük	-9.60E+00	9.20E-01	49	4.40
Ters - En yüksek	-8.7E+00	9.70E-01	48	4.01
Ters- En düşük	-8.2E+00	9.61E-01	51	4.00

4. Dönü Kaplama Hızı 4000 Rpm

Üretilen aygıtların akım voltaj grafikleri ve aygıt parametreleri aşağıda paylaşılmıştır. Kısa devre akımı, açık devre voltajı ve verimlilik değerlerinin 3000 rpm ile üretilen aygıtlar ile karşılaştırıldığında arttığı ancak FF değerlerinin bir miktar azaldığı buna karşılık açık devre voltajı değerlerinin neredeyse aynı kaldığı gözlenmiştir. Ancak yapılan aygıtların %90 oranında bir tekrarlanabilirlik elde edilmiştir. Bu aygıtlarda 3000 rpm ile kaplanan aygıtlara göre histeresisin azaldığı görülmüştür.

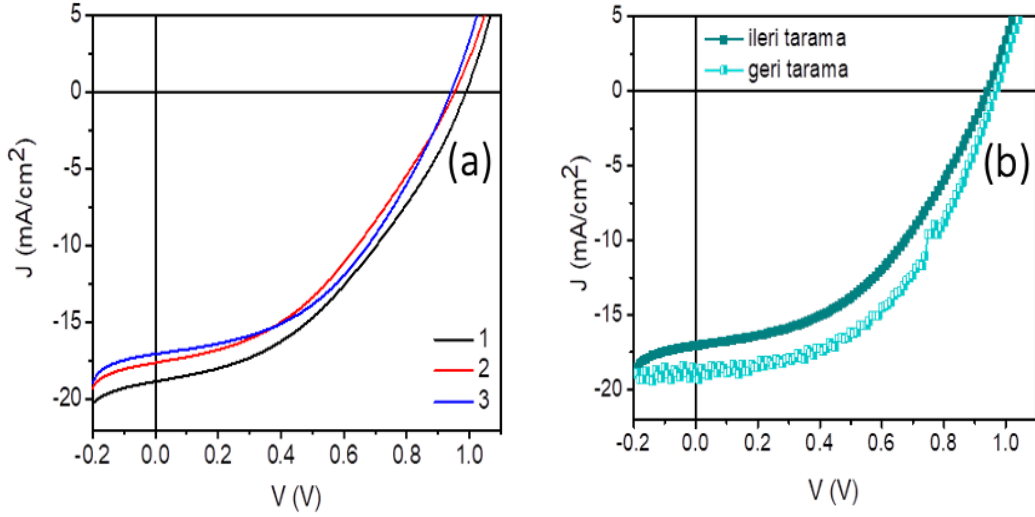


Şekil 3.49: FTO/c- TiO₂/PVST/Polimer-1 (4000 rpm) / MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım voltaj grafikleri (b) ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği (a).

Tablo 3.15: FTO/c- TiO₂/PVST/Polimer-1(4000 rpm) / MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz-En yüksek	-1.58E+01	0.94E+00	42	6.16
Düz-En düşük	-1.29E+01	0.94E+00	45	5.50
Ters-En yüksek	-1.2E+01	9.83E-01	46	5.42
Ters-En düşük	-1.1E+01	9.66E-01	48	5.12

Bu çalışmaya ek olarak, 4000 dönü kaplama hızında ve çözeltinin 60-70 °C de sıcak uygulanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçlara bakıldığında hücre performanslarının artırıldığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar grafikler ve tablolar halinde aşağıda sunulmuştur. Sıcak çözelti işlemi çözünürlüğün en yüksek olduğu noktada uygulanması nedeniyle, yüzey üzerindeki topaklanmayı azalttığı daha düzgün bir morfoloji oluşturduğu buna bağlı olarak da akım yoğunluğunu arttırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.50: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1(4000 rpm-hot solution)/MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait akım-voltaj grafikleri (b) ve en iyi performans gösteren hücreye ait histeresis karakteristiği (a).

Tablo 3.16: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1(4000 rpm-hot solution)/MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri.

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz-En yüksek	-1.88E+01	0.99E+00	41	7.56
Düz-En düşük	-1.76E+01	0.95E+00	40	6.76
Ters-En yüksek	-1.9E+01	9.80E-01	49	9.05
Ters-En düşük	-1.7E+01	9.50E-01	51	8.30

3.2.1.5. Referans ve Benzosenidiazol Temelli Perovskit Güneş Hücrelerinin Farklı Işınım Şiddetlerinde Akım Gerilim Ölçümleri

Referans ve Benzosenidiazol temelli perovskit güneş hücreleri, 1 mW/cm²'den 100 mW/cm²'ye kadar belli aralıklardaki farklı ışınım şiddetlerinde (solar simülatör kullanılarak) ölçüldü ve ışınım şiddetine bağlı akım voltaj karakteristikleri incelendi. Işık şiddetine bağlı ölçümler genel olarak ışık şiddetinin değişmesi ile güneş hücresi parametrelerinin ve daha çok V_{oc} ve J_{sc} değerlerinin ne kadar değiştiğini araştırmak için kullanılır ve elde edilen sonuca göre rekombinasyon mekanizması belirlenir.

V_{oc} ve J_{sc} 'nin ışınım şiddetine bağımlılığı araştırılan perovskit güneş hücrelerinde benzer bir grafik gözlenmiştir ancak elde edilen eğim değerleri ve buna bağlı yük rekombinasyonu farklıdır. Açık devre durumunda, yaratılan bütün yük taşıyıcılar birleşeceğinden (recombination) olacağından toplam akım sıfıra eşit olur ($J_{sc}=0$). Bu durumda, yüklerin birleşim mekanizması denklem 3.3 ile ifade edilmektedir.

$$V_{oc} \propto n \cdot kT/q \ln(I) \quad (3.3)$$

Burada q temel yük, k Boltzmann sabiti, T sıcaklık (Kelvin) ifade etmektedir. V_{oc} 'nin ışık yoğunluğunun doğal logaritmasına karşı çizilen grafiğin eğimi 1'e eşitse diğer bir deyişle kT/q ya eşitse bu durum bimoleküler rekombinasyonun göstergesidir.

Daha güçlü bir bağımlılık söz konusu (eğim kT/q 'dan daha büyük) ise tuzaklardan kaynaklı ya da Shockley Read Hall (SRH) rekombinasyonunu içeren monomoleküler rekombinasyon da pilin performansında rol oynamaktadır. Yüklerin birleşim kinetiğini daha iyi anlamak için, J_{sc} 'nin ışınım şiddetine bağımlılığı incelenebilir.

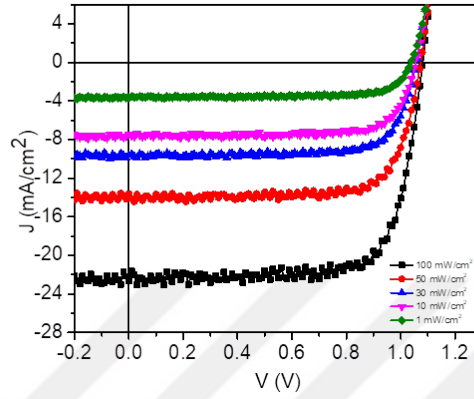
J_{sc} değeri genel olarak yük taşıyıcıların toplanmasını ve yük taşıyıcıların absorblayıcı katman ve elektrotlar arasındaki hareketinden (geçişinden) sorumludur. Kısa devre durumunda, J_{sc} 'nin ışık yoğunluğuna bağımlılığı denklem 3.3'te verilen kuvvet denklemi ile verilmektedir.

$$J_{SC} \propto I^\alpha \quad (3.3)$$

Burada I ışık yoğunluğu ve α fit edilen data değerini göstermektedir. α nın birim değere yakın olması zayıf bimoleküler rekombinasyon göstergesidir. Ayrıca α 'nın 1'e yakın olmasının diğer anlamı iki yük taşıyıcı arasında "space charge" etkilerinin ve mobilité değişimlerini de ifade etmektedir ancak bu olası durumlar elde edilen diğer sonuçlar ile devre dışı bırakıldığında, α 'nın 1'e yakın olması zayıf bimoleküler rekombinasyon ile açıklanmaktadır.

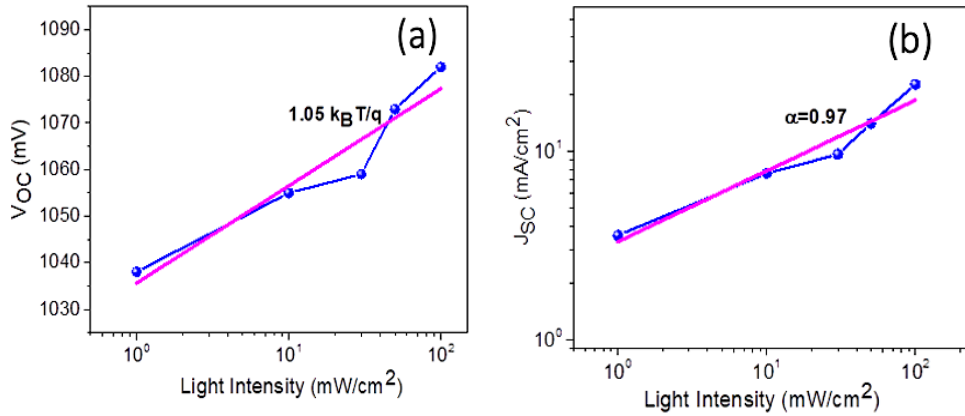
- **Referans Perovskit Güneş Hücreleri**

FTO/c-TiO₂/PVST/Spiro-OMeTAD/MoO₃/Ag yapısındaki referans perovskit güneş hücrelerinin 1, 10, 30, 50 ve 100 mW/cm² deki ışınım şiddetlerinde akım voltaj karakteristiği aşağıdaki Şekil- 3.51`de verildi.



Şekil 3.51: FTO/c- TiO₂/PVST/Spiro-Ometad /MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerine ait farklı ışınım şiddetlerinde alınan akım voltaj eğrileri.

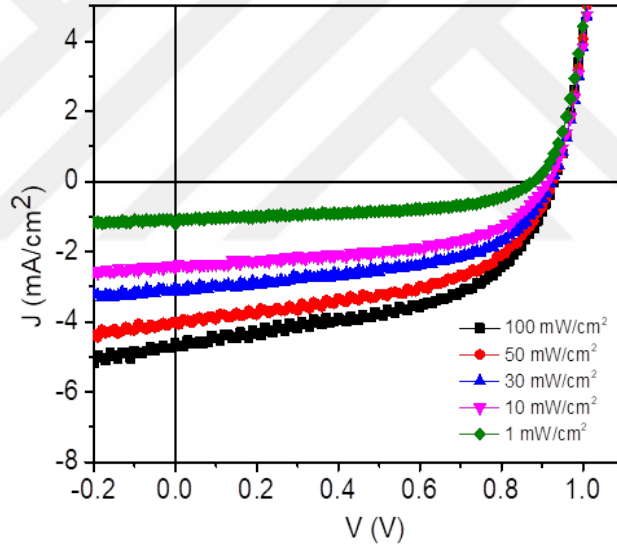
Farklı ışık şiddetlerinde akım gerilim eğrileri sistematik davranış göstermektedir, bu eğrilerden alınan kısa devre akımı ve açık devre voltajı değerleri kullanılarak aşağıda verilen ışık yoğunluğuna bağlı J_{sc} ve V_{oc} değişimi grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerin içerisinde, yukarıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanan değerler verilmiştir.



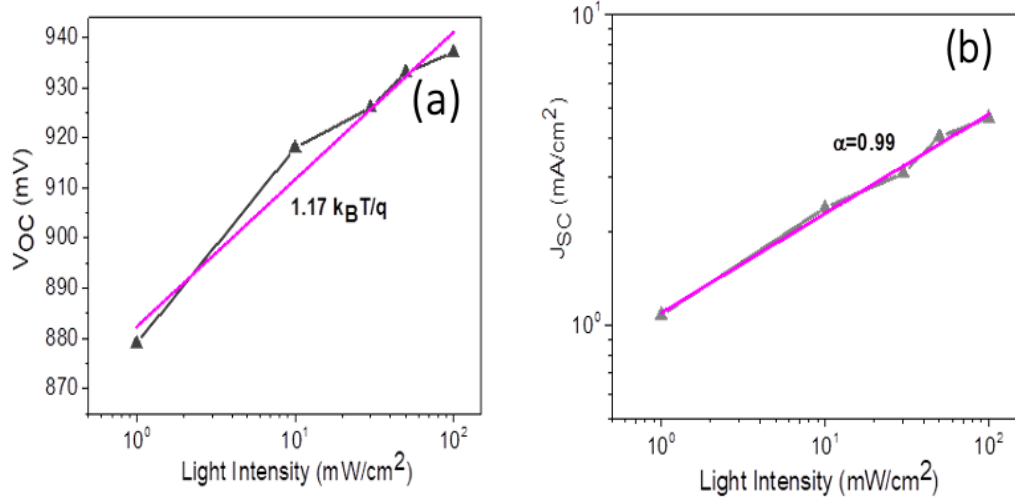
Şekil 3.52: FTO/c-TiO₂/PVST/Spiro-Meotad /MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerinde, açık devre geriliminin, V_{oc} (b) ve kısa devre akımının J_{sc} (a) değerlerinin ışık şiddetine bağlılığı.

- **Polimer-4 Temelli Perovskit Güneş Hücreleri**

FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısındaki referans perovskit güneş hücrelerinin 1, 10, 30, 50 ve 100 mW/cm²'deki ışınlım şiddetlerinde akım voltaj karakteristiği aşağıdaki Şekil 3.53'te verilmektedir. Yapılan analizler ve elde edilen grafikler ışığında Polimer-4 temelli perovskit güneş hücrelerinin referans perovskit güneş hücrelerine göre, tuzaklardan kaynaklanan rekombinasyonların azaldığı görüldü. Açık devre voltajı-ışık şiddeti grafiğinin eğiminden bulunan n değeri 1.17 kT/q iken referans hücreye ait n değeri 1.05 kT/q'ya eşittir. Elde edilen bu değerler aynı zamanda Polimer-4 temelli aygıtta bimoleküler rekombinasyonun biraz daha az baskın olduğunu gösterdi ve aynı zamanda referans güneş hücrelerinde, ara yüzeylerden kaynaklanan SRH ya da monomoleküler rekombinasyonun daha az etkin olduğu sonucuna varılır.



Şekil 3.53: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait farklı ışınlım şiddetlerinde alınan akım voltaj grafikleri

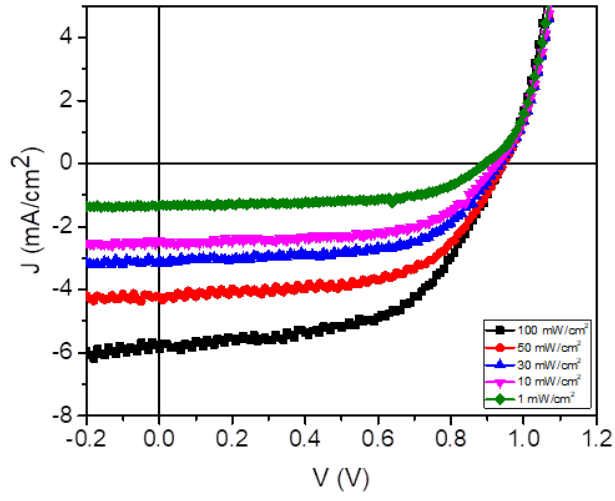


Şekil 3.54: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4 /MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine perovskit güneş hücrelerinde, açık devre geriliminin, V_{oc} (b) ve kısa devre akımının J_{sc} (a) değerlerinin ışık şiddetine bağımlılığı.

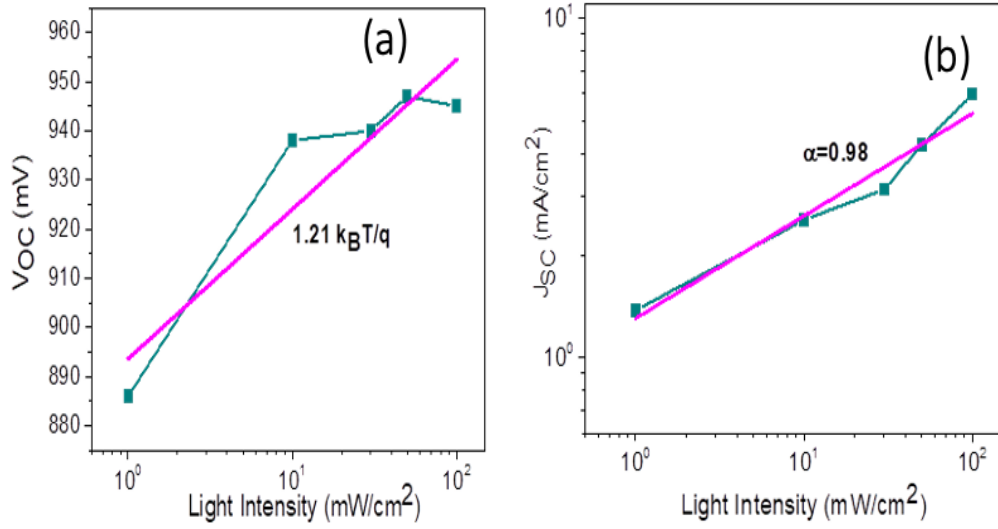
- **Polimer-1 Temelli Perovskit Güneş Hücreleri**

FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/MoO₃/Ag yapısındaki referans perovskit güneş hücrelerinin 1, 10, 30, 50 ve 100 mW/cm²'deki ışınım şiddetlerinde akım-voltaj karakteristiği aşağıdaki Şekil 3.54 'te verilmektedir.

Polimer-1 temelli perovskit güneş hücrelerinin referans perovskit güneş hücrelerine göre, tuzaklardan kaynaklanan rekombinasyonların azaldığı görüldü. V_{oc} -ışık şiddeti grafiğinin eğiminden bulunan n değeri 1.21 kT/q iken referans hücreye ait n değeri 1.05 kT/q'ya eşittir. Elde edilen bu değerler aynı zamanda Polimer-1 temelli aygıtta bimoleküler rekombinasyonun biraz daha az baskın olduğunun göstergesidir. Polimer-4 ile karşılaştıracak olursak, Polimer-1 polimerinde bimoleküler etkiler daha az oysa tuzaklardan kaynaklanan etkilerin biraz daha fazla olduğu görünmektedir. Diğer taraftan, kısa devre akımı-ışık şiddeti grafiğinin eğiminden elde edilen α değeri, referans, Polimer-1 ve Polimer-4 temelli aygıtlar için gözle görünür bir fark gözlenmemiştir.



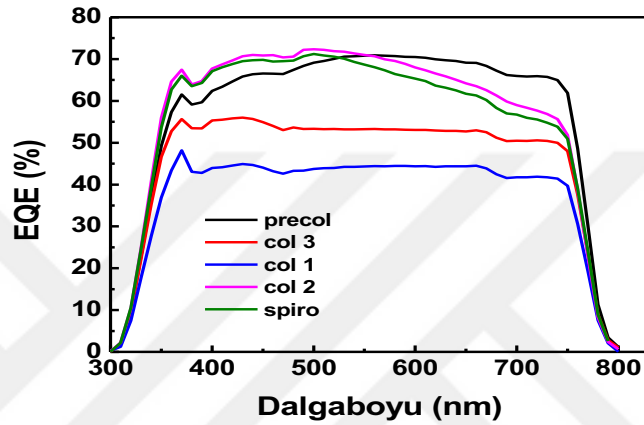
Şekil 3.55: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerine ait farklı ışınım şiddetlerinde alınan akım-voltaj grafikleri.



Şekil 3.56: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerinde, açık devre geriliminin, V_{oc} (b) ve kısa devre akımının J_{sc} (a) değerlerinin ışık şiddetine bağımlılığı.

3.2.1.6. Dış Kuantum Verimi (IPCE) Ölçümleri

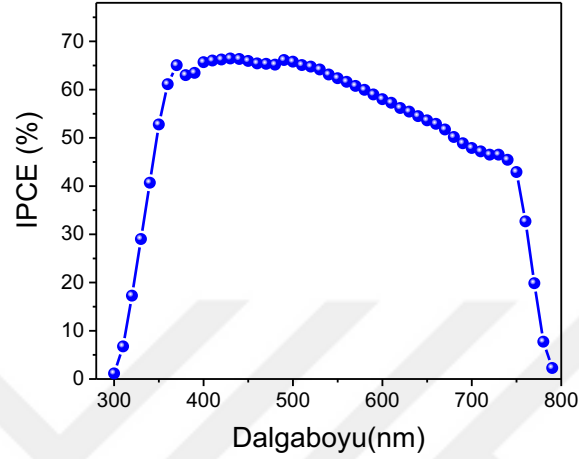
Foton-akım dönüşüm verimi ölçümü (*incident photon to current efficiency*, IPCE) diğer bir deyişle dış kuantum verimi ölçümü, güneş hücrelerinde gelen fotonun ne kadarının akıma dönüştüğünü anlamak için yapılmaktadır. Belirli dalgaboyu aralığında güneş hücresinin davranışı incelenmektedir. Monokromatik ışık kaynağı kullanılarak, herhangi bir dalgaboyunda üretilen elektronların sayısının foton sayısına oranıdır.



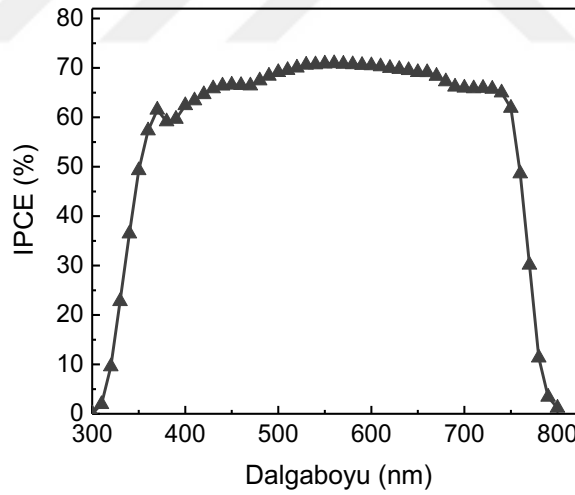
Şekil 3.57: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/ MoO₃/Ag yapısında üretilen pre-col, col-1, col-2 ve col-3 in HTM olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin EQE davranışı.

IPCE analizi ile yüklerin üretilmesi, ayrılması ve arayüzeydeki kayıplar hakkında bilgi edinilebilmektedir. Analizi gerçekleştirilen bir güneş hücresinde gelen bütün fotonların elektronlara dönüşmesi kuantum verimliliğinin %100 olduğunu göstermektedir. Tez çalışması kapsamındaki ölçümler 300 nm ile 800 nm aralığında ve laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Yukarıda yapılan çalışma kapsamında ortalama verimlilik değerlerine sahip hücrelerin dalgaboyuna bağlı EQE grafiği verilmektedir. Col-1, col-2 ve col-3'ün IPCE sonuçlarına bakıldığında, col-2 nin daha güçlü bir IPCE davranışı gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu durum, col-2 ile yapılan hücrelerin diğerlerine nazaran, yük taşıyıcıların ara yüzeylerde daha iyi ayrılmasına, kontaklara daha fazla taşıyıcı ulaşmasına ve dolayısıyla aygıtta daha az rekombinasyon olmasıyla ilişkili olduğu şeklinde yorumlanabilir.

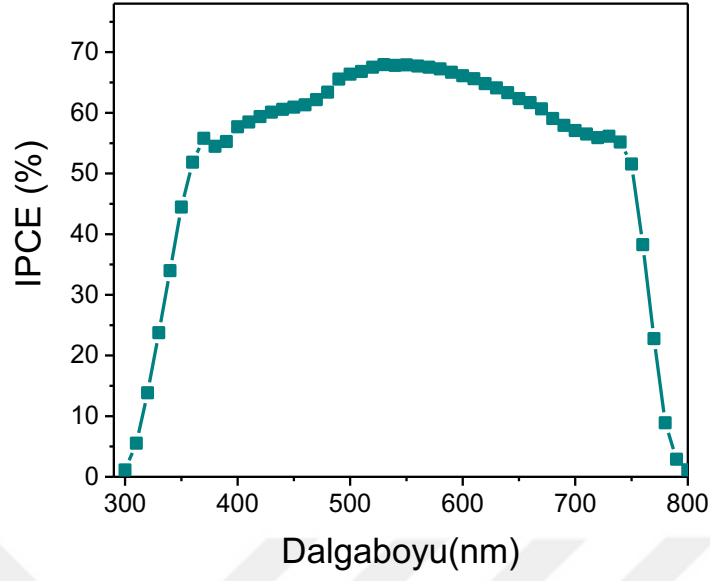
Aşağıda farklı HTM'lerin kullanıldığı aygıtların IPCE davranışları gösterilmiştir. IPCE spektrumunun absorpsiyon spektrumu ile uyumlu olduğu görülmüştür. Referans (Spiro-OMETAD), Polimer-1, Polimer-4'ün kullanıldığı aygıtlarda yaklaşık %70 oranında gelen fotonların akıma dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 3.58: FTO/c-TiO₂/PVST/Spiro-OMeTAD/ MoO₃/Ag yapısında üretilen referans perovskit güneş hücrelerinin IPCE grafiği



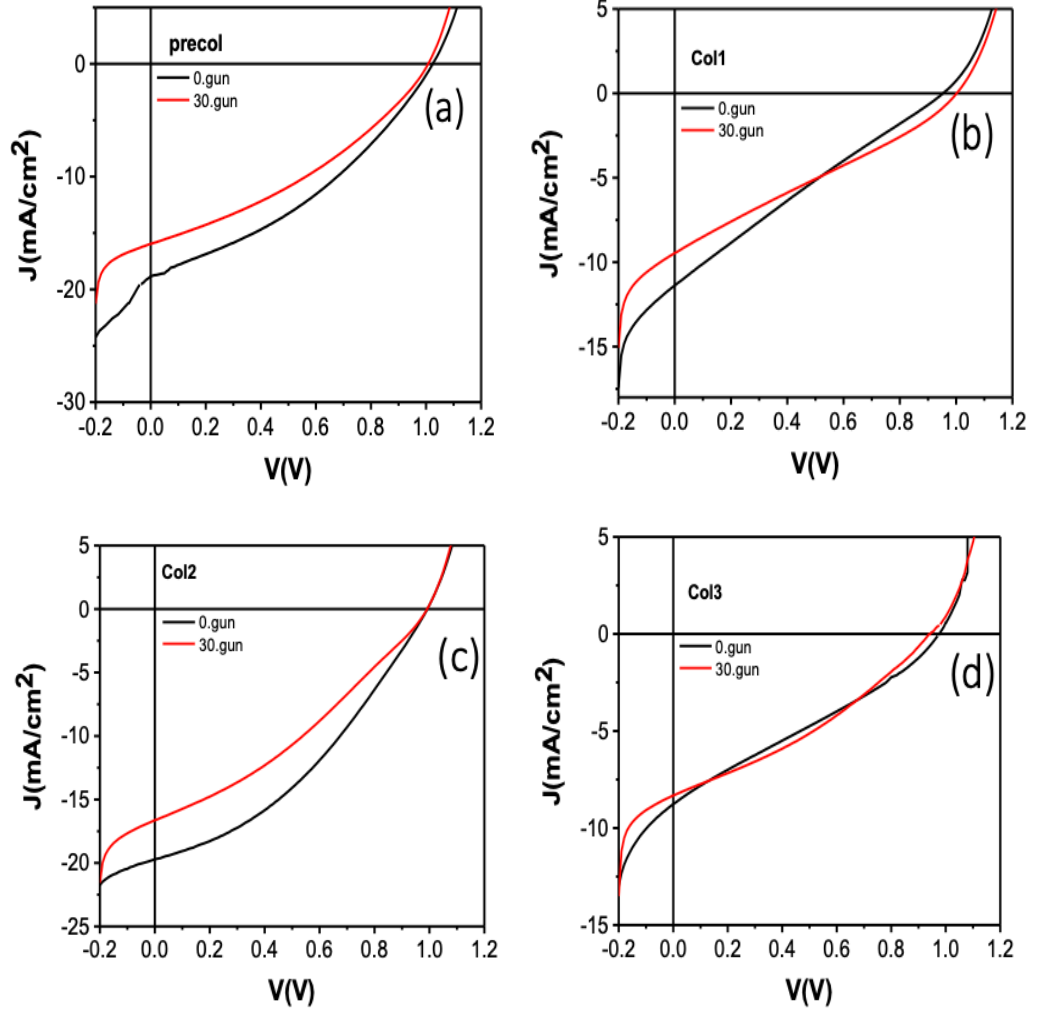
Şekil 3.59: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerinin IPCE grafiği



Şekil 3.60: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/MoO₃/Ag yapısında üretilen perovskit güneş hücrelerinin IPCE grafiği

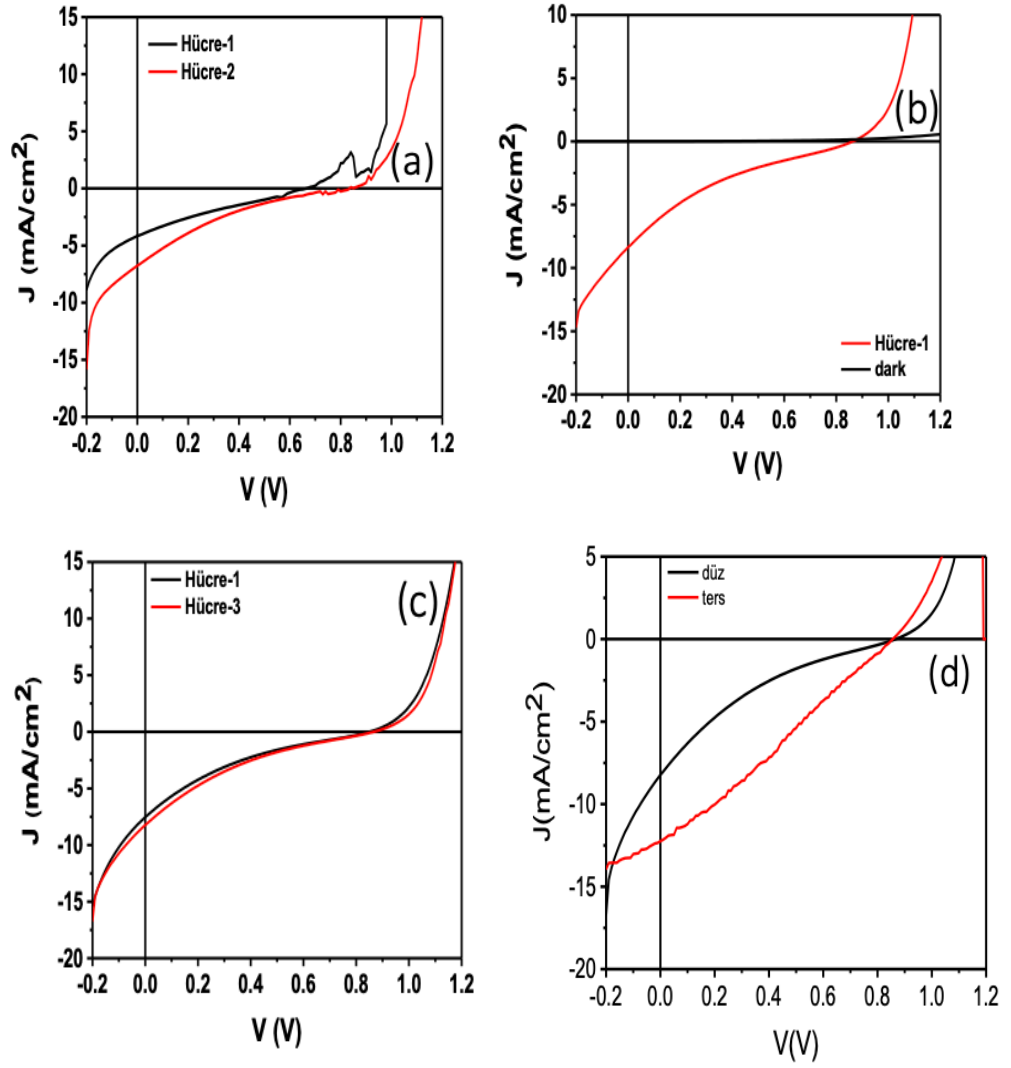
3.2.1.7. Perovskit Güneş Hücrelerinin Kısa Süreli Kararlılık Testi

Bilindiği gibi, perovskit güneş hücrelerinin üstesinden gelinmesi gereken en önemli sorunu, kararlılıktır. Bu durum, büyük oranda oksijen ve neme karşı olan hassasiyetten kaynaklanmaktadır. Perovskite tabakasına oksijen ve nemin ulaşmasını engelleyecek hidrofobik katmanların kullanımı, bu degradasyonu önleyebilecek yöntemlerden biridir. Çalışma kapsamında hazırlanan aygıtların 30 gün sonundaki performansları tekrar ölçüldü ve kısa dönem kararlılıkları araştırılmıştır. 30 gün sonunda, aygıtların kısa devre akımlarında ciddi düşüşün yaşanması, perovskit tabakasının bozunması sonucu oluşan safsızlıkların göstergesi olmuştur.



Şekil 3.61: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-4/ MoO₃/Ag yapısında üretilen pre-col, col-1, col-2 ve col-3'ün HTM olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin 30 gün boyunca kararlılıklarının araştırılması.

Son olarak, Polimer-1 polimerinin, saflandırmadan önceki hali olan precol için yapılan ön aygıt çalışmalarının sonuçları Şekil 3.62'de verilmiştir. Elde edilen ilk sonuçlar, Polimer-4 için yapılan optimizasyon çalışmalarının bu polimer için de tekrarlanması gerektiği ve özellikle polimerdeki safsızlıkların giderilmesiyle I-V'lerde gözlemlenen düşük I_{sc} , V_{oc} ve FF değerlerinin yükseltilebileceği yönündedir.



Şekil 3.62: FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1/MoO₃/Ag yapısında, (a) 2000 rpm, (b) 1000 rpm (de kaplanan Polimer-1 filmünden elde edilen 0.095 cm² lik aktif alana sahip hücreler ve (c) 2000 rpm 0.16 cm² lik aktif alana sahip perovskit güneş hücrelerine ait karanlık ve (d) aydınlık akım voltaj grafikleri ve bu aygıtta ait hysteresis grafiği.

Bölüm 4

Sonuç ve Öneriler

Son yıllarda büyük ilgi odağı olmuş, verimleri anorganik güneş hücreleriyle yarışır hale gelmiş hibrit perovskite güneş hücreleri üzerine tez çalışması yürütülmüştür. Tez kapsamında katkısız perovskite güneş hücrelerinde boşluk iletim materyali olarak kullanılmak üzere bir adet akseptör, 2 adet donör olmak üzere toplamda 3 adet monomer sentezi gerçekleştirilmiştir. Tezin ilk kısmında sentezlenen polimerlere ilişkin monomer moleküllerinden; *4,7-bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol (HB2)*, *(2,6-bis(trimetiltin)-4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen (HB3)*, *2,6bis(trimetiltin)-4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b:3,4-b]ditiyofen (HB4)* monomerlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu tamamlanmıştır. Monomer sentezinin başarıyla gerçekleşmesinin ardından *4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b:3,4-b]ditiyofen-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol (Polimer-1)*, *4,8-bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol (Polimer-4)* sentezi ve yapısal karakterizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmesi tamamlanan polimer yapılara ilişkin optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ara ürünlerin ve monomerlerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR ile aydınlatılmıştır. Polimerlerin optik karakterizasyonları UV-VİS absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Moleküllerin elektrokimyasal özellikleri, üç elektrotlu sistemde, tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat(TBAPF₆) destek elektroliti ve camı karbon, çalışma elektrodu; Ag tel, referans elektrot ve platin tel, karşıt elektrot olarak kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin *E_{HOMO}* ve *E_{LUMO}* değerleri hesaplanmıştır. Sentezlenen moleküllerden yükseltgenme yani HOMO enerjisi düzeyinden elektron-donör özellikteki monomerlerden ditiyanobenzen merkezli HB3 ve HB4 monomerleri sorumlu iken, indirgenme yani LUMO enerjisi düzeyinden

elektron-akseptör özellik gösteren benzoselenidiazol HB2 monomerinin sorumlu olduğu görülmüştür.

HB2'nin monomer hali -1.18 V civarında indirgenme piki verirken, HB3 ve HB4 monomerlerinin yükseltgenme pikleri monomer halinde çok belirgin pik vermemektedirler çünkü bu monomerler üzerinde kuvvetli donör özelliği gösteren molekül bulunmamaktadır.

4,8-Bis((2-etilhekzil)tieno[3,2-b]tiofen)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiofen-bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol [(polimer-4)-(HB3-HB2)] polimerinin indirgenme potansiyeli -1.29 V (-3.11 eV) iken yükseltgenme potansiyeli 0.69 Volt (-5.09 eV) olarak tespit edilmiştir. Yine aynı şekilde *4,8-dietilhegziloksibenzo-[1,2-b:3,4-b']ditiyofen-Bis(4-hekzil-2-tiyenil)-2,1,3-benzoselenidiazol[(polimer-1)(HB4HB2)]* polimerinin indirgenme potansiyeli -1.34 V (-3.06 eV) iken yükseltgenme potansiyeli 0.62 V (-5.02 eV) olarak hesaplanmıştır. Yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucundaki değerlendirmelere dayanılarak sentezlenen polimerlerin enerji seviyelerinin, perovskite güneş hücrelerinde, boşluk transfer malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen polimerlere ilişkin geleneksel yapıda $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.79}\text{MA}_{0.16}\text{PbI}_{0.25}\text{Br}_{0.5}$ üçlü katyon perovskite çözeltisi kullanılarak hibrit perovskite güneş hücreleri üretilmiştir. Altlık katman olarak FTO'nun kullanıldığı bu çalışmada, elektron taşıyıcı olarak n-tipli TiO_2 malzemesi kullanılmıştır. Perovskit ince film, dönü kaplama sisteminde, elektron taşıyıcı malzeme üzerine kaplanmıştır. Perovskit kaplanan örnek XRD, UV-Vis, AFM ve SEM gibi teknikler kullanılarak yüzey özellikleri incelenmiştir. Perovskit kristallerinin düzgün ve homojen bir şekilde film üzerinde oluştuğundan emin olunmasının ardından perovskite katmanın hücre üretimine geçilmiştir. Polimer-1 (-4.98 eV) ve Polimer-4 (-5.02) polimerleri] HTM olarak kullanılmıştır. FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-4/Au yapısındaki perovskit güneş hücre mimarisi tasarlanmıştır. Bu konfigürasyona sahip güneş hücresinde, seri direnç değerlerinin her iki aygıt tipinde de oldukça yüksek olduğu anlaşıldı ve aygıt konfigürasyonunda Au yerine MoO_3/Ag denenmesine karar verildi ve FTO/c- TiO_2 /PVST/Polimer-4/ MoO_3/Ag yapısında perovskit güneş hücrelerinin üretimi yapıldı. Yapılan

optimizasyon çalışmalarında, Polimer-4 polimerinin, saflaştırılmadan önce ve sonraki fraksiyonlarının HTM olarak kullanıldığı hücrelerde elde edilen en iyi performansı pre-col [%10,54] ve col-2 [%7,01] göstermiştir.

Polimer-4 çalışmalarının tamamlanmasının ardından HTM olarak Polimer -1 perovskit güneş hücrelerinde kullanılmıştır. Polimer-1'in saflandırmadan önceki hali olan pre-col için yapılan ön aygıt çalışmalarından elde edilen ilk sonuçlar, Polimer-4 için yapılan optimizasyon çalışmalarının bu polimer için de tekrarlanması gerektiği ve özellikle polimerdeki safsızlıkların giderilmesiyle I-V'lerde gözlemlenen düşük I_{sc} , V_{oc} ve FF değerlerinin yükseltilebileceği sonucuna varılmıştır. Belirlenen bu soruna çözüm olarak FTO/c-TiO₂/PVST/Polimer-1(4000 rpm-hot solution)/MoO₃/Ag yapısında perovskite güneş hücresi üretimi yapılmıştır. Sentezlenen bu hücre yapısı 4000 dönü kaplama hızında ve çözeltinin 60-70 °C'de sıcak uygulanması işleminin yapılması ile gerçekleştirildi. Alınan sonuçlara bakıldığında hücre performanslarının artırıldığı gözlemlendi ve verim değeri en yüksek 9.05% olarak bulunmuştur. Sıcak çözelti işlemi çözünürlüğün en yüksek olduğu noktada uygulanması nedeniyle, yüzey üzerindeki topaklanmayı azalttığı daha düzgün bir morfoloji oluşturduğu buna bağlı olarak da akım yoğunluğunu arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak tez çalışması kapsamında; 16 cm² aktif alana sahip perovskite güneş hücrelerin üretilmesi ve %16'lık verime ulaşılması hedeflenmiştir. Polimer-4 ile, bu büyüklükte hücrelerden %10'nun üzerinde bir enerji dönüşüm verimi elde edilmiştir.

Polimer-1 ve Polimer-4 polimerleri için IPCE diğer bir deyişle dış kuantum verimi ölçümü, güneş hücrelerinde gelen fotonun ne kadarının akıma dönüştüğünü anlamak için yapılan ölçüm sonuçlarının absorpsiyon spektrumu ile uyumlu olduğu görülmüş, referans (spiro-OMETAD), Polimer-1, Polimer-4'ün kullanıldığı aygıtlarda yaklaşık %70 oranında gelen fotonların akıma dönüştüğü görüldü.

Kaynaklar

- [1] Coşkun, F. M. Katkılı perovskit güneş pillerinin üretimi ve fotovoltaik karakterizasyonu (doktora tezi). Erzurum: Atatürk Üniversitesi: 2016.
- [2] Konya Sanayi Odası. Konya’da yenilenebilir enerji kaynakları malzeme üretilebilirlik araştırması [İnternet]. Konya; 2012 [erişim tarihi 13.05.2021]. <http://www.konyadayatirim.gov.tr>.
- [3] Karamanav, M. Güneş enerjisi ve güneş pilleri (yüksek lisans tezi). Sakarya: Sakarya Üniversitesi: 2007.
- [4] Baltakesmez, A. Al:ZnO Anot elektrot uygulamalı hibrit perovskit güneş hücresi ve polimer ışık yayan diyot fabrikasyonu (doktora tezi). Erzurum: Atatürk Üniversitesi: 2017.
- [5] Can, C. Boya duyarlı güneş pilleri (yüksek lisans tezi). Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi: 2019.
- [6] Çanka Kılıç, F. Güneş enerjisi, Türkiye’ deki son durumu ve üretim teknolojileri. Mühendis ve Makine 2015; 56(671): 28-40
- [7] Makina Mühendisleri Odası. Türkiye’de Güneş Enerjisi [İnternet]. 2020 [erişim tarihi 16.05.2021]: <https://www.mmo.org.tr>.
- [8] Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi. Fotovoltaik teknolojileri [internet]. Ankara; 2016 [erişim tarihi 16.05.2021]. www.fotonik.gazi.edu.tr
- [9] Demir, E. Boya duyarlı güneş pilleri için yeni nesil nanomalzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları (Yüksek lisans tezi). Kütahya: Kütahya Dumlupınar Üniversitesi: 2019.

- [10] Kırbaş, İ. CdIn₂Te₄/ CdS ve In katkılı CdTe/CdS ince film güneş pillerinin yapısal özellikleri ve veriminin incelenmesi (doktora tezi). Denizli: Pamukkale Üniversitesi: 2016.
- [11] Haziran Boz, O. Günümüzün alternatif enerji kaynağı: Fotovoltaik güneş pilleri (Yüksek lisans tezi). Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi: 2011.
- [12] Yüksel, Z. M. Ticari yarıiletken karakteristiklerinin simülasyonu ve deneysel analizlerinin karşılaştırılması (Yüksek lisans tezi). Denizli: Pamukkale Üniversitesi: 2014.
- [13] Şahiner, F. Boya duyarlı güneş hücreleri için p tipi materyal sentezi ve karakterizasyonları (Yüksek lisans tezi). İzmir: Ege Üniversitesi: 2019.
- [14] Organik tabanlı güneş hücrelerinin yapısal ve fotovoltaik özelliklerinin tanımlanması[internet]. İstanbul: [erişim tarihi 21.05.2021]. <http://www.scientificroute.org>.
- [15] Karşlı, A. Hibrit perovskit güneş pillerinin geliştirilmesi (Doktora tezi). İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi: 2018.
- [16] Kara, K. Yeni nesil perovskit güneş hücrelerinde iskelet yapıların desenlenmesi (Doktora tezi). Konya: Selçuk üniversitesi: 2018.
- [17] Keskin, A. V. Perovskit güneş pilleri için farklı elektron transfer katmanlarının üretimi (Yüksek lisans tezi). İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi: 2020.
- [18] Çalışır Durmuş M, Kılıç A, Düzlemsel ve mesoyapılı perovskit güneş pillerinin performans açısından karşılaştırılması. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 33:4 (2018) 1347-1354
- [19] Yılmaz G, Özkök Ç. Perovskit güneş hücreleri ve kararsızlık problemleri. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9(Ek Sayı 1): 297-304 (2018).
- [20] Çiçek, O. Perovskit güneş hücresinde P3HT nanotel boşluk transfer malzemelerinin kullanılması (Yüksek lisans tezi). İzmir: Ege Üniversitesi:2019.

- [21] Uzunbayır, B. Production of nickel oxide sputtering targets for hole transport layers in perovskite solar cells (Yüksek lisans tezi). İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi: 2021.
- [22] Wikipedia. Gel Permeation Chromatography [İnternet]. [erişim tarihi 08.092021]. <https://en.wikipedia.org>





Ek A

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Konferans Bildileri

1. Sharda University 4th International Conference on Science & Engineering of Materials (ICSEM-2021)- Dopant-Free Polymer Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells.

Özgeçmiş

Adı Soyadı: Nefise Demir

Eğitim:

Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı,

Nanobilim ve Nanoteknoloji Yüksek Lisans

İş Deneyimi:

2018 - Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Kimya Laboratuvarı (Laboratuvar Stajyeri).

2020-2021- DSN Tehlikeli Madde Güvenlik Danışmanlığı İnşaat Taahhüt Sanayi ve Ticaret Limitet Şirketi (Tehlikeli Madde Güvenlik Danışmanı).

Projeler:

218M940 -Yüksek Verimli ve Kararlı Perovskite Güneş Hücreleri için Katkısız Benzoselenidiazol Türevli Polimerlerin Sentezi ve Uygulaması.

Yayınlar:

1. New Non-Fullerene Electron Acceptors-Based on Quinoxaline Derivatives for Organic Photovoltaic Cells: Computational Study.

Konferans Bildirileri:

1. Sharda University 4th International Conference on Science & Engineering of Materials (ICSEM-2021)- Dopant-Free Polymer Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells.