

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK VERİMLİ PEROVSKİT GÜNEŞ MODÜLLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

NESLİHAN BABAYİĞİT AŞKIN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK VERİMLİ PEROVSKİT GÜNEŞ
MODÜLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

NESLİHAN BABAYİĞİT AŞKIN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SAVAŞ BERBER
II. DANIŞMANI
PROF. DR. EMİNE TEKİN

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPMENT OF HIGH EFFICIENCY
PEROVSKITE SOLAR MODULES**

NESLİHAN BABAYİĞİT AŞKIN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISORS
PROF. DR. SAVAŞ BERBER
II. THESIS SUPERVISORS
PROF. DR. EMİNE TEKİN

GEBZE
2023

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/05/2023 tarih ve 2023/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/05/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Neslihan BABAYİĞİT AŞKIN'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Savaş BERBER

ÜYE

: Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

ÜYE

: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

ÜYE

: Prof. Dr. Yusuf YERLİ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Semran İPEK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Dünya üzerinde her sistem yaşamını devam ettirebilmek için enerjiye ihtiyaç duyar. Sürekli bir değişim ve gelişme içerisinde olan bununla birlikte de enerji ihtiyacı artan dünyamız için ise var olan kaynaklar giderek hızla azalmakta ve doğa gözetilmeksizin tüketilerek iklim krizine sebep olmaktadır. Bu sebeple yenilenebilir enerji kavramı ortaya çıkmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında ise güneş enerjisinin büyük bir potansiyeli vardır. Bu potansiyel güneş enerjisinin direkt olarak fotovoltaik hücrelerle elektrik enerjisine dönüştürülmesinden kaynaklanmaktadır.

Tez çalışmasında, güneş pillerinde son zamanların en çok araştırılan alanlarından biri olan perovskit güneş pillerinin tekrarlanabilirliği, veriminin iyileştirilerek kararlılığının artması, bununla birlikte atmosferik ortam koşulları altında uzun süreli stabilitesi çalışılmıştır. Perovskit güneş pilleri yüksek verimleri ve düşük maliyetleri ile popüler olsa da aygıt üretildikten kısa süre sonrasında, özellikle sıcaklık, nem ve oksijen gibi atmosferik koşullar altında hızla bozunur ve yüksek verimliliklerini kaybederler. Bu tezde yapılan deneysel çalışmalarda hızlı verim artışının yaşandığı perovskit bileşiklerinden biri olarak Metilamonyum iyodür (MAI) kullanılmış, farklı oranlarda Kurşun (II) klorür ($PbCl_2$), Kurşun (II) iyodür (PbI_2) ile birlikte perovskit çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonrasında bu perovskit çözeltileri farklı oranlarla ve konsantrasyonlarda denenerek tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. Devam eden sürelerde, tekrarlanabilirlik p-i-n yapılarda elde edildikten sonra n-i-p aygıt yapısına sahip aygıtların verimi ve kararlılığı üzerine çalışmalar devam etmiştir. Bu amaçla farklı elektron ileten malzemeler ve iletken polimerler araştırılarak çalışmaya özgünlük katılmıştır. Üretilen aygıtların elektriksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve farklı ISOS test prosedürleri altında fotovoltaik hücrelerin bozunma ve kararlılıkları da incelenip, sonuçlar literatüre kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Perovskit, Perovskit güneş pilleri, yaşamömrü, kararlılık, boşluk taşıyan tabaka, elektron taşıyan tabaka.

SUMMARY

Every system on earth needs energy to exist. Our changing and developing earth needs more energy where resources are diminishing swiftly without considering the health of the nature, which causes climate crisis. For this reason, a term called renewable energy emerged. Among all energy resources, solar energy has one of the highest potential. This high potential occurs due to conversion of solar energy directly to electrical energy via photovoltaic cells.

In this thesis, one of the most popular research topic of solar cells, perovskite was investigated in terms of repeatability, increasing stability by improving device performance and long term stability under atmospheric environment conditions. Even though perovskite solar cells are popular for its high efficiency and low cost, the device encounters rapid degradation and loss of high efficiency right after its production due to atmospheric conditions such as temperature, moisture and oxygen. In this thesis, Methylammonium iodide (MAI) was used since this material is one of the high efficiency enablers. Additionally, Lead (II) chloride (PbCl_2), Lead (II) iodide (PbI_2) were used in different proportions to prepare perovskite formulations. Afterwards, perovskite solutions were utilized with different proportions and concentrations to resolve stability problem. Since stability was achieved in p-i-n structures, efficiency and stability of n-i-p structures were investigated in device structures. For this reason, different electron transport materials (ETM) and conductive polymers were added to this study as a novelty. Electrical characterization of the produced devices were utilized and photovoltaic cells' degradation and stability were tested under different ISOS test procedures and these results were introduced to the literature.

Key Words: Perovskite, Perovskite solar cell, lifetime, stability, hole transport layer, electron transport layer.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve doktora sürecinde sürekli olarak yanına sorunlarla gittiğim, her seferinde beni büyük bir olgunluk ve içtenlikle karşılayan, yolumu açan, ıstık olan danışmanım değilkken bile her zaman desteğini esirgemeyen, sohbetiyle mutlu eden ve sonunda öğrencisi olma şansına eriştiğim değerli danışmanım Prof. Dr. Savaş Berber'e,

Akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip yanımda olan, tam bitti olmaz derken, yaparızla beni motive edip kısıtlı zamanda bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, sayesinde tekrar kendimi ispat etme şansı bulduğum ve adımlı koruduğum, danışmanım Prof. Dr. Emine Tekin'e,

Sevgili Prof. Dr. Elif Altürk'e ve Dr. Tülay Aslı Tümay'a ve değerli hocam Prof. Dr. Kemal Özdoğan'a,

Birlikte çalıştığım UME Gerilim Grubu'na ve Gönül Bağcı Gültepe'ye, Dr. Tülin Ateş Türkmen'e, Feyzanur KABATAŞ'a,

Hakkında ne desem eksik kalacak, bakışlarımızla anlaştığımız sevgisi bende kadim, can dostum, Doç. Dr. Selin Pıravadılı'ya,

Koşulsuz dostlukları ile hayatı beraber karşıladığımız can dostlarım Nisa, Gülşah ve Sumru'ya,

Ve her ağlamamda yanımda olan kahrımı çeken yüzümü güldüren beni koşulsuz destekleyen, seven, iyikilerim, anneme ve babama,

Dualarıyla yanımda olan, hakları bende çok canım teyzelerime ve kardeşlerim Aslıhan, Yunus ve Ömer'e,

Hayat arkadaşım, dostum, belki de bu yolda en yıldırmayanım, öz saygım, vizyonuylu beni her zaman destekleyen, yol açan, çocukluğum, gençliğim ve umarım yaşlılığım sevgili eşim Egemen'e,

Doktoraya bekar başlayıp, evlenip, beş yaşında kızımıyla bitirirken kızımdan çaldığım tüm zamanlar için, uzun gece mesailerim için, az kaldı anneciğim artık geç gelmeyeceğimler için, biricik kızım, gözümün nuru, hayatımın anlamı, yavrum Ayşe Naz'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
TEŞEKKÜR	x
İÇİNDEKİLER	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	6
2. ENERJİ	8
2.1. Yenilenebilir Enerji	8
2.1.1. Rüzgâr Enerjisi	8
2.1.2. Biyokütle Enerjisi	9
2.1.3. Jeotermal Enerji	10
2.1.4. Hidrolik Enerji	11
2.1.5. Hidrojen Enerjisi	12
2.1.6. Dalga Enerjisi	13
2.1.7. Güneş Enerjisi	14
3. GÜNEŞ VE GÜNEŞ HÜCRELERİ	19
3.1. Güneş	19
3.1.1. Işık	19
3.1.2. Solar Radyasyon (Işıma) Şiddeti	21
3.1.3. Atmosferik Mesafe (AM, Air Mass)	21
3.2. Güneş Hücreleri	25
3.2.1. Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi	29
3.2.2. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması ve Aygıt Tipleri	33
3.2.3. Güneş Hücrelerinin Üretim Teknikleri ve Yöntemler	36
3.2.4. Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu	39

	<u>Sayfa</u>
4. PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ	51
4.1. Perovskit	51
4.2. Perovskit Güneş Hücrelerinin Genel Yapısı, Yük İletimi ve Çalışma Prensibi	54
4.3. Perovskit Güneş Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler	57
4.4. Perovskit Güneş Hücrelerinin Yapılarına Göre Sınıflandırılması	60
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve TARTIŞMA	63
6. SONUÇ ve YORUMLAR	105
 KAYNAKLAR	 109
ÖZGEÇMİŞ	120
EKLER	121

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar Kısaltmalar

c	: Işık Hızı
λ	: Dalga Boyu
k	: Boltzman Sabiti
Si	: Silisyum
S	: Saniye
η	: Verim
E	: Enerji
h	: Planck Sabiti
V_{oc}	: Açık Devre Gerilimi
J_{sc}	: Kısa Devre Gerilimi
FF	: Dolum Faktörü
C_{60}	: Fullerene
NREL	: Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
UV-ışın	: Ultraviyole ışın (Mor Ötesi Işın)
ITO	: Indium Tin Oxide
ETM	: Electron Transport Material (Elektron Taşıyıcı Malzeme)
HTM	: Hole Transport Material (Boşluk Taşıyıcı Malzeme)
ETL	: Electron Transport Layer (Elektron Taşıyıcı Katman)
HTL	: Hole Transport Layer (Boşluk Taşıyıcı Katman)
PC ₆₁ BM	: [6,6]-phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester
P3HT	: Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
GEPA	: Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası
GES	: Güneş Elektrik Santralleri
AM	: Air Mass
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Pilleri
OPV	: Organik Güneş Pilleri

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

CdTe	: Kadmiyum Tellür
CIGS	: Bakır İndiyum Galyum Diseleneid
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
CZTS	: Bakır Çinko Kalay Sülfür
MAI	: Metilamonyum İyodür
rpm	: Revolution per Minute
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
PbCl ₂	: Kurşun Klorür
QDPV	: Kuantum Nokta Güneş pilleri
PbI ₂	: Kurşun İyodür
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ABX ₃	: Perovskit Kristal Yapısı
DMABr	: Dimethylammonium Bromide
DMSO	: Dimethyl Sulfoxide
DMF	: Dimethylformamide
DCB	: Dichlorobenzene
CsBr	: Caesium Bromide
SnBr ₂	: Tin (II) Bromide
ISOS	: International Summit on Organic Photovoltaic Stability

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Güneş pillerinin sınıflandırılması	2
1.2: Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL)'nin yayımladığı güneş pillerinin verimlerinin karşılaştırıldığı gelişim grafiği	5
2.1: Rüzgâr tribünleri aracılığıyla elektrik üretilmesi	9
2.2: Biyokütle enerjisi ile elektrik üretilmesi	10
2.3: Jeotermal enerji ile elektrik üretilmesi	11
2.4: Hidrolik enerji ile elektrik üretilmesi	12
2.5: Hidrojen enerjisi ile elektrik üretilmesi	13
2.6: Dalga enerjisi ile elektrik üretilmesi	14
2.7: Güneş enerjisinin atmosfer ve yer küre üzerindeki dağılımı	15
2.8: Türkiye’de güneş enerjisi potansiyeli yıllık verileri	16
2.9: Türkiye’de Güneş Enerjisi potansiyeli aylık verileri	16
2.10: Türkiye’de güneş enerjisinden elde edilen elektrik enerjisi miktarı	17
2.11: Türkiye’de güneş enerjisinden elde edilen elektrik enerjisi miktarının yıllara göre değişim grafiği	17
3.1: Isı ve ışık kaynağı Güneş	19
3.2: Görme olayının gerçekleşmesi	20
3.3: Işığın elektromanyetik spektrumu	20
3.4: Güneşin ışıma spektrumu	21
3.5: Zenith Açısının hesaplanması	23
3.6: Air Mass1 ve Air Mass2 yeryüzüne ulaşma açı değerleri	24
3.7: Atomun etrafındaki elektronların enerji değişiklikleri	26
3.8: Elektronların enerji geçişleri	28
3.9: Elektronların enerji geçişlerinin farklı durumlarla gerçekleşmesi a)yüklü foton bant aralığından daha yüksek enerji barındırıldığında banttan banta geçiş b) yüklü fotonun bant aralığından daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu durumlarda hatalı geçişlerin de etkisiyle gerçekleşen soğurma	29

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.10: Güneş hücresi çalışma prensibi	30
3.11: Güneş hücresi aygıt yapısı	31
3.12: Güneş hücresinde aktif bölgede foton emilimi	32
3.13: Güneş hücresinde aktif bölgede elektron-boşluk oluşumu	32
3.14: Güneş hücresinde aktif bölgede elektron ve boşlukların elektrotlara doğru hareketi	32
3.15: Güneş hücresinde elektron ve boşluk birleşimi sonrası dış devredeki yük hareketi	32
3.16: İnce film oluşturma yöntemleri	37
3.17: Dönel kaplamanın şematik gösterimi	38
3.18: Termal buharlaştırma ile vakum altında kaplama	39
3.19: Deneysel çalışmalar sırasında üretilen bir grup perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği	40
3.20: Güneş ışığı spektrumu	43
3.21: a) Solar simülatör (Güneş benzeştiricisi) b) Deneysel çalışmalarda kullanılan solar simülatör	44
3.22: UV – Vis Spektroskopisi basit çalışma prensibi	46
3.23: Temel AFM sistemi	47
3.24: Cantilever genliğinin bulunuş şeması	48
3.25: Profilometre cihazı	48
3.26: İklimlendirme kabini a) Dış kabin b) İç kabin	49
4.1: A, B ve X formülü ile temsil edilen temel bir ABX_3 kübik yapısındaki perovskitin birim hücresi a) A katyonu merkezde b) B katyonu merkezde c) 2 boyutlu gösterim	51
4.2: Kurşun halid perovskitin, farklı malzemelerle elde edilmesi için gerekli faktörler ve oluşma aralığı	52
4.3: Perovskit güneş hücresi katmanları	53
4.4: Perovskit güneş hücresinde elektronların enerji geçişleri	55
4.5: a) Perovskit kristal yapısı b) ABX_3 'teki A katyonunun atomik yapısı c) farklı bileşiklerle oluşturulmuş perovskit için UV- Vis spektroskopisi	57
4.6: Sırasıyla PbI_2 , $PbCl_2$, MAI bileşikleri	57

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.7: PEDOT:PSS kimyasal yapısı	58
4.8: P3HT kimyasal yapısı	58
4.9: C ₆₀ , C ₇₀ , PC ₆₁ BM ve PC ₇₁ BM kimyasal yapısı	59
4.10: n-i-p ve p-i-n mimaride mezo gözenekli ve planar yapı ile perovskit güneş hücresinin sınıflandırılması	60
5.1: Fotonik ve Elektronik Sensörler Laboratuvarı	62
5.2: a) ITO kaplı cam b) İletken yüzeyi belirlenmiş ITO kaplı cam	63
5.3: p-i-n dizilimde perovskit güneş hücresi yapısı	64
5.4: PEDOT:PSS kaplanırken kullanılan döndürerek kaplama cihazı	64
5.5: Perovskit, HTL ve ETL gibi katmanlar kaplanırken eldivenli kutu içerisinde kullanılan dönel kaplama cihazı	66
5.6: MAPbI ₂ Cl perovskit güneş hücresi hazırlanan sırası ile a) PEDOT:PSS, b) Perovskit, (c) PC ₆₁ BM kaplamaları	69
5.7: Eldivenli kutu içerisindeki küçük molekül termal buharlaştırma sistemi	69
5.8: Eldivenli kutu içerisindeki metal buharlaştırma sistemi a) Dış kabin b) İç kabin	68
5.9: MAPb ₂ I ₂ Cl perovskit güneş hücresinin üretimi sırasında metal buharlaştırma sistemi ile elektrot oluşturulması	69
5.10: Enkapsüle edilmiş perovskit güneş hücresi	69
5.11: p-i-n yapıda üretilmiş MAPbI ₂ Cl perovskit güneş hücresi	70
5.12: Farklı konsantrasyonlarla üretilen aygıt numaraları grafikte verilmiş perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafikleri	71
5.13: Fulleren türevlerinin kimyasal yapıları ve enerji seviyeleri	72
5.14: Üretilen 1 numaralı perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametrelerinin zamana bağlı normalize edilmiş ölçümleri	73
5.15: Farklı konsantrasyonlarla elde edilen perovskit ile üretilen, perovskit güneş pillerinin normlize edilmiş verimlerinin zamana bağlı grafiği	74
5.16: Farklı fulleren türevlerinin ETL olarak kullanıldığı perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği	76
5.17: Farklı fulleren türevlerinin ETL olarak kullanıldığı perovskit güneş hücresinin normalize edilmiş verimlerinin zamana bağlı grafiği	77

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.18: PC ₇₁ BM'in ETM olarak kullanıldığı perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametrelerinin normalize edilmiş değerlerinin zamana bağlı grafiği	78
5.19: Perovskit güneş hücresi için kullanılan farklı HTM ve ETM'lerden bazıları	79
5.20: İzopropil kullanılarak hazırlanan 30mg/ml konsantrasyonundaki TiO ₂ ile üretilen perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği	81
5.21: Farklı TiO ₂ ile üretilen aygıtların gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği	82
5.22: n-i-p mimaride üretilen ve farklı HTL kullanılan perovskit güneş hücresinin aygıt yapısı ve enerji seviyeleri	83
5.23: HTL olmaksızın, P3HT ve PCPDTTBT kullanılarak üretilen perovskite güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafikleri	84
5.24: Perovskit güneş hücresinin solar simülatör ile karakterizasyonu	84
5.25: Farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin her bir aygıttaki 8 hücre için standart sapmaları ile birlikte verimleri	85
5.26: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-L-1 test koşulları altındaki normalize edilmiş verimlerinin zamana bağlı grafiği	86
5.27: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-L-1 test koşulları altında normalize edilmiş açık devre voltajlarının (V_{oc}) zamana bağlı grafiği	87
5.28: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-L-1 test koşulları altında normalize edilmiş kısa devre akımının (J_{sc}) zamana bağlı grafiği	88
5.29: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-L-1 test koşulları altında normalize edilmiş doluluk faktörünün (FF) zamana bağlı grafiği	89

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.30: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-L-1 test koşulları altındaki bozunma süreçleri	90
5.31: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği	91
5.32: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-D-2 test koşulları altındaki normlize edilmiş veriminin zamana bağlı grafiği	92
5.33: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-D-2 test koşulları altında normalize edilmiş açık devre voltajlarının (V_{oc}) zamana bağlı grafiği	93
5.34: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-D-2 test koşulları altında normalize edilmiş kısa devre akımının (J_{sc}) zamana bağlı grafiği	94
5.35: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin ISOS-D-2 test koşulları altında normalize edilmiş doluluk faktörünün (FF) zamana bağlı grafiği	95
5.36: Perovskit katmanların (a) HTL'siz (b) P3HT ile (c) PCPDTTBTT ile AFM görüntüleri	96
5.37: ZnO kullanılarak üretilen aygıt yapısı	97
5.38: ZnO kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği	98
5.39: ZnO ve ZnO+MgO kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresi yapısı	99
5.40: ZnO ve ZnO+MgO kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği	100
5.41: p-i-n yapıda aktif katman üzerine antisolvent katkılanmadan ve antisolvent katkılayarak üretilen perovskit güneş hücresinin aygıt yapısı	100
5.42: p-i-n yapıda aktif katman üzerine antisolvent katkılanmadan ve antisolvent katkılayarak üretilen perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği	101

Sekil No:**Sayfa**

5.43:	p-i-n yapıda üretilmiş DMACsSn ₂ Br ₆ perovskit güneş hücresi	102
5.44:	p-i-n yapıda üretilmiş DMACsSn ₂ Br ₆ perovskit güneş hücresinin üretim aşamaları a) perovskit kaplama b) Tavlama c) Metal kaplama	103



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Zenith açısına karşılık gelen değerler	24
3.2: Zenith açısına karşılık gelen ışıma şiddeti değerleri	25
3.3: ISOS standart testlerinin sınıflandırılması	45
3.4: Bazı ISOS prosedürlerinin test koşulları	45
5.1: MAPbI ₂ Cl perovskiti hazırlanırken kullanılan bileşikler ve miktarları	65
5.2: Farklı konsantrasyonlarda MAPbI ₂ Cl perovskiti hazırlanırken kullanılan bileşikler, çözücüler ve miktarları	70
5.3: Farklı konsantrasyonlarla elde edilen MAPbI ₂ Cl ile üretilen aygıtların karakterizasyon parametreleri	72
5.4: Farklı ETL ile üretilen perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametreleri	75
5.5: TiO ₂ 'nin farklı konsantrasyon ve çözümlerle oluşturan bileşik kombinasyonları ile üretilen perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametreleri	80
5.6: Özgün olarak sentezlenen ve ticari olarak alınmış TiO ₂ 'nin çözeltisinin hazırlanması ile üretilen perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametreleri	81
5.7: Farklı ETL ile üretilen perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametreleri	85
5.8: Farklı konsantrasyonlarda ZnO kullanılarak üretilen aygıtların karakterizasyon parametreleri	98
5.9: Farklı mimaride ZnO ve MgO kullanılarak üretilen aygıtların karakterizasyon parametreleri	99
5.10: p-i-n yapıda aktif katman üzerine antisolvent katkılama ve antisolvent katkılayarak üretilen perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametreleri	102

Tablo No:**Sayfa**

5.11: Farklı konsantrasyonlarda $\text{DMACsSn}_2\text{Br}_6$ perovskiti hazırlanırken kullanılan bileşikler, çözücüler ve perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametreleri 103



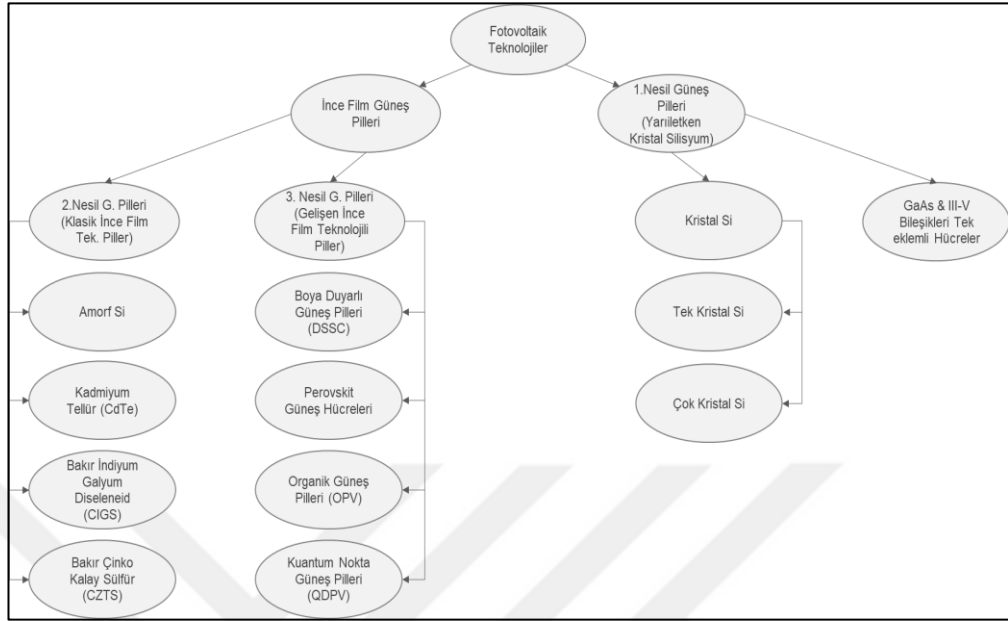
1. GİRİŞ

Dünya yaşılanıyor, kaynakları tükeniyor. Dünya üzerindeki hızlı nüfus artışı, sanayileşme, insanların ihtiyaçlarını karşılamak için üretilip, geliştirilen sistemler, yeni teknolojiler sürekli olarak enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Geçmişten bugüne süregelen enerji ihtiyacını karşılamak için ise, ilk çağlardan bu yana başlangıçta hayvanlar; gelişen, değişen ve sürekli bir devinim içinde olan dünyamız için daha sonra da fosil yakıtlardan (kömür, petrol, doğalgaz, linyit) yararlanılmıştır. Bu tür yakıtların kullanılmasının yanı sıra hızlı nüfus artışı ve kaynakların bilinçsizce kullanılıp tüketilmesi, doğanın gözetilmemesi de eklenince dünyanın dengesi giderek bozulmaya başlamış olup, küresel ısınma, hammadde yokluğu ve pahalılığı, bu yakıtların insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri gibi sorunlar da ortaya çıkmaktadır [1]. Bu etkileri azaltmak için alternatif enerji kaynaklarının araştırılması hızlanırken, ortaya yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi çıkmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları kısa zaman dilimleri içerisinde doğal kaynaklar tarafından sürekli olarak yeri doldurulan kaynaklardır. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyokütle, jeotermal, hidrolik, hidrojen, dalga enerjisi yer almaktadır [2]. Bunlar içerisinde ise en öne çıkan başlık güneş enerjisidir. Güneş enerjisi yıl boyunca dünyadaki tüm nüfusa yeteri kadar enerji sağlayabilecek düzeydedir [3-4]. Bitmeyen, temiz ve çevreci olmasının yanı sıra ulaşılabilir ve bedavadır [5].

Güneş dünyanın hem ısı kaynağı hem de ışık kaynağıdır. Güneş enerjisi için güneşten direkt ya da fotovoltaik hücrelerle (güneş pilleri) ile güneş ışınlarının toplanması ile sağlanan enerjidir demek doğru olacaktır [2-6]. Güneşten dünyaya ulaşan ışınların enerjisini güneş hücreleri ile toplayıp direkt olarak elektrik enerjisine çevirebiliriz [4-6]. Güneş ışığının, aygıt katmanlarındaki ince filmlerin yapısındaki elektronları harekete geçirip bir elektrik akımı oluşturabilceğini ilk olarak 1839 yılında Becquerel keşfetmiş ve bu olaya da fotovoltaik etki adı verilmiştir [4-10]. Bu keşifle birlikte gelişen elektronik aygıt ise güneş hücresi (güneş hücresi/ fotovoltaik pil/ hücre)' dir.

Geçmişten günümüze güneş hücrelerinin tarihsel gelişimine bakarsak; zaman içerisinde güncelliğini ve popüleritesini korumakla birlikte, değişerek gelişen ve enerji konusunun dünyanın en temel sorunlarından biri olması kaynaklı, bilim insanlarının çalışmalarının odaklarından biri olmaktadır [4-6]. Güneş hücrelerinin değişim ve

gelişim kronolojisine bakıldığında birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş hücrelerinden (hatta son zamanlarda dördüncü nesil) şekil 1.1’de söz edilmektedir [4].



Şekil 1.1: Güneş hücrelerinden sınıflandırılması

Birinci nesil güneş hücreleri ya da güneş hücreleri katıhal inorganik yarıiletken kristallerden yani tek kristal Silisyum (Si) veya çok kristal silisyumdan (Si) yapılarak üretilen aygıtlardır. Bu aygıtlar Silisyum tabanlı güneş hücreleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Üretilen Silisyum tabanlı güneş hücrelerinin verimleri yaklaşık olarak %16’ları bulsa da üretimlerinin maliyetli olması sebebiyle güneş hücreleri konusundaki çalışmaların hızla devam etmesine neden olmuştur [7]. Çalışmalarına hızla devam edilen 2. Nesil güneş hücrelerinde ise ince film teknolojileri kullanılarak, üretim aşamalarında indiyum kalay oksit, kadmiyum indiyum selenid, amorf silisyum kullanılarak %15 verimlere ulaşılmıştır. İnce film teknolojisi kullanılarak üretilen bu aygıtların maliyeti 1. nesil güneş hücrelerine göre düşük olmakla birlikte, esnek olarak da üretilebilirler. Fakat bu üretim aşamasında kullanılan vakum teknikleri ve malzemeler sebebiyle üretim ticarileşme açısından pahalı olmaktadır [1, 4]. Üçüncü nesil güneş hücreleri nanoteknoloji alanının doğurduğu, her geçen gün gelişmekte olan organik ve hibrit yapılu güneş hücreleridir [1, 8-11]. Bu tezde çalışılan perovskit güneş hücreleri de 3. nesil güneş hücreleri başlığı altında bulunmaktadır. Organik güneş hücrelerinin avantajları sıralandığında, esnek olması, üretimin kolay ve daha ucuz olması, silikon tabanlı güneş hücreleri gibi toksik madde açığa çıkmaması, geniş

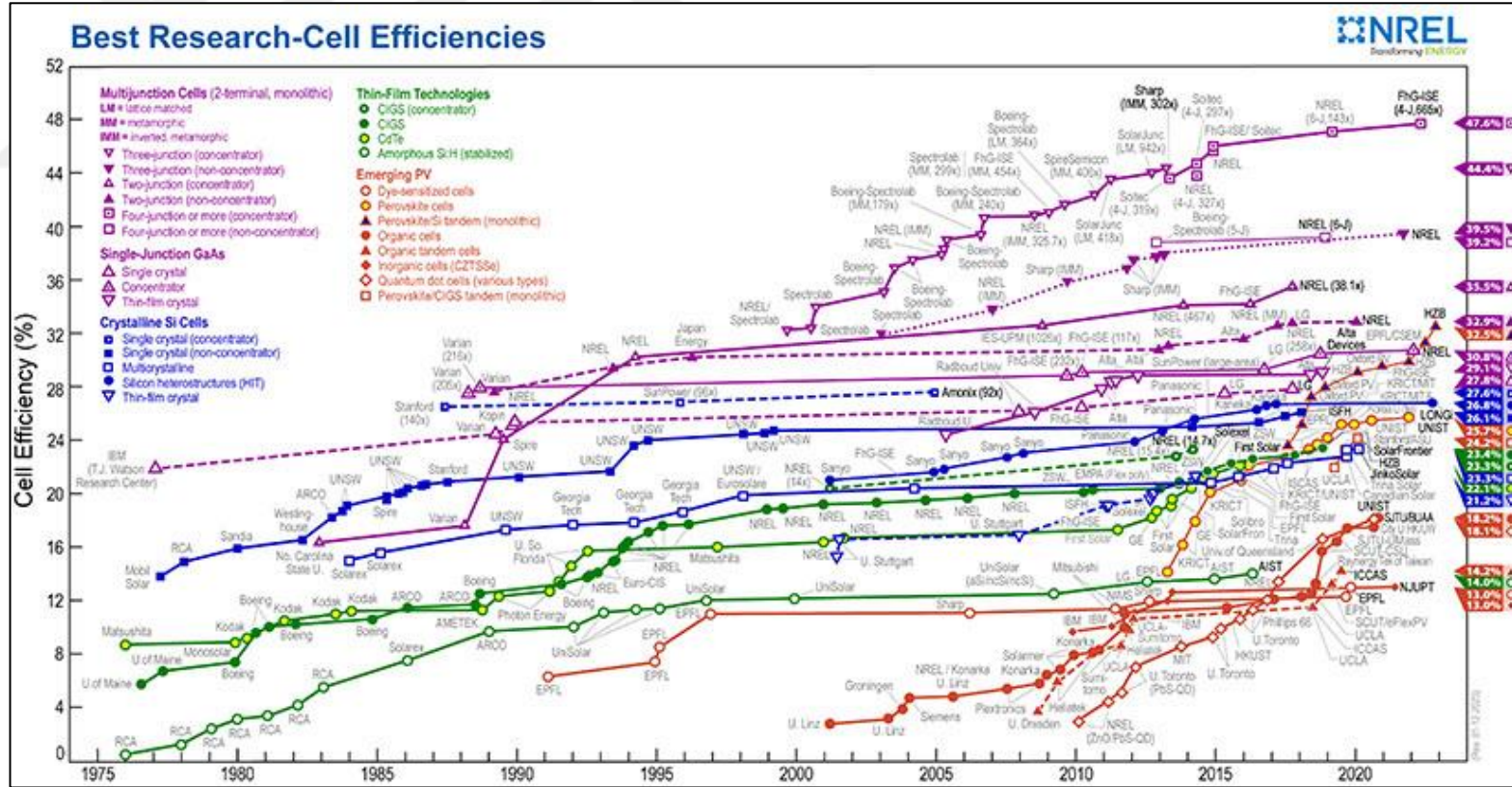
yüzeylerde uygulanabilmesi, daha az malzemeyle üretilmeleri ve hafif olmaları gibi avantajları bulunmaktadır [1, 2, 7].

Şekil 1.2’ de Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından yayımlanan güneş hücrelerinin verimlilikleri karşılaştırılmıştır [14]. Grafikte yeşil çizgiler ince film teknolojisi kullanılarak üretilen inorganik silisyum güneş hücrelerinin yani silisyum tabanlı güneş hücrelerinin 1975’li yıllardan günümüze kadar olan verimliliklerindeki artışı (gelenen son nokta yaklaşık olarak %24’tür) göstermektedir. Grafikteki mor çizgiler ise verimliliği en yüksek olan çoklu katmanlı multi-junction güneş hücreleridir. Bu eklemler farklı yarı iletken malzemelerden yapılarak çok katmanlı p-n yapısıyla ışığın farklı dalga boylarını da barındırdığı için, yüksek dalga boyunun avantajını kullanarak verimin artmasına (verim yaklaşık olarak %48) neden olmaktadır [1-4, 13, 14]. Grafikteki mavi çizgiler ise kristal yapıli silisyum güneş hücrelerini göstermektedir. Bu hücrelerin verimi de yaklaşık olarak %38’leri bulmuştur. Grafikte öne çıkan bir diğer çizgi ise kırmızı renklidir. Kırmızı renkli çizgi organik güneş hücrelerini temsil etmektedir. Organik güneş hücreleri esneklik, düşük maliyet, hammadde çeşitliliği ve doğaya ve insan sağlığına etkileri açısından incelendiğinde, geldiği verimliliğin (yaklaşık %18) neredeyse geleneksel güneş panellerine yaklaştığı görülmektedir. Kırmızı çizgilerde ve neredeyse tüm grafikte ilgi çekip hızlıca bir yükseliş gösteren eğri ise sarı yuvarlak dolgulu kırmızı çizgidir. Bu çizgi perovskit güneş hücrelerini göstermektedir. 2010 yılından günümüze kadar kısa zamanda hızlı bir gelişme göstererek, ucuz olması ve yüksek verimliliğe sahip olması sebebiyle çok popüler bir alan haline gelmiştir. Günümüzde elektrikli araçların bataryalarında bile kullanılabilmesi ile beraber perovskit-silisyum birlikteliğiyle elde edilen tandem güneş hücrelerinde verimlilik yaklaşık % 31,5 seviyesine ulaşmıştır [1-4, 13, 14]. Bu kadar popüler olması, ticarileşmesi için önündeki büyük engel olan, perovskitin morfolojisindeki kararlılık ve bozunma süreci ile ilgili alanlardaki çalışmalara yoğunlaşılmasına sebep olmuştur.

Bu tez çalışmasında öncelikli olarak amaç perovskitin kararlı bir yapıda elde edilmesiyle birlikte oluşturulan filmin morfolojisinin pürüzsüz, düzgün olmasını sağlamaktır. Daha sonra düzgün bir formda (minimum gözenek) ince filmi elde edilen perovskitin veriminin farklı elektron taşıyıcı ve boşluk taşıyıcı malzemeler kullanılarak artırılması ve verim artışının bu katmanlarla sağlanmasıyla birlikte, havadaki su buharı, oksijen, UV ışık gibi etkileri de minimize ederek yarı ömrünü uzatmaktır. Perovskit güneş hücrelerinin üretimi sırasında, hücredeki kararsız yapının

anlaşılabilmesi için her katmandaki yapı ayrı ayrı incelenip oksijen, nem, ışık, sıcaklık gibi farklı parametrelere tabi tutulmuştur. Bunların yanı sıra elektriksel ölçümleri, akım gerilim karakterizasyonu, farklı sıcaklıklarda karanlıkta ve aydınlıkta farklı ISOS test prosedürleri uygulanarak değerlendirilen datalar raporlanıp literatüre sunulmuştur. Farklı elektron ve boşluk taşıyan malzemeler kullanılarak üretilen aygıtların yaşlanma ve bozunma süreçleri ve bu farklı malzeme etkisinden kaynaklanan aygıt performansındaki farklılıklar incelenmiştir.





Şekil 1.2: Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL)'nin yayımladığı güneş pillerinin verimlerinin karşılaştırıldığı gelişim grafiği

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasının amacı yüksek verimli ve kararlı perovskit güneş hücreleri üreterek yaşlanma süreçlerinin yavaşlatılması için perovskit katmanın performansını artıracak farklı elektron ve boşluk taşıyan malzemeler kullanılarak eklenen katmanların verim ve kararlılık üzerine etkilerini incelemektir. Bu çalışmaların yanı sıra MAI, PbI_2 , PbCl_2 ticari malzemeleri kullanılarak üretilen perovskit tabakasında, çevreye daha uyumlu ve toksik olmayan malzemeler de denenerek, MAI, PbI_2 ve PbCl_2 içeren perovskit yapısında elde edilen verim ve kararlılığın sağlanması da bir diğer çalışma alanıdır.

Perovskit güneş hücrelerinin popüleritesinin artması ile birlikte verimlerinin daha da artması ve perovskitin kararlılığının sağlanmasıyla ilgili olarak çalışmalar hızla artmaktadır. Güneş hücresi yapısına bakıldığında ara katmalarda yüklerin ayrışmasıyla birlikte enerji kayıplarının yaşanmasıyla verimin düştüğü açıkça görülmektedir. Ara katmanlardaki bu enerji kayıplarını azaltmak için bu tez çalışmasının amaçlarından biri olan perovskitin kararlılığını ve tekrarlanabilirliğini sağlamanın yanı sıra, ara yüzeylerdeki enerji kayıplarını azaltmak için de perovskit katmanını destekleyen katmanların yani ara yüzeylerin kullanılan malzemelere göre verimliliğe ve yarı ömre katkısı da incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının literatüre katkı sağlayan ilk raporunda; p-i-n tipi aygıt yapısıyla çalışarak (transparent conductive oxide (TCO)/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene-sulfonic acid (PEDOT:PSS)/perovskite materials/ Electron Transport Layer (ETL) /Metal Electrode), farklı elektron taşıyıcı malzemelerin (Fullerene- C_{60} ; [5,6]-Fullerene- C_{70} ; [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PC_{61}BM); [6,6]-Phenyl C_{71} butyric acid methyl ester (PC_{71}BM)) bu yapıdaki elektron ileten katmanda oluşturduğu farklılıklar sayesinde ISOS-L-1 (International Summit on Organic Photovoltaics Stability Laboratory weathering test) (at 23°C and ambient humidity) testi yapılarak bu farklılıkların verim ve yarı ömür üzerine olan etkisi incelenmiştir. Aynı çalışmada perovskitin kararlılığını etkileyen MAI, PbI_2 , PbCl_2 'nin mol oranları da çalışılmıştır. Burada perovskitin yapımda kullanılan malzemelerin konsantrasyonlarının arasındaki farklılıkların perovskitin bozunması ve aygıtın yarı ömrüne olan etkisi de gözlenmiştir.

Tez çalışmasında raporlanan bir diğer çalışmada ise n-i-p tipi aygıt yapısında farklı boşluk taşıyıcı malzemeler Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) P3HT ve Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophene-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PCPDTTBT) kullanılarak üretilen aygıtların kararlılıkları, tekrarlanabilirlikleri ve verimlerdeki artış araştırılmıştır. N-i-p yapıda aygıtlarda verimin daha da iyileşmesi amacıyla Pechini metoduyla sentezlenmiş Titanyum (IV) Oxide (TiO_2) ara katman da kullanılmıştır. Bu çalışmada ek olarak üretilen aygıtlar farklı koşullar barındıran ISOS-L-1 ve ISOS-D-2 test koşulları altında yaşlandırma, verim ve yarı ömür testleri yapılmıştır.

Ayrıca kurşun içermeyen perovskit yapıları ($\text{DMACs}_2\text{Br}_6$, $\text{DMACsCd}_2\text{Br}_6$) denenmiş ve bu çalışmalar da deneyler kısmında anlatılmıştır. Gene bu çalışmalara ek olarak TiO_2 yerine, Zinc Oxide (ZnO) layer kaplanarak üretilen aygıtlar ve bunların verim ve kararlılık üzerine etkileri de deneyler kısmında sunulmuştur.

2. ENERJİ

Dünyamızda son yıllardaki teknolojik gelişmelerle birlikte hızlı nüfus artışı ve sanayileşme sebebiyle enerjiye ihtiyaç giderek artmaktadır. Enerji talebindeki artış yaşanan, çevre kirliliği yaşayan ve kaynakları giderek azalan dolayısıyla da hammaddesi tükenmekte olan dünyamız için bilim ve teknolojinin yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmuştur. Enerji kaynaklarının hammadde sıkıntısı ile birlikte fiyatlarındaki artış da global ekonomiyi etkiler hale gelmiştir. Bu durum da uluslararası çapta bir enerji krizinin habercisi olmaktadır. Tüm bu etkilerle birlikte küresel ısınma da dünya enerjisinin yaklaşık %80'inin karşılandığı fosil yakıtların yanması ile açığa çıkan CO₂ gazından kaynaklanmaktadır [12]. Fosil yakıtlar sebebiyle ortaya çıkan bu hayati sorunu için de çözüm yenilenebilir enerji olmaktadır.

2.1. Yenilenebilir Enerji

Güneş dünyanın ilk çağlardan bu yana en büyük enerji kaynaklarından biridir. Güneş için dünyanın ısı ve ışık kaynağı denmesinin sebebi, kendini sürekli olarak yenileyebilmesi ve yıl boyunca dünyadaki tüm nüfusa yeteri kadar enerji sağlayabilecek hatta fazlasını barındıran düzeyde olmasıdır [5,12]. İnsanlığın da böyle potansiyeli olan bir enerjiyi tam olarak anlaması ve verimli kullanmaya başlaması son yüzyılda gerçekleşmiştir.

Temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı güneşin, dünyanın enerji ihtiyacının karşılaması için ışınların sadece %0,02'si bile yeterlidir [11-13]. 2030 yılından sonra güneş ışınlarından elektrik enerjisi üreten güneş hücrelerinin (güneş pilleri/fotovoltaik hücre) dünyanın toplam enerji tüketiminin bir parçası olacağı ve 2050 yılına kadar ise elektrik enerjisi ihtiyacının yaklaşık maksimum %30'unu karşılayacağı beklenmektedir [12, 15]. Yenilenebilir enerji kaynakları güneş enerjisi ile birlikte, rüzgâr, biyokütle, jeotermal, hidrolik, hidrojen ve dalga enerjisidir.

2.1.1. Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr, güneşten gelen elektromanyetik ışınların (Gama ışınları, x-ışınları, ultraviyole ışık, görünür ışık, kızıl ötesi ışık ve radyo dalgaları) atmosferde farklı

sıcaklıklardaki hava katmanlarının (soğuk hava ile sıcak hava) yer değiştirmesi sonucu oluşan doğa olayıdır [16]. Yer yüzeyinin farklı ısınması, yeryüzündeki fiziki farklılıklar, hava sıcaklığının, basıncın ve nemin farklı olması da rüzgârın oluşumuna sebep vermektedir. Rüzgârdan enerji elde edilmesi, rüzgârın kinetik enerjisinin rüzgâr tribünleri aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesi ile sağlanmaktadır [17]. Rüzgârın özellikleri, bulunan coğrafi konum ve zamana bağlı olarak farklılık göstermektedir. Rüzgârı ifade etmek için iki parametreye ihtiyaç vardır: hız ve yön. Rüzgâr hızı yükseklikle artmaktadır ve rüzgâr türbinlerinden enerji elde edebilmek için ise en az 10-50 metre yükseklikteki rüzgâra ihtiyaç vardır. Rüzgâr enerjisinden elektrik elde etmek için yapılan türbin yatırımları ilk yıl kapasitelerinin düşük olması, değişken enerji ve bakım prosedürleri gibi dezavantajlarının aksine tükenme ve zamanla fiyat artışı olmaması, işletme maliyetinin düşüklüğü, tesis koşullarının basitliği gibi avantajları ile de öne çıkmaktadır [12,17]. şekil 2.1’de rüzgâr tribünleri aracılığıyla elektrik enerjisi üretilmesi gösterilmiştir [18] .

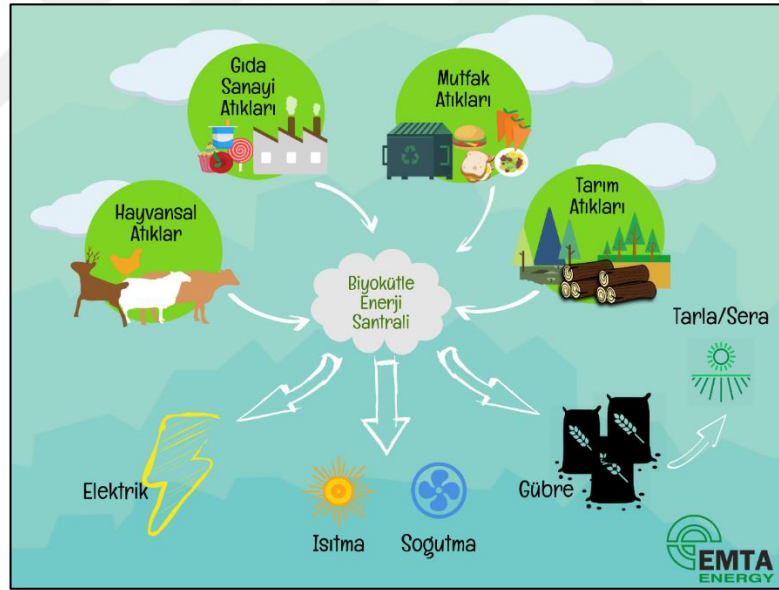


şekil 2.1: Rüzgâr tribünleri aracılığıyla elektrik üretilmesi

2.1.2. Biyokütle Enerjisi

Türkiye’de 5346 sayılı Kanun’a göre biyokütle; ithal edilmemek şartı ile topluma ait atıkların (Tarımsal, orman ve orman ürünlerinden elde edilen, hayvansal, kentsel ve endüstriyel) sahip olduğu kütle olarak tanımlanmaktadır [19]. Biyokütle

enerjisi sözü edilen bu atıkların yakılması ya da atık cinsine göre belli işlemlerden geçirilmesi sonucu ortaya çıkan enerjidir. Biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar da ısı ya da elektrik enerji olarak da kullanılmaktadırlar. Tarımsal biyokütle kaynakları, kanola, ayçiçeği, soya gibi yağlı tohumlu bitkiler; patates, buğday, mısır, şeker pancarı gibi şeker ve nişasta bitkileri; keten, kenevir, sorgum, miskantus gibi elyaf bitkileri; dal, sap, saman, kök, kabuk gibi bitkisel atıklardan oluşmaktadır. Orman ve orman ürünlerinden elde edilen biyokütle kaynakları ise, orman endüstrisi atıklarından ve enerji bitkilerinden oluşmaktadır. Hayvansal biyokütle kaynakları ise, büyükbaş ve küçükbaş hayvanların dışkıları, mezbaha atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklardan oluşurken; kentsel ve endüstriyel atıklardan elde edilen biyokütle kaynakları, biyolojik kökenli endüstri atıkları ve arıtma çamurlarından oluşmaktadır [19]. Biyokütlelerden enerji elde etmek gelişmiş teknoloji ve çok miktarda su gerektirmektedir ve verimleri düşüktür. Şekil 2.2’de biyokütle enerjisi aracılığıyla elektrik enerjisi üretilmesi gösterilmiştir [20] .



Şekil 2.2: Biyokütle enerjisi ile elektrik üretilmesi

2.1.3. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji, yerkabuğunun farklı derinliklerinde yağmur ve kar sularının birikerek ısı ve basınç sebebiyle sıcaklıklarının artması sonucu biriken potansiyel enerjidir. Jeotermal enerji; bölgesel farklılıklardan kaynaklanan atmosferik ortalama

sıcaklığın daha üstünde olan ve etrafındaki yeraltı ve üstü sulara göre içerisinde daha fazla çözünmüş mineraller barındıran ve yüzeye sıcak su, buhar ve gazlar ile taşınan ısı enerjisi olarak da adlandırılmaktadır [19]. Yeraltından yerüstüne çıkan bu suların veya gazların enerjisi, buhar türbinleri ve jeneratörleri yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Bir başka şekli ise Nevşehir’de olduğu gibi yeraltındaki doğal sıcak suların borular vasıtasıyla şehrin altında gezinerek ısı enerjisi olarak kullanılmasıdır. Elektrik enerjisinin yanısıra bölgesel ısı ihtiyaçlarının da karşılandığı bu yöntemde, ürün kurutma ve organik tarımda da faydalanılmaktadır. Ayrıca termal sağlık turizmi amaçlı da jeotermal kaynaklardan yararlanılmaktadır. Şekil 2.3’de jeotermal enerji aracılığıyla elektrik enerjisi üretilmesi gösterilmiştir [21] .



Şekil 2.3: Jeotermal enerji ile elektrik üretilmesi

2.1.4. Hidrolik Enerji

Hidrolik güç, sudan elde edilen enerjidir. Tıpkı güneş enerjisi gibi hidrolik enerji de insanlığın var olduğu ilk günden bu yana yaygın şekilde kullanılan enerji türüdür. Hidrolik enerji elde edilirken suyun var olan potansiyel enerjisi kinetik enerjiye dönüştürülerek elektrik elde edilmektedir. Yüksek alanda biriktirilen su, daha alçak yükseklikteki yerlerde türbinlere iletilerek suyun gücünden yararlanılıp elektrik üretilmektedir [22-23]. Hidrolik enerji yenilenebilir enerji kaynakları arasında en yaygın kullanılan enerji türü olarak bilinmektedir. Temiz enerji türüdür, doğayı koruyarak insan sağlığını da gözetmektedir. Hidroelektrik santraller ise biriken su kaynaklarını elektriğe dönüştürme amaçlı kurulmuşlardır. Hidroelektrik enerji

özellikle gelişmekte olan ülkeler için çok büyük bir potansiyeli barındırmaktadır. Tabii ki burada ülkenin sınırları içerisinde kalan tüm dağal su kaynaklarının potansiyeli de önem arz etmektedir. Suyun doğal döngüsü sayesinde hidroelektrik enerjisinin bitmez tükenmez bir kayanağa sahip olduğu görülmektedir. Tüm dünyada yaklaşık olarak üretilen elektriğin yaklaşık %71'i hidroelektrik santrallerden üretilmektedir [22-23]. Hidroelektrik santraller, yüksek verimli, uzun süre kullanılabilen ve işletme olarak gideri düşük olmakla birlikte dışa bağımlılığı olmayan yerli kaynaktır. Şekil 2.4'de hidrolik enerji aracılığıyla elektrik enerjisi üretilmesi gösterilmiştir [24].

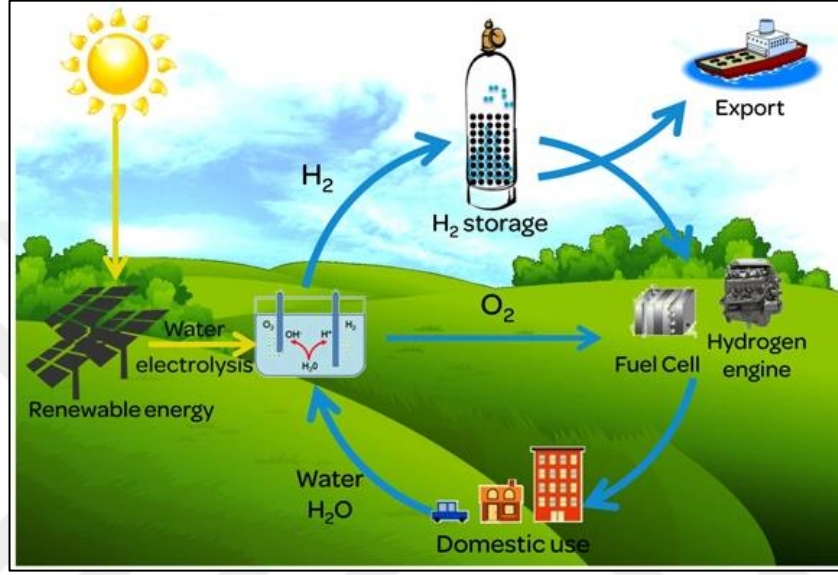


Şekil 2.4: Hidrolik enerji ile elektrik üretilmesi

2.1.5. Hidrojen Enerjisi

Güneş'in devamlılığını sağlayan güneş içerisinde meydana gelen çekirdek tepkimeleridir [25]. Bu tepkimelerin yakıtı olarak kullanılan tetikleyici yakıt ise hidrojendir ve hidrojen evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen enerjisi doğada bileşikler halinde bulunan hidrojen gazının işlenmesi ve istenilen hammadde kaynağına dönüştürülmesi ile oluşmaktadır. Güneş, rüzgr, hidrolik, jeotermal gibi doğal bir enerji kaynağı olmasa da sürüdürebilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş olup, 1700'lerde yanabilme özelliğine sahip olduğu anlaşılan, evrende en çok bulunan zararsız, kokusuz, renksiz ve hafif bir gazdır [26].

Temiz enerji için eşsiz bir tamamlayıcıdır. Hidrojen çeşitli şekillerle (fosil yakıtlardan termokimyasal yöntemlerle, suyun elektrolizi ile fotoelektrokimyasal yöntemle güneş enerjisinden, fotobiyolojik yöntemlerle yosunlardan vb.) üretilerek gaz sıvı veya kimyasal bileşik halinde depolanabilmektedir. Depolanan hidrojen ise yakma ve yakıt pilleri teknolojileri kullanılarak enerjiye çevrilmektedir [27]. Şekil 2.5'te hidrojen enerjisi aracılığıyla elektrik enerjisi üretilmesi gösterilmiştir [28].



Şekil 2.5: Hidrojen enerjisi ile elektrik üretilmesi

2.1.6. Dalga Enerjisi

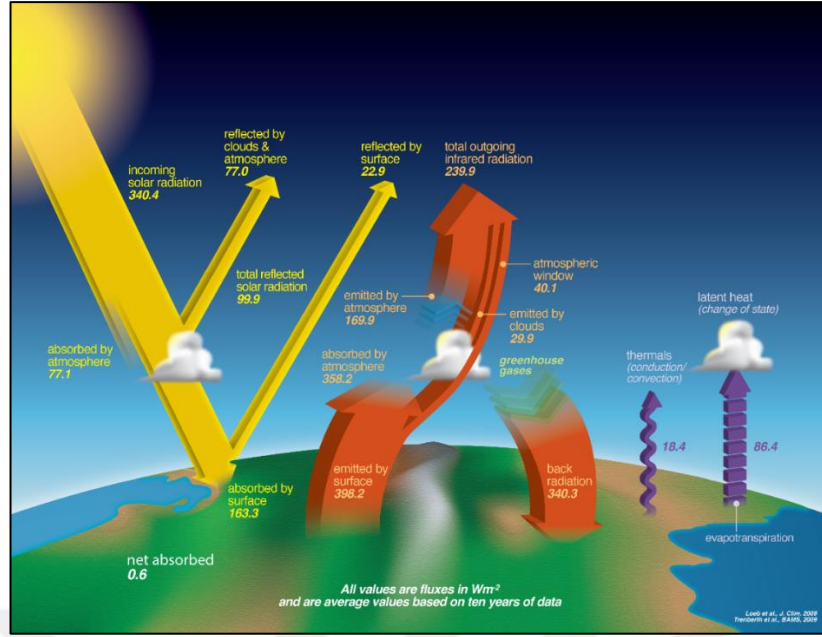
Dalga enerjisi, rüzgârların deniz ve okyanuslarda oluşturduğu gel git ve dalgaların hareketlerinden elde edilen enerji türü olarak adlandırılmaktadır. Dünyanın %75'inin sularla kaplı olduğu ve bunun da %97'sinin denizler ve okyanuslar olduğu göz önüne alındığında, dalga enerjisinin potansiyelinin yüklüğü görülmektedir. Tabii olarak bu enerji türü denizlere ya da okyanuslara kıyısı olan ülkeler tarafından tercih edilse de ülkemizde de dalga enerjisi kullanılarak elektrik üretimi denemeleri başlamış bulunmaktadır [29-30]. Çevre dostu olmasının yanı sıra, dış kaynaklara bağımlılığı azaltır, çok yüksek miktarlarda enerji üretebilme kapasitesine sahip olup, güvenilir bir enerji kaynağıdır. Dezavantajları ise, belli lokasyonlara kurulabilmeleri, deniz ekosistemine bölgesel olarak etki etmesi, gürültülü çalışması ve görsel olarak kirlilik oluşturması, maliyetin yüksek olması şeklinde sıralanmaktadır [30] Şekil 2.6'da hidrolik enerji aracılığıyla elektrik enerjisi üretilmesi gösterilmiştir [31].



Şekil 2.6: Dalga enerjisi ile elektrik üretilmesi

2.1.7. Güneş Enerjisi

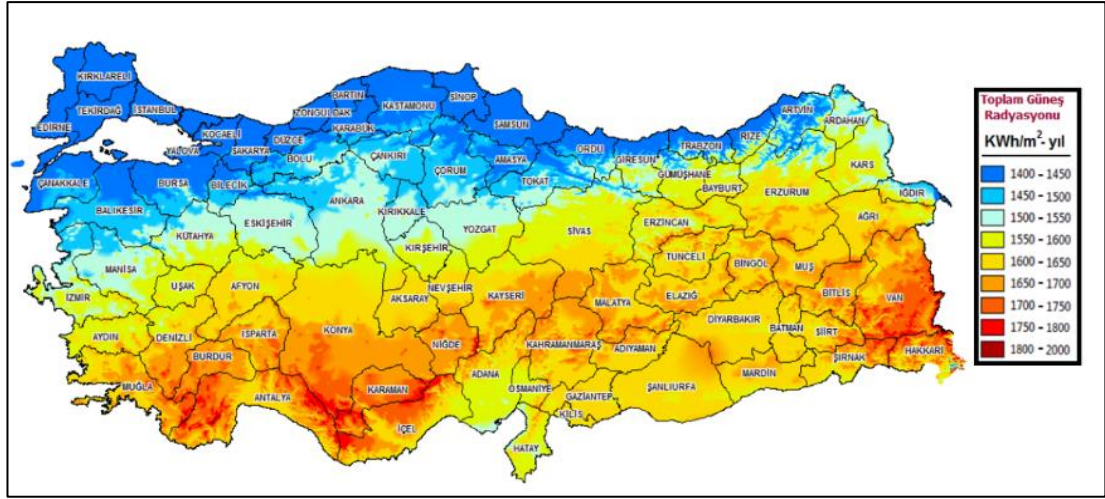
Binlerce, milyonlarca hatta milyarlarca yıldır Güneş, dünya ekosisteminde canlılığın, hayatın ve enerjinin ana kaynağı olmuştur. Güneş'in, Samanyolu Galaksisi'ndeki milyarlarca yıldızdan biri olmakla beraber, katı ya da sıvı bir formu olmamakla birlikte, en temel maddesi olan hidrojenin çekirdek tepkimeleri ile helyuma dönüşmesiyle, sürekli olarak bu tepkimelerin gerçekleştiği bir gaz kütlesi olduğu görülmektedir. Bu çekirdek tepkimeleri sonucunda Güneş ışınları dünyaya farklı dalga boylarına sahip elektromanyetik ışınlar yoluyla ulaşırlar. En kısa dalga boyuna ve en yüksek enerjiye sahip gama ışınları, X-ışınları, Ultraviöle (mor ötesi) ışık, Görünür (visible) ışık, Infraröle (kızılötesi) ışık, mikrodalga ışınları ve en uzun dalga boyuna ama en küçük enerjiye sahip radyo dalgaları; elektromanyetik güneş spektrumunu oluşturmaktadırlar [32]. Doğal olarak Güneş'ten Dünya'ya bu elektromanyetik ışınların sadece küçük bir kısmı (yaklaşık iki milyarda biri) ulaşsa da, ulaşan bu kısım bile dünyamız için çok yüksek potansiyel barındırmaktadır. Şekil 2.7'de Dünya'ya ulaşan güneş ışınlarının ise tamamı yeryüzüne ulaşamaz ve soğurulmadığı gösterilmektedir [33]. Dünya'nın koruyucu kalkanı atmosfer tarafından bir kısmı soğurulurken bir kısmı da bulutlardan ve yer küreden geri yansır [2, 4, 12, 34-36].



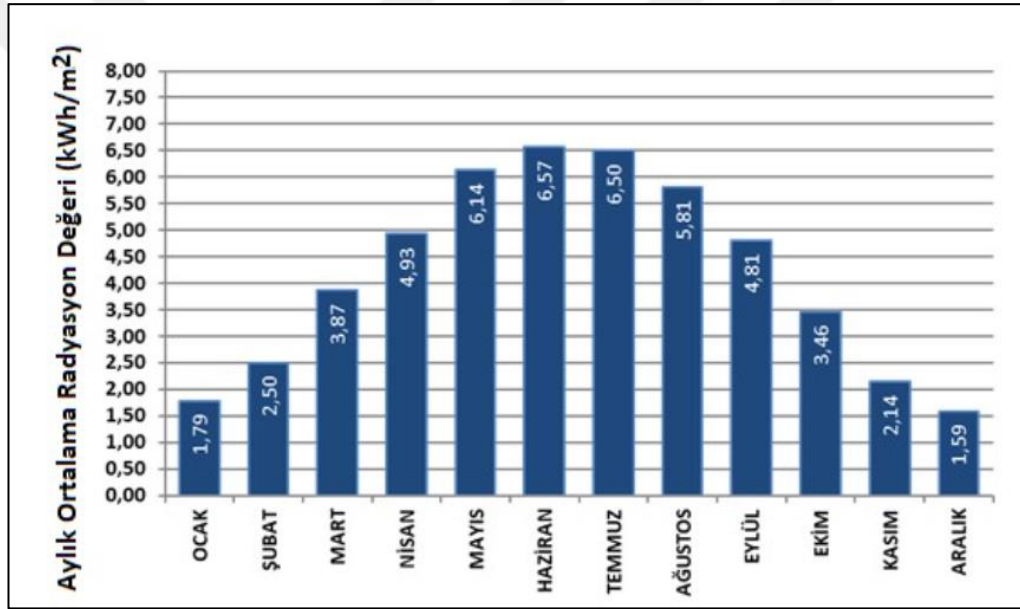
Şekil 2.7: Güneş Enerjisinin atmosfer ve yer küre üzerindeki dağılımı

Özetle, Güneş'ten Dünya'ya ulaşan ışınlar çok küçük bir yüzde olmasına karşın, ve atmosferden girip yeryüzüne ulaşana kadar kayıplar olsa da, Güneş enerjisi gelecekte birincil enerji kaynağımız olacaktır [37]. Güneş enerjisi çevre dostu olmakla birlikte doğada bol miktarda bulunmaktadır. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güneş hücreleri göz önüne alındığında, bu dönüşüm gelecek vaad ederek güvenilir bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Temiz ve sürdürülebilir bir enerjidir.

Türkiye coğrafi konumu sebebiyle güneş enerjisi yönünden yüksek bir potansiyele sahiptir. Şekil 2.8'de ve 2.9'da Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası (GEPA)'na göre yıllık ortalama güneşten yararlanma süresi 2741 saat, ışınlım değeri ise $1527,46 \text{ kWh/m}^2$ 'dir. Aşağıdaki grafikte bu verilerin potansiyel ve aylık ortalaması verilmiştir [38].



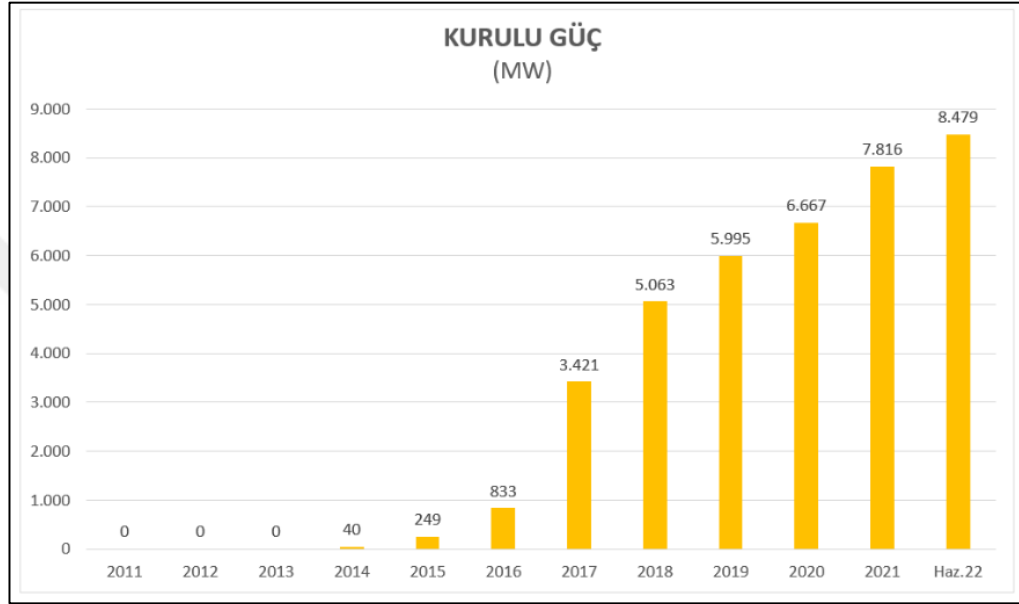
Şekil 2.8: Türkiye’de güneş enerjisi potansiyeli yıllık verileri



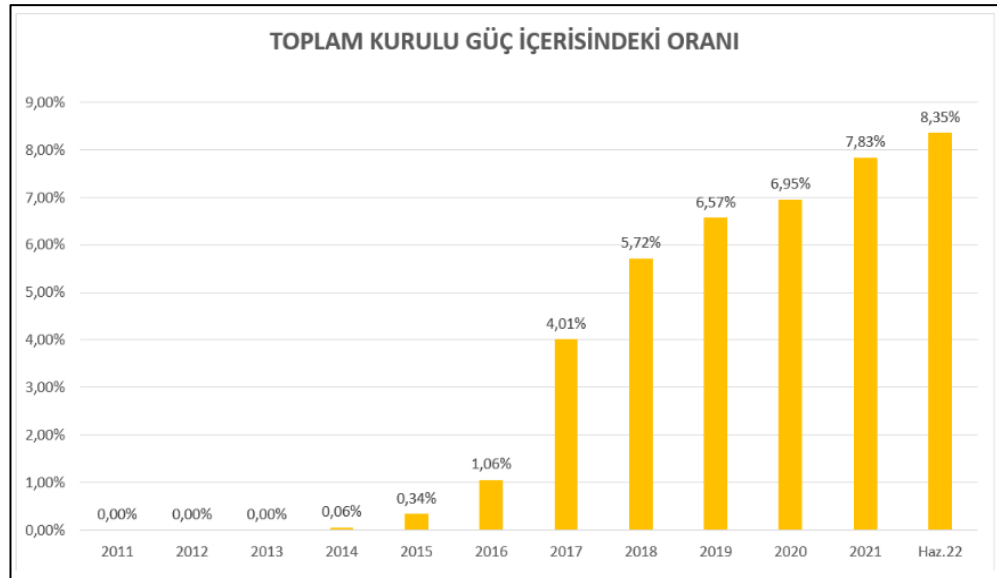
Şekil 2.9: Türkiye’de güneş enerjisi potansiyeli aylık verileri

Türkiye, 2021-2022 yılı verilerinde dünya genelinde güneş panellerine yatırım yapan ilk on ülke arasındadır. Güneş panelleri üretiminde Avrupa’da birinci, dünyada dördüncü sırada olsa da, aktif kullanımda ancak onaltıncı sıraya yerleşmektedir [39]. Küresel ısınmanın 1.5°C ile sınırlı kalması hedefi ve net sıfır karbon politikasından dolayı yenilenebilir enerjinin giderek payı artırarak elektrik enerjisi üretimindeki oranının %86 seviyesine ulaşması gerekmektedir. Bu hedefler için de tüm dünyada güneş enerjisi santralleri yapılmakta ve yapılması planlanmaktadır [39-40].

Türkiye’de ise güneş enerjisinden yararlanılarak güneş hücrelerinin kullanılması ise 1970’lerden bu yana başlamıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi Türkiye Güneş Enerjisi potansiyeli açısından coğrafi konumu sebebiyle oldukça şanslıdır. 2022 yılı yaz ayı verilerine bakıldığında güneş enerjisinden elde edilen toplam elektrik gücü 8,479 MW, toplam kurulu güç oranı ise % 8,35’tir. Aşağıda şekil 2.10 ve 2.11’den de görüleceği gibi özellikle 2015 yılından sonra hızlı bir artış göstermektedir [39-40].



Şekil 2.10: Türkiye’de güneş enerjisinden elde edilen elektrik enerjisi miktarı



Şekil 2.11: Türkiye’de güneş enerjisinden elde edilen elektrik enerjisi miktarının yıllara göre değişim grafiği

Fotovoltaik hücrelerde, hücrelerin biraraya getirilmesi ile güneş modülleri oluşturulmaktadır. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek için kullanılan güneş modüllerinin yüzey alanları 2.1 m^2 güçleri ise 675 Wp 'dir. Güneş modülleri ise bir araya gelerek yüksek güçlerde güneş panellerini ve onlar da bir araya gelerek güneş elektrik santrallerini (GES) oluşturmaktadır [38].

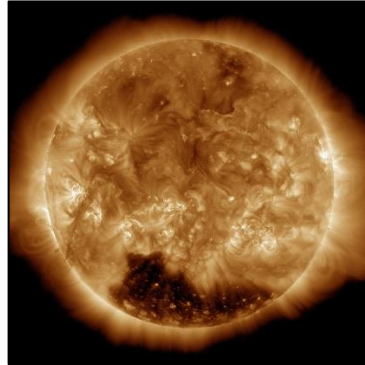


3. GÜNEŞ VE GÜNEŞ HÜCRELERİ

Günümüz dünyasının hızla ve durmaksızın gelişmesi ile birlikte hem enerjiye olan ihtiyacın artması, kaynakların hızla tükenmesi hem de çevre kirliliği sebebiyle yenilenebilir enerjinin önemi daha önceki bölümlerde dikkatle söz edilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında ise güneş enerjisinin muazzam potansiyeli ve hızla gelişmekte olduğu da vurgulanmıştır. Söz konusu güneş hücrelerinden elektrik enerjisi elde edilirken yani fotovoltaik etki, bu enerjinin hammaddesi olarak güneş ışınları kullanılmaktadır.

3.1. Güneş

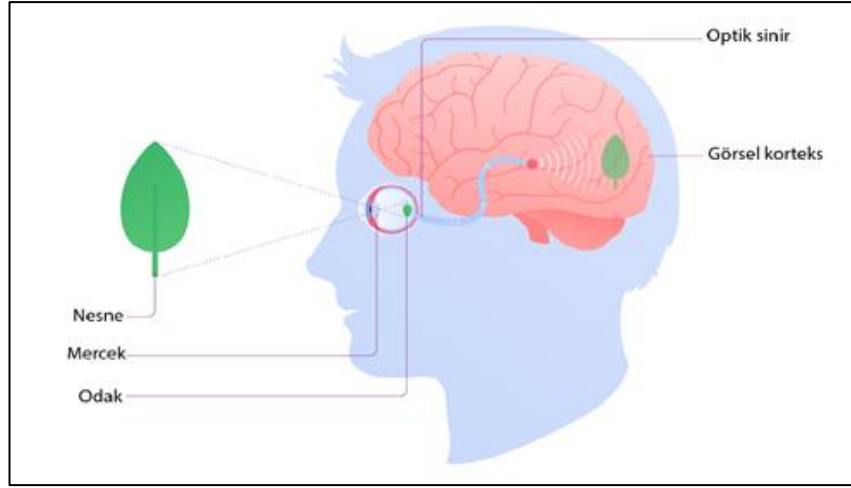
Güneş, orta büyüklükte Güneş Sistemi'nin merkezinde yer alan ve Güneş Sistemi'nin tek başına kütlelerinin yaklaşık %99,8'ini oluşturan bir yıldızdır. Geriye kalan kütle ise gezegenler, asteroitler, gök taşları ve kuyruklu yıldızlardan vb. oluşmaktadır. Güneş, Dünya üzerindeki hayatın neredeyse temel yapı taşıdır ve hayatın var olmasını sağlamaktadır ve şekil 3.1'de gösterilmiştir [41].



Şekil 3.1: Isı ve ışık kaynağı Güneş

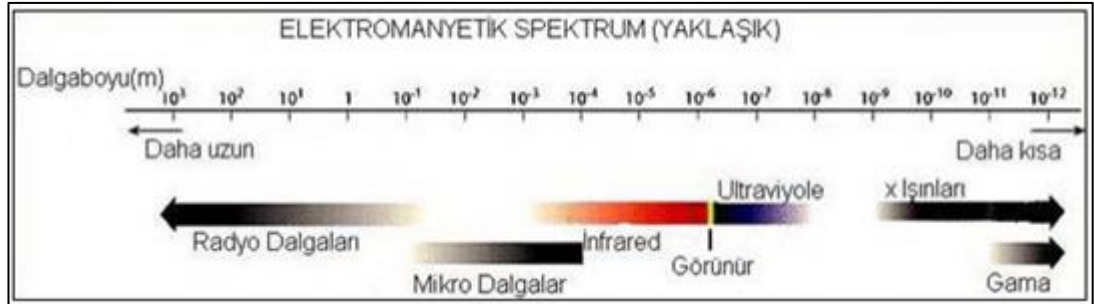
3.1.1 Işık

Nesneleri görmemizi sağlayan şey gözlerimiz ve ışıktır. Beş duyu organlarımızdan biri olan gözlerimizin, görme eylemini gerçekleştirmesi için bir ışık kaynağından veya cisimlerden yansıyan ışınların, göz bebeğinden göze girerek retinada sarı leke üzerine düşmesi gerekmektedir [42].



Şekil 3.2: Görme olayının gerçekleşmesi

Görme olayının gerçekleşmesi ancak bir ışık sayesinde gerçekleşmektedir ve şekil 3.2’de gösterilmiştir [43] . Günlük hayatımızda nesneleri görmemize yarayan ışık güneşten gelen elektromanyetik ışımanın bir bileşenidir ve görünür (visible) olarak adlandırılır ve dalga boyu yaklaşık olarak 400 ile 700 nm arasındadır [44, 45]. Güneşten gelen farklı dalga boylarındaki ışınımın sıralı bir şekilde olan görünümü Elektromanyetik Güneş Spektrumu ile ifade edilmektedir ve şekil 3.3’te gösterilmiştir [45].

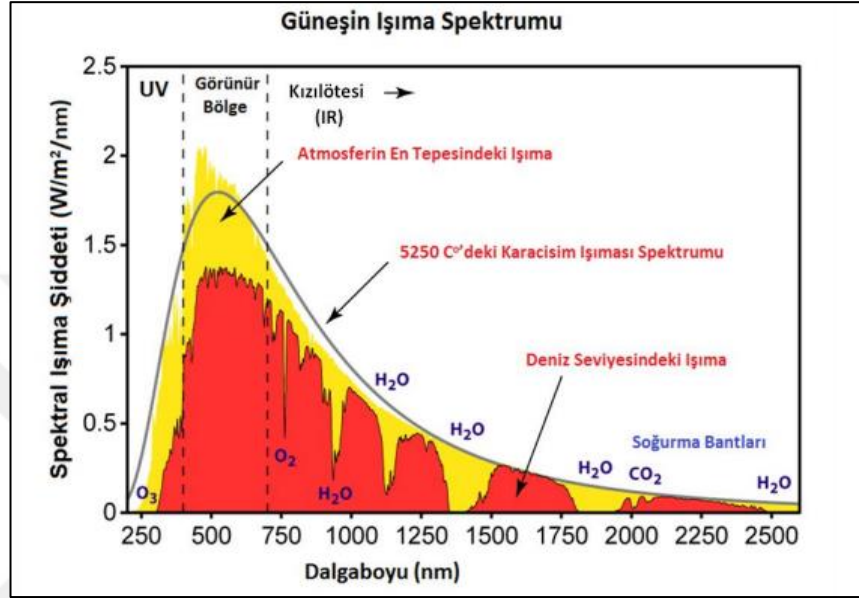


Şekil 3.3: Işığın elektromanyetik spektrumu

Bütün elektromanyetik dalgalar birbirlerine benzerler bununla birlikte güneş spektrumunda ana gruplar geçişlerle belirlenmiş olsa da bu grupların alt grupları da vardır ve maddelerle olan ilişkilerindeki farklılık gereği, değişik özellikler de gösterirler.

3.1.2. Solar Radyasyon (Işıma) Şiddeti

Işıma şiddetini saniye başına bir metrekareye çarpan ışık enerjisi miktarı şeklinde açıklamak mümkündür [46]. Solar radyasyon genellikle Watt/m^2 cinsinden ifade edilir. Şekil 3.4'te güneşin ışıma spektrumu gösterilmiştir [47].



Şekil 3.4: Güneşin ışıma spektrumu

Güneş ışınlarını oluşturan belirli dalga boyu aralığındaki ışıma ise spektral ışıma şiddeti adını alır ve birimi, $\text{Watt/m}^2\text{nm}$ 'dir. Güneşten dünyamıza gelen ışıma şiddeti her dalga boyunda aynı özelliği göstermez ve tıpkı kara cisim ışımasına benzeyen bir dağılım gösterir. Bu dağılım atmosferik etkilerden dolayı ışıma spektrumu aynı değildir [4, 48]. Buna ek olarak ışımayı etkileyen bir diğer parametre ise ışımanın atmosferde aldığı yoldur.

3.1.3. Atmosferik Mesafe (AM, Air Mass)

Atmosferik mesafe güneş ışıyım şiddetini değiştirebilen önemli bir parametredir. Dünyada yer küre üzerinde ölçülen ışıyım ile atmosferde herhangi bir yerde alınan ışıyım değerleri farklı olacaktır. Air Mass, güneş ışınlarının atmosfere girdikten sonra yeryüzüne ulaşması için geçen mesafe olarak tanımlanmaktadır. Başka bir deyişle atmosferden geçen ışığın optik uzunluğunun göreceli bir ölçüsüdür [49]. Deniz

seviyesinde güneş tam tepedeyken Zenith açısı sıfır iken hava kütlesi 1'e eşittir. Zenith açısı büyüdükçe doğrudan güneş ışığının atmosferde aldığı yol uzar ve hava kütlesi artar. Buna karşılık kara yüksekliği arttıkça hava kütlesi ve atmosfer kalınlığı azalır. Hava kütlesini ölçen bu katsayı güneşten gelen elektromanyetik ışınların spektrumunun karakterize edilmesinde kullanılır. Bununla birlikte hava kütlesi katsayısı standartlaştırılmış koşullar altında güneş hücrelerinin karakterize edilmesinde de kullanılmaktadır. "AM1.5" karasal güneş hücrelerinin karakterizasyonunda kullanılmaktadır [47, 49-52]. Hava kütlesi katsayısı formülüne edilirse; L atmosferde güneş ışınların aldığı yol; z, Zenith açısı; dünya normaline göre gelen güneş ışınlarının yaptığı açı olarak tanımlanırsa L_0 ; deniz seviyesinde (Zenith=0) dünya yüzeyinin normaline olan yol uzunluğudur.

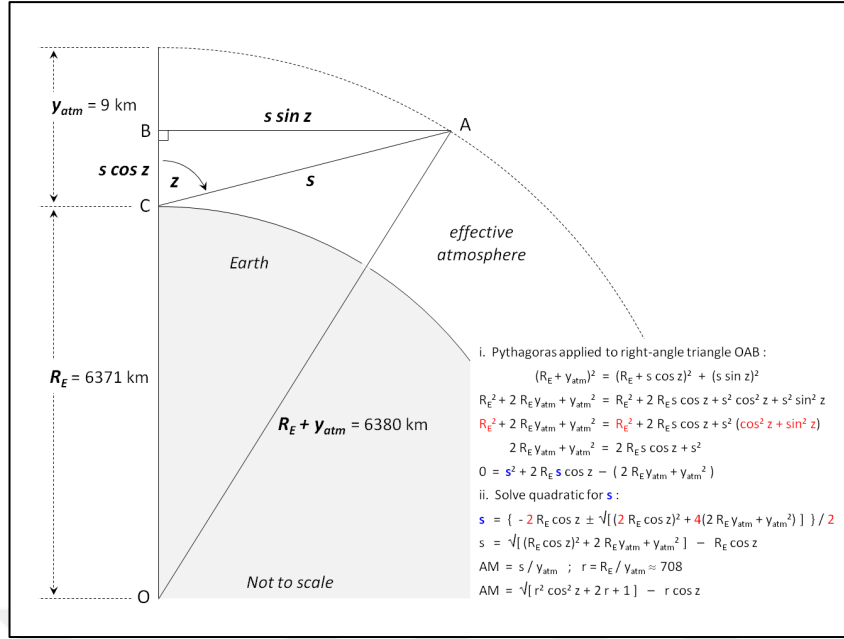
$$AM = \frac{L}{L_0} \quad (3.1)$$

AM, formülden de anlaşılacağı gibi, Güneş'in gökyüzündeki yüksekliğine, aldığı yola bağlıdır. Dolayısıyla mevsimlere, gözlemcinin bulunduğu konum ve hatta saatlere göre bile değişir. AM için hesaplar aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$AM \approx \frac{1}{\cos z} \quad (3.2)$$

Bu formül de atmosferin yüksekliği ihmal edilmiştir, çünkü hava kütlesinin uzunluğunun sonsuza doğru olduğu ön görülmektedir. Ancak Zenith açısının yaklaşık 75°'ye yaklaşması durumunda aşağıdaki formül ve modelleme Kasten ve Young (1989) tarafından önerilerek formülde iyileştirme yapılmıştır [47, 49-52] ve şekil 3.5'te hesaplamalar gösterilmiştir:

$$AM = \frac{1}{\cos z + 0.50572(96.07995 - z)^{-1.6364}} \quad (3.3)$$



Şekil 3.5: Zenith Açısının hesaplanması

Atmosfer basit bir küresel kabuk gibi modellenirse;

$$AM = \sqrt{(r \cos z)^2 + 2r + 1} + r \cos z \quad (3.4)$$

ve dünyanın yarı çapı $R_E=6371$ km, atmosfer yüksekliği $y_{atm}=9$ km, $r = R_E / y_{atm} \approx 708$ alınıp; iki büyük sayının farkını alma göz ardı edilirse; formül

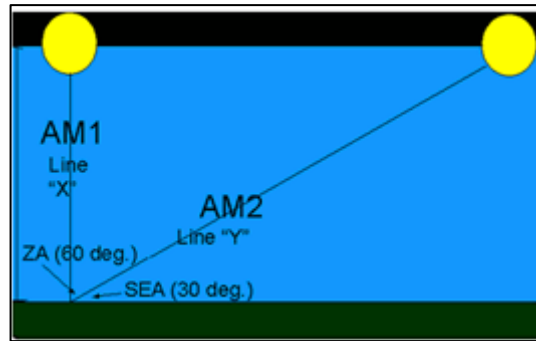
$$AM = \frac{2r+1}{\sqrt{(r \cos z)^2 + 2r + 1} + r \cos z} \quad (3.5)$$

şeklini alır. Bu formül de başlangıçtaki ampririk formülü ifade etmektedir. Deniz seviyesindeki hava kütlesi katsayıları tahminleri aşağıdaki tablo 3.1’de verilmiştir [52].

Tablo 3.1: Zenith açısına karşılık gelen değerler

Z	Flat Earth	Kasten & Young	Spherical Shell
Degree	(A.1)	(A.2)	(A.3)
0 °	1.0	1.0	1.0
60 °	2.0	2.0	2.0
70 °	2.9	2.9	2.9
75 °	3.9	3.8	3.8
80 °	5.8	5.6	5.6
85 °	11.5	10.3	10.6
88 °	28.7	19.4	20.3
90 °	∞	37.9	37.6

AM0; atmosfer dışındaki optik mesafe katsayısını belirtmektedir bu da yaklaşık 5,800 K'(kara cisim) ve güneş sabiti olan 1,36 KW/m² ışıma şiddetine sahip koşullar olarak ifade edilmektedir. Uzay uygulamalarında kullanılan güneş hücreleri AM0 koşulları ile karakterize edilmektedir şekil 3.6 'da AM1 ve AM1.5 açıları ve değerleri gösterilmiştir [53].



Şekil 3.6: Air Mass1 ve Air Mass2 yeryüzüne ulaşma açı değerleri

AM1; güneş doğrudan tepedeyken yani Zenith açısı sıfırken ve deniz seviyesindeki koşullarda güneş hücrelerinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Genellikle ekvator ve tropik bölgelerdeki uygulamalarda güneş hücrelerinin bu koşullarda ölçümü yapılmaktadır. AM1.5 ise 1.5 atmosferik kalınlık ve 48.2° Zenith açısına denk gelmektedir. AM1.5 güneş hücrelerinin karakterize edilmesinde standardizasyon amacıyla kullanılmaktadır. Dünya üzerinde bu değer AM1.5G veya

AM1.5D olarak kullanılmaktadır. G, global ışıma spektrumunu temsil ederken D, direct ışıma spektrumunu temsil etmektedir. AM değerlerine karşılık gelen ışıma şiddeti de aşağıdaki tablo 3.2’de verilmiştir [4].

Tablo 3.2: Zenith açısına karşılık gelen ışıma şiddeti değerleri

Air Mass (D)	Işıma Şiddeti (W/m ²)
0	1353
1	947
1.5	846

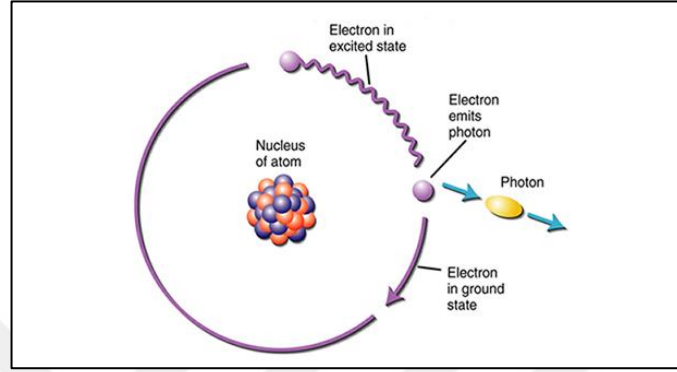
Atmosferin difüzyon etkisi de bu hesaplama katılırsa; %10’luk bir artış sağlanıp AM 1.5G 930 W/m²’ye eşit olacaktır. Bu değeri de hesaplamalarda kolaylık olması açısından 1000 W/m²’ye çekilmiştir. Güneş simülatörleri altında karakterizasyonları yapılan güneş hücreleri 1000 W/m²’lik lambalarla ölçülmektedir [4, 53, 54].

3.2. Güneş Hücreleri

Güneş hücrelerinin temel çalışma prensibi 1839 yılında Fransız Fizikçi Becquerel tarafından gözlemlenen fotovoltaiik etkiye dayanmaktadır. Bu etki ışık altında iki farklı malzemenin bir araya gelmesiyle oluşan sınır bölgesinde meydana gelen potansiyel farka dayanmaktadır. Burada dışardan gelen ışık yani foton soğurularak elektron-boşluk çiftlerinin oluşması, yük taşıyıcıların elektrotlara gitmesi ve eklem bölgesinde bu taşıyıcıların ayrışması gerçekleşmelidir [1,4,12,55,56].

Işık, kesikli küçük enerji paketçikleri şeklinde yayılmaktadır. Bu enerji yüklü paketler foton adını almaktadır. 1900 yılında Alman Fizikçi Max Planck ışığın kuantı adı verilen küçük enerji paketçigi şeklinde olduğunu açıkladığında bunun Newton’un optiğine göre daha geniş açıklanması, 1905 yılında ise Albert Einstein tarafından da fotoelektrik olay incelenirken ışımanın doğasının kuantize olduğunu önermesiyle desteklenmiş oldu. Foton, durgun kütlesi sıfır olan, ışık hızıyla hareket edip dalga şeklinde yayılan ama etkileşimlerde parçacık özelliği de gösterebilen, elektromanyetik kuvveti ileten, kütlesi sıfır olmasına rağmen kütle çekiminden bile etkilenen hem

parçacık hem de elektromanyetik dalgadır. Fotonun, ışığın klasik dalga modeli ile tam olarak açıklanamaması dolayısıyla Einstein tarafından ışığın bu modern teoremi açıklanmıştır. Işığın yeni açıklanan kuramdaki bu iki yönlü birlikteliği hem dalga hem parçacık olması ancak ve ancak foton tanımıyla açıklanabilmektedir [44, 57-59]. Şekil 3.7’de ise atom ve uyarılmış elektron gösterilmektedir [57].



Şekil 3.7: Atom ve etrafındaki elektronların enerji değişiklikleri

Einstein’a göre fotonun taşıdığı enerji elektromanyetik dalgaların frekansları ile orantılıdır ve aşağıdaki şekilde verilir:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.6)$$

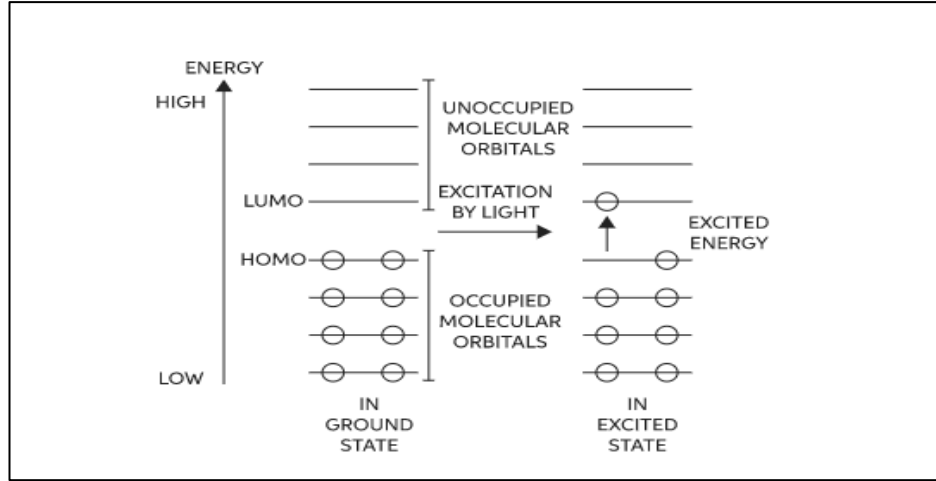
Burada E fotonun enerjisiyken; f elektromanyetik dalgaların frekansı, h ise Planck sabitidir. Planck sabitinin değeri $6,626 \cdot 10^{-34}$ joule. s; c ise ışık hızı $299.792.458$ m/s’dir [44,57-59].

Tıpkı fotonlar (ışınma gibi yayınladıklarında ya da absorbe ettiklerinde yok olma ya da oluşma) gibi güneş hücrelerinde kullanılan malzemelere de ışık düştüğünde, malzemeyle ışık arasında geri yansıma, soğrulma ya da içinden geçme şeklinde üç durum gerçekleşebilir. Bunların bazıları birlikte gerçekleşebileceği gibi, bir kaçı bir arada da olabilmektedir. Gelen ışığın malzemeyle de ya da katmanla karşılaşması sonucu, ışığın malzemenin içinden geçmesine geçirgenlik denilmektedir. Işık, malzemenin içinden geçerken, bir bölüm de kesin olarak malzeme tarafından soğurulmaktadır [60]. Geçirgenlik malzemeden geçen ışığın, gelen ışığın şiddetine bölümü şeklinde ifade edilmektedir. Bu formülden de anlaşılacağı gibi geçirgenlik gelen ışık şiddetiyle ters orantılıdır. Soğurma ise geçen ışık şiddetinin gelen ışık

şiddetine bölünüp logaritmasının alınmasıyla elde edilmektedir. Malzemenin gelen ışığı soğurabilmesi için, gelen ışığın enerjisinin, malzemenin enerji bant aralığından daha yüksek olması gerekmektedir [4, 61]. Birinci nesil güneş hücreleri tekli veya çoklu silikon kristallerden oluşurken, ikinci nesil güneş hücreleri az malzeme ihtiyacı, geniş alanlara ve plastik yüzeylere uygulanabilirliği ile çok sayıda avantaja sahiptir. Üçüncü nesil güneş hücreleri ise organik elektronik alanını doğuran türlerdir. Organik güneş hücreleri boya duyarlı güneş hücreleri, tandem, hibrit ve perovskit güneş hücreleri bu neslin yapı taşlarıdır.

Fotonların güneş hücrelerini oluşturan katmanlardaki malzemeler tarafından soğurulması ile güneşten gelen ışınların elektrik enerjisine dönüştürülmesi başlamaktadır. Bu şekilde basit olarak anlatılsa da burada enerji bant aralıklarının ve moleküler orbital teorisinin detaylı olarak anlatılması gerekmektedir [55, 60, 61].

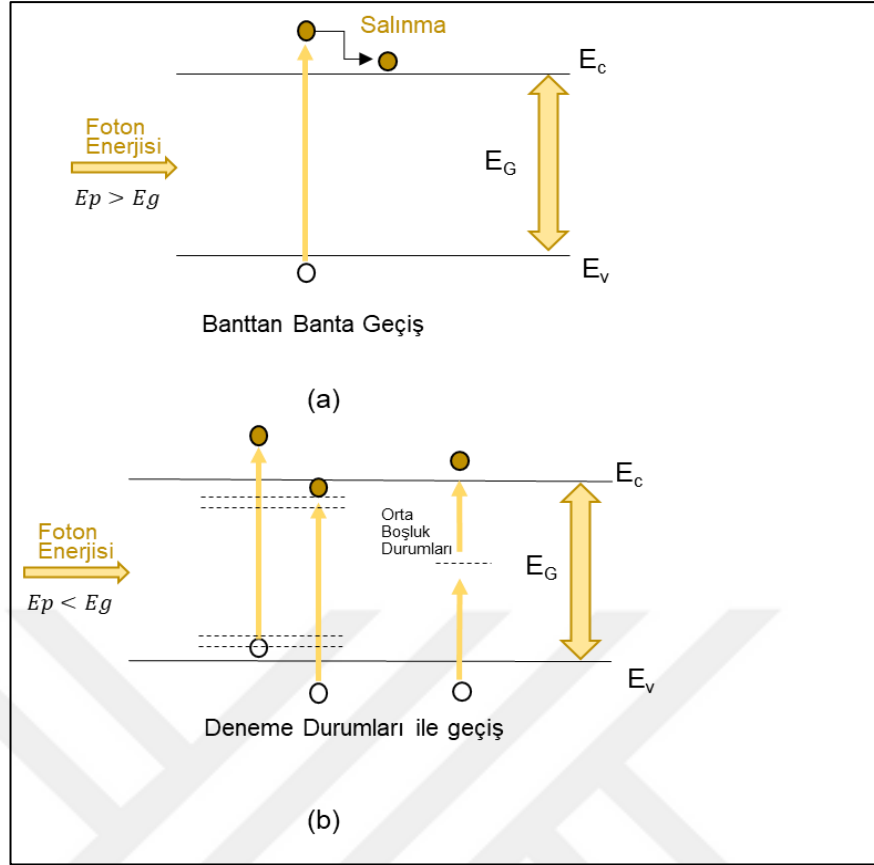
Organik güneş hücreleri ve organik ışık yayan diyotlarla çalışmaya başlandığında başlangıç olarak küçük organik moleküller kullanılmıştır. Bu organik moleküller π -konjuge (Pi-konjuge) bağlarını içeren moleküllerdir. Yani molekül ya da polimer diziliminde tek ve çift, ya da tek ve üçlü bağ bulundurabilirler. Moleküler orbital teorisi de tam olarak bu bağları açıklamaya çalışmaktadır. Çift veya üçlü bağların ilk bağı sigma (σ) bağı iken, ikinci ve üçüncü bağları π -bağlarıdır. Güneş hücresinde kullanılan aktif katmandaki molekül veya polimer x eksen boyunca ise, π bağlarını tanımlayan orbitaller atomik p_y veya p_z orbitallerinin üst üste binmesiyle gerçekleşmiştir [62,63]. Yarıiletken organik malzemelerde ise elektrik akımının iletilmesi ve fotonları absorbe etme potansiyelleri yapılarında bulunan karbon atomlarının sp^2 - hibritleşmesinden ileri gelmektedir. İletken polimerlerde doğrusal zincir yapısında bulunan sp^2 - hibritine sahip olan orbitallerin her sp^2 - karbon atomu hibritinin p_z - orbitalindeki elektronu hemen ardından gelen p_z elektronları ile π -bağı oluşturmaktadır. Bu olay dimerizasyon adını almaktadır. π elektronları izomerik yapılanmadan dolayı lokal olmayan (delocalized) durumdadırlar. Bu sebeple polarize olmaya yatkınlıkları yüksektir [62-63]. Şekil 3.8’de elektronların enerji seviyeleri arasındaki geçişleri gösterilmiştir [64].



Şekil 3.8: Elektronların enerji geçişleri

Yarı iletken malzemelerde, Pi bağlarının enerjileri sigma bağlarından daha yüksek olduğundan genellikle π orbitallerindeki elektron enerjisi σ orbitallerinden yüksek olduğundan (sp^3 , sp^2 ya da sp hibrid atomik orbitallerden dolayı), en yüksek bağlanmış moleküler π orbitali (highest occupied molecular orbital-HOMO) ve en düşük bağlanmamış moleküler π^* orbitalidir (lowest unoccupied molecular orbital-LUMO) ve aralarındaki 1.5 - 3 eV aralığında enerji farkı bulunmaktadır [62-66].

HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasında enerji farkı bulunmaktadır. Bu iki seviyeli enerji bandı sayesinde malzemeye gelen foton absorbe edilebilir, bu enerji farkından daha düşük enerji ile gelen foton malzeme içerisinde sadece iletilebilir. Düşük enerji seviyesindeki bant valans bandı, yüksek enerji seviyesi de iletkenlik bandı bu ikisi arası fark da bant aralığı olarak anılmaktadır. Yarı iletken malzemeler de iki bant aralığı geçiş direk banttan banda ya da tuzaklar sebebiyle, indirekt geçiş şeklinde olmaktadır. Doğrudan geçişlerin gerçekleştiği durumlarda momentumda bir değişim olmadığı sadece enerjide değişimin olduğu durum iken, dolaylı geçişlerde hem momentum da hem de enerjide değişiklik olmaktadır. Bu geçişlerdeki bir diğer etmen ise; kullanılan malzemelerin bant aralıklarıdır. Kullanılan malzeme yasak banttan iletim bandına geçişe izin veriyorsa doğrudan, hem enerji hem de momentumda değişiklik gerçekleşiyorsa dolaylı bant aralığına sahiptir. Her iki bant aralığı da fotovoltaiik hücrelerde absorbe eden katman olarak kullanılmaktadırlar [2, 4, 62, 63]. Şekil 3.9’da elektronların geçiş durumları gösterilmiştir [4,67].



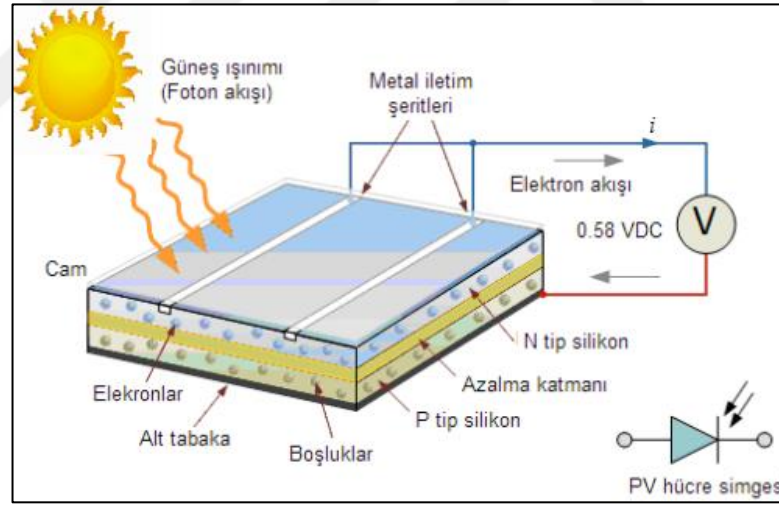
Şekil 3.9: Elektronların enerji geçişlerinin farklı durumlarla gerçekleşmesi a) yüklü foton bant aralığından daha yüksek enerji barındırıldığında banttın banta geçiş b) yüklü fotonun bant aralığından daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu durumlarda hatalı geçişlerin de etkisiyle gerçekleşen soğurma

3.2.1. Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Farklı şekildeki yapılarla oluşturulmuş güneş hücreleri bulunsa da hem en genel yapı tanımı olduğu hem de perovskit güneş hücresi yapısına benzediği için klasik eklem yapıları güneş hücreleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

Fotovoltaik hücre/güneş hücresi veya güneş hücreleri en kabaca haliyle güneş ışığını direkt olarak elektriğe enerjisine dönüştüren aygıtlardır. Güneş hücresine ulaşan ışınlar, aygıt üzerinde gerilim farkı ve akım oluşturmaktadırlar. Güneş ışınlarından fotovoltaik hücreler yardımıyla elektrik elde edilmesinde ışığın soğurulması sonucu elektronun bir üst enerji seviyesine çıkması ve bu yüksek enerji içeren elektronun fotovoltaik hücreden dış devreye yani metal elektrotlara hareket etmesi gerekmektedir [4,12,62].

Klasik/geleneksel yapıdaki güneş hücreleri incelendiğinde, farklı katkılanmış iki tabaka içeren p-n yapılı eklemden oluşmaktadır. Güneşten gelen ışınlar güneş hücresine ulaştığında ilk olarak hücredeki emici katman tarafından absorblanırlar. Absorblanan güneş ışınları hücrenin içerisinde eksiton (elektron-boşluk çifti) oluşumuna yol açarlar. Eksiton oluşumu ancak güneş hücresi üzerine düşen ışınların yani fotonların enerjileri yasak enerji bant aralığından daha büyükse gerçekleşmektedir. Bu absorpsiyon, donör aksaptör arayüzeyinde gerçekleşmektedir. Eğer fotonların enerjisi bant aralığından küçükse, elektrik oluşumuna katkı sağlamazlar. Oluşan bu elektron boşluk çiftler, p-n eklemine elektrik alan etkisi ile elektronlar p-eklemine, boşluklar n-eklemine doğru hareket etmektedirler. Eğer bu elektron boşluk çiftleri eklemlere hareket etmez ve tekrar birleşirse bu olaya rekombinasyon denilmektedir. Fotovoltaik etki ile oluşan bu akım, fotoakım olarak adlandırılmakta ve güneş hücresi boyunca oluşan bu potansiyel fark dış devreye dağıtılmaktadır [4, 12, 55, 68, 69].

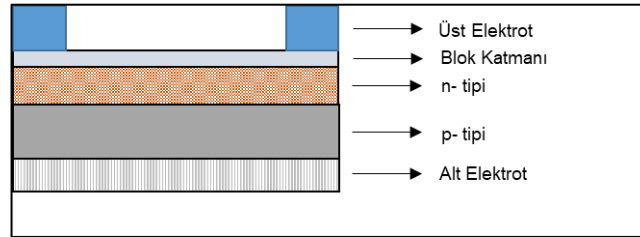


Şekil 3.10: Güneş hücresi çalışma prensibi

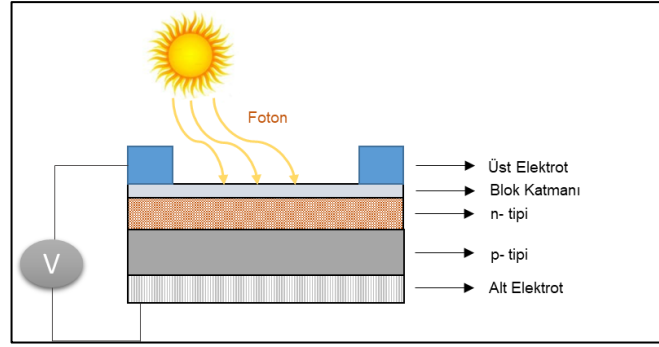
Şekil 3.10’da güneş hücresinin çalışma prensibi gösterilmiştir [70]. Güneş hücresinde aktif katmanda fotonlar soğurulduktan sonra eksiton yani serbest taşıyıcı elektron- boşluk çiftlerinin oluşması, malzemenin eksiton bağlama enerjisine bağlıdır. Bağlama enerjisi $1/kT$ ile verilen termal enerjiden düşük olmalıdır ki burada k , Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır, bu enerjide yaklaşık olarak 26 meV’a eşdeğerdir. Eksiton bağlama enerjisi bu değerden düşükse kistal yapıları silikon ve perovskit gibi malzemeler serbest elektron boşluğu barındırırlar. Eğer eksiton bağlama enerjisi 26

meV' den yüksekse o zaman eksiton oluşumu gerçekleşmektedir ve elektron boşluk oluşması için enerji gerekmektedir. Bağlanma enerjisi malzemelerin dielektrik sabitleriyle ilişkilidir. Dielektrik sabiti ne kadar yüksekse, elektron boşluk çifti arasındaki Coulomb çekim kuvveti o kadar düşük olur ve eksiton bağlanma enerjisi de düşer [2, 4, 12, 55, 62, 69].

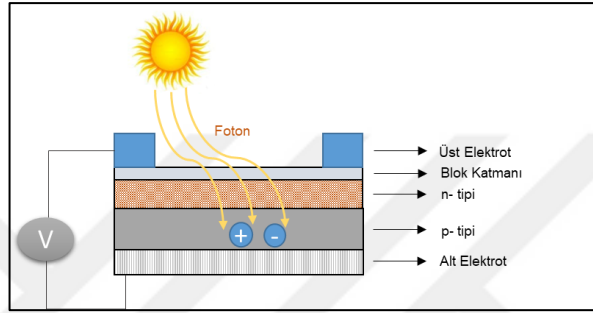
Eksitonların ara eklem yüzeye ulaşamazsalar rekombinasyon gerçekleştirdiklerini ve bu durumda da güneş hücresinden elde edilen enerjiye hiç katkıları olmadığını yani absorbladıkları enerjiden foto-akım üretemedikleri daha önce de ifade edilmişti. Eksitonların rekombinasyon gerçekleştirmelerini en aza düşürmek için, eksitonlar ayrıştırılarak elektrotlarda biriktirilmelidir. Elektron veren malzeme ile elektron alan malzemenin sırasıyla iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi arasındaki enerji farkı eksitonun bağlanma enerjisinden büyükse (yaklaşık 0,1 - 0,2 eV) eksiton ayrışması gerçekleşerek elektrotlara doğru hareket başlayabilir. Bu arayüzde yük aktarımı 10^{-13} s'den kısa sürede gerçekleştiği için eksitonun ayrışmasından hemen sonra da bu yüklerin hareketinin sağlanması bir elektrik alan ile gerçekleşmektedir. Bu elektrik alan, güneş hücresinin iki tarafındaki elektrotların farklı değerlerdeki iş fonksiyonları tarafından oluşturulmaktadır. Bu fark küçüldükçe rekombinasyon olasılığı artar. Elektron-boşluk çifti birbirinden ayrılıp elektrotlara doğru gittiğinde ise bir fotakım oluşabilir [2, 4, 12, 55, 62, 69]. Aşağıdaki şekil 3.11 ile 3.15 arasında fotoakım oluşması için geçen süreçler gösterilmektedir [4].



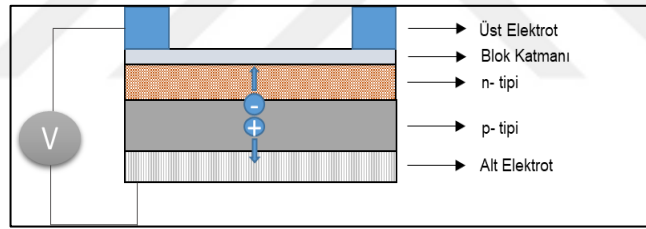
Şekil 3.11: Güneş hücresi aygıt yapısı



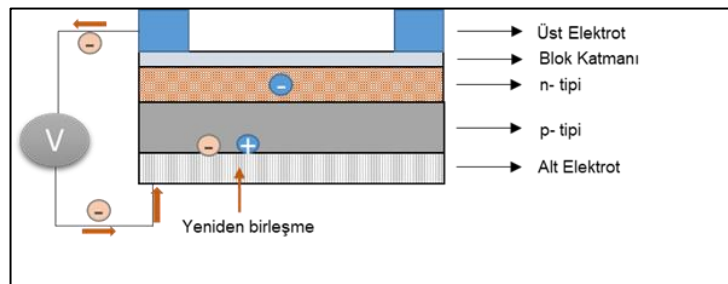
Şekil 3.12: Güneş hücresinde aktif bölgede foton emilimi



Şekil 3.13: Güneş hücresinde aktif bölgede elektron-boşluk oluşumu



Şekil 3.14: Güneş hücresinde aktif bölgede elektron ve boşlukların elektrotlara doğru hareketi



Şekil 3.15: Güneş hücresinde elektron ve boşluk birleşimi sonrası dış devredeki yük hareketi

Fotoakım oluşurken elektronlar ve holler yarı kararlıdırlar ve rekombisyona uğramadan önce çok kısa süre yaşayacaklardır. Rekombinasyondan sonra ise akım ve

güç akışları artık gerçekleşmeyecektir. Elektron ve boşlukların bir bölgede toplanması ise p-n eklemi ile deplasyon bölgesi kullanılarak engellenir. Bir p-n ekleme dayanan fotovoltaiik mekanizmada, uyarılmanın gerçekleşmesi için gelen ışığın sahip olduğu enerjinin, malzemenin bant aralığının enerjisinden daha fazla olması gerekmektedir. Güneş hücrelerinde de yasak enerji aralığı diyotlarınkine benzer olup, elektron içeren son band valans (değerlik) bandına ve iletkenlik (conduction) bandına sahiptir. Malzemeye gelen ışın soğrulduğunda değerlik bandındaki elektron, iletkenlik bandına geçerek elektron boşluk çiftini oluşturmuş olur. [1, 2, 4, 62]. Uygulanan elektrik alan sayesinde elektrotlara giden elektronlar ve boşluklar devreyi tamamlar ve elektrik enerjisi üretilmiş olur.

3.2.2. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması ve Aygıt Tipleri

Güneş hücrelerini gelişim tarihçesine göre 3 sınıfa ayırabiliriz. Birinci nesil güneş hücreleri tek kristalli ve çok kristalli olmak üzere iki tiptir. Tek kristal silisyum ile üretilen güneş hücreleri en çok kızılötesi ışığa duyarlı olduklarından verimleri yaklaşık ve kızılötesi ışınların da enerjileri düşük olduğundan bu hücrelerin verimleri % 25 ile sınırlıdır. Bu teknolojinin kullanılmasının başlıca sebepleri arasında elektriksel, yapısal ve optik özelliklerinin uzun süre değişmemesi yer almaktadır. Bununla birlikte saf ve tek kristal üretimi de epeyce zor ve pahalı bir yöntemdir. Birinci nesil güneş hücrelerinin bir diğeri türü olan çoklu kristal silisyum güneş hücreleri ise erimiş silisyumdan elde edildikleri için tek kristale göre daha kolaydır. Fakat üretim aşamalarında levhalar halinde kesilirken iç bölgelerinde meydana gelen direnç sebebiyle verimleri %15 civarındadır. Çok kristalli malzemenin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri aynı olsa da damarların büyüklükleri kristalin kalitesi ile orantılıdır. Çoklu kristal silisyum güneş hücreleri maliyeti tek kristal silisyum güneş hücresine göre oldukça azalsa da verimleri daha düşüktür [71, 72].

İkinci nesil güneş hücreleri ince film teknolojisiyle birlikte gelişen kristal silisyum güneş hücresine göre daha ucuz, esnek ve daha geniş yüzeylere uygulanabilirliğin olduğu yapılarıdır. İnce film teknolojisinin kullanılması üretim aşamaları için oldukça kolaylık sağlamaktadır. İkinci nesil güneş hücresinde bakır indiyum galyum selenid (CIGS), kadminyum tellür (CdTe), galyum arsenit (GaAs) ve

amorf silikon (a-Si:H) gibi genellikle ulaşılabilir ve piyasada bulunan malzemeler kullanılmaktadır [72, 73].

İnce film yapısı sebebiyle, birinci nesil güneş hücrelerine kıyasla hem daha hafiftir hem esnek olabilirler. Fakat bu avantajlarının yanı sıra toksik kimyasallar içerdikleri için doğaya ve insan sağlığına zararlıdırlar. Bu dezavantajıyla birlikte güneş hücreleri arasında pazar payı da, düşük verimlerinden dolayı oldukça kısıtlı olup %7 civarındadır. İnce film güneş hücrelerinin verimleri ise %7-14 arasında değişmektedir [74].

Üçüncü nesil güneş hücreleri ise halen araştırma ve geliştirme aşamasında olan, sunabilecekleri yüksek verimlilik sayesinde enerji alanında atılım yapabilecek potansiyele sahip hücrelerdir. Üçüncü nesil güneş hücrelerinin diğer nesillere göre, şeffaflık, renk efektleri, esneklik, hafiflik, enerji tüketimlerinin azlığı, bina cepheleri ve çatılar ile entegrasyonu, çevre dostu ve uzun ömürlü olması gibi birçok avantajı vardır. Üçüncü nesil güneş hücreleri için birçok sınıflandırma bulunsa da genel olarak 5 sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; Kuantum Noktalı Güneş Hücreleri (Quantum Dot Solar Cells” (QDSCs)), Boya Tabanlı Güneş Hücreleri (Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)),Organik Güneş Hücreleri (Organic Solar Cells (OSCs)), Perovskit Güneş Hücreleri (Perovskite Solar Cells (PSCs)) ve Bakır Çinko Kalay Sülfür Güneş Hücreleri (Copper zinc tin sulphide solar cells (CZTS))’dir [75-77].

Boya tabanlı güneş hücreleri, kolay üretim prosedürleri, yarı saydamlık, düşük üretim maliyeti, düşük ışık altında kabul edilebilir performansları sayesinde ticari ilgiyi üstüne çekmeyi başarmıştır. Boya tabanlı güneş hücreleri fotokimyasal yapıda güneş hücreleridir. Burada güneş ışığından elektrolitler yardımıyla elektrik elde edilir. Boya tabanlı güneş hücreleri üretmek geleneksel yapıdaki güneş hücrelerini üretmekten daha kolaydır. Güneş ışığı yani fotonlar, absorbe edilir ve kullanılan boya sayesinde TiO_2 gibi yarı iletken bir katmana geçer. Doğal kökenli boyalar, toksisite ve kirliliği azaltmak için bitkilerin farklı parçalarından elde edilse de, sentetik bazlı boyalarla karşılaştırıldığında, hem verimleri hem de kararlılıkları daha azdır. Boya tabanlı güneş hücrelerinin binalarla, iç mekânlar için kullanılan enerji ile akıllı tarım uygulamaları ve bunun gibi bir çok alanla entegrasyonu kolay olmaktadır. Boya tabanlı güneş hücrelerinde verim artırılması için, fotoaktif olan TiO_2 katmana antosiyaninler katkılanabilmektedir [2, 12, 62, 75-80]. Organik güneş hücreleri yaklaşık 100 nm kalınlığa sahip polimer ya da moleküllerden oluşan organik ince film yarıiletkenlerdir. Verimleri %18 ve üstüne ulaşmış olan organik güneş hücreleri kolaca üretilebilir

olması, düşük maliyetleri, hafif olmaları ve çevre dostu olmaları sebebiyle popülerdirler. Organik güneş hücrelerinin klasik/geleneksel güneş hücrelerine göre farkı p-n eklem kullanılması yerine organik malzemelerin kullanılmasıdır. Organik güneş hücreleri karbon bazlı polimerler ya da küçük moleküller kullanılarak üretilen ince film hücreleridir. Burada güneşten gelen ışığın enerjisi organik katman tarafından absorblanır ve elektrik enerjisine çevrilir. Aynı klasik yapıdaki güneş hücreleri gibi organik katmandan enerji Emilimi sonrası elektron ve boşluk çiftleri oluşur ve yükler ayrılarak elektrotlara doğru ilerler ve bu şekilde akım, gerilim üretilir. Organik güneş hücreleri yapılarına göre sınıflandırıldığında ise tek katmanlı organik güneş hücreleri, çift katmanlı organik güneş hücreleri, yığın heteroeklem yapılı güneş hücreleri, hibrit yapılı ve tersine çevrilmiş geometrideki organik güneş hücreleridir [2, 12, 62, 75-81]. Tek katmanlı OPV'lerde iki farklı metal elektrot arasına sıkıştırılmış organik malzemeli tek bir katman varken, çift katmanlı güneş hücrelerinde iki farklı metal arasına donör ve akseptör özellikleri taşıyan iki katman bulunmaktadır. Yığın heteroeklem yapıda ise donör akseptör malzemeler birbiri arasına dağılmış haldedir ve yüksek verime sahiptir. Hibrit yapılı ve tersine çevrilmiş geometride ise, hem organik hem anorganik yarıiletkenler bulunabilmektedir. Anorganik malzemeler ile konjuge polimerlerden homojen film elde edilmesinden faydalanılarak ve anorganik malzemelerin nano parçacıklar halinde üretilabilir olmasının da avantajı sayesinde verimin artması için bu yapıdaki OPV'nin bir özelliğidir [2, 12, 62, 75-81]. Tersine çevrilmiş geometride ise amaç bant genişlikleri ara katmanlar iş fonksiyonları gibi özelliklerden daha etkili bir şekilde yararlanmaktır. Tersinir yapıdaki güneş hücrelerinin yarı ömür testleri yapıldığında düz yapıdaki hücrelere göre yaşamlarının daha uzun olduğu görülmüştür [62, 80,82].

Kuantum nokta güneş hücreleri, biçimleri ve boyutları kolaylıkla değişik şekillerde üretilen boyutları <10 nm altı olan yarı iletken nanokristallerle üretilmektedir. Bu nanokristaller, periyodik tablonun II-VI, III-V veya IV-VI gruplarından oluşmaktadırlar. Yarıiletken nanokristallerin büyüklükleri Bohr sınır yarıçapına ulaştığında kuantum sınırlaması gerçekleşir ve ayrık enerji seviyeleri oluşur. Böylece, nanokristal yarı iletken parçacıklar için yarıçaplarının farklılıklarından kaynaklanan farklı bant genişlikleri ve enerji seviyeleri olan yapay moleküller olarak değerlendirilebilir. Enerji bant aralığı, nanokristal yapılı kuantum noktanın çapı küçüldükçe artar. Kuantum nokta malzemelerin özellikleri sayesinde bant aralıklarının ayarlanabilir olması güneş ışınlarından gelen fotonları daha iyi

toplamaktadır. Bu durum kuantum noktalı güneş hücrelerinde çoklu uyarılmalar oluşturmakta ve bunun sonucunda da verim artmaktadır [83, 84].

Bakır Çinko Kalay Sülfür Güneş Hücreleri (Copper zinc tin sulphide solar cells (CZTS)) soğurucu katmanları I-III-VI yarıiletken grubuna ait elementlerle, IIIA grubuna ait elementlerin Zn ve Sn elementleri ile yer değiştirmesi sonucu oluşan yarıiletkenin kullandığı yapılardır. CZTS güneş hücrelerinde kullanılan elementler doğada bolca bulundukları için ve çevre dostu olmaları sebebiyle, toksik malzemeler de içermedikleri için çalışılan popüler bir alandır [85]. Güneş hücreleri yapısında kullanılan bu elementlerin güneş hücreleri uygulamaları için ideal yasak enerji bant ve direk geçiş bant aralığına sahip olması ve güneş ışınlarını soğurma potansiyellerinin yüksek olması da bu hücrelerin avantajları arasındadır [86, 87].

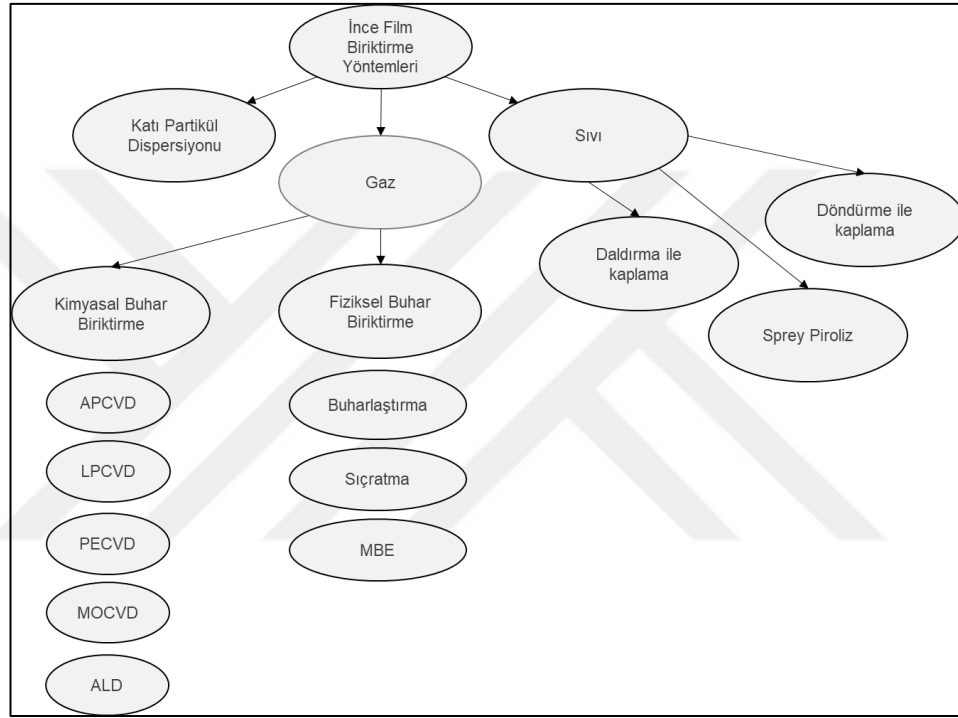
Perovskit Güneş Hücreleri (Perovskite Solar Cells (PSCs)) son yıllarda araştırmacıların özellikle dikkatini çekmektedir. Özellikle hızla gelişmekte olan yüksek verimleri, düşük maliyetleri, esnek olmaları, hammadde ulaşılabilirliği, güneş ışığını soğurabilen efektif yük taşıyıcı katman varlığı vb. birçok özellikler perovskit güneş hücrelerinin önemini ve popüleritesini artırmaktadır. Perovskit güneş hücrelerinin 2009 yılındaki %3,9 verimle tanıtılmasından sonra takvimler 2021 yılına geldiğinde verim yaklaşık %26'ları 2022 sonlarında ise yaklaşık %33'leri görmüştür. Perovskit güneş hücrelerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engel ise kararlılık ve yaşam ömrü ve kurşun gibi elementler kullanıldığındaki toksisitedir. Perovskit güneş hücreleri bu tez çalışmasının konusu olduğu için bir sonraki bölümde detaylıca anlatılacaktır [88, 89].

3.2.3. Güneş Hücrelerinin Üretim Teknikleri ve Yöntemler

Güneş hücrelerinin üretim teknikleri nesline göre farklılık göstermektedir. Bu tezin konusu üçüncü nesil güneş hücreleri grubundan perovskit güneş hücrelerini içerdiğinden, anlatılan üretim teknikleri bu grubu kapsayacaktır.

İnce film, iki boyutlu bir katman olarak tanımlanabilmektedir. Bu filmde kullanılan malzeme elemente, molekül, polimer maddeler yoğunlaştırılarak bir yüzey üzerinde kaplanırlar. İnce filmler ilk olarak cam ve seramik malzemeler üzerinde dekoratif amaçlı üretilse de özellikle 19.yy'ın başlarında elektroliz ile daha sonra bilimin gelişmesi ile önce kimyasal reaksiyon yöntemi, daha sonraları ise asal gaz

içerisinde buharlaştırma ve Joule ısıtması yöntemleri ile devam etti. Bu yöntemler daha sonra vakum altında buharlaştırma teknikleri gelişene kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalsa da vakum cihazlarının gelişmesinden sonra ince film teknolojisi hızla gelişmeye başlamıştır. Bu gelişmeler doğrultusunda ince film teknolojisi uzun yıllardır özellikle elektronik aygıt yapımlarında kullanılmaktadır [90, 91]. İnce Film kaplama teknikleri şekil 3.16'da gösterilmiştir [92]. Bu yöntemlerden tez çalışmasında kullanılmış olanlar şunlardır: Dönel kaplama, termal buharlaştırma.

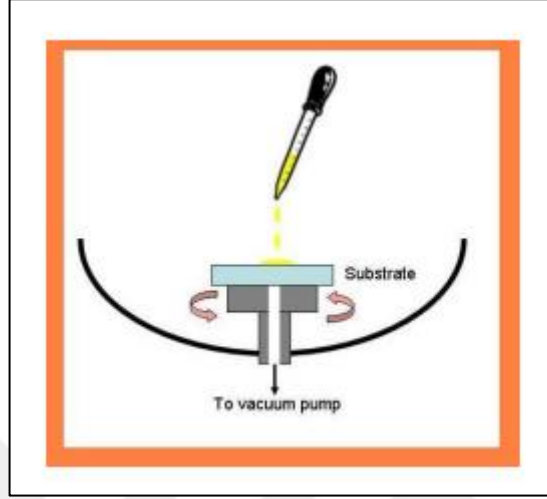


Şekil 3.16: İnce film oluşturma yöntemleri

- Dönel Kaplama (Spin Coating)

Döndürerek/dönel kaplama yönteminde temizlenmiş yüzey üzerinde birim zaman başına tur sayısı (revolution per minute, rpm) değiştirilerek istenilen kalınlıkta homojen ince pürüzsüz bir film elde etmek için kullanılan kaplama yöntemidir. Bu yöntem ile birkaç nano metre ile birkaç mikron arasında pratik bir şekilde ince film elde etmek mümkündür. Bu yöntemde kaplama yapılırken çözelti konsantrasyonu, dönüş hızı ve dönem süresi ya da basamaklı dönüş hızı ve süreleri istenildiği gibi değiştirilebilmektedir. Dönme süresi dolaylı olarak filmin kalınlığını belirlediği için filmin kuruması için geçen sürede de bu süre ile ilişkilidir. Bu yöntem de öncelikle atlık/altaş (substrate) üzerine bir çözücü içinde çözülmüş molekülleri içeren çözelti

bir pipet yardımı ile damlatılır. Ardından vakumla alttan tutulan alttaş istenilen hızda ve sürede döndürölmeye başlar ve homojen bir şekilde çözeltiler dağıtılır. İşlem sırasında da damlatma işlemi isteniyorsa yapılabilir. Buradaki dezavantaj dönme sırasında etrafa çok miktarda malzeme saçılması dolayısıyla malzeme kaybıdır [2, 12, 62, 63].



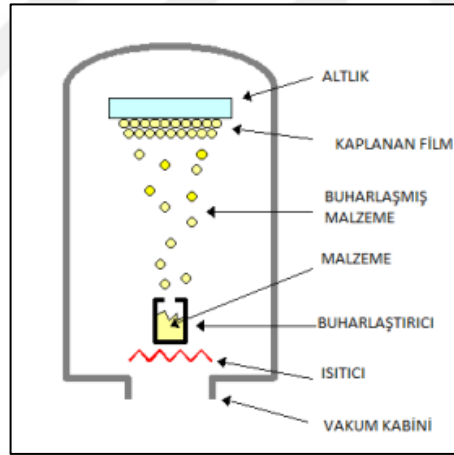
Şekil 3.17: Döndürerek kaplamanın şematik gösterimi

Şekil 3.17’de döndürerek kaplama yöntemi gösterilmiştir [63]. Döndürerek kaplama işlemi yapıldıktan sonra ince film kaplanmış alttaş, bir ısıtıcı üzerine konur ve tavlama (annealing) uygulanarak film içerisindeki çözücünün filmden uzaklaştırılması sağlanır. Burada filmde kullanılmış olan malzemenin özellikle de organik bazlı malzemelerin, sıcaklık etkisi ile bozulmaması için ısıtma süresi ve derecesinin belirlenmesi çok önemlidir. İnce filmin kalınlığı malzemenin döndürölmeye hızına, konsantrasyonuna ve çözücü buharlaşma oranına bağlıdır. Çözücünün buharlaşması da sıcaklık, nem, buharlaşma sıcaklığı ve viskozite gibi parametreler bağlıdır. İnce filmlerin kalınlıkları elipsometre ya da profilometre ile ölçölmektedir [2, 12, 62, 63].

- Termal Buharlaştırma

Termal buharlaştırma yöntemi, metal veya küçük moleköl organik yarıiletkenlerin ince filmlerinin elde edilmesinde kullanılan yaklaşık 1.10^{-6} Torr’luk bir basınçta, kaynak malzemelerin buharlaştırılarak, buharlaşan malzemelerin alttaş üzerinde yoğunlaştırılıp kaplanmasıdır. Bu yöntemde termal enerji, malzemenin içine konulduğu potayı (crucible) ısıtarak malzemenin buharlaşmasını sağlar. Buharlaşan bu atomlar buharlaştırma çemberi içerisinde basıncın etkisiyle alttaş üzerinde

yoğunlaşarak birikirler. Buharlaştırma yönteminde kullanılan malzemenin saflığı, vakum çemberinin basıncı ve buharlaştırma hızı istenildiği gibi değiştirilebilir. Vakum çemberinin basıncı direk olarak filmin özelliklerini etkilemektedir. Şöyle ki; eğer kaplama 1.10^{-6} Torr'dan daha yüksek bir basınçta yapılırsa buharlaşmış olan sıcak metal parçaları ortamdaki oksijenle etkileşerek metal-oksit tabaka oluştururlar. Oluşan metal-oksit katman ise özellikle güneş hücrelerinde yaşam ömrünü ve elektriksel özellikleri etkileyeceğinden, cihazın performansını değiştirecektir. Buharlaştırma ile kaplama yönteminde morfolojisi düzgün, kararlı ve homojen bir film istiyorsak, buharlaştırılan malzemenin saflığının %99,9 hatta %99,99 olması gerekmektedir. Çünkü yüksek oranda saf olan bu malzemelerin, diğer malzemelerle etkileşme olasılığı düşüktür. Bu şekilde oluşan ince filmde safsızlık kaynaklı kusurlar da o kadar az olmaktadır. Buharlaştırma ile kaplama yönteminde alttaşın sıcaklıktan zarar görmemesi için, kaplama hızının düşük tutulması gerekmektedir [2, 12, 62, 63]. Şekil 3.18'de termal buharlaştırma yöntemi gösterilmiştir [63].



Şekil 3.18: Termal buharlaştırma ile vakum altında kaplama

3.2.4. Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu

Üçüncü nesil güneş hücreleri karakterize edilirken birçok parametreden yararlanılmaktadır. Bunlar şu şekilde verilmektedir:

Güneş hücreleri, akım yoğunluğu - gerilim eğrileri ile karakterize edilmektedirler. Akım gerilim eksenlerinden oluşan bu iki boyutlu koordinat sisteminin dördüncü bölgesinde ise maksimum akım yoğunluğu ve maksimum gerilim değerleri ile birlikte kısa devre akımı ve açık devre gerilimi de bulunmaktadır [62, 93].

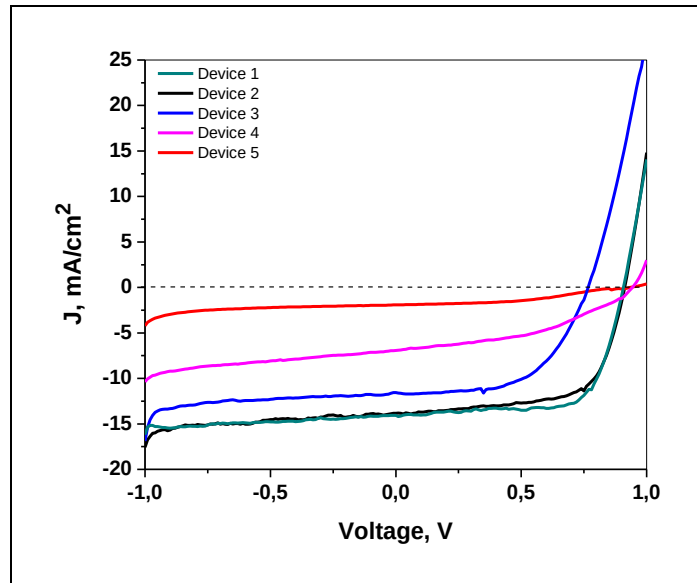
Fotovoltaik bir hücrenin elektriksel ve optik parametrelerini incelemek için karanlık ortamda ne tepki verdiğini incelemek gerekir. Güneş hücreleri elektrotlarına gerilim uygulayıp aynı zamanda akım gerilim ölçebilen bir cihaz ile çalıştırıldığında karanlıkta diyot özelliği göstermektedir [4, 94].

- Açık Devre Gerilimi (V_{oc})

Devreden geçen akım sıfır olduğunda devrede ölçülen gerilim açık devre gerilimi olarak adlandırılmaktadır. Bu gerilim, klasik nesil hücrelerde, hücredeki her iki elektrotun iş fonksiyonlarının arasındaki farka bağlıdır [95]. Yani ölçülen bu gerilim iki elektrot arasındaki iş fonksiyonları farkından büyük olamaz. Üçüncü nesil güneş hücrelerinde ise V_{oc} donör malzemenin HOMO'su ile akseptör malzemenin LUMO'su arasındaki farka eşittir [96, 97].

V_{oc} kullanılan malzemelerin HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki farka, sıcaklık ve bant aralığına ve ışığın şiddetine bağlıdır. Schottky bariyer güneş hücresi açık devre voltajı şu şekilde verilmektedir [62, 98, 99]:

$$V_{OC} = n \left[\phi_b + \frac{kT}{e} \cdot \ln \frac{J_{SC}}{AT^2} \right] \quad (3.7)$$



Şekil 3.19: Deneysel çalışmalar sırasında üretilen bir grup perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği

- Kısa Devre Akımı (I_{sc})

Kısa devre akımı ise, güneş hücresine hiçbir gerilim uygulanmıyorken elde edilen akım değeridir. Kısa devre akımı yük taşıyıcılarının yoğunluğuna (n), elektron yüküne (e), mobilité (μ) ve elektrik alana bağlıdır.

$$I_{sc} = n \times \mu \times E \quad (3.8)$$

formülü ile ifade edilir. Güneş hücresinin verimi hesaplanırken akım yerine akım yoğunluğu J_{sc} kullanılmakta ve bu parametre bizim için daha belirleyici rol oynamaktadır. Çünkü akım yoğunluğu ile hesaplama yapılırken yüzey alanına bağımlılık ortadan kalkacağı için, verim hesabı daha doğru yapılmış olacaktır.

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A} \quad (3.9)$$

Bununla birlikte kısa devre akım yoğunluğu üretilmiş yük taşıyıcılarının miktarına bağlı olmaktadır. Kısa devre akım yoğunluğu aygıt üzerine düşen ışımaya da bağlı olmakla birlikte ISOS-L-1 test koşulları altında (1.5 AM G) J_{sc} değeri 0,2 ile 80 mA/cm² arasında değişmektedir [4, 99].

- Dolgu Faktörü/Doluluk Oranı (Fill Factor, FF)

Bu oran bize güneş hücresinin ne kadar iyi diyot özelliği gösterdiğini temsil eden parametredir. Bu parametre güneş hücrelerinin içindeki seri dirençten kaynaklanmaktadır. Direnç ve dolum faktörü ters orantılıdır. Dolum faktörü aygıtın maksimum devre akım yoğunluğu ile maksimum devre voltajı çarpımının, açık devre voltajı ile akım yoğunluğu çarpımının oranına eşittir. Bir başka şekilde ifade edilirse, güneş hücresinde en yüksek gerilimin elde edildiği akımın sıfır olduğu durum açık devre voltajı yani V_{oc} maksimum ve gerilimin sıfır olduğu yerde akımın maksimum olduğu I_{sc} değerinde de güneş hücresinden gelen güç sıfırdır. Bir güneş hücresinde maksimum güç, güneş hücresi çalışırken elde edilen güçtür.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{P_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (3.10)$$

Dolgu faktörü, güneş hücrelerinin kalitesini ifade etmektedir. Üretilen aygıt iyi bir kısa devre akımına sahip olsa da diyot özelliği iyi değilse, aygıtın verimi düşük çıkacaktır [2, 4, 62, 99].

- Güç Dönüşüm Verimi/ Verim (PCE)

Güç dönüşüm verim değeri bir aygıtı başka bir aygıtla kıyaslayabilmemize yarayan yanı sıra gelen ışınlardaki enerjinin ne kadar iyi elektrik enerjisine dönüştürüldüğünü ifade eden parametredir. Verim parametresi aygıtın performansı yansıtmakla birlikte, gelen güneş ışığı spektrumuna, şiddetine ve güneş hücresinin sıcaklığına da bağlıdır. ISOS-L-1 koşulları için sıcaklık 23 °C'dir. Bir başka ifadeyle verim, güneş hücresinden elde edilen enerjinin güneşten gelen enerjiye oranıdır [2, 4, 62, 99].

$$\eta = \frac{J_{max} \times V_{max}}{P_{in}} \quad (3.11)$$

$$P_{max} = V_{OC} \times J_{SC} \times FF \quad (3.12)$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{in}} \quad (3.13)$$

P_{in} : güneşten gelen enerji

Güneş hücresi ISOS-L-1 koşulları altında ise P_{in} değeri 100 mW/cm² olarak alınır ve denklem;

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{100} \quad (3.14)$$

Halini alır. Verim genellikle yüzde olarak ifade edildiğinden;

$$\% \eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{100} \times 100 \quad (3.15)$$

$$\% \eta = V_{OC} \times J_{SC} \times FF \quad (3.16)$$

Olarak ifade edilir.

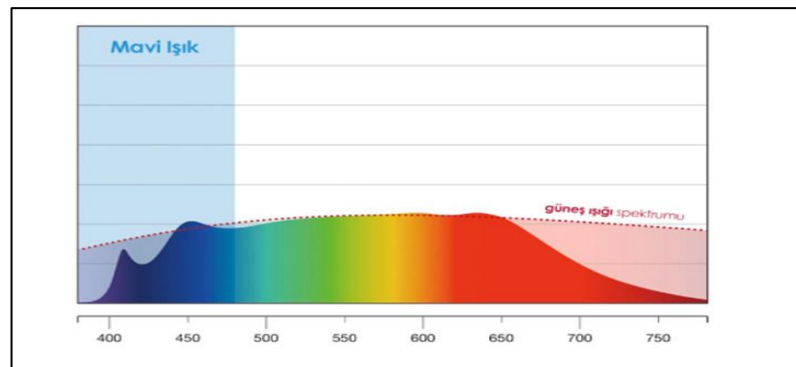
- Kuantum verimi

Güneş ışınlarıyla gelen foton bir güneş hücresi tarafından soğurulduğunda, elektron serbest kalarak elektron boşluk çifti oluşturur. Hücrede taşıyıcı olarak görev yapan bu çiftin ayrışması sonucu akım oluşabileceği gibi, bazı taşıyıcılar rekombine olur. Dolayısıyla gelen her foton ışık oluşumuna sebep vermez, rekombinasyon ve yansıma gibi olayların etkisiyle azalmalar olur. Bu sebepten bir güneş hücresinde gelen foton ve elektron arası dönüşümün verimi de hesaplanmalıdır. Bu olaya kuantum verimi denir. Kuantum verimi harici (External Quantum Efficiency:EQE/ Incident Photon to Converted Electron:IPCE) ve dahili (Internal Quantum Efficiency:IQE/ Absorbed Photon to Converted Electron:APCE) olmak üzere iki tiptir. Üretilen yük taşıyıcıların sayının aygıt üzerine düşen foton sayısına oranı EQE iken, soğurulan foton oranı IQE olarak adlandırılır [2, 4, 12, 62].

Güneş hücresinin yapısal karakterizasyonlarında kullanılan bazı cihazlar ise, solar Spektrum ve Solar Simülatör UV-Vis Spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), profilometre ve iklimlendirme kabinidir.

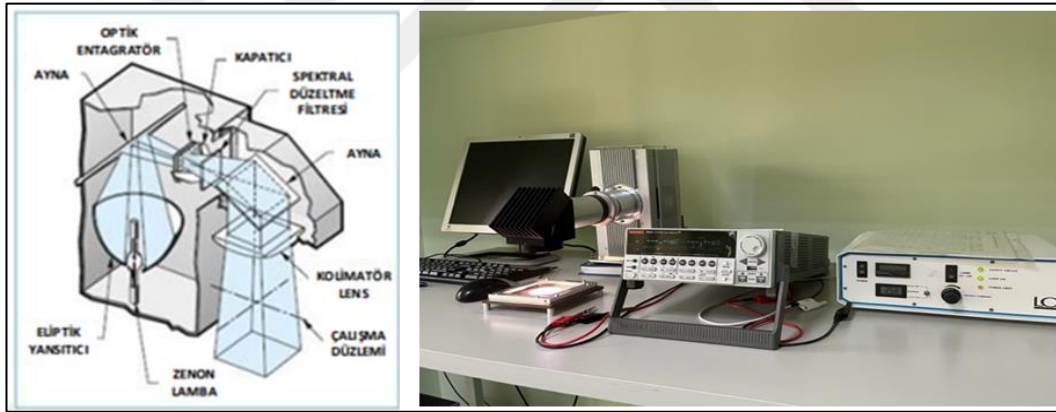
- Solar Spektrum ve Solar Simülatör

Güneş ışınları spektrumu, en kısa dalga boyu ve en yüksek enerjiye sahip gama ışınları ile en uzun dalga boyu ve en düşük enerjiye sahip radyo dalgaları arasında var olurlar maksimum pik noktası ise yaklaşık olarak 500 nm civarında verilirler. Güneş ışınları elektromanyetik özelliğe sahiptirler ve bu özellik birim dalga boyunda birim alana birim zamanda gelen enerji şeklinde tanımlanabilmektedir. Güneş ışınları geniş bir spektruma sahip olmakla birlikte görünür bölgeye de sahiptirler. Şekil 3.20’de güneş ışınları spektrumu verilmiştir [100].



Şekil 3.20: Güneş ışığı spektrumu

Fotonlar güneş ışığı spektrumunun kızılötesi (infrared) tarafında daha yüksek enerjiye fakat daha kısa dalga boyuna sahip iken mor ötesi tarafında ise durum bunun tam tersidir. Dünyaya ulaşan güneş ışınlarına spektrumun diğer bölgelerinden de katkı sağlanmaktadır. Güneş birim saniyede içinde bulunduğumuz güneş sistemine çok yüksek enerji sağlasa da, dünyanın atmosferine ulaşan enerji güneşin ürettiği enerji yanında daha az kalmaktadır. Güneşin atmosferde aldığı yola bağlı olarak da yer küre üzerine düşen ışın miktarı ve enerjisinde değişme olmaktadır. Bu olay air mass başlığı altında Güneş ışınları bölümünde detaylıca anlatılmıştır. Yeryüzüne ulaşan bu güneş ışınlarının bir kısmı direk güneşten, bir kısmı da saçılarak gelmiştir. Doğrudan veya saçılarak gelen yayılmış bu ışınların toplamı küresel ışınım olarak ifade edilir. Solar ışımanın atmosfer dışında AM0, dünya yüzeyinde dik bir şekilde AM1 olduğunu daha önceki bölümlerde anlatılmıştır. Zenith açısının 48° olduğu değer ise AM 1.5 değeridir ve güneş hücrelerinin karakterizasyonunda standarttır. Dolayısıyla Solar Simülatörlerde AM 1.5 kullanılmaktadır. Şekil 3.21’de solar simülatör gösterilmiştir [62].



Şekil 3.21: a) Solar Simülatör (Güneş Benzeştiricisi) b) Deneysel çalışmalarda kullanılan solar simülatör

Aygıtların karakterizasyonları yapılırken ve bununla birlikte yaşlandırma gibi farklı test koşullarına tabi tutularken ISOS protokolleri uygulanmaktadır. ISOS test prosedürlerinin sınıflandırılması tablo 3.3’de verilmiştir [62].

Tablo 3.3: ISOS standart testlerinin sınıflandırılması

Gün Işığı	Karanlık	Dış Ortam	Termal Çevrim	Güneş Termal Nem
ISOS-L-1	ISOS-D-1	ISOS-O-1	ISOS-T-1	ISOS-LT-1
ISOS-L-2	ISOS-D-2	ISOS-O-2	ISOS-T-2	ISOS-LT-2
ISOS-L-3	ISOS-D-3	ISOS-O-3	ISOS-T-3	ISOS-LT-3

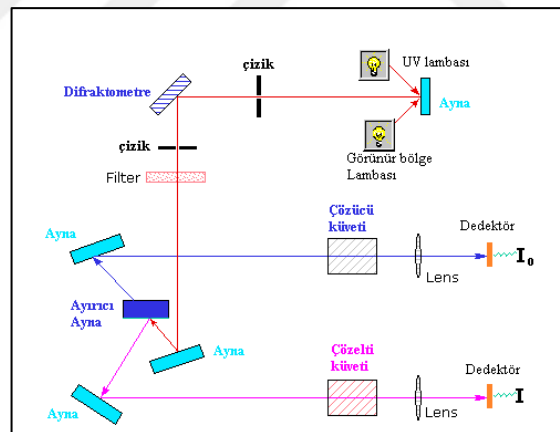
Sınıflandırılan ISOS protokollerden bazılarının test koşulları aşağıda tablo3.4’de verilmiştir [101].

Tablo 3.4: Bazı ISOS prosedürlerinin test koşulları

Test ID	Light Source	Temp.	Relative humidity	Envir. set-up	Charac. Light Source	Load
Dark Storage(ISOS-D)						
ISOS-D-1	None	Ambient (23 ± 4°C)	Ambient	Ambient air	Solar sim. or sun light	OC
ISOS-D-2	None	65, 85 °C	Ambient	Oven, Ambient air	Solar sim.	OC
ISOS-D-3	None	65, 85 °C	85 %	Env. chamber	Solar sim.	OC
Light soaking (ISOS-L)						
ISOS-L-1	Solar Simulator	Ambient (23 ± 4°C)	Ambient	Light Only	Solar sim.	MPP or OC
ISOS-L-2	Solar Simulator	65, 85 °C	Ambient	Light & Tempr.	Solar sim.	MPP or OC
ISOS-L-3	Solar Simulator	65, 85 °C	-50 %	Light Tempr.&RH	Solar sim.	MPP
Outdoor Stability (ISOS-O)						
ISOS-O-1	Sun Light	Ambient	Ambient	Outdoor	Solar Sim.	MPP or OC
ISOS-O-2	Sun Light	Ambient	Ambient	Outdoor	Sun Light	MPP or OC
ISOS-O-3	Sun Light	Ambient	Ambient	Outdoor	Solar Sim. or Sun L.	MPP

- UV-Vis Spektroskopisi

UV- Vis spektroskopisinde, öncelikle olarak gerekli dalga boyunda UV-Vis ışın vermesi ve bu ışının numuneden geçtikten sonra ne kadarının soğurulduğunun ölçülerek hesaplanması gerekmektedir. Cihaz üç kısımdan oluşmakla birlikte ilk kısım ışın kaynağıdır. Işık kaynağı olarak ise tungsten-halojen lambalar kullanılır ve bu lambaların belirli bir ömürleri olmakla birlikte 320 nm'ye kadar ışıma yapabilmektedirler. Cihazın ikinci bölümü monokromatördür ve bu kısım soğurumun yapılması için gerekli olan ışığın dalga boyunun seçilmesini sağlamaktadır. Burada tek bir dalga boyu elde etmek amaç olsa da bu durum pek mümkün olmadığı için, dalga boylarının dar bir aralığı seçilerek ölçüm yapılır. Bu dar aralık bant genişliği olarak isimlendirilir. Günümüzde monokromatörlerde prizma ve optik ağ olmak üzere iki tipten yatsıtımalı olan optik ağ kullanılmaktadır. Cihaz içerisinde kullanılan optik ağ ya da prizma yavaşça çevrildiğinde ışığın değişik dalga boyları ortaya çıkmaktadır. Üretilen bu ışık cihazdaki numune üzerine gönderilir ve sonra da detektörden geçen ışın şiddeti ölçülerek hesaplanmış olur. Şekil 3.22'de UV-vis spektroskopisi çalışma prensibi gösterilmiştir [102].

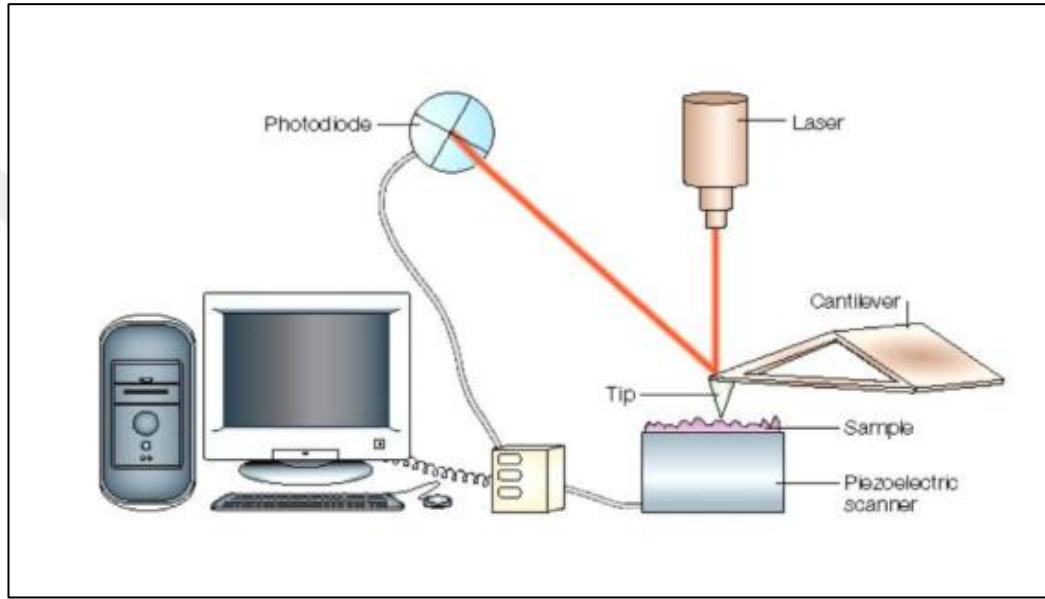


Şekil 3.22: UV – Vis Spektroskopisi basit çalışma prensibi

Cihazın üçüncü ve son kısmı dedektördür. Dedektörlerin amacı ışınların enerjilerinin elektriksel olarak ifade edilmesi yani elektriksel sinyale dönüştürülmesidir. Dedektörün algıladığı ışıqla, oluşan elektriksel sinyal doğru orantılıdır. Sıklıkla kullanılan dedektör duyarlılığı yüksek olan ve geniş dalga boyu aralığında kullanılabilen fotoçoğaltıcı tüptür.

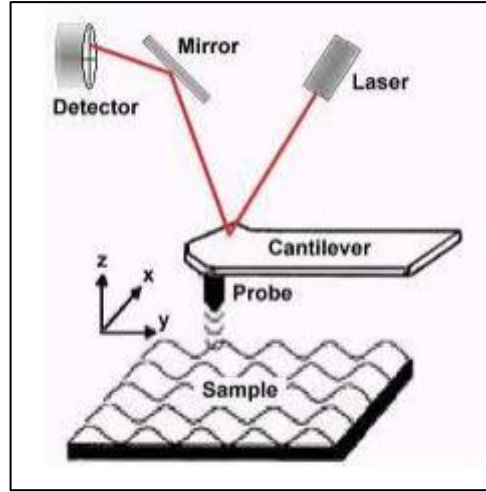
- Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskopları nanometre ve altı büyüklüklerde ölçülen her ne ise örneğin ince film, yüzey topografya resimlerini elde etmemize yarayan cihazdır. AFM, ölçüm ünitesi, kontrol ünitesi ve veri toplayıcı bilgisayar olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. AFM ile taranarak elde edilen resimlerde tam ve net bir görüntü elde etmek için incelenen örnek üzerinde kare formlu bir bölge seçilmeli ve alan farklı modlarda taranmalıdır. Şekil 3.23'te temel AFM sistemi gösterilmiştir [63].



Şekil 3.23: Temel AFM sistemi

AFM de Contact mod, Non- Contact mod ve Tapping olmak üzere üç ölçüm yöntemi vardır. Bu üç yöntem arasındaki fark ölçüm yaparak yüzeyi tarayan tip ile taranan yüzey arasındaki uzaklık ve etkileşim türüdür. Contact mod'da tip örneğe belli bir kuvvet ile temas ederken tipin takılı olduğu manivela (Cantilever) bükülürken, non-contact ve tapping modda ise aradaki mesafe birkaç nm olduğu için Van Der Waals kuvvetinden yararlanılarak ölçüm alınır. Tapping modda yüzeye temas contact mod gibi olmasa da aralıklı olarak yüzeyle temas söz konusudur ve şekil 3.24'te Cantilever genliğinin bulunuşu gösterilmiştir [63].



Şekil 3.24: Cantilever genliğinin bulunuş şeması

Eğer taranan malzeme yumuşan yapılı ise yüzeyin zarar görmemesi için özellikle Tapping modda yüksek çözünürlükle yüzey taraması yapılması gerekmektedir.

- Profilometre

Profilometre filmlerin yüzey özelliklerin incelemeye yarayan özellikle de film kalınlığı pürüzlülük gibi parametreleri ölçen cihazdır. Hareketli bir tip sayesinde film üzerinde belirli bir alan seçilerek o bölgenin tip ile taranması sağlanıp film kalınlığı ölçülebilmektedir. Bu cihazların gelişmiş modelleri ile hem kalınlık ölçümü yapılır hem de filmlerin yüzeylerinin cihazın mikroskop özelliği kullanılarak resmedilmesi sağlanabilmektedir. Taranan yüzeylerin kalınlıkları mikrometre ile nanometre arasında ölçülebilmektedir ve şekil 3.25'te profilometre cihazı gösterilmektedir [63].



Şekil 3.25: Profilometre Cihazı

- İklimlendirme kabini

İklimlendirme kabini, cihazların farklı koşullar altında ölçülmesini sağlayan cihazdır. İklimlendirme kabininin de sıcaklık ve nem parametreleri değiştirilerek üretilen aygıtların hızlı bir şekilde yaşlandırılarak ölçülmesi sağlanabileceği gibi, sıcaklık ve nem koşullarını normal şartlara ayarlayıp güneş hücrelerinin karanlık ortamda ölçümleri de yapılabilmektedir [63]. Mesela bu tez çalışmasında ISOS-D-2 testleri iklimlendirme kabini içerisinde gerçekleştirilmiştir. İklimlendirme kabininde cihazların hızla yaşlandırılması sağlanarak sıcaklık ve nem gibi etmenlerin cihazın bozunma sürecine olan etkileri de incelenebilmektedir. Şekil 3.26'da iklimlendirme kabini gösterilmiştir.



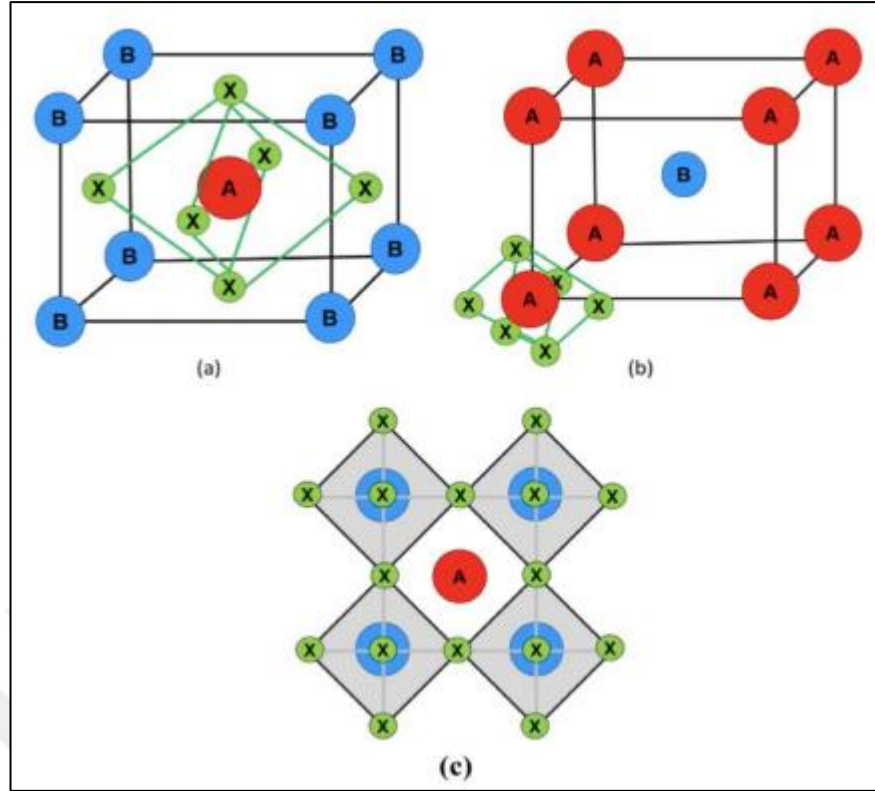
Şekil 3.26: İklimlendirme Kabini a) Dış kabin b) İç kabin

4. PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ

Yüzlerce yıldır insanoğlu enerji ihtiyaçlarını karşılamak için, güneş enerjisinden yararlanmaya çalışmaktadır. Bu amaçla güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde eden güneş hücreleriyle ilgili çalışmalar giderek hızla artmaktadır. Güneş enerji toplama teknolojisi şuan üçüncü nesilde hatta dördüncü nesile doğru gelişirken, üçüncü nesil güneş hücreleri arasında perovskit güneş hücreleri oldukça popülerdir. Son on yıl içerisinde perovskit güneş hücrelerinin verimlerindeki dikkat çekici artış bu alanı daha da cazip hale getirmiştir. Perovskit güneş hücrelerinin ticarileşmesinin önünde perovskitin kararsız yapısı ve yaşam ömrü gibi engeller olsa da, bu engeller için de araştırma geliştirme çalışmaları devam etmektedir [1, 2, 4, 55].

4.1. Perovskit

Perovskit ABX_3 kristal yapısına sahip bileşikler ifade eden kelimedir. Perovskit, Alman bilim insanı Gustav Rose'un Ural Dağları'ndaki gezisi sırasında kalsiyum titanyum oksit ($CaTiO_3$) mineralinin keşfedilmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu minerale ünlü Rus mineralog olan Lev Von Perovski'ye ithafen perovskit adı verilmiştir. O tarihten itibaren de kristal yapısı $CaTiO_3$ 'e benzeyen bileşiklere perovskit adı verilmiştir. ABX_3 şeklinde formülize edilen bileşiklerde, A ve B sırasıyla +1 ve +2 yüklü katyonları temsil ederken, X ise hem A hem de B katyonu ile ortaklık kuran bir anyonu ifade etmektedir. ABX_3 kristal yapısındaki A^{+1} , oktahedral kübik yapıyı 12 adet X anyonu ile B^{+2} , ise 6 adet X anyonu ile yük paylaşımı yaparak, kararlı yapı elde etmiş olurlar [1, 2, 4, 55, 103]. Burada A^{+1} katyonunun B^{+2} katyonundan kristalin kübik yapısının bozulmaması için daha elektronegatif ve daha büyük atom çapına sahip olması gerekmektedir. Ama kristal kübik yapı, farklı malzemelerle çalışıldığında sıcaklık parametresinin etkisiyle değişebilmektedir. Şekil 4.1'de perovskit kristal yapısı gösterilmektedir [1, 104].



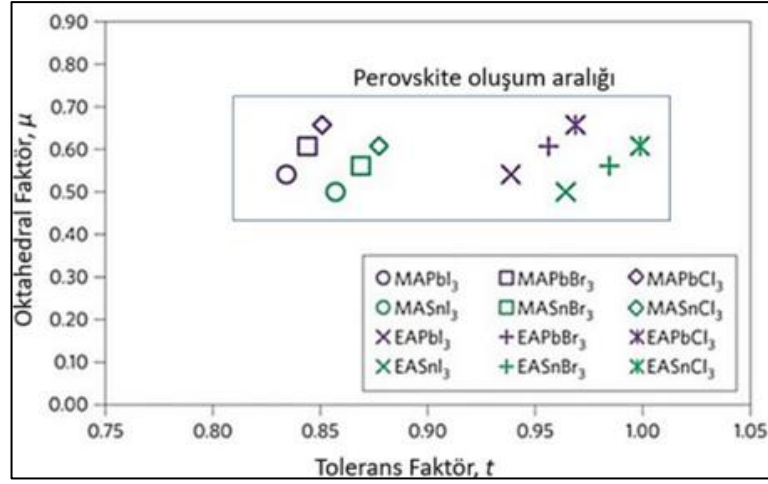
Şekil 4.1: A, B ve X formülü ile temsil edilen temel bir ABX_3 kübik yapısındaki perovskitin birim hücresi a) A katyonu merkezde b) B katyonu merkezde c) 2 boyutlu gösterim

Perovskit bileşiği elde edilirken, bileşenlerin iyon yarıçaplarının oktahedral faktörü ve toleransı sağlaması gerekmektedir. Bu faktör;

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (4.1)$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (4.2)$$

Formülleri ile hesaplanmaktadır. R_A , A katyonunun, R_B B katyonunun ve R_X ise X anyonun iyon yarıçapını temsil etmektedir. Tolerans faktör 0,81-1,11 ve oktahedral faktör ise 0,44-0,9 aralığında ise ancak perovskit yapısının oluşmasından söz edilebilmektedir. Şekil 4.2’de perovskit oluşma aralıkları ve bağlı olduğu faktörler verilmiştir [2, 105, 106].



Şekil 4.2: Kurşun halid perovskitin, farklı malzemelerle elde edilmesi için gerekli faktörler ve oluşma aralığı

Perovskit kristal yapısı, perovskiti oluşturan malzemelere göre İnorganik Oksit perovskitler (ABO_3) ve halojenür perovskitler(X anyonu; F^- , Cl^- , Br^- , I^-) olmak üzere 2 başlıkta toplanırlar. Bunlar;

- İnorganik Oksit Perovskitler
Katkısız Perovskitler (ABO_3)
Katkılı Perovskitler ($A_x B_{1-x} M_y N_{1-y} O_z P_{3-z}$)
- Halojenür Perovskitler
Alkali-Halojenür Perovskitler
Organo-Metal Halojenür Perovskitler

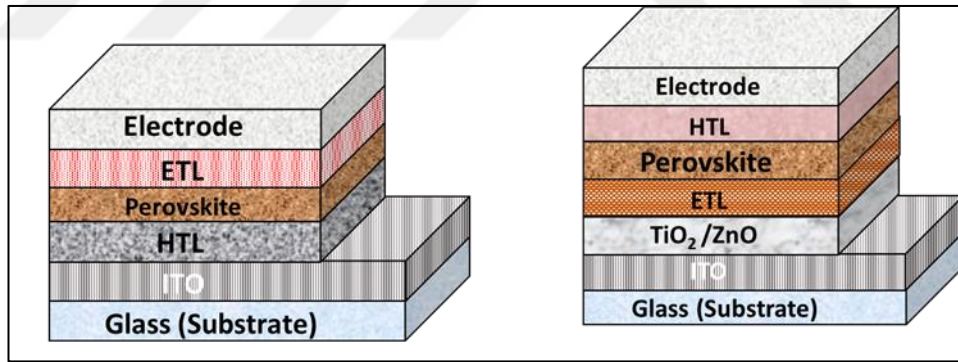
Perovskit malzemeler, soğurucu yapıya sahiptirler. Perovskit malzemeler kısa bant aralığına sahip olmakla beraber, güneş hücreleri için istenilen düşük bant aralığı yüksek soğurma katsayısı özelliğini kolaylıkla sağlamaktadırlar.

Perovskit malzemeler içerisinde metil amanyum kurşun grubu $CH_3NH_3PbX_3$ 'nda, X anyonu yerine iyodür, bromür ve ya klorür kullanıldığında, bant aralığı yaklaşık olarak 1,5 eV ile 2,3 eV aralığı arasında değişmektedir. Bant aralığı 1,5 eV ile 2,2 eV formamidinyum kurşun ($H_2NCHNH_2PbX_3$) grupları ise sıklıkla çalışılan ve iyi sonuçlar vaad eden bileşiklerdir. Kurşun elemanı barındıran güneş hücrelerinin düşük kararlılıkları, ortamdaki nem ve oksijenden çabuk etkilenmeleri, hücrelerin verimlerini ve yaşam ömürlerini etkilemektedir. İşte tam da burada elektron ve boşluk

taşıyıcı katmanların bu sorunlar üzerindeki iyileştirici etkileri bu tez çalışmasında incelenmiştir.

4.2. Perovskit Güneş Hücresinin Genel Yapısı, Yük İletimi ve Çalışma Prensibi

Basit yapıdaki bir perovskit güneş hücresi 5 katman içermektedir. Bunlar, elektrot, boşluk taşıyıcı katman, perovskit katmanı, elektron taşıyıcı katmanı ve cam altlık üzerine desenlenmiş şeffaf iletken oksit tabakadır. Perovskit katmanı üzerine düşen ışık, elektron boşluk çiftlerini üretir ve elektron boşluk akışını sağlamak için istenilen enerji seviyelerinde bu yükleri hizalar. Boşluklar elektrota doğru ilerlerken elektronlar ise boşlukların aksi yönünde şeffaf iletken oksit tabakasına doğru elektron taşıyıcı tabaka vasıtasıyla hareket ederler. Bu şekilde kapalı bir devrede yük akışı sağlanmış olur ve enerji elde edilir. Yük taşıyıcıların geri akışlarını önleme ve istenmeyen rekombinasyonların önlenmesi ise cihaz performansını artırmaktadır [107-112]. Şekil 4.3'te p-i-n ve n-i-p yapıda perovskit güneş hücreleri gösterilmektedir.



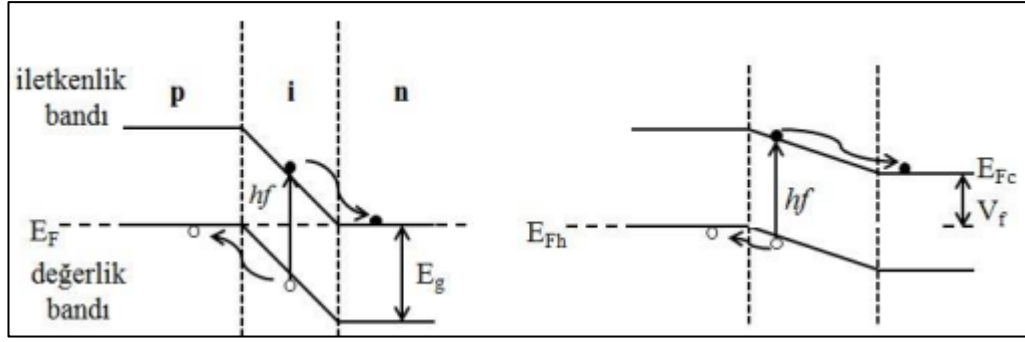
Şekil 4.3: Perovskit güneş hücresi katmanları

Perovskit güneş hücrelerinin performansı her katmanın hem kendi içerisinde katmansal olarak hem de diğer katmanlar ile arasındaki etkileşim ile değişmektedir. Bunda kullanılan malzemelerin seçimi, hazırlanma şekilleri ve ara yüzlerin yapı da hücrenin performansını etkilemektedir. Perovskit güneş hücresi katmanlarından perovskit katmanının ışığı soğurma ve elektron-boşluk çifti oluşturmak üzere iki ana görevi vardır. Boşluk taşıyıcı tabakanın, boşluklarının transfer edilmesini sağlamakla birlikte, elektronları bloklayarak elektroda ulaşmasını engellemek ve metal perovskit ara yüzünün degradasyonunu önleme görevleri bulunmaktadır. Elektron taşıyıcı

tabakanın görevi ise, perovskit tabakasından enjekte edilen elektronların toplanması ve transfer edilmesiyle birlikte boşlukların geri akışlarını önleyerek rekombinasyon oluşmasını engellemektir. Boşluk taşıyıcı tabakanın üstündeki metal elektrotun görevi ise; boşluk taşıyıcı tabakadan gelen boşlukları toplamak ve akım üreten elektron ve hollerin rekombinasyonunu sağlamaktır. Şeffaf iletken oksit tabaka ise elektron taşıyıcı tabakadan gelen elektronları toparlayarak dış devreye iletilmesini sağlamaktadır [107-112].

Perovskit güneş hücreleri, üçüncü nesil güneş hücreleri ile kıyaslandığında esneklik, malzeme tedariği, hafiflik, üretim aşamalarındaki kolaylık ve ucuzluk gibi birçok avantaja sahiptirler. Tıpkı OPV'ler gibi solüsyon bazlı olarak da üretilebilirler ve verimleri OPV'lere göre daha yüksektir [4, 113]. perovskit güneş hücrelerinin bu kadar kısa süre içerisindeki verimlerdeki bu ciddi artışın sebebi, direkt bant geçişine sahip olmaları, ambipolar iletim ve yükleri uzun süre taşıyıp iletebilmelerine, optik soğurma kapasitelerinin fazla olmasına bağlanmaktadır [4, 113-121]. Direkt bant geçişlerinde elektron fonona ihtiyaç duymadan direkt iletim bantına geçtiğinden elektron kayıpları azalmaktadır. Direkt bant geçişine sahip oldukları için de optik soğurma katsayıları yüksek olmaktadır. Buna ek olarak fotondan enerjiye dönüşme oranı da perovskit malzemelerde yüksek olduğu ve açık devre voltajı ile bant aralığı oranı da yüksek olduğundan perovskit güneş hücrelerinde enerji dönüşümü o kadar yüksek olmaktadır [4, 122-124].

Perovskit güneş hücreleri üzerine çalışmalar hala ve hızla devam etse de bilim dünyasının bu hücrelerle alakalı hem fikir ayrılıkları hem de çalışma mekanizmaları ile ilgili aydınlatamadıkları yerler de bulunmaktadır. Birçok çalışmaya göre perovskit güneş hücrelerinde iletim mekanizması eksiton oluşumu ile değil 1. nesil güneş hücrelerindeki gibi enerji bant aralığı modeli gibidir [122-125]. Bununla birlikte birinci nesil güneş hücrelerindeki gibi zor üretim süreçleri gerektirmeyip tıpkı OPV'lerdeki gibi solüsyon bazlı kolay üretim teknikleri ile üretilebilmektedirler [121, 126]. Perovskit güneş hücreleri, aktif katman yani perovskitin iş fonksiyonuna bağlı olarak bir taraftan elektron taşıyıcı katman, diğer taraftan ise boşluk taşıyan katmanlara sahiptir. Bu iletici taşıma katmanları sayesinde elektrotlara iletilen yükler ile devre tamamlanır ve elektrik enerjisi elde edilmiş olur. Şekil 4.4'te perovskit güneş hücresinde elektronların enerji geçişleri gösterilmiştir [4].



Şekil 4.4: Perovskit güneş hücresinde elektronların enerji geçişleri

Perovskit güneş hücreleri, diğer nesil hücrelerle kıyaslandığında hatta içinde bulunduğu 3. Nesil güneş hücreleri dahil, daha kolay yöntemlerle üretilmektedirler. Perovskit çözeltisi hazırlanırken kullanılan çözücü, çözeltinin bekleme süresi, sıcaklık gibi parametreler, perovskitin oluşmasında önem arz etmektedir. Kurşun ve metilamonyum bileşikleri dimetil sülfoksit (DMSO), toluen, dimetilformaimd (DMF) farklı çözücüler içerisinde çözülerek daha sonra da karıştırılarak çözelti elde edilebilir. Tabi burada eğer dönel kaplama metodu kullanılıyorsa filmin homojen olması için, daha farklı çözücülere de ihtiyaç duyulabilmektedir. Son zamanlardaki çalışmalarda ise kurşun iyodür yapısı elde edebilmek için metil amanyum iyodür (MAI) de kullanılmaya başlanmış ve bu sayede oluşan perovskit ile daha homojen ve pürüzsüz film dolayısıyla da daha verimli hücreler elde edilmiştir. Bir başka yöntemde ise oda sıcaklığındaki farklı çözücülerde çözünen malzemeler ile perovskit elde edilmiş ve bu filmin sonuçlarının delik vb. etkilerden daha az etkilendiği görülmüştür. Tez çalışmasında kullanılan perovskit hazırlama yönetiminde ise MAI, DMF çözücüsü içerisinde yaklaşık yarım saat sürede 40°C sıcaklıkta manyetik balık ile karıştırılmış, kurşun içerikli malzemeler ise birlikte farklı bir tüpte gene DMF içerisinde çözülüp, manyetik karıştırıcıda 40°C’de karıştırılmıştır. İyice çözünen malzemeler birlikte bir tüpe alınmış ve ağzı sıkıca kapatılarak yaklaşık 24 saat boyunca 40°C’de karıştırılmıştır. Böylelikle perovskitin oluşturduğu filmler daha homojen ve düzgün bir şekilde elde edilmiştir [55, 127-131].

Perovskit güneş hücrelerinden ticarileşmesinin önündeki en büyük engel perovskitin kararlı yapısının olmamasıdır. Perovskit malzemin kararsızlığı temel olarak perovskitin yapısı ile doğrudan bağlantılı olsa da bu kararsız yapıyı destekleyen parametrelerde bulunmaktadır. Perovskit güneş hücrelerinin bozunma sürecini oksijen, nem, ışık gibi etkiler de hızlandırmaktadır. Bununla birlikte ısı etkisi, elektrik

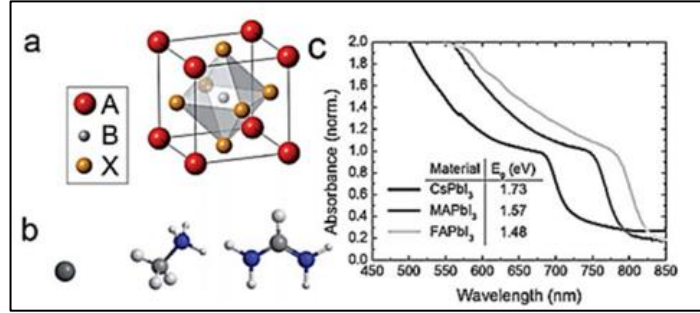
etkisi de perovskit güneş hücresinin yapısını etkilemektedir. Perovskit güneş hücrelerinde her bir katmanın bozunma süreçlerini teker teker iyileştirmek hücresinde yarı ömrünü iyileştirmeye katkıda bulunmaktadır. Perovskit güneş hücresinde aktif katmanın yapısındaki metalin su ile çözünebilir organik bileşenleri çözünme sürecini hızlandırırsa da hücre yapısında değişikliğe giderek ya da ara katmanlarla ve enkapsülasyon işlemi ile bu bozunma süreci yavaşlatılmaktadır [132].

4.3. Perovskit Güneş Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler

ABX_3 kristal yapısına sahip malzemelere perovskit isminin verildiğinden daha önceki başlıkta bahsedilmiştir. A ve B bileşiklerinin farklı yarıçaplara sahip olmaları durumunda elektronegatifliklerinin farklı olacağı ve bunun sonucunda da X elementinin/bileşiğinin A ve B katyonlarına bağlı bir anyon gibi davranacağı bilinmektedir. Kristal kübik simetrik yapı göz önüne alındığında ABX_3 kristal yapısındaki A katyonunun B katyonundan kristalin kübik yapısının bozulmaması için daha elektronegatif ve daha büyük atom çapına sahip olması gerektiği de ifade edilmişti. Perovskit bileşiği oluşturulurken seçilen malzemelerin düşük bant aralığına sahip olması, ışığı iyi soğurabilmesi, elektron uyarıldıktan sonra yüklerin taşınması için çok fazla tepki oluşturmaması ve yük hareketine izin vermesi önemlidir [2, 129-132].

Kristal perovskit yapısındaki metilamonyum iyodür (CH_3NH_3) yani MAI organik halojenür ailesinin bir üyesidir. Beyaz renkli toz bir malzeme olan MAI, DMF DMSO gibi çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. MAI kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinde sıcaklık etkisi ile oluşan kararsızlık problemi yanında neme karşı da aşırı duyarlılık getirmektedir. Oksijen ve nemden korunma amaçlı enkapsülasyon önlemi alınsa da, perovskitin kristal kübik yapısı değişerek yapısı tetragonal olmaktadır. Yani MAI'lı perovskit güneş hücresi üretimi tamamlanıp çalışmaya başladığı anda kararsızlaşmaya da başlayarak faz değiştirip bozunma sürecini başlatmış olmaktadır. Kararlılık sorununa çözüm olmak için, organik katyonun değişmesi sonucu oluşan özgün perovskitler sentezlenmektedir [133-137]. Burada da devreye formamidinyum iyodür (CH_5IN_2 /FAI) girmektedir. MAI ya göre daha dar bir bant aralığına sahip olan FAI ile üretilen güneş hücrelerinde daha yüksek verimliliğe ulaşılmasına rağmen hem üretilmesi daha zor hem de pahalı olduğundan

birinci tercih olamamaktadır. Perovskitin kristal yapısı ve UV-Vis spektroskopisi şekil 4.5'te verilmiştir [2].



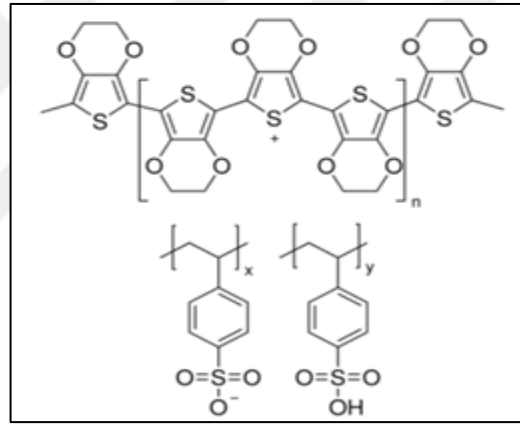
Şekil 4.5: a) Perovskit kristal yapısı b) ABX₃'teki A katyonunun atomik yapısı c) farklı bileşiklerle oluşturulmuş perovskit için UV- Vis spektroskopisi

Perovskit elde edilmesinde kullanılan bir diğer bileşik ise Kurşun (II) iyodür (PbI₂)' dür. PbI₂ oda sıcaklığında parlak altın sarısı renkli, suda çözünemeyen, yarıiletken özelliklere sahip, kokusuz, kristal yapılı, katı toksik bir tuzdur. Isıtıldığında turuncu-kırmızımsı bir renk almaktadır. Yarıiletken özelliklere sahip olduğu için, fotovoltaik cihaz uygulamalarında özellikle perovskit güneş hücrelerinde sıklıkla ayrıca belirli bazı radyasyon dedektörlerinde ve sensörlerde kullanılmaktadırlar [2, 138, 139]. Perovskitte kullanılan bir diğer bileşik olan Kurşun (II) klorür (PbCl₂), normal şartlar altında beyaz renkli, katı, suda az çözünen inorganik bir bileşiktir. Perovskit üretilmesinde kullanılan PbCl₂, kurşun bazlı bir reaktif malzeme olup, metilamonyum kurşun üretiminde önemli rol oynamaktadır. Kurşun (II) bromür (PbBr₂) de tıpkı PbCl₂ gibi beyaz toz bir malzeme olup, metilamonyum kurşun üretiminde sıklıkla kullanılabilen bir diğer alternatiftir [2, 139].



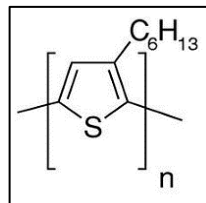
Şekil 4.6: Sırasıyla PbI₂, PbCl₂, MAI bileşikleri

Perovskit güneş hücrelerinde ITO kaplı camın üzerine, boşluk taşıyıcı katman olarak kullanılan en çok bilinen iletken polimerlerden biri olan şeffaf, iletken ve yüksek verime sahip olan PEDOT:PSS (poly[3,4- (ethylenedioxy) thiophene] : poly(styrene sulfonate)), ITO'nun üzerine çözelti formunun kullanılıp döndürerek kaplama methodu ile kaplanmasıyla ince film elde edilmektedir. PEDOT:PSS, kaplama işleminin ardından yaklaşık 15 dakika 100°C sıcaklıkta tavlama işlemi gerçekleştirilmektedir [63, 140]. Bu işlemin amacı PEDOT:PSS'in içindeki nemin uzaklaştırılarak filmin daha homojen form almasını sağlamak ve suyun aktif katmana zarar vermesinin önüne geçerek aygıt ömrünü uzatmaya çalışmaktır. Her ne kadar tavlama işlemi yapılmış olsa da katman içerisinde az da olsa hapsolmuş nem, katmanın yapısını zaman içerisinde bozmaktadır [63]. Şekil 4.7'de PEDOT:PSS'in kimyasal yapısı gösterilmiştir [141].



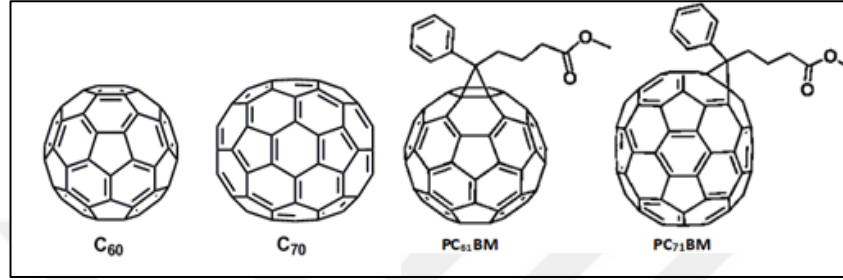
Şekil 4.7: PEDOT:PSS kimyasal yapısı

Bir diğer boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılan malzeme ise Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) polimeridir. Sıcaklık arttıkça kristallik özelliği artar ve dönel kaplama metodu ile kaplandıktan sonra tavlama işlemi gerçekleştirildiğinde yüksek boşluk taşıma özelliği meydana çıkar ve ek olarak oluşan film daha homojen hale gelmektedir. Şekil 4.8'te ise P3HT'nin kimyasal yapısı gösterilmiştir [141].



Şekil 4.8: P3HT kimyasal yapısı

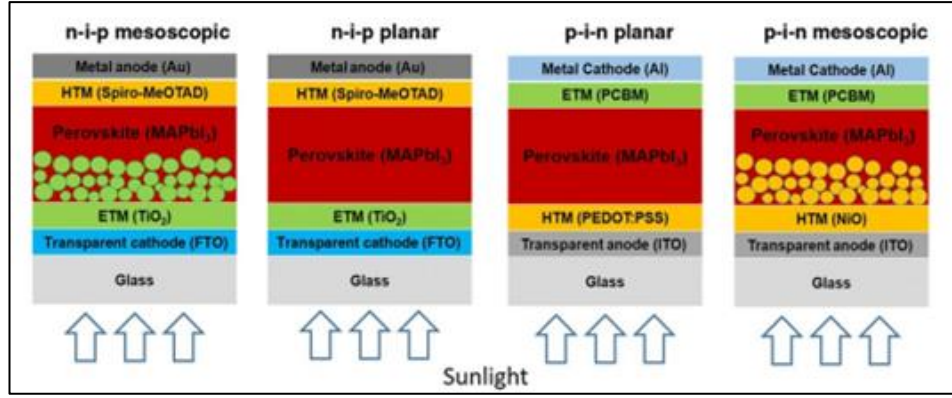
Perovskit güneş hücrelerinde elektron taşıyıcı katman olarak kullanılan fulleren (C_{60}) ve [5,6] Fullerene (C_{70}) ve türevleri [6,6]-Phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester ($PC_{61}BM$) ve [6,6]-Phenyl- C_{71} -butyric acid methyl ester ($PC_{71}BM$) de iş fonksiyonlarının değerleri sebebi ile perovskit katman ile metal katman arasında bir basamak görevi görerek elektron iletimini kolaylaştırmaktadır. Şekil 4.9’da Fulleren ve türevlerinin kimyasal yapısı gösterilmiştir [142].



Şekil 4.9: C_{60} , C_{70} , $PC_{61}BM$ ve $PC_{71}BM$ kimyasal yapısı

4.4. Perovskit Güneş Hücrelerinin Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Perovskit güneş hücrelerinin yapıları ele alındığında içerik olarak mezo gözenekli ve ince film (planar) olmak üzere iki tip içeriğin öne çıktığı görülmektedir. Bu iki tip içerik de yük taşıma katmanlarının işlev ve konumlarına göre normal ve tersinir yapı olmak iki şekilde dizilmişlerdir. Yük taşıyıcı katmanlardan ETL ışığın geldiği yüzeye daha yakın ise n-i-p (regular) normal yapılı, eğer HTL ışığın geldiği yüzeye daha yakınsa p-i-n (inverted) tersinir yapıdır denilmektedir [2]. İçerik ve katman yapısı olarak bakıldığında ise mezo gözenekli ve ya ince film şeklinde olabilmektedir. Mezo gözenekli perovskit güneş hücreleri esas olarak boya tabanlı güneş hücrelerinin evrilmiş hali olurken, tersinir yapı ise organik güneş hücrelerinden alınmıştır. Şekil 4-10’da perovskit güneş hücrelerinin sınıflandırılması verilmiştir [89].



Şekil 4.10: n-i-p ve p-i-n mimaride mezo gözenekli ve planar yapı ile perovskit güneş hücrelerinin sınıflandırılması

Perovskit güneş hücrelerinin mezo gözenekli yapı ile ince film yapısı arasındaki farklar incelendiğinde gözenekli yapıda bulunan boşluklar dolayısıyla yüzey alanı genişlemekte bu sebeple perovskitin reaksiyona açık alanı artmakta ve bozunma süreci hızlanmakta, ince film malzeme yüzeyinin ise daha homojen olması, pürüzsüz ve tek bir yüzeye sahip olmasından, film yapısında oluşabilecek açık bağların azaldığı ve reaksiyona açık alanlarının azaldığı gözlenmektedir [1, 143]. Perovskit güneş hücrelerinin kararsızlık problemi ele alındığında, hücresi oluşturan filmlerin çözelti formunda hazırlanıp üretilmeleri kaynaklı oluşan gözenekli ve sürekli homojen olmayan yapılarından dolayı verimlerinin azaldığı raporlanmıştır [1, 143].

Normal ve tersinir yapıli perovskit güneş hücreleri incelendiğinde her iki yapının da artılarının olduğu söylenebilir. Elektron ve boşluk tabakaları ile ara yüzey oluşturan perovskit aktif katmanı, bu yüzeylerin etkisiyle daha uzun bir yarı ömre sahip olsa da, üretim koşulları göz önüne alındığında bozunma sürecini hızlandırma riski de söz konusu olmaktadır. Bununla birlikte düzlemsel normal yapıdaki bir perovskit güneş hücresinin verimliliği arayüzeyler kontrol edilerek artırılabilir. N-i-p düzlemsel perovskite güneş hücreleri, mezoskopik n-i-p yapısına kıyasla daha yüksek açık devre voltajı ve kısa devre akım yoğunluğuna sahiptirler. Mevcut yoğunluk-gerilim eğrisi, düzlemsel n-i-p perovskite güneş hücrelerinin önemli bir dezavantajıdır [144, 145]. Ters yapıli yani p-i-n düzlemsel perovskite güneş hücrelerinde, önce HTL biriktirilir ve ışık, ETL ile karşılaşmadan önce ilk olarak HTL'ye düşer. Perovskite malzemelerinin boşlukları taşıma kabiliyeti, düzlemsel heteroeklem ters yapıli p-i-n perovskite güneş hücrelerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Organik, inorganik ve oksit HTL malzemeleri, mezoskopik ters yapıli p-i-n perovskite güneş hücreleri oluşturmak

için kullanılmaktadır. Düzlemsel ters yapılı p-i-n yapılı perovskite güneş hücreleri, düşük sıcaklıkta işleme, yüksek verimlilik ve ihmal edilebilir eğrisel davranış avantajları sunmaktadır. Mezoskopik ve düzlemsel n-i-p ve p-i-n tipi güneş hücrelerinin yanı sıra, ETL veya HTL içermeyen ya da perovskit-silikon tandem yapısı barındıran perovskit güneş hücreleri de bulunmaktadır. Perovskite güneş hücrelerinin her konfigürasyonunun kendi avantajları ve dezavantajları vardır [144, 145].



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, bu tez çalışmasına konu olan yüksek verimli perovskit güneş modüllerinin geliştirilmesi sırasında üretilen hücrelerin hazırlanması, optimizasyonu, karakterizasyonu ve kararlılık çalışmalarından detaylı şekilde bilgiler verilecektir. Ayrıca kararlılık ve yarı ömür sorunlarının çözümleri için yapılan alternatif çalışmalardan da bahsedilecektir. Tez çalışmasındaki deneylerin tamamı TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde bulunan Fotonik ve Elektronik Sensörler Laboratuvarı'nda yapılmıştır.



Şekil 5.1: Fotonik ve Elektronik Sensörler Laboratuvarı

Üretilen ve sonuçları literatüre yollanıp kabul edilen ilk grup çalışmada, p-i-n yapılı perovskit güneş hücresi çalışılmış burada farklı elektron taşıyıcı malzemeler denenmiş ve aralarındaki farka bakılmıştır. Literatüre raporlanan bir diğer çalışmada ise n-i-p yapı tercih edilmiş ve burada da farklı tür boşluk taşıyıcı malzemeler incelenmiştir. Bu çalışmaların amacı her iki yapıda da perovskit ile ara yüz oluşturan katmanların verimliliğe olan katkısını incelemektir. Bununla birlikte oksijen, nem, sıcaklık ve ışık gibi parametrelerin de hücrenin ömrü üzerinde olan etkisini incelemektir.

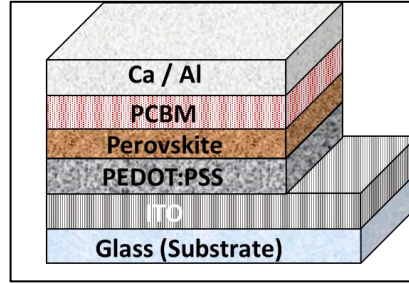
Perovskit güneş hücreleri hazırlanırken öncelikli olarak ışığı geçiren ve iletken bir malzeme olan indiyum kalay oksit ITO ince film kaplı camlar kullanılmıştır. KINTEC’den tedarik edilen ve $10 \Omega/\text{m}$ direncine sahip olan kalınlıkları yaklaşık 120 nm olan bu camlar $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ boyutlarına sahiptirler. ITO kaplı bu camların kullanılmasının sebepleri arasında, elektriksel iletkenlerinin yüksek olması, yüksek geçirgenlik ve cam yüzeye tutunma kapasitesi, homojen iletkenlik gibi etmenler sayılabilmektedir. Firmadan tedarik edilen camlarda istenilen yüzey şekillendirilmiş olarak üretilmektedir. Deneylere başlamadan önce ITO kaplı yüzeylerin temizliği, kaplanacak filmlerin yapısını etkileyeceğinden yüksek önem arz etmektedir. Her çalışmadan önce kullanılacak olan ITO kaplı camlar ultrasonic banyoda belli bir sıra ve prosedür ile temizlenmektedir. ITO kaplı camlar öncelikle ayrı ayrı beherlere konur üzerlerine aseton dökülür ve dört dakika süreyle ultrasonic banyoda yıkanır. Daha sonra beherdeki asetonlar dökülür ve yerine deterjanlı su konularak gene 4 dakika boyunca yıkanır. Deterjanlı sudan alınan camlar sırasıyla önce saf su ve daha sonra izopropil alkol ile dörder dakika yıkandıktan sonra ultrasonic banyodan çıkarılıp azot tabancası ile kurutulurlar. Bu işlemten sonra ise hem tam anlamıyla lekesiz bir temizlik sağlamak hem de yüzeye kaplanacak mazlemelerin daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla ozon temizleme cihazına konarak 5 dakika boyunca vakum altında temizlenmektedirler.



Şekil 5.2: a) ITO kaplı cam b) İletken yüzeyi belirlenmiş ITO kaplı cam

ITO kaplı camların temizlenmesi işlemi tamamlandıktan sonra, literatüre raporlanan ilk grup çalışmada p-i-n yapısı tercih edildiğinden ilk olarak temizlenmiş bu yüzeye, boşluk transferini sağlayan iletken bir polimer olan poli- (3,4-

etilenedioksitiofen) (PEDOT) ile poli (stiren sülfonat)' ın sulu bir çözeltisi olan PEDOT:PSS döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır.



Şekil 5.3: p-i-n dizilimde perovskit güneş hücresi yapısı

Su bazlı bir çözelti olan PEDOT:PSS, izopropil alkol, etanol, toluene ve klorobenzen gibi çözücülerde çözünmezken yalnızca suda çözünen n tipi iletken, ışığı geçiren ve elektron iletimini bloke eden bir malzemedir. Tüm bunlara ek olarak PEDOT:PSS ITO'nun iş fonksiyonu ile perovskite aktif katmanının HOMO seviyesi arasında bir ara seviye oluşturması sebebiyle boşluk hareketini kolaylaştırmaktadır.



Şekil 5.4 : PEDOT:PSS kaplanırken kullanılan dönel kaplama cihazı

Heraeus Clevios GmbH'den tedarik edilip çalışmalarda kullanılan pH 500 özellikteki PEDOT:PSS dönel kaplama metodu ile kaplanırken bu işlem için glove box gibi oksijen ve nemin kontrol edildiği içerisinde inert azot gazı olan bir ortama ihtiyaç duymayarak atmosferik koşullar altında kaplanmaktadır. PEDOT:PSS'in kaplanması sırasında oldukça homojen bir film elde etmek amaçlı malzemeyi öncelikle bir şırınga

yardımıyla çekip daha sonra 0,45 mikronluk filtreden süzerek cam üzerine damlatıldıktan sonra, 2 basamaklı olacak şekilde önce 5 saniye 2000 rpm daha sonra 20 saniye 4000 rpm’de kaplanmıştır. İki basamaklı kaplanmasında amaç hem malzemenin yüzeye iyi tutunmasını sağlamak hem de film kalınlığının istenilen şekilde ayarlanabilmesi içindir. Kaplamadan hemen sonra küçük bir kulak pamuğu yardımı ile tüm yüzeyi kaplanmış olan camın anot ve katot katmanları ile kontak oluşturmak için, kenarlarından az miktarda filmin temizlenmesi sağlanmıştır. Burada PEDOT:PSS su ile çözünen bir malzeme olduğu için, kulak pamuğu çok az suya batırılıp silme işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi gerçekleştirilip kontakların temizlenmesi de sağlanınca, hem film içerisindeki nemin uzaklaştırılması hem de filmin yapısının daha pürüzsüz bir hal alması için hot-plate üzerinde yaklaşık 15 dakika 100°C’de tavlama işlemi yapılmıştır.

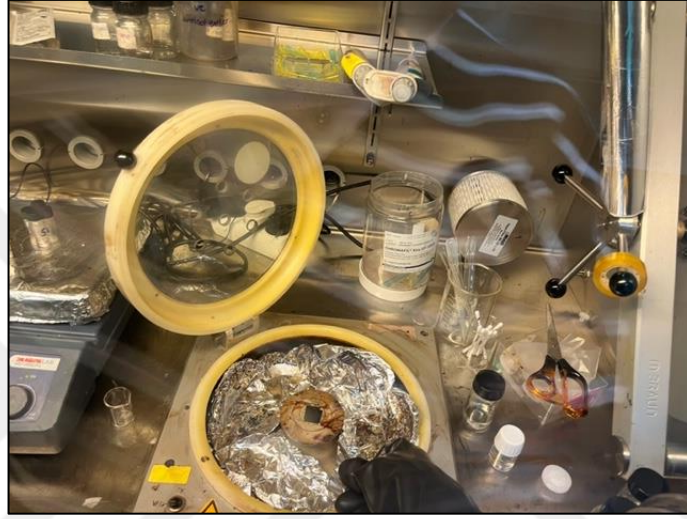
PEDOT:PSS kaplaması gerçekleştirildikten sonra sıra aktif katman olan perovskit katmanına gelmektedir. Perovskit hazırlanırken ve döndürerek kaplama işlemi gerçekleştirilirken oksijen ve nemden çok etkilendiği için bu işlemler TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Fotonik ve Elektronik Sensörler Labaratuvarında MBraun MB 20 G Glove box sisteminde yapılmıştır. Perovskit hazırlamak için kullanılan malzemeler çözücüler ve oranları tablo 5.1’de belirtilmiştir.

Tablo 5.1: MAPbI₂Cl perovskiti hazırlanırken kullanılan bileşikler ve miktarları

Bileşik	Bileşik Miktarı	Çözücü	Çözücü Miktarı
MAI	0,24 g	DMF	0,5 ml
PbI	0,16 g	DMF	0,5 ml
PbCl ₂	0,10 g	DMF	

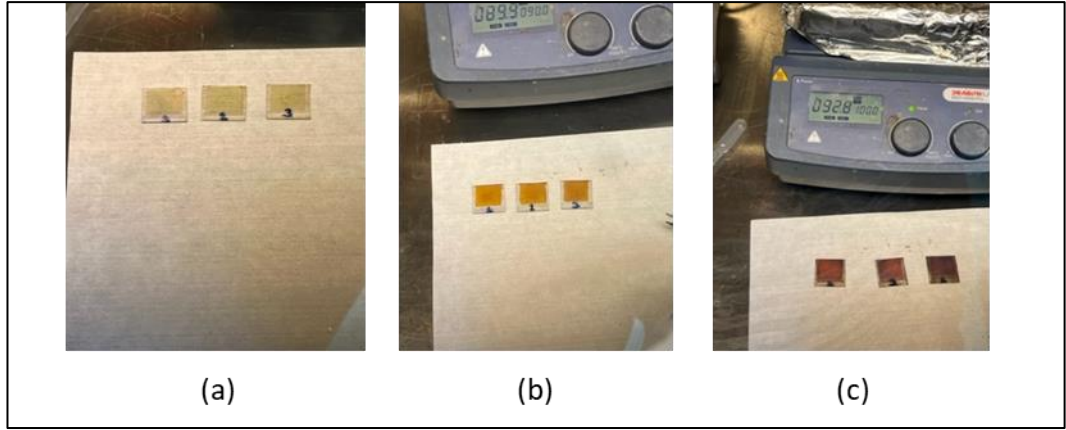
Perovskit hazırlanırken öncelikle boş cam şişenin darası alınıp sıfırlanarak, içine 0,24 g MAI konup üstüne 0,5 ml DMF’in dereceli pipet yardımıyla bırakılması ve karışıma manyetik balık eklenmesi ile yaklaşık 30 dakika 40°C’de hazırlanır. Başka bir cam şişede dara sıfırlandıktan sonra öncelikle 0,16 g PbI, gene sıfırlama yapılarak üstüne 0,10 g PbCl₂ konur ve 0,5 ml DMF ile manyetik balık yardımıyla 40°C’de yarım saat karıştırılarak çözünür. İki farklı şişe içerisinde iyice çözülen bu malzemeler daha sonra birleştirilerek MAPbI₂Cl perovskit elde edilir ve 24 saat boyunca 40°C’de

ağızları iyice kapatılıp (teflon bantla da sarılarak) karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti glove box içerisindeki dönel kaplama sisteminine konan ve vakumlanarak bekleyen PEDOT:PSS kaplı cam üzerine Pasteur pipet yardımıyla çekilip, damlatıldıktan sonra tek aşamalı 3000 rpm 40 saniyede kaplanmaktadır. Kaplama işleminden sonra kontak alabilmek için, DMF ve diklorobenzen karışımı ile filmin kenarları silinmiştir. Daha sonra ise perovskite faz geçişinin daha kararlı olması için 90°’de 2 saat boyunca tavlansmıştır.



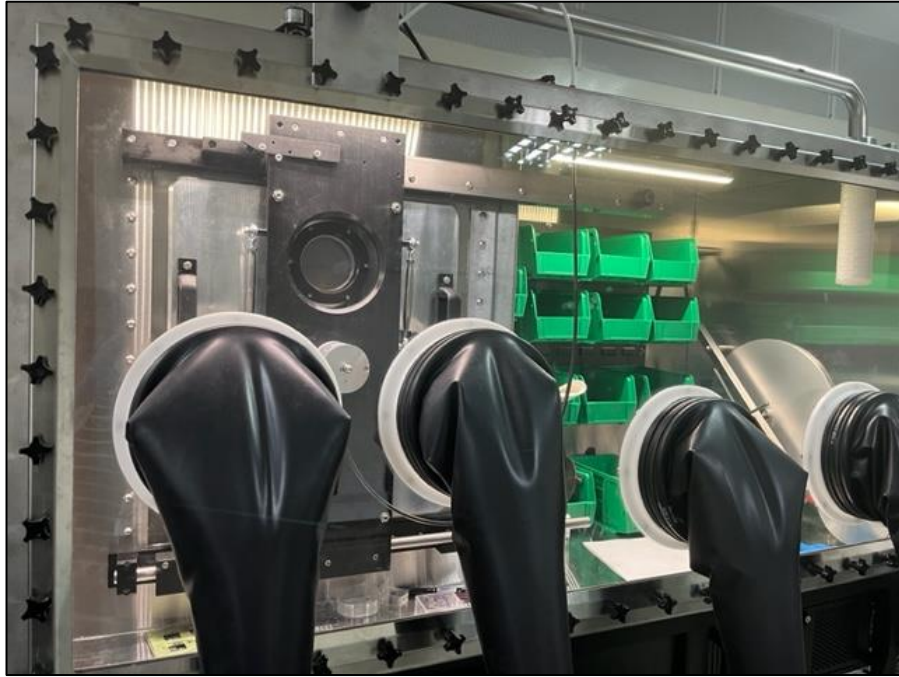
Şekil 5.5: Perovskit, HTL ve ETL gibi katmanlar kaplanırken eldivenli kutu içerisinde kullanılan döndürerek kaplama cihazı

Perovskit katmanının kaplanıp tavlansından sonra sıra p-i-n yapıda, elektron ileten katmandadır. Bu çalışmada elektron ileten katman olarak, PC₆₁BM, PC₇₁BM, C₆₀ ve C₇₀ kullanılmıştır. Bu malzemelerden PC₆₁BM ve PC₇₁BM solüsyon bazlı olarak dönel kaplama metodu ile kaplanmış, C₆₀ ve C₇₀ ise termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. PC₆₁BM çözeltisi hazırlanırken mililitre başına 50 mg yarı iletken polimer olan PC₆₁BM kullanılarak atmosferik koşullar altında hazırlanmıştır. Çözücü olarak 1, 2-Diklorobenzen kullanılan bu çözelti hazırlandıktan sonra manyetik balık yardımı ile yaklaşık 24 saat 45°C’de karıştırılmıştır. Aynı şekilde PC₇₁BM de 50 mg/ml olacak şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 5.6: MAPbI₂Cl perovskit güneş hücresi hazırlanan sırası ile a) PEDOT:PSS, b) Perovskit, c) PC₆₁BM kaplamaları

Hazırlanan elektron transfer katmanları 1000 rpm de 40 saniyede glove box içerisinde perovskite katmanın üzerine kaplanmış, kontak almak için kenarları silindikten sonra 100°C’de 10 dakika tavlannmıştır. Perovskit üzerine elektron transfer katmanı olarak C₆₀ ve C₇₀ ise termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Bu yöntemde hedeflenen kalınlık sisteme girilmiş, aygıtlar maske içerisinde oturtularak istenilen şekilde yaklaşık $<1 \times 10^{-6}$ mbar basınç altında yaklaşık 80 nm’ye kadar kaplanmıştır.



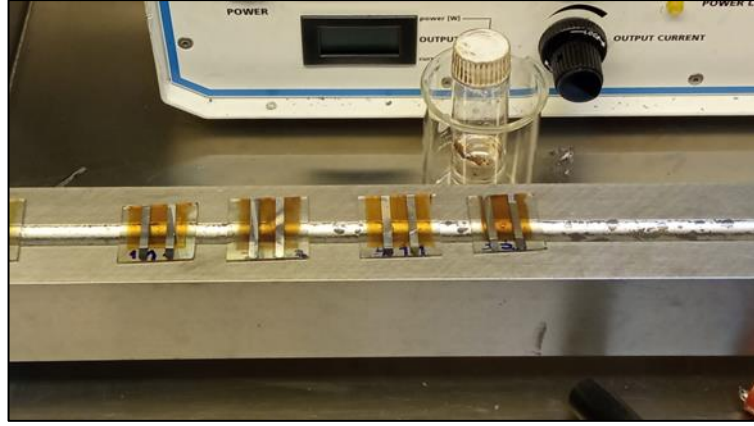
Şekil 5.7: Eldivenli kutu içerisindeki küçük molekül termal buharlaştırma sistemi

Son olarak ise metal elektrotun kaplaması gerçekleştirilmiştir. Bu grup çalışmasında üretilen aygıtlar p-i-n yapılı oldukları için metal elektrot olarak kalsiyum ve alüminyum kullanılmıştır. Eldivenli kutu içerisinde bulunan termal buharlaştırma sistemine ince filmlerle kaplanmış camlar elektrotun istenilen dizaynda kaplanması için maskeler üzerine yerleştirilmiştir. Termal buharlaştırma sistemindeki tutucu yapılar tungsten potalar yerleştirilerek içine gerekli metaller (Ca: % 99, Al: %99,99, Ag: % 99,99, V_2O_5 : %99,9 Kurt J. Lesker) konularak sistem kapatılıp yaklaşık $<1 \times 10^{-6}$ mbar vakum altına alınmıştır. İki aşamadan oluşan metal kaplama sisteminde öncelikli olarak saniyede 2,5 Å'luk hızla Ca, sonrasında ise Ca potasının kapatılarak, Al kaplanması sağlanmıştır. Ca yaklaşık olarak 10 nm kaplanmışken Al ise 100 nm kaplanmıştır.



Şekil 5.8: Eldivenli kutu içerisindeki metal buharlaştırma sistemi a) Dış kabin b) İç kabin

Metal kaplama işlemi tamamlandıktan sonra vakum altından glove box içindeki inert azot gazı ortamına alınan aygıtların üzerine ilk olarak aygıtları oksijen ve nemden koruyan filme zarar vermeyen bant yapıştırılmıştır. Burada amaç hızlıca karakterizasyon ölçümleri yapılırken aygıtın oksijen ve nemden zarar görmemesini sağlamaktır.



Şekil 5.9: MAPbI₂Cl perovskit güneş hücresinin üretimi sırasında metal buharlaştırma sistemi ile elektrot oluşturulması

Keithley 2600 Kaynak metre kullanılarak, Standart solar ışımaya AM 1.5 100 mW/cm² altında ve glove box içerisinde aygıtların karakterizasyonları yapılmıştır. Hemen sonrasında ise Ossila'dan alınmış (viskozitesi yaklaşık 300 cps olan 23°C'de, sertliği 92+, Tg geçiş sıcaklığı 130 °C) epoksi aygıt üzerine damlatılmış ve lamine cam ile kapatılarak, aygıtların hem daha uzun ömürlü olması hem de oksijen ve nemden daha az etkilenmesi için enkapsülasyonu 90 saniye boyunca 200-600 nm dalga boyu arasında ve 30 mW/cm² koşullarında yapılmıştır.



Şekil 5.10: Enkapsüle edilmiş perovskit güneş hücreleri

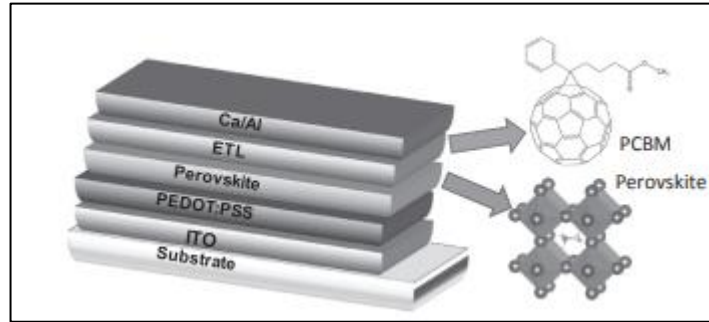
Literatürde raporlanan çalışmada iki farklı çalışma grubu oluşturulmuştur. Yapılan deneylerin ilk grubunda perovskiti oluşturan bileşiklerin konsantrasyonları değiştirilmiş olup, bu grupta perovskit içerisindeki bileşiklerin farklı miktarlarının hem perovskit oluşumuna olan katkısı hem de verim, kararlılık ve yarı ömür gibi

parametrelere olan katkısı incelenmiştir. Üretilen aygıtlardan ilkinde daha önceki optimizasyon çalışmalarının yardımıyla belirlenen MAI+PbI₂+PbCl₂ perovskit karışımında sırasıyla 0,22; 0,16; 0,10 gram alınan malzemeler toplamda 1 mililitre çözeltide çözünerek hazırlanmış, mol oranı da 4:1:1 olarak belirlenmiştir. İlk gruptaki diğer dört aygıtın ise konsantrasyonları ve mol oranları değiştirilerek bu farklılığın aygıt üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tablo 5.2’de konsantrasyon ve mol oranları verilmiştir.

Tablo 5.2: Farklı konsantrasyonlarda MAPbI₂Cl perovskiti hazırlanırken kullanılan bileşikler, çözücüler ve miktarları

Aygıt No	Konsantrasyon (g/ml) MAI+PbI ₂ +PbCl ₂	Mol Oranı	Çözücü	Çözücü Miktarı
1	0.22; 0.16; 0.10	4:1:1	DMF	1 ml
2	0.11; 0.16; 0.10	2:1:1		
3	0.11; 0.08; 0.05	4:1:1		
4	0.33; 0.24; 0.15	4:1:1		
5	0.44; 0.32; 0.20	4:1:1		

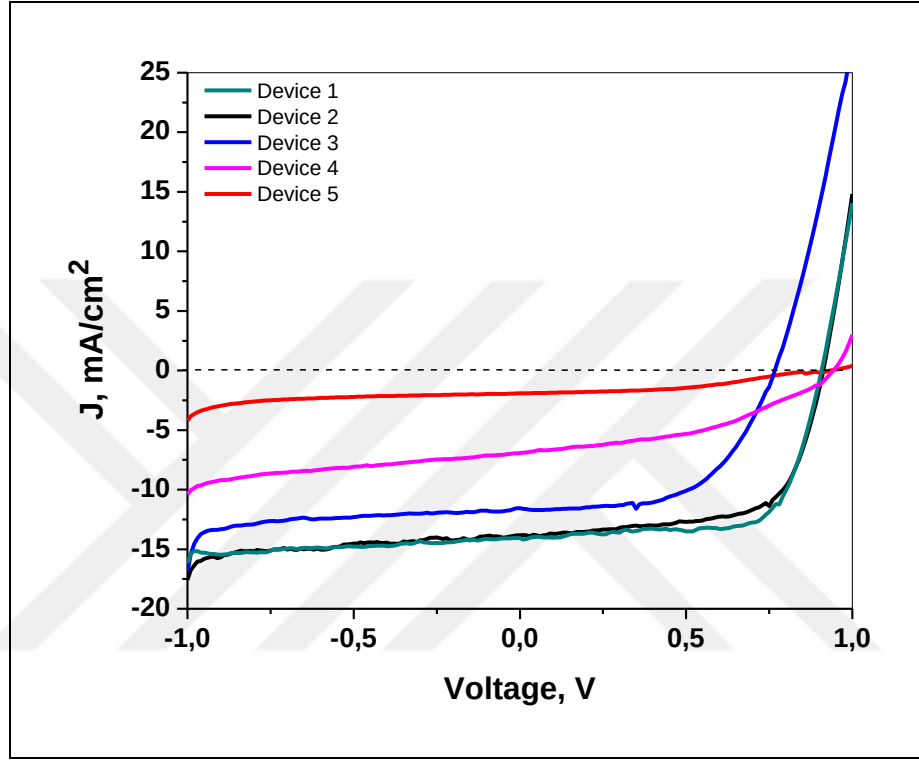
Tabloda belirtilen 5 farklı aygıt şekil 5.1’de gösterildiği gibi dizayn edilerek üretilmiş ve sonrasında karakterizasyonu yapılarak karşılaştırılmıştır [142].



Şekil 5.11: p-i-n yapıda üretilmiş MAPbI₂Cl perovskit güneş hücresi

Üretilen aygıtların akım yoğunluğu voltaj grafikleri üst üste çizdirildiğinde en iyi verimin 1 numaralı aygıtta olduğu görülmektedir. Burada konsantrasyonun azaltılmasının ya da artırılmasının etkilerini şu şekilde açıklayabiliriz: verimin en yüksek elde edildiği 1 numaralı aygıta daha sonra en iyi verimin elde edildiği 2 numaralı aygıt kıyaslandığında; Sadece MAI oranı değiştirilmiş PbI₂ ve PbCl₂ oranı

aynı tutulmuş, sonuçta hem verimde yaklaşık olarak yüzde 7'lik bir azalma oluşmuş hem de FF ve J_{sc} 'nin azaldığı görülmüştür. Buradaki değişimin başlıca sebebi perovskiti oluşturan bileşenlerin miktarlarının farklı olmasından kaynaklı, aygıttaki perovskit krsital yapısının tam olarak istenildiği formda oluşmamasından kaynaklanmaktadır.



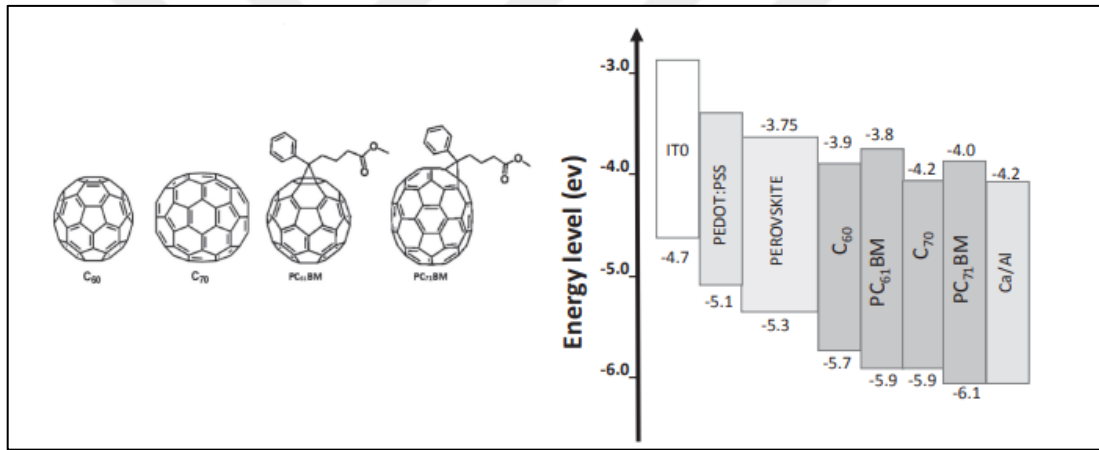
Şekil 5.12: Farklı konsantrasyonlarla üretilen aygıt numaraları grafikte verilmiş perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafikleri

Aygıtların akım yoğunluğu, V_{oc} , verim, FF ve η parametreleri karşılaştırıldığında ise tablo 5.3'te verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 5.3: Farklı konstanrasyonlarla elde edilen MAPbI₂Cl ile üretilen aygıtların karakterizasyon parametreleri

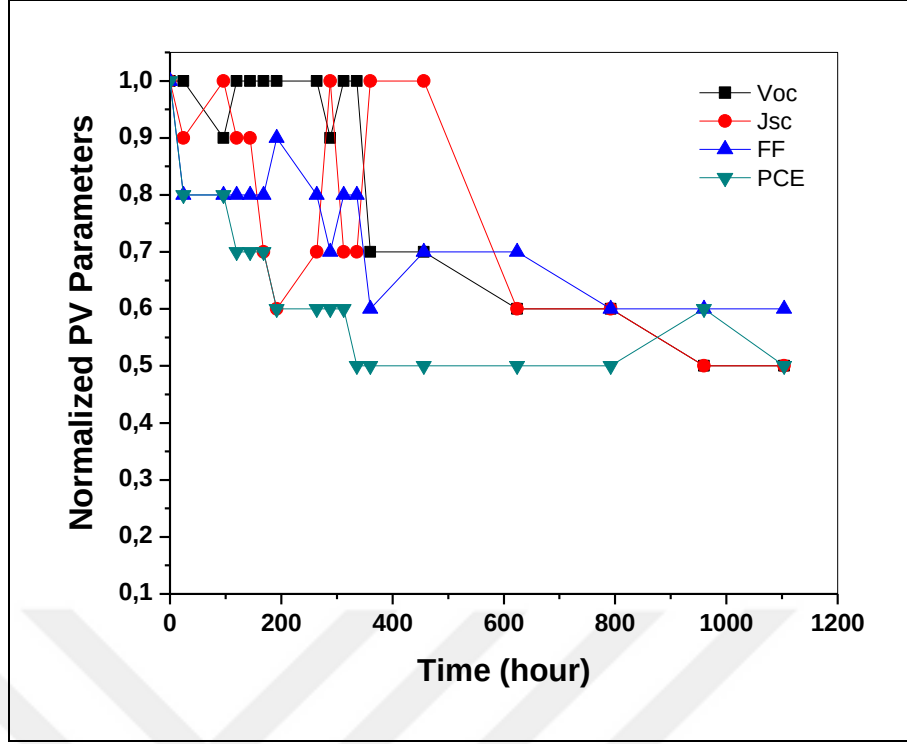
Aygıt No	Konsantrasyon (g/ml) MAI+PbI ₂ +PbCl ₂	Mol Oranı	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
1	0.22; 0.16; 0.10	4:1:1	14.1	0.91	0.71	9.07
2	0.11; 0.16; 0.10	2:1:1	13.8	0.91	0.68	8.52
3	0.11; 0.08; 0.05	4:1:1	11.6	0.77	0.58	5.15
4	0.33; 0.24; 0.15	4:1:1	6.93	0.94	0.43	2.79
5	0.44; 0.32; 0.20	4:1:1	1.92	0.93	0.41	0.73

Aygıtların karakteristik parametreleri tablo 5.3'teki gibi hesaplanırken; kararlılıkları ve ömürleri ISOS-L-1 test koşulları altında ölçülerek kaydedilmiştir.



Şekil 5.13: Fulleren türevlerinin kimyasal yapıları ve enerji seviyeleri

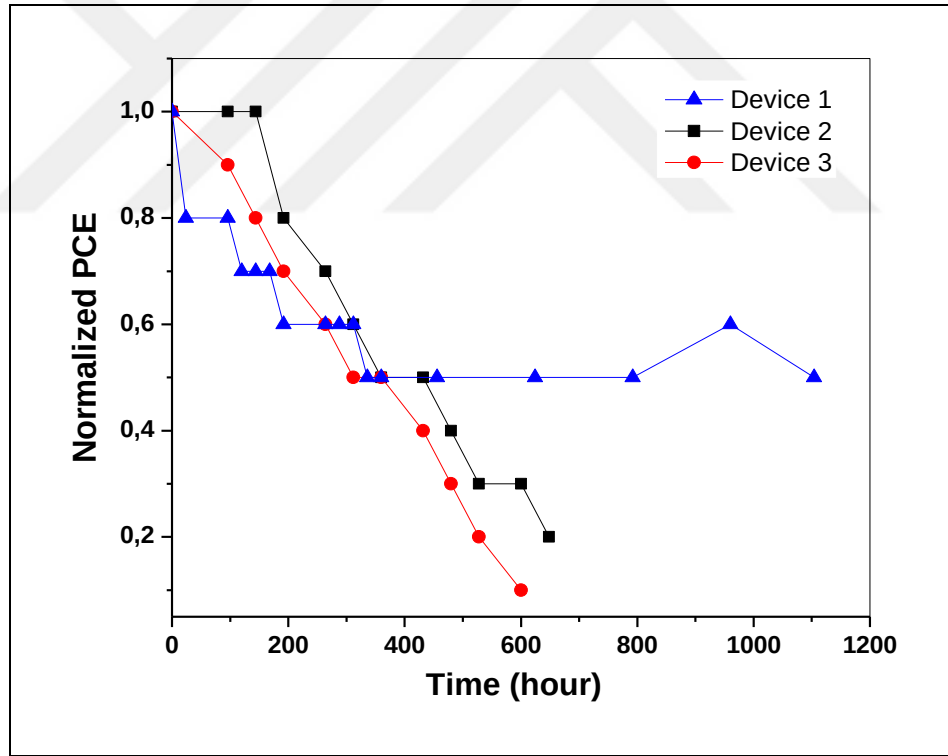
Üretilen aygıtların kimyasal yapıları ve enerji seviyeleri şekil 5.13'te verilmiştir [142]. Aygıtların AM 1.5, 100 mW/cm² standart solar simülatör ile karakterizasyonları ISOS-L-1 test koşullarına göre yapıldığında, belirli aralıklarla alınan ölçümler normalize edilmiş aygıt-1 için şekil-5.14'te verilmiştir.



Şekil 5.14: Üretilen 1 numaralı perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametrelerinin zamana bağlı normalize edilmiş ölçümleri

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi, aygıtın ölçümleri yaklaşık 1200 saat boyunca alınmıştır. Aygıt verimin yüzde 80'ine düşmesi için geçen süre T80 olarak adlandırılmakta, aygıt 1 için bu süre yaklaşık 100 saat civarı iken, ETL'nin aygıttaki olumlu etkisi, verimin yüzde 50'sine düştükten sonra bile stabilizesini korumasından anlaşılmaktadır. Ayrıca konsantrasyonlar kıyaslandığından optimum konstanrasyonun aygıt 1'deki perovskiti oluşturan miktarlar olduğu da görülmektedir. Çünkü perovskit eşsiz bir kristal yapıya sahip olmakla birlikte, bu yapının tam olarak oluşturulması için, bileşiği oluşturan miktarlar kritik öneme sahiptir. Açık devre voltajı V_{oc} 'nin ise yaklaşık 300 saat boyunca stabil kaldığı ve 1200 saate kadar başlangıç değerinin sadece %50'sine düştüğü, J_{sc} 'nin ise yaklaşık 1100 saatte ilk değerinin %50'sine düştüğü görülmektedir. FF'in başlangıç değerinin 800 saat sonra yüzde 60'ına düşerek sabit kaldığı verimin ise, 400 saat ve sonrasında %50'sine düşerek değerini koruduğu görülmektedir. Bu grafikten elektron taşıyıcı tabakanın aygıtın stabilizasyonuna sağladığı katkının önemi görülmektedir. Şekil 5.15'te ise aygıt 1, 2 ve 3'ün normalize olmuş verimlerinin karşılaştırılmış hali gösterilmektedir. Burada verimlerin en iyi çıktığı ilk 3 aygıt kıyaslanmış olup, aygıt 4 ve 5'in hem verimleri bu 3 aygıtı göre düşük olduğu hem de ömürleri ve kararlılıkları daha düşük olduğu için grafiğe

konulmamıştır. Aygıt 3'ün verim eğrisi incelendiğinde sürekli azalan bir grafik çizdiği, verimin T80'e yaklaşık 200 saatte düştüğü ve kararlılığın sabit kaldığı herhangi bir zaman aralığı olmadığı görülmektedir. Burada etkili olan perovskitin kristal yapısının tam olarak oluşmamasıdır. Aygıt 2'nin eğrisi incelendiğinde ise başlangıçta yaklaşık 200 saat kadar kararlı kaldığı daha sonra aygıt 3 gibi sürekli düşüş gösteren bir eğriye sahip olduğu görülmektedir. Yaklaşık olarak 350-450 saatleri arası verimin yüzde ellisinde stabil kalan aygıtın verimi 700 saat civasında ise % 30'a düşmüştür. Aygıt 1'in grafiği incelendiğinde ise verimin kademeli olarak azaldığı verimin T80'e kısa sürede düşmesine rağmen, % 50'sinde yaklaşık olarak 900 saat boyunca stabil kaldığı görülmektedir. Bu aygıtlar arasında verim, kararlılık ve ömür farkı tam olarak perovskiti oluşturan bileşiklerin konantrasyon değişikliğinden kaynaklı olup, optimum miktarların perovskitin kristal yapısını ne kadar etkilediği görülmektedir.



Şekil 5.15: Farklı konsantrasyonlarla elde edilen perovskit ile üretilen, perovskit güneş hücrelerinin normlize edilmiş verimlerinin zamana bağlı grafiği

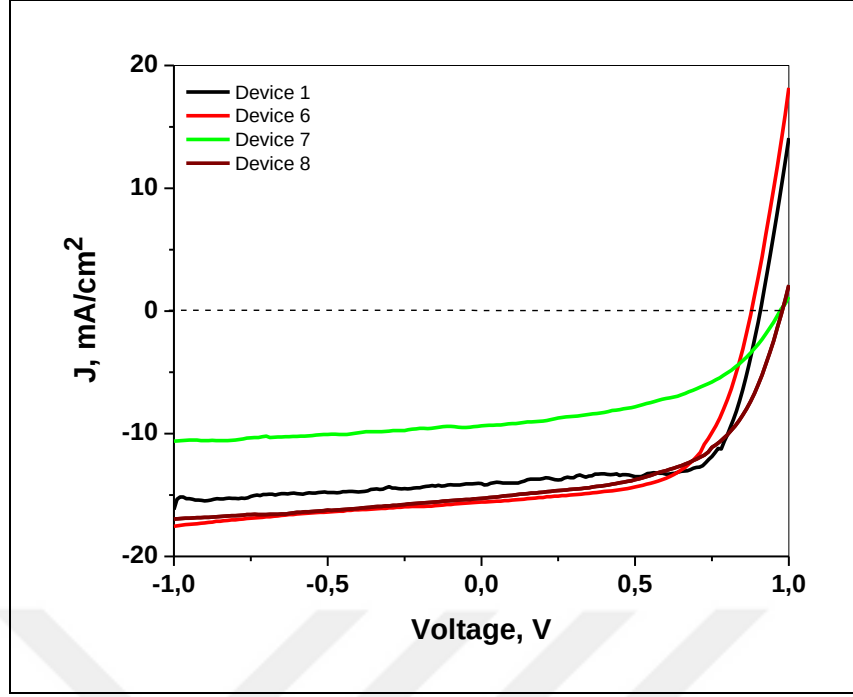
Raporlanan bu çalışmanın diğer bölümünde ise optimum konantrasyon değerleri bulunduktan sonra, ETL olarak kullanılan malzemenin, aygıtın verim, kararlılık ve ömrüne katkısı incelenmiştir. PC₆₁BM ve PC₇₁BM döndürerek kaplama

metodu ile C₆₀ ve C₇₀ termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Bu iki kaplama yönteminin kendi aralarında avantaj ve dezavantajları sıralandığında; film morfolojisinin termal buharlaştırma yönteminde daha homojen ve pürüzsüz elde edildiği, ama yöntem olarak daha pahalı ve ulaşılması zor aynı zamanda maliyetli ve daha uzun sürede gerçekleşmesi sıralanabilir. Döndürerek kaplama methodu ise, daha ulaşılabilir, ucuz bir yöntem olmakla birlikte, film morfolojisi istenildiği gibi olmadığı durumlarda kısa sürede tekrarlanabilme özelliğine sahiptir. Yapılan bu deney grubunda en iyi verim aldığımız aygıt PC₆₁BM'in kullanıldığı aygıt olurken, daha sonraki en yüksek verim C₇₀ ve PC₇₁BM'de elde edilmiştir. C₆₀'ta verimin diğer aygıtlara göre düşük kalmasının sebebi bant aralığının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ek olarak ETL olarak kullanılan C₆₀ oksijen ve nem gibi çevresel koşullar altında daha zayıf bir performans sergilemiştir. Bu durum fullerenin morfolojisinden ve kristal yapısından kaynaklanmakla birlikte diğer katmanlarla oluşturduğu ara yüzey yapısından kaynaklanmaktadır. Tablo 5.4'te farklı ETL ile üretilen aygıtların ISOS-L-1 test koşulları altındaki karakterizasyon parametrelerinin sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.4: Farklı ETL ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin karakterizasyon parametreleri

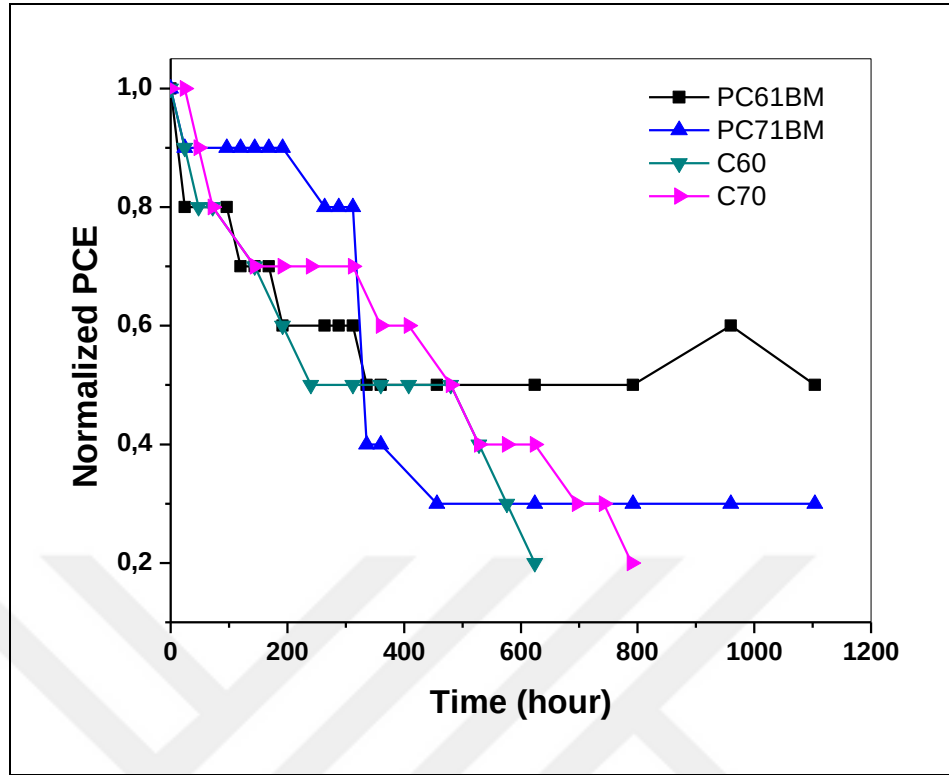
Aygıt No	ETL malzemesi	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
1	PC ₆₁ BM	14.1	0.91	0.71	9.07
6	PC ₇₁ BM	15.6	0.88	0.62	8.45
7	C ₆₀	9.4	0.97	0.49	4.45
8	C ₇₀	15.3	0.98	0.57	8.51

Fullerene türevlerinden ETL içeren bu aygıtların performansları arasında en iyi verim PC₆₁BM ile yakalanırken C₆₀ en düşük verimle elde edilmiştir. Genel olarak perovskit güneş hücrelerinin kararsızlığı oksijen ve nem sebebiyle performanslarının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Katmanlarda veya katmanlar arasındaki ara yüzeylerde konantrasyon ya da kaplamadan dolayı meydana gelen kusurlar, aktif soğurucu ve yük taşıyıcı malzemelerin kimyasal değişikliklerinden kaynaklanmaktadır.



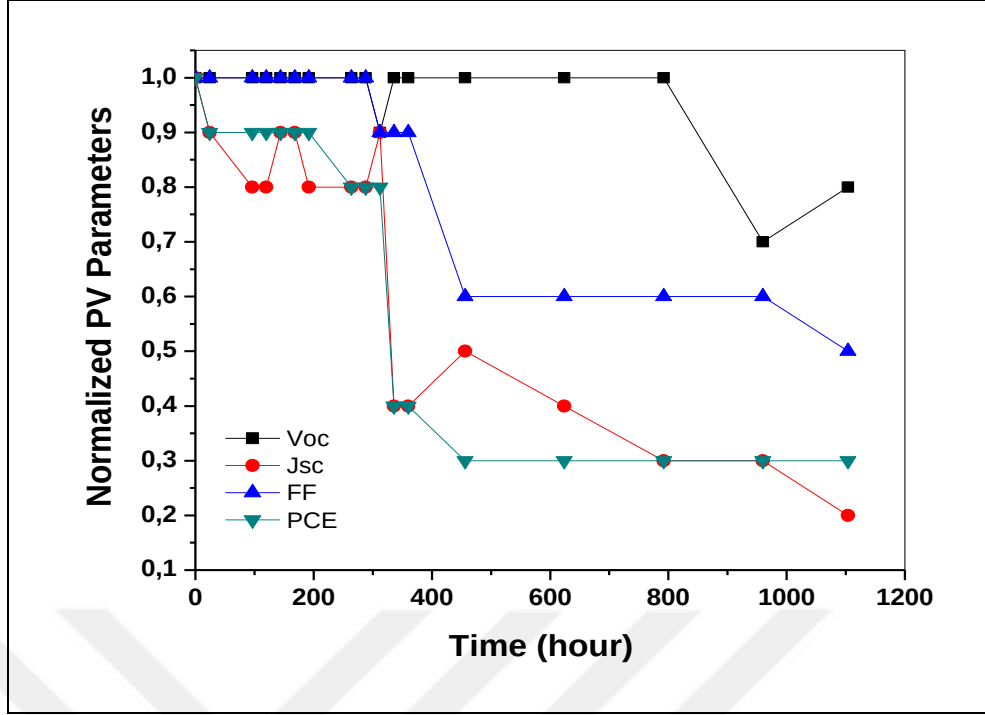
Şekil 5.16: Farklı fullerene türevlerinin ETL olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği

Perovskit malzemelerin kararlılığı, oksijen, nem ve sıcaklık gibi çevre koşulları etkisinde istenilen aşamada uzun süre kalabilme yeteneği olarak açıklanabilmektedir. Aygıtlarda perovskit fazı oluşmasına rağmen, film büyütme ve tavlama işlemi sırasındaki deneysel koşullar filmin en iyi halinde kararlı faz ya da kararsız şekilde olup olmayacağını belirlemektedir. Şekil 5.16’da ise farklı ETL kullanılarak üretilen aygıtların gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği gösterilmiştir. Dikkatlice bakıldığında aygıt 1, 6 ve 8’in istenilen şekilde bir diyot karakteristiği verdiği, aygıt 7’nin ise nispeten daha düşük bir performansa sahip olduğu görülmektedir. Aşağıda verilen şekil 5.17’de farklı ETL ile üretilen aygıtların normalize olmuş verimlerinin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir. Genel olarak bakıldığında ETL sayesinde aygıtların hepsinin verimlerinde beklenildiği gibi drastik bir düşüş gözlenmezken, kademeli ve belirli noktalarda kararlılıklarını sürdürerek azaldığı görülmüştür. Özellikle PC₆₁BM ve PC₇₁BM’in grafikleri incelendiğinde, PC₆₁BM’in T80’e yaklaşık 100 saatte düştüğü, fakat verimin %50’sinde yaklaşık olarak 900 saat stabil kaldığı; PC₇₁BM’in ise T80’e yaklaşık 300 saatte düştüğü, verimin yaklaşık %30’una düştüğünde ise yaklaşık 700 saat stabil kaldığı görülmüştür. Perovskit güneş hücrelerinde kararlılık çözülmesi gereken başlıca sorunlardan biri olmakla beraber ETL ile kararlılığın arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.17: Farklı fulleren türevlerinin ETL olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin normalize edilmiş verimlerinin zamana bağlı grafiği

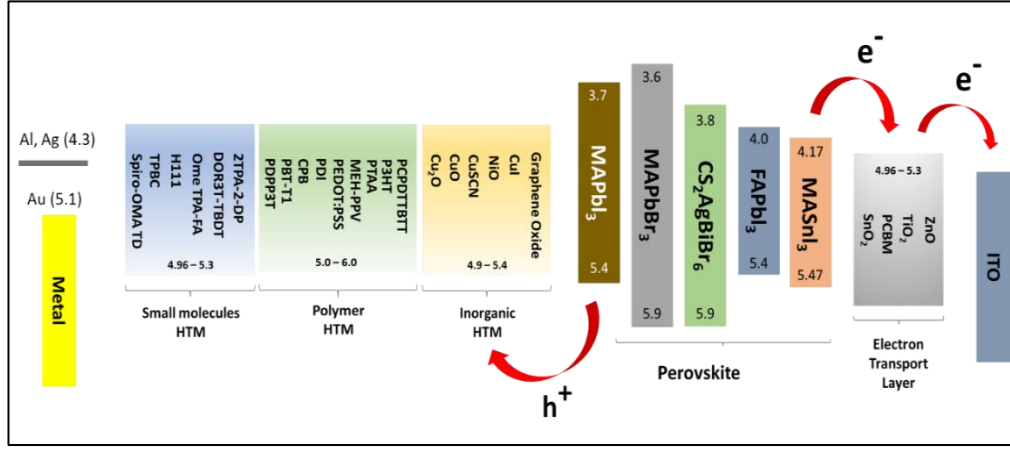
Şekil 5.15’de incelemelere devam edilirken C_{60} ve C_{70} kullanılarak üretilen aygıtlar karşılaştırıldığında, verimlerinin kademeli olarak azaldığı, bazı zaman aralıklarında kararlılıklarını korudukları görülmüştür. C_{60} ve C_{70} ile üretilen bu aygıtların test sonuçlarının birbirleri ile paralel ilerlediği görülmüş olup, C_{70} ile üretilen aygıtın yüksek verime rağmen kararlı olmadığı görülmüştür. $PC_{61}BM$ ve $PC_{71}BM$ ’in ise C_{60} ve C_{70} ’e göre aynı test koşullarına tabi tutulduğunda daha kararlı oldukları görülmüştür. Şekil 5.18’de ise $PC_{71}BM$ ’in zamana göre normalize edilmiş parametreleri verilmiştir. Verim parametresi daha önce diğer aygıtlar ile karşılaştırılmış olup, FF’in verimin %60’ına düştükten sonra yaklaşık 600 saat kararlı olduğu, V_{oc} ’nin 400 ile 800 saatleri arasında kararlı olduğu, J_{sc} ’nin ise ilk 400 saat verimin %80’ine düştüğü fakat daha sonra drastik bir düşüş gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.18: PC₇₁BM'in ETM olarak kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinin karakterizasyon parametrelerinin normalize edilmiş değerlerinin zamana bağlı grafiği

Literatüre raporlanmak için yollanılan bir diğer grup çalışmada ise öncelikli olarak son zamanların popüler çalışma alanı olan n-i-p yapısı tercih edilmiştir. Bu çalışma grubu da çok aşamalı olup, ilk olarak deneylerde kullanılacak olan TiO₂ katmanını için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. TiO₂ bileşiği, özgün olarak sentezlenmiş ve çözelti haliyle elimize ulaşan ve ticari olarak Merck'ten satın alınan toz halinin ($\geq 99\%$) çözeltisinin hazırlanması ile deneylerde kullanılmıştır. Ticari olarak alınan TiO₂ için çözelti hazırlanırken, 3 farklı çözücü denenmiştir. Burada amaç, TiO₂'nin hangi çözücü içerisinde daha iyi çözüneceğini görüp çalışmalara o çözücü ile devam etmektir. Çünkü bileşik çözücünde ne kadar iyi çözünürse dönel kaplama metodu ile kaplama yapıldığında film o kadar homojen ve pürüzsüz olacaktır. n-i-p aygıt yapısında da ITO kaplı cam üzere kaplanan ilk katman TiO₂ olduğu için, bu katman ne kadar düzgün, pürüzsüz kaplanıp homojen olursa, diğer katmanlar da TiO₂ film üzerine o kadar iyi kaplanacaktır. Eğer çözeltide, mikron boyutlarında bile çözünmeyen tanecik kalırsa, film kaplanırken o tanecikler dalgalanmalara ve düzgün kaplanmayan bölgelere sebep olacaktır. Bu da sonraki katmanları etkilmekte, özellikle de aygıt üretildiğinde belli hücrelerin kısa devre olarak çalışmamasına sebep vermektedir. Bu yüzden seçilecek olan çözelti büyük önem taşımaktadır. Çözücü olarak izopropil alkol, etanol ve metanol ile çalışılmıştır.

Bu deney grubunda çözücülerin değiştirilmesinin yanı sıra, optimum konantrasyonun bulunması için de çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 5.19: Perovskit güneş hücreleri için kullanılan farklı HTM ve ETM'lerden bazıları

Yukarıda şekil 5.19'da verilen aygıt üretilirken öncelikli olarak hazırlanan TiO_2 çözeltileri temizliği detaylıca bölüm başında anlatıldığı gibi yapılan ITO kaplı camların üzerine çeker ocak içerisinde döndürerek kaplama metodu ile 3000 rpm'de 1 dakika boyunca kaplanmıştır [146]. Daha sonra kaplanan filmin kenarları kontak almak için su ve kulak pamuğu yardımı ile çok ince bir şekilde silindikten sonra tavlama işlemi için hot - plate üzerine alınarak 450 °C'de 20 dakika boyunca tavlammıştır. Tavlama işleminin gerçekleşmesinden sonra ise sırası ile ilk olarak elektron transferini kolaylaştırması için PCBM 1000 rpm 40 saniye boyunca eldivenli kutu içerisindeki dönel kaplama sisteminde kaplanmış, kontak almak için kenarları toluen ile silindikten sonra 100 °C' de 10 dakika tavlammıştır. Sonrasında ise bölümün başında anlatılan, optimizasyonu yapılarak oranları belirlenen (MAI , PbI_2 , PbCl_2 ; 4:1:1 molar) perovskit çözeltisi 3000 rpm'de 40 saniye boyunca döndürerek kaplama methodu ile eldivenli kutu içerisinde (nem seviyesi < 0,1 ppm, oksijen seviyesi < 0,1 ppm, basınç ise < 3,0 mbar) kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında filmin kenarları, DMF-1, 2 DCB karışımı ile silinir ve hot-plate üzerinde 2 saat boyunca 90 °C'de tavllanır. Bu işlem sonrasında son olarak ise 20 mg/ml olarak 1,2-diklorobenzen içerisinde hazırlanmış P3HT, 3000 rpm 40 saniye boyunca gene eldivenli kutu içerisinde döndürerek kaplama metodu ile kaplanır. Bu işlemden sonra ise kenarları toluen/1,2-diklorobenzen karışımı ile silinerek, 100 °C'de 10 dakika tavlannmaya bırakılmıştır. Tavlama işleminden sonra metal buharlaştırma bölümüne alınan camlar

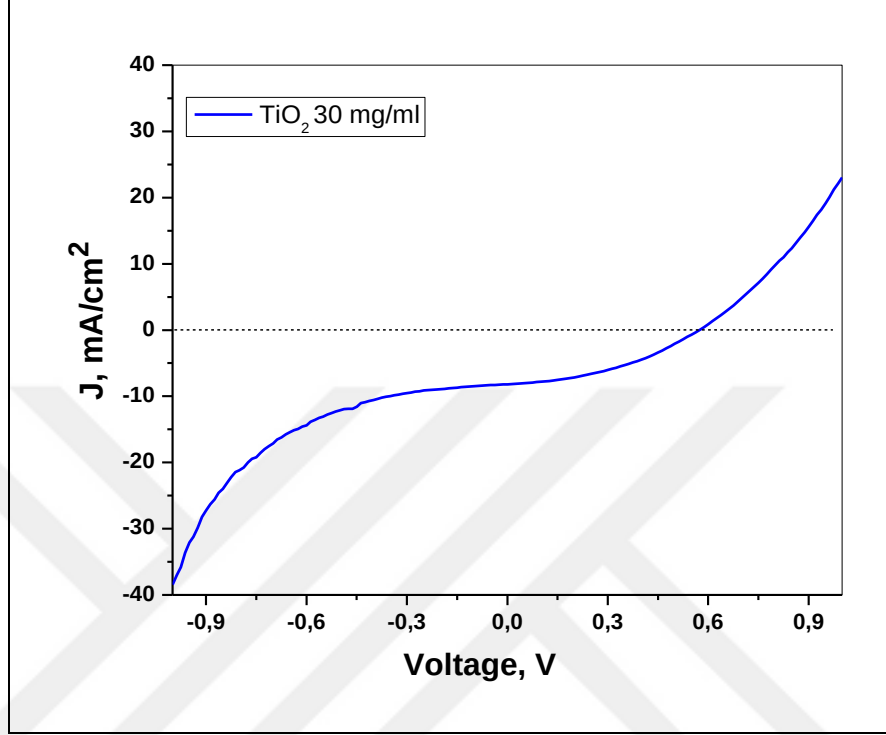
şekillendirilmiş maskelere yerleştirilir ve buharlaştırma kabine konur. Metal elektrot kaplamasında n-i-p yapıda V_2O_5/Ag kullanılmaktadır. V_2O_5 (V_2O_5 : %99,9 saflıkta, Kurt J. Lesker) ve Ag (Ag: % 99,99 saflıkta, Kurt J. Lesker) buharlaştırma sistemindeki tutuculardaki tungsten potalara konularak sistem kapatılıp yaklaşık $<1 \times 10^{-6}$ mbar vakum altına alınmıştır. Öncelikle V_2O_5 saniyede 2,5 Å'luk hızla yaklaşık 10 nm, sonrasında ise Ag yaklaşık 100 nm olacak şekilde metal elektrot kaplaması gerçekleştirilmiştir.

Metal kaplama işlemi tamamlandıktan sonra metal buharlaştırma kabiniinden eldivenli kutu içerisine alınan aygıtlar, oksijen ve nem oranı düşük olsa da filme zarar vermeyen bantlar yapıştırılarak, bu etmenlerden korunması sağlanmıştır. Devamında Keithley 2600 Güç Kaynağı kullanılarak, standart solar ışığa AM 1.5 100 mW/cm² altında ve eldivenli kutu içerisinde aygıtların karakterizasyonları yapılmıştır. Son olarak epoksi reçine aygıt üzerine damlatılmış ve lamine cam ile kapatılarak, aygıtların hem daha uzun ömürlü olması hem de oksijen ve nemden daha az etkilenmesi için enkapsülasyonu UV ışık altında 90 saniye boyunca 200-600 nm dalga boyu arasında ve 30 mW/cm² koşullarında yapılmıştır. Üretilen bu aygıtlarda, farklı yapıdaki TiO_2 filmin sonuçları Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5: TiO_2 'nin farklı konsantrasyon ve çözümlerle oluşturan bileşik kombinasyonları ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin karakterizasyon parametreleri

Aygıt No	Çözücü	Konsantrasyon (mg/ml)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
1	İzopropil alkol	20	1,47	0,89	0,33	0,43
2		30	8,19	0,57	0,39	1,86
3		40	1,35	0,63	0,39	0,33
4	Etanol	20	0,55	0,76	0,33	0,13
5		30	0,65	0,96	0,38	0,24
6		40	0,63	0,80	0,34	0,17
7	Metanol	20	0,52	0,95	0,38	0,19
8		30	0,85	0,94	0,40	0,32
9		40	0,62	0,82	0,37	0,19

Tablo 5.5'te görüldüğü üzere, aygıtların karakterizasyonları yapıldığında en iyi sonuç çözücü olarak izopropil alkolde çıkarken, şekil 5.20'de gösterilen aygıt yapısında ise en iyi TiO_2 konsantrasyonu 30mg/ml'de elde edilmiştir.



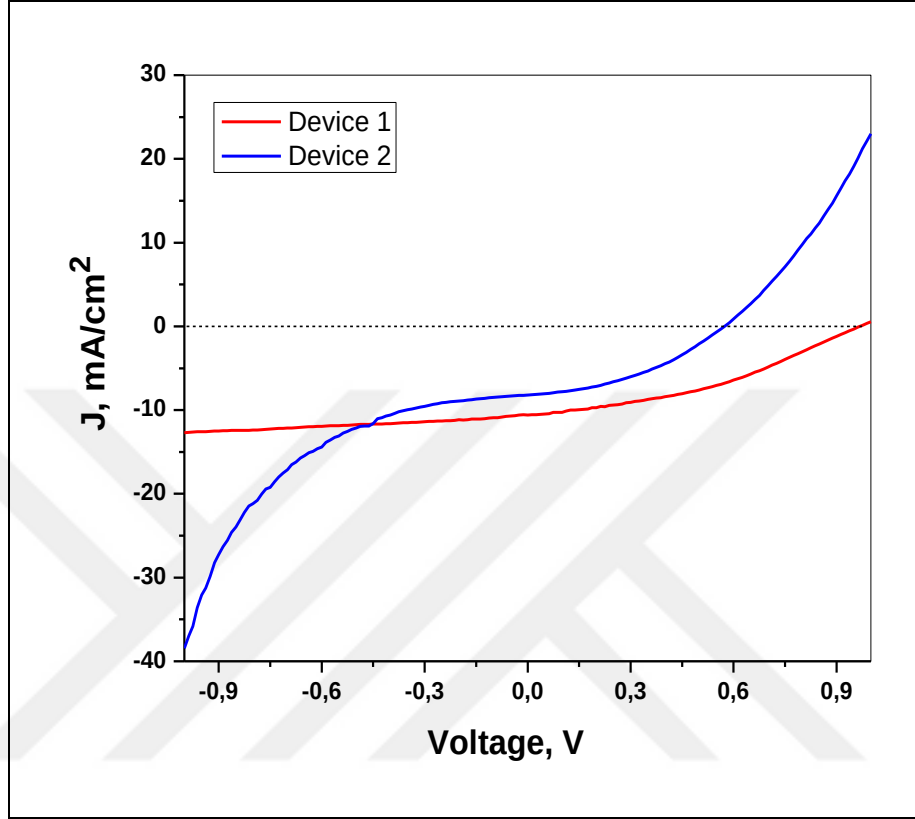
Şekil 5.20: İzopropil kullanılarak hazırlanan 30mg/ml konsantrasyonundaki TiO_2 ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği

Yapılan bu çalışmalar sonucunda hazır olarak alınmış TiO_2 için uygun konsantrasyon ve çözücü belirlendikten sonra üretilen aygıt ile, özgün olarak sentezlenen TiO_2 çözeltisi ile üretilen aygıtın karşılaştırılması için şekil 5.19'da gösterilen yapıda 2 farklı TiO_2 içeren aygıtlar, yukarıda bahsedilen prosedürler ile üretilmiştir. Aygıt 1, özgün sentezlenen TiO_2 'den elde edilen film ile Aygıt 2 ise hazır TiO_2 'den elde edilen film ile üretilmiştir.

Tablo 5.6: Özgün olarak sentezlenen ve ticari olarak alınmış TiO_2 'nin çözeltisinin hazırlanması ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin karakterizasyon parametreleri

Aygıt No	TiO_2	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
1	Sentez	7,06	0,96	0,37	2,59
2	Hazır/Ticari	8,19	0,57	0,39	1,86

Tablodaki sonuçlar incelendiğinde sentezlenen TiO_2 ile üretilen aygıt 1'in verim ve diğer parametrelerinin daha iyi olduğu görülmektedir. Aygıtların akım yoğunluğu voltaj grafiği ise aşağıdaki gibidir:

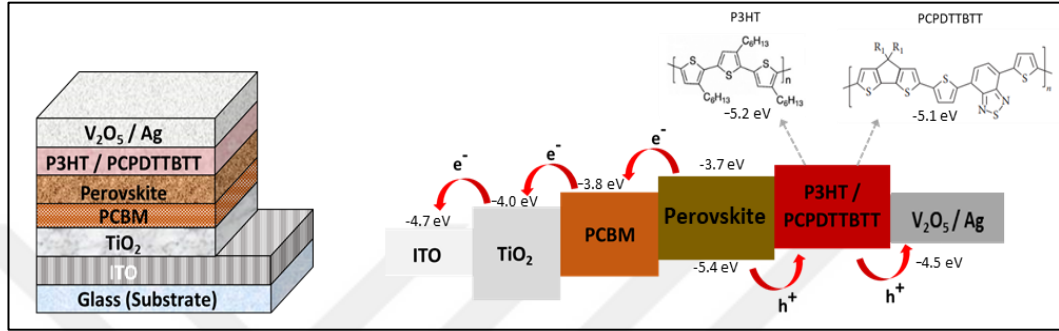


Şekil 5.21: Farklı TiO_2 ile üretilen aygıtların gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği

Uygun TiO_2 'nin yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu belirlenmesi ile birlikte literatüre raporlanmak için planlanan deneysel çalışmalara geçilmiştir. Bu deney grubunda güneş hücreleri içerisinde gelecek vaad eden ve hızlı gelişmeler gösteren perovskit güneş hücreleri için n-i-p yapısında boşluk transfer eden katmanın önemi, aygıt karakterizasyonu yapıldığında verime olan katkısı incelenmiştir. Bunların yanı sıra boşluk transfer edici katman sayesinde, perovskit yapısının çevre koşullarından nasıl etkilendiği de gözlemlenmiştir. Bu grup deneyler de iki bölümde yapılarak farklı boşluk taşıyıcı malzemeler ile üretilen aygıtların hem kendi içlerinde karşılaştırması yapılmış hem de uygulanan farklı ISOS protokolleri ile karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

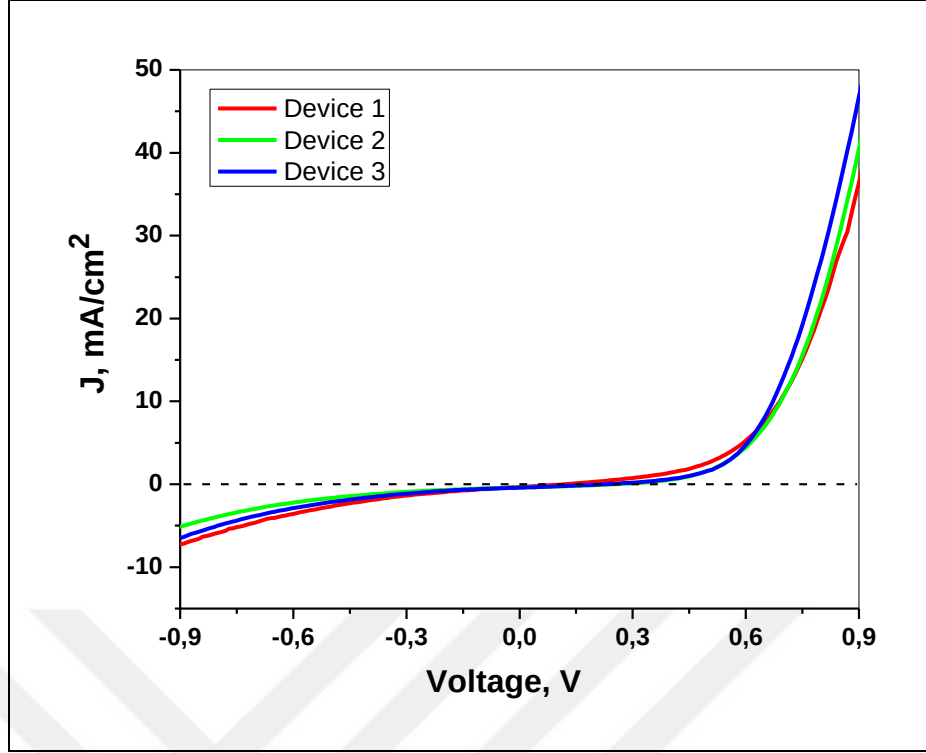
İlk grup deneylerde 3 farklı aygıt, yukarıda detaylıca bahsedildiği gibi, ITO kaplı camların temizlenmesi ile birlikte, sırasıyla önce TiO_2 ardından PCBM, aktif katman

perovskite ile kaplandıktan sonra aygıt 1’de herhangi bir HTL olmaksızın, perovskite üzerine V_2O_5/Ag elektrotun kaplanması ile aygıt 2’de perovskit katman üzerine boşluk taşıyıcı malzeme olarak P3HT ince filmin üzerine V_2O_5/Ag elektrotun kaplanması ve aygıt 3 ise perovskite üzerine boşluk taşıyıcı malzeme olarak PCPDTTBTT ince filmin üzerine V_2O_5/Ag metal elektrot kaplanması ile üretilmiştir. Şekil 5.22’de aygıt yapısı gösterilmiştir.



Şekil 5.22: n-i-p mimaride üretilen ve farklı HTL kullanılan perovskit güneş hücrelerinin aygıt yapısı ve enerji seviyeleri

Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophene-alt-4,7-bis (thiophen-2-yl) benzo-2,1,3-thiadiazole] (PCPDTTBTT)’nin konsantrasyonu da daha rahat karşılaştırılabilmesi açısından tıpkı P3HT gibi 20 mg/ml olup, 1,2-Diklorobenzen içerisinde çözünmüş ve 3000 rpm 40 saniye süresince dönel kaplama metodu ile eldivenli kutu içerisinde kaplanmış, sonrasında üretim aşamasındaki aygıt, filmin kuruması ve içerisindeki nemin uzaklaşması için, 100 °C’de 10 dakika tavlammaya bırakılmıştır. Metal kaplama işlemi gerçekleştirildikten sonra eldivenli kutu içerisinde enkapsülasyon için enkapsülasyon bandı yapıştırılan cihazların karakterizasyonları yapılmış ve Şekil 5.23’te gösterilmiştir. Ayrıca şekil 5.24’te de cihazın karakterizasyonu fotoğraflanmıştır.



Şekil 5.23: HTL olmaksızın, P3HT ve PCPDTTBTT kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafikleri

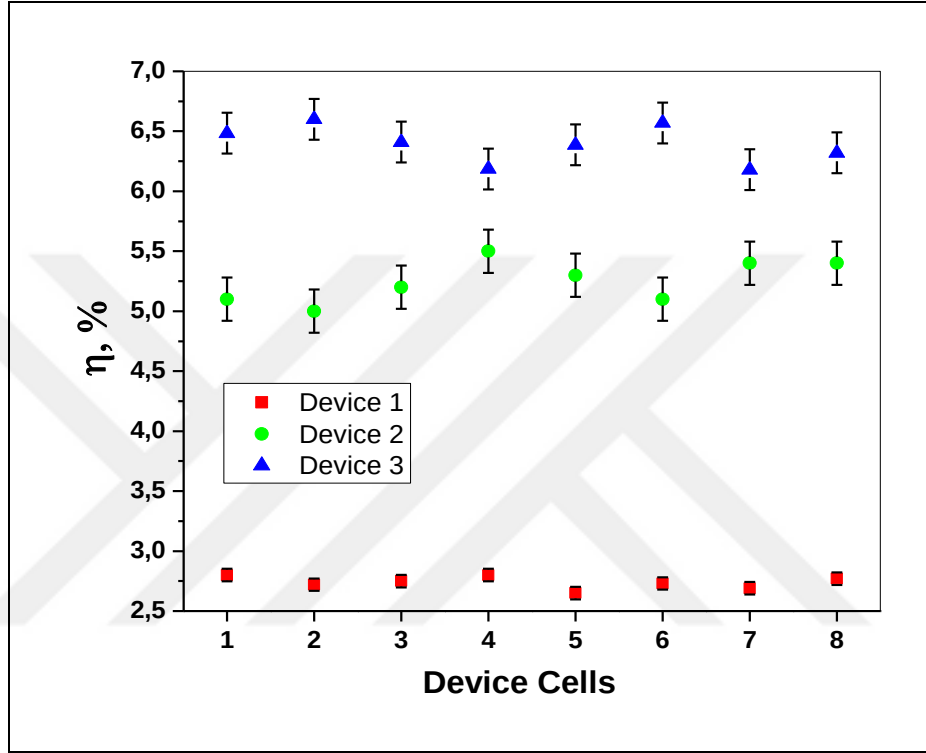


Şekil 5.24: Perovskit güneş hücrelerinin solar simülatör ile karakterizasyonu

Grafikten de anlaşılacağı üzere solar simülatör altında standart koşullarda (AM 1.5, 100 mW/cm²) alınan karakterizasyon ölçümlerinde her 3 aygıt da diyot karakteristiği göstermektedirler. Üretilen 3 aygıtın V_{oc} , J_{sc} , FF ve η parametreleri ise tablo 5.7’de ve standart sapmaları ile birlikte verim değerleri de şekil 5.25’te gösterilmiştir.

Tablo 5.7: Farklı ETL ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin karakterizasyon parametreleri

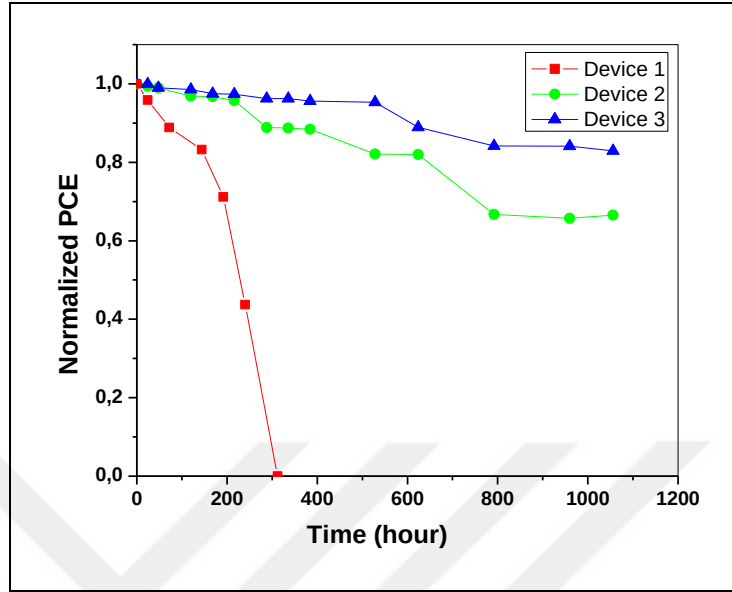
Aygıt No	HTL	Jsc (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Verim (%)
1	None	22.99	0.42	0.29	2.8 ± 0.1
2	P3HT	26.34	0.67	0.30	5.4 ± 0.2
3	PCPDTTBTT	24.78	0.82	0.32	6.6 ± 0.2



Şekil 5.25: Farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin her bir aygıttaki 8 hücre için standart sapmaları ile birlikte verimleri

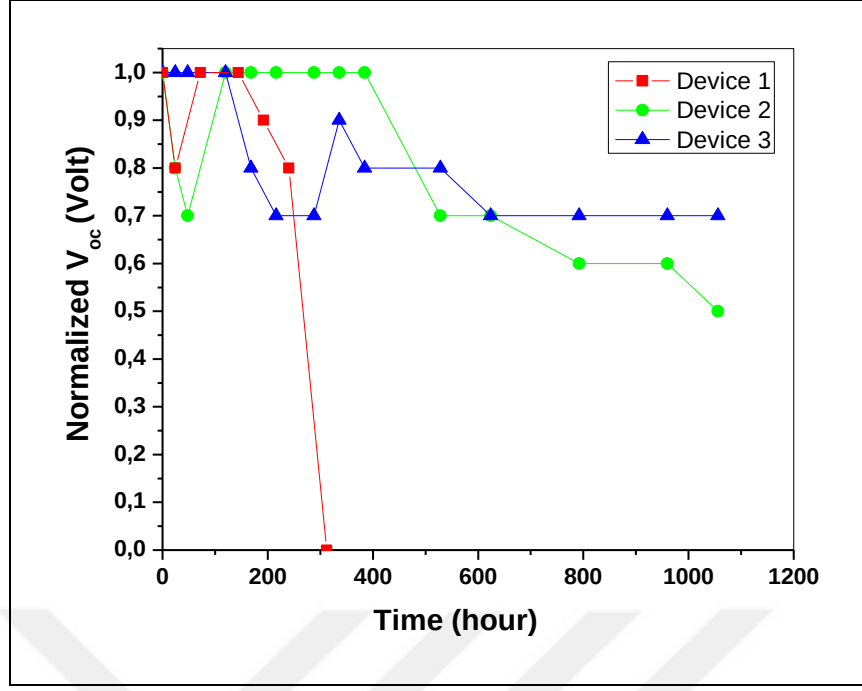
Tablo 5.7’de özetlenmiş olarak verilen sonuçlardan en iyi verimin aygıt 3’te olduğu görülmektedir. Aynı yapıda sadece boşluk transfer edici malzemenin değişmesiyle birlikte verimde ortaya çıkan pozitif yönlü iyileşme açıkça görülmektedir. Bu çalışmada HTL olmaksızın üretilen aygıt ile HTL eklenerek üretilen aygıtlar arasındaki verimin iyileşmesi elektronların bloklanması ve boşluk taşıyıcıların mobilitelerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Aygıt 2 ve aygıt 3 karşılaştırıldığında ise; aygıt 3’te kullanılan PCPDTTBTT malzemesinin, P3HT’ye göre daha fazla boşluk taşıma kapasitesi ve elektron bloklama yeteneği olduğu, bu yüzden de aygıt 3’te veriminin %6,6’ya ulaştığı, aygıt 2’de ise %5,4’te kaldığı görülmektedir. Aşağıda

verilen grafiklerde ise aygıt 1, 2 ve 3'ün ISOS-L-1 test koşulları altında sürekli olarak bekletilip, belirli saat aralıklarında alınan ölçümleri normalize edilerek gösterilmiştir.



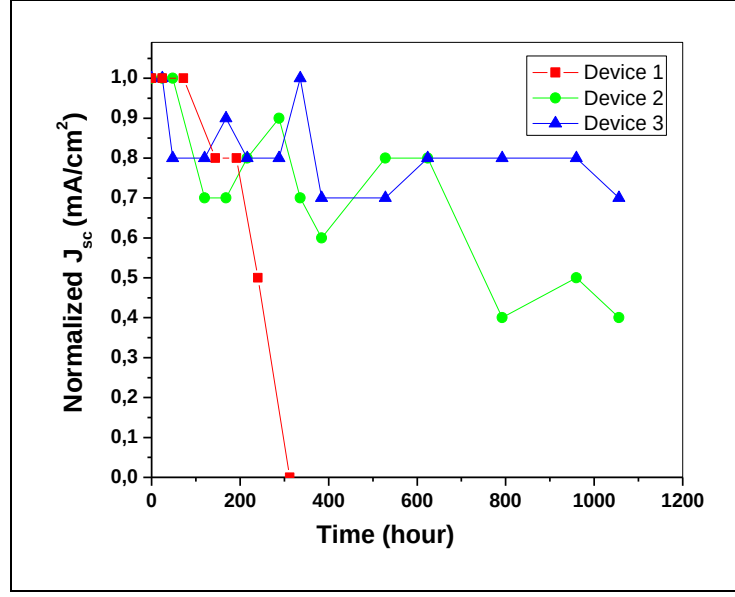
Şekil 5.26: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-L-1 test koşulları altındaki normalize edilmiş verimlerinin zamana bağlı grafiği

Şekil 5.26'da görüldüğü üzere ISOS-L-1 test koşulları altında ilerleyen zamanlarda alınan ölçümler normalize edildiğinde aygıtların performanslarının yani verimlerinin yüzde 80'ine düşmesi için yani T80'e ulaşması için geçen süreler aynı koşullar altında üretilmiş bu aygıtlar için sadece HTL'nin farklılığından kaynaklanmaktadır. Burada Aygıt 1'in atmosfer ortamında ve ISOS-L-1 test koşulları altında veriminin T80'e düşmesi için geçen süre yaklaşık olarak 300 saat iken, aygıt 2'nin veriminin T80'e düşmesi için geçen süre yaklaşık olarak 700 saat, aygıt 3'ün ise yaklaşık olarak 1200 saattir. Aygıt 1'in yaklaşık 300 saat içerisindeki veriminin bu drastik düşüşü, HTL'nin aygıtların bozunma süreci içerisindeki kuvvetli etkisini özellikle de atmosferik koşullar altında göstermektedir.



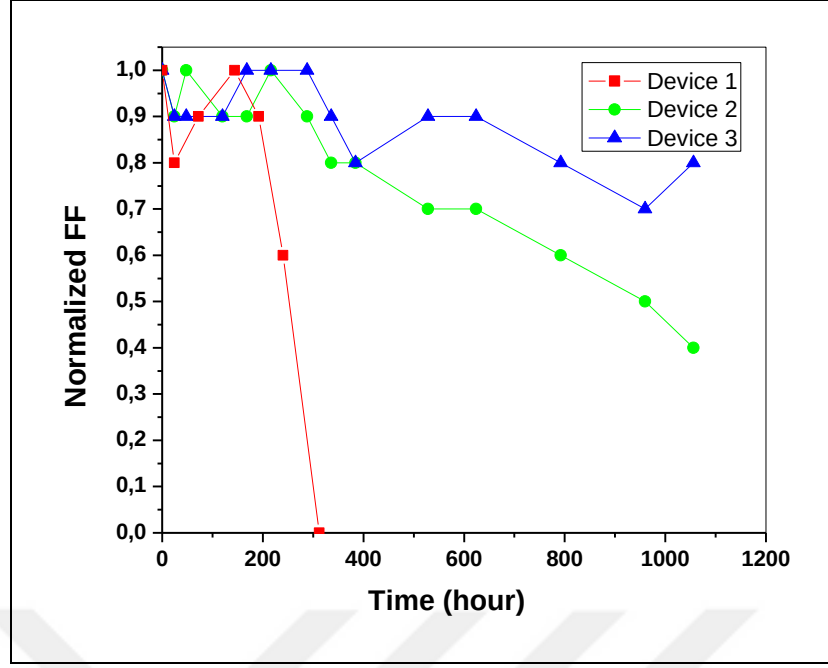
Şekil 5.27: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-L-1 test koşulları altında normalize edilmiş açık devre voltajlarının (V_{oc}) zamana bağlı grafiği

Şekil 5.27’de ise devreden geçen akım sıfır olduğunda devrede ölçülen gerilimin atmosferik ortamda ve ISOS-L-1 test koşulları altında farklı zamanlarda alınan normalize edilmiş V_{oc} ’leri görülmektedir. Aygıtların V_{oc} ’leri kıyaslandığında, HTL olmadan üretilen güneş hücrelerinde aygıtın kısa zaman içerisinde ve hızlıca hem stabilitesini kaybettiği hem de yarı ömre ulaştığı görülmektedir. HTL kullanılarak üretilen aygıtların ise HTL’de kullanılan malzemenin etkinliğine bağlı olarak daha uzun süre kararlı kaldığı görülmüştür. Tıpkı verimde olduğu gibi V_{oc} ’de de en iyi performansı sergileyen aygıt PCPDTTBTT’nin HTL olarak kullanıldığı olurken, P3HT kullanılarak üretilen aygıt 2’nin de HTL’nin hücre üzerindeki etkileri sayesinde daha uzun süreli ömre sahip olduğu görülmüştür. HTL elektron bloklama görevi üstlenirken aynı zamanda perovskitin kristal yapısının oksijen, nem ve sıcaklıktan etkilenecek degradasyona uğramasını da geciktirip engellemektedir. HTL’nin bir başka görevi ise boşluk taşıyıcı katman olarak devredeki yük iletimini artırmaktır. Bu katkıları ile HTL kullanılan aygıtların verim ve diğer parametrelerinin daha uzun süre kararlı kaldığı grafiklerden de görülmektedir.



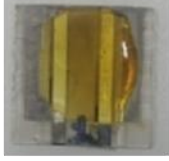
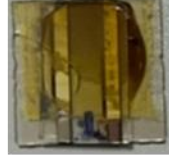
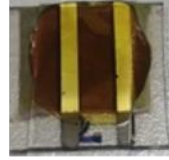
Şekil 5.28: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-L1 test koşulları altında normalize edilmiş kısa devre akımının (J_{sc}) zamana bağlı grafiği

Şekil 5.28’de, aygıtların akım yoğunluğunun zamana göre normalize edilmiş hali görülmektedir. Akım yoğunluğu yük taşıyıcıların miktarına da bağlı olduğu için, aygıtların hepsinde yüzey alanları aynı olduğundan, aygıt 2 ve 3 te kullanılan HTL sayesinde yük taşıyıcıların artmasıyla, gene aygıt 1’e göre daha uzun süre değerini koruduğu görülmektedir. Akım yoğunluğunun devredeki yük miktarının artışı ile orantılı olması sebebiyle, HTL kullanılan aygıtlarda da yük iletimi arttığından grafiklerinin HTL’ siz aygıtlara göre daha stabil ve daha iyi çıktığı grafiklerden görülmektedir.



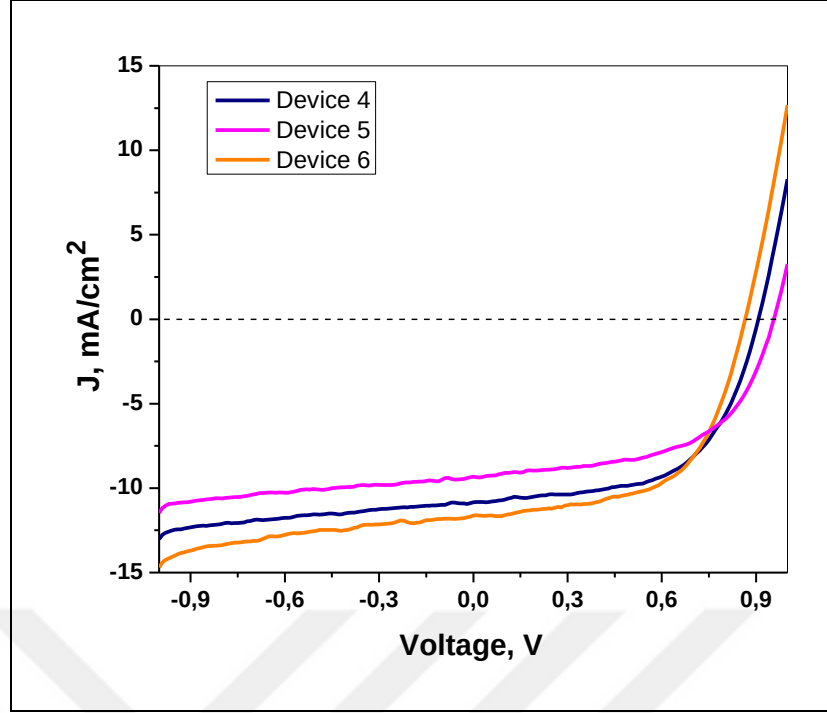
Şekil 5.29: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-L-1 test koşulları altında normalize edilmiş doluluk faktörünün (FF) zamana bağlı grafiği

Şekil 5.29’da FF değerlerinin zaman bağlı olarak normalize olmuş hali görülmektedir. FF oranı bize güneş hücresi hücresinin ne kadar iyi diyot özelliği gösterdiğini temsil eden parametredir. Tablo 5.7’ye bakıldığında FF’in HTL olan aygıtlarda daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Optimum koşullar altında aygıt ne kadar iyi diyot karakteristiği gösterirse, verim o kadar yüksek olmaktadır. Bu parametre güneş hücrelerinin içindeki seri dirençten kaynaklanmaktadır. Direnç ve dolum faktörü ters orantılıdır. Dolum faktörü aygıtın maksimum devre akım yoğunluğu ile maksimum devre voltajı çarpımının, açık devre voltajı ile akım yoğunluğu çarpımının oranına eşittir. Yani devredeki akım yoğunluğu HTL sayesinde arttığından FF de artacaktır. Grafikte de bu durum en iyi HTL’ye sahip aygıt 3’ün FF faktörünün daha iyi çıkmasıyla görülmektedir. Aşağıdaki şekil 5.30’da ise aygıtların başlangıçta ve solar simülatör altında geçen yaklaşık 1400 saatlik atmosferik koşullardaki çalışma sürecinden sonraki oksijen, nem ve sıcaklık etkisiyle gerçekleşen degradasyonu görülmektedir.

Time Device No	Initial		End
Device 1		400 hours →	
Device 2		1200 hours →	
Device 3		1200 hours →	

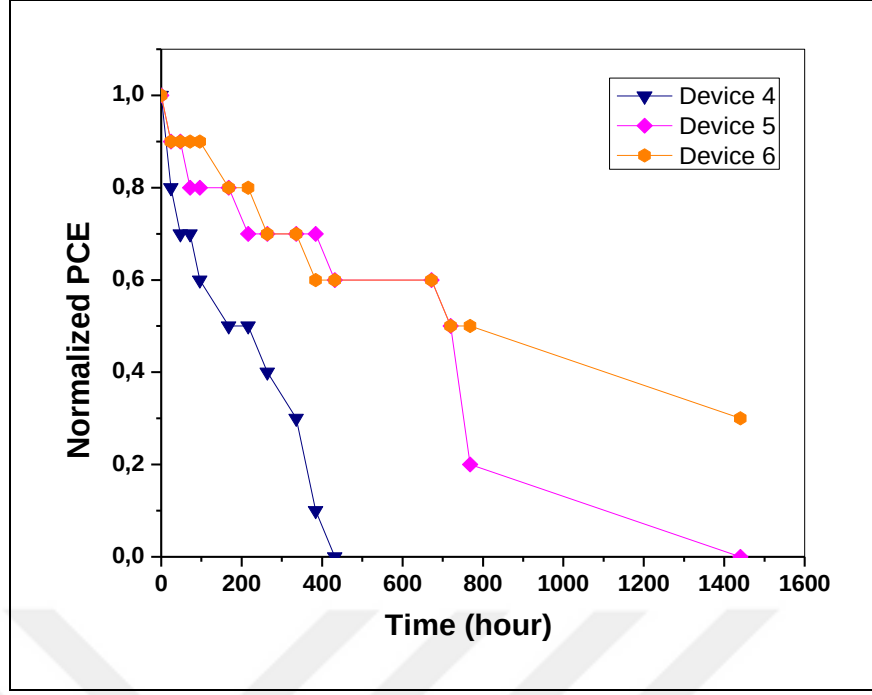
Şekil 5.30: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-L-1 test koşulları altındaki bozunma süreçleri

Raporlanmak istenen bu çalışmanın devamında ise üretilen ve ISOS-L-1 test koşullarına tabi tutulan bu 3 aygıt gibi; aygıt no 4, 5 ve 6 olarak adlandırılan ve ISOS-D-2 test koşullarına tabi tutularak HTL'nin iklimlendirme kabini içerisinde belirli bir sıcaklık ve nem koşulları altındaki yaşlandırma testlerinde göstereceği performans incelenmiştir. Bu aygıtlar tıpkı aygıt 1, 2 ve 3 gibi üretilmiştir. Sırayısıyla aygıt 4'te HTL yokken aygıt 5'te P3HT, aygıt 6'da ise PCPDTTBTT bulunmaktadır.



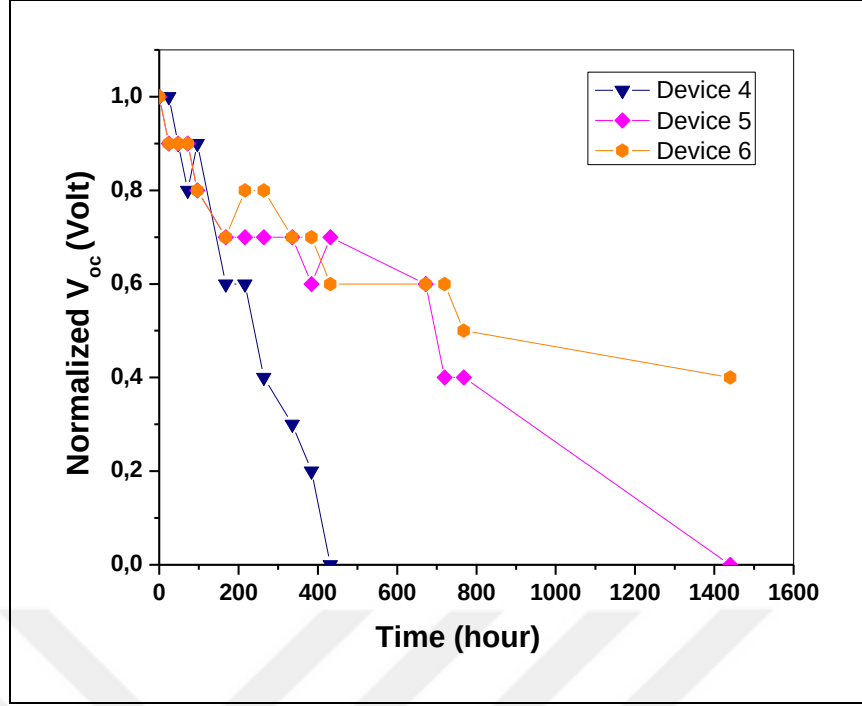
Şekil 5.31: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği

Bu deney grubundaki aygıtlar karşılaştırıldığında, aygıtların akım yoğunluğunun voltaja bağlı grafiği şekil 5.31’de görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere aygıtlar diyot karakteristiği göstermektedirler. Aygıtların karakterizasyon ölçümleri (AM 1.5, 100 mW/cm² koşulları altında) yapıldıktan sonra iklimlendirme kabine alınarak karanlık bir ortamda 65.85 °C’ de atmosferik nem koşullarında hızlandırılmış yaşlandırmaya bırakılmıştır. Farklı zaman aralıklarında aygıtlar kabinden çıkarılarak ölçümleri hızlıca alınmış, sonra tekrardan iklimlendirme kabine konmuşlardır.



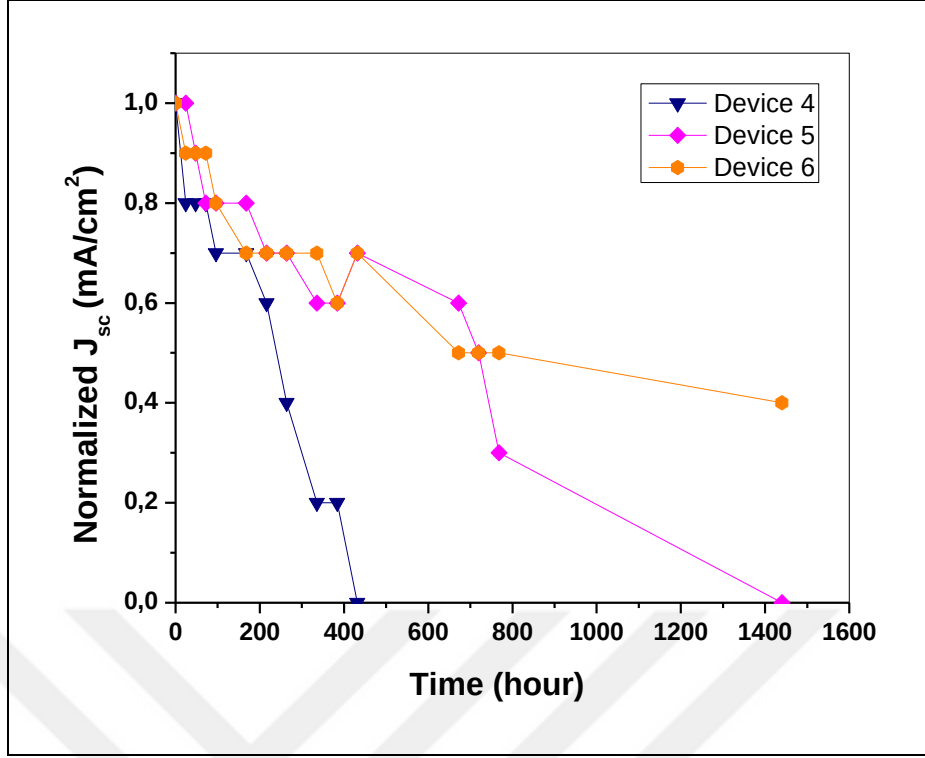
Şekil 5.32: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-D-2 test koşulları altındaki normlize edilmiş veriminin zamana bağlı grafiği

Şekil 5.32’de aygıtların yaklaşık 1400 saat içerisinde aralıklarla alınan ölçümleri görülmektedir. Alınan ölçümler normalize edilmiş ve HTL kullanılmadan üretilen 4 numaralı aygıtın yaklaşık 24 saat olmadan verimin yüzde seksenine (T80) düştüğü görülmektedir. Cihazın 400 saat içerisinde de oksijen, nem ve sıcaklıktan etkilenerek hücre özelliğini kaybettiği görülmektedir. Aygıt 5 ve aygıt 6 karşılaştırıldığında ise P3HT’li aygıtın PCPDTTBTT’ye göre daha hızlı bozunarak verimin T80’e düştüğü görülmektedir. Ayrıca oksijen, nem ve sıcaklık etkisi HTL olmadan aygıt veriminde keskin bir düşüşe sahipken, HTL’li aygıtlarda HTL’nin etkisi ile bozunma süreci daha yavaşlamıştır.



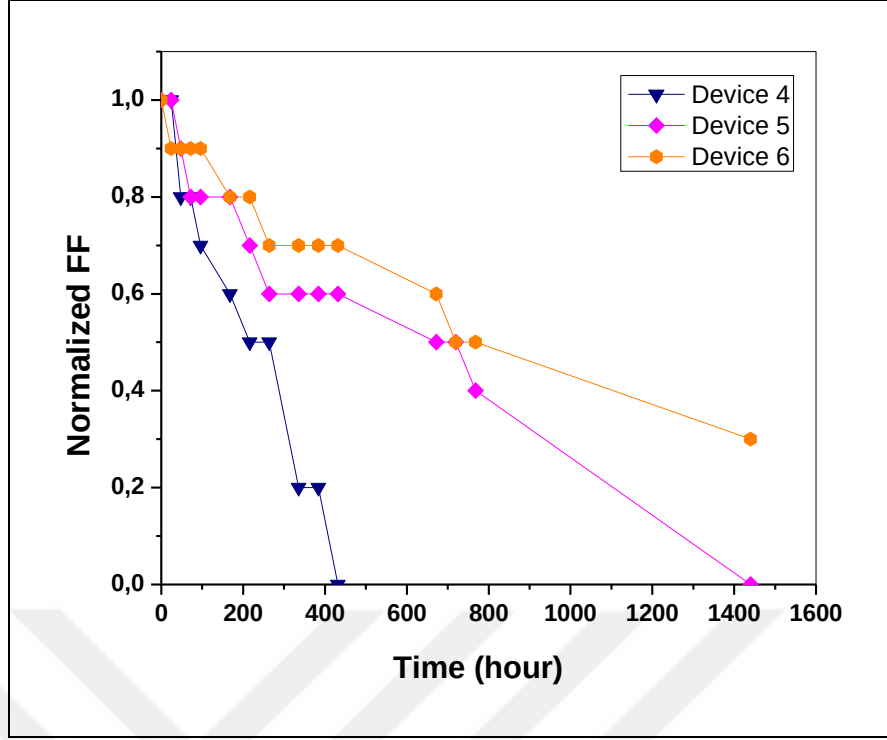
Şekil 5.33: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-D-2 test koşulları altında normalize edilmiş açık devre voltajlarının (V_{oc}) zamana bağlı grafiği

Şekil 5.33'te aygıtların normalize edilmiş kısa devre voltajlarının zamana bağlı grafiği verilmiştir. Oksijen, nem ve sıcaklıktan etkilenerek bozulan perovskit güneş hücreleri için bu bozulma geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Tabakalar degradasyona uğradıkça perovskitin kararsızlığı artar ve kristal yapısı bozulur bu da aygıtın verimini düşürerek performansını kaybetmesine sebep olur.



Şekil 5.34: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-D-2 test koşulları altında normalize edilmiş kısa devre akımının (J_{sc}) zamana bağlı grafiği

Şekil 5.34'te aygıtların zamana bağlı normalize edilmiş akım yoğunluklarının karşılaştırılması görülmektedir. Akım yoğunluğu devreden geçen yük miktarına bağlı bir büyüklük olduğundan HTL'nin olduğu aygıtlarda daha fazla yük ve yük hareketi kaynaklı akım yoğunluğunun daha iyi olduğu söylenebilmektedir.

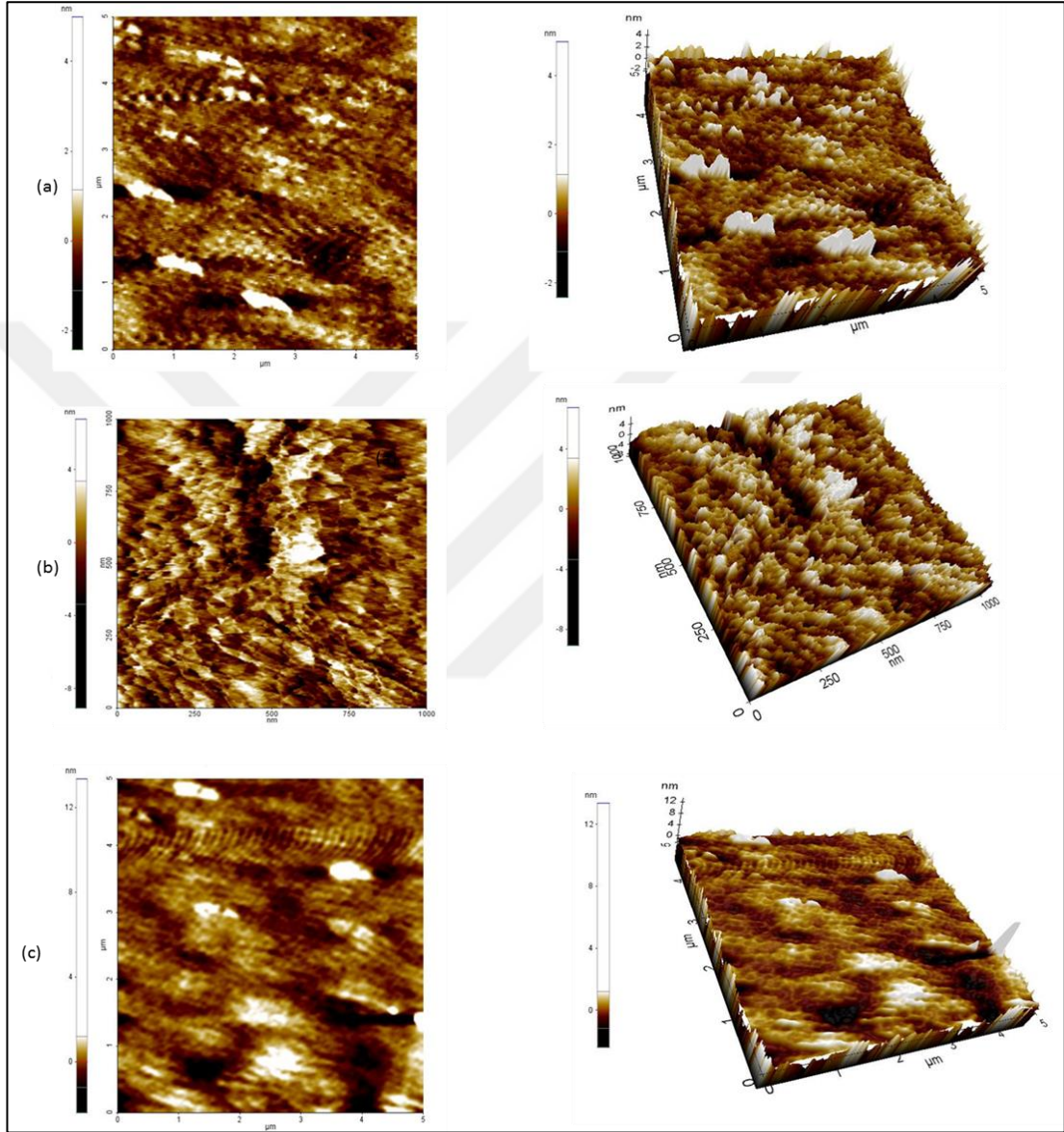


Şekil 5.35: HTL kullanmadan ve farklı HTL kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin ISOS-D-2 test koşulları altında normalize edilmiş doluluk faktörünün (FF) zamana bağlı grafiği

Şekil 5.35'te ise normalize edilmiş FF'in gene zaman içerisindeki değişimi görülmektedir. FF oranı güneş hücresinin ne kadar iyi diyot özelliği gösterdiğini temsil eden büyüklük olduğu için şekil 5.35'e bakıldığında FF'in HTL olan aygıtlarda daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Optimum koşullar altında aygıt ne kadar iyi diyot karakteristiği gösterirse, verim yüksek, diğer parametreler ise o kadar iyi sonuçlar vermektedir. FF, akım yoğunluğuyla bağlantılı bir büyüklük olduğu için, devredeki akım yoğunluğu, HTL sayesinde arttığından FF de artacaktır. Grafikte de bu durum en iyi HTL'ye sahip aygıt 3'ün FF faktörünün daha iyi çıkmasıyla görülmektedir.

Aşağıda verilen şekil 5.36'da ise HTL'siz, P3HT ve PCPDTTBTT'li aygıtların morfolojik özellikleri AFM görüntüleri ile verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde ve aygıtlar kendi aralarında karşılaştırıldığında en pürüzsüz ve homojen yüzeyin PCPDTTBTT'li aygıtta olduğu görülmektedir. Burada PCPDTTBTT, P3HT'den daha fazla kükürt atomu içerdiği için (5'e karşı 1), Pb^{+2} iyonları kaynaklı tuzakları daha iyi kompanse etmektedir. Bu sebeple PCPDTTBTT, P3HT'den daha fazla ara yüzey tuzaklarını pasivize eder ve daha iyi boşluk taşıyıcı özellik gösterir. Daha sonra ise P3HT katmanı içeren aygıt da, HTL'siz aygıtla göre daha az pürüze sahiptir. Buradan HTL'nin perovskite yüzey üzerine kaplandığında sanki yüzeydeki kusurları pasivize

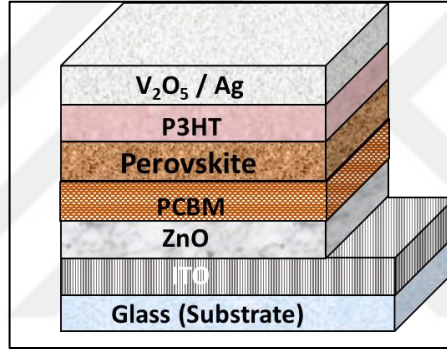
edici bir etki gösterdiği söylenebilmektedir. Burada HTL, perovskitin oksijen, nem ve sıcaklık gibi etmenlerden daha az etkilenmesini sağladığından, perovskitin kristal yapısını korumasına yardımcı olarak, yüzey üzerinde oluşabilecek kusurların da azalmasına yardımcı olmaktadır.



Şekil 5.36: Perovskit katmanların a) HTL'siz b) P3HT ile c)PCPDTTBT ile çekilmiş AFM Görüntüleri

Normal n-i-p yapıdaki çalışmalara devam edilirken literatürde raporlanması için gönderilen TiO_2 'li çalışmanın yanısıra, TiO_2 yerine literatürde daha yeni çalışılmaya başlanmış gözde bir başlık olan ZnO nanoparçacık katkılı perovskit güneş hücreleri uygulanabilirliği de bir başka deney grubu olarak denenmiştir [147].

ZnO çözeltisi hazırlanırken, öncelikle 0,5 gram polietilen ile 25 ml metanol bir cam şişe içerisine alınarak ultrasonik banyoda birbirleri içinde çözünmeleri sağlanır. Yaklaşık yarım saat içerisinde çözelti hazırlandıktan sonra bu karışımdan gerekli miktar çözelti alınıp, 3 farklı konsantrasyonda ZnO nanoparçacık çözeltisi hazırlanır. ZnO nanoparçacık çözeltisi cam şişede birleştirildikten sonra manyetik balık yardımıyla gene ultrasonik banyoda çözdürülmektedir. ZnO yapısı gereği sıcaklıktan etkilendiği için, hot-plate üzerinde düşük derecede çözdürmek yerine, ultrasonik banyo tercih edilmiştir. Ultrasonik banyoda çözdürülen ZnO nanoparçacık çözeltisi için, ultrasonik banyonun da her 10 dakikada bir suyu değiştirilerek, sıcaklık artışının önüne geçilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiler şekil 5.37’ deki yapıda aygıtta kullanılmıştır.



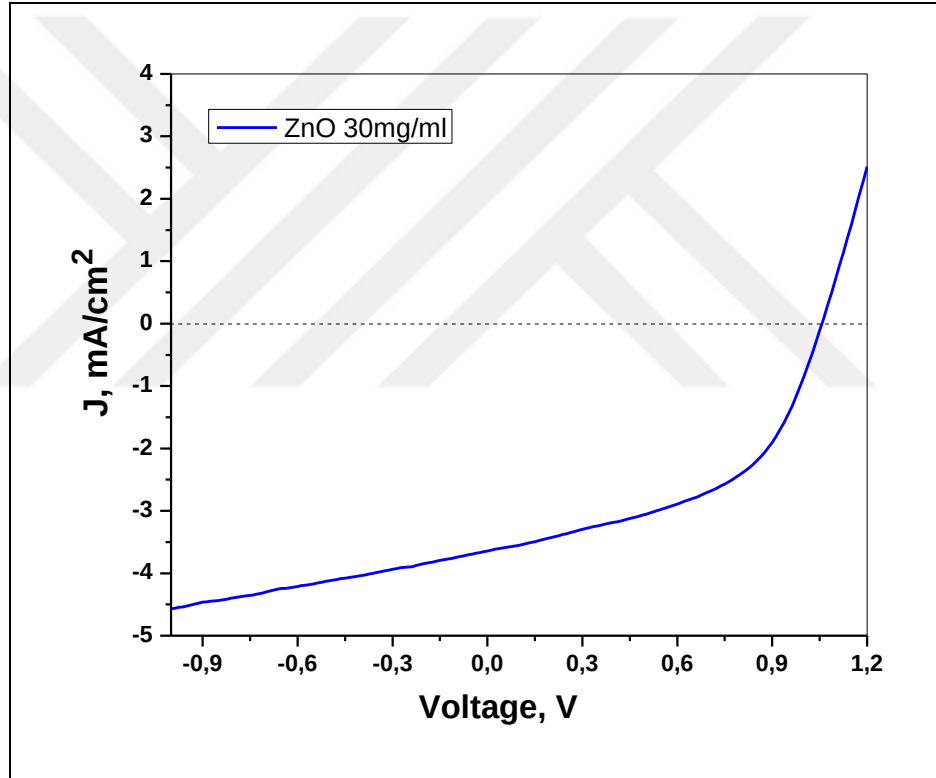
Şekil 5.37: ZnO kullanılarak üretilen aygıt yapısı

İlk grup çalışmada ZnO nanoparçacık konsantrasyonları değiştirilmiş ve bu değişimin verim ve yaşam ömrü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Aygıtlar üretilirken bölüm başında detaylıca anlatıldığı şekilde temizlenen ITO kaplı camların üzerine 2500 rpm 1 dakika süresince ZnO’lar kaplanmıştır. Kaplama yapıldıktan sonra 120 °C de 30 dakika boyunca tavlandıktan sonra, sırasıyla PCBM/Perovskit/P3HT/V₂O₅/Ag kaplanmıştır. Aşağıda verilen tablo 5.8’de farklı konsantrasyondaki ZnO içeren aygıtların, verim ve diğer parametrelerdeki sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.8: Farklı konsantrasyonlarda ZnO kullanılarak üretilen aygıtların karakterizasyon parametreleri

Aygıt No	ZnO Konsantrasyonu (mg/ml)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Verim (%)
1	30	2.42	1.05	0.50	1.22
2	40	2.21	0.89	0.33	0.65
3	50	2.03	0.63	0.39	0.50

ZnO içeren n-i-p yapıda üretilen bu aygıtlarda, istenilen yüksek verimler elde edilmese de, aygıtın karakterizasyonu yapılırken diyot yapısı elde edilmiş ve optimizasyon çalışmaları ile veriminin artırılacağı öngörülmüştür.



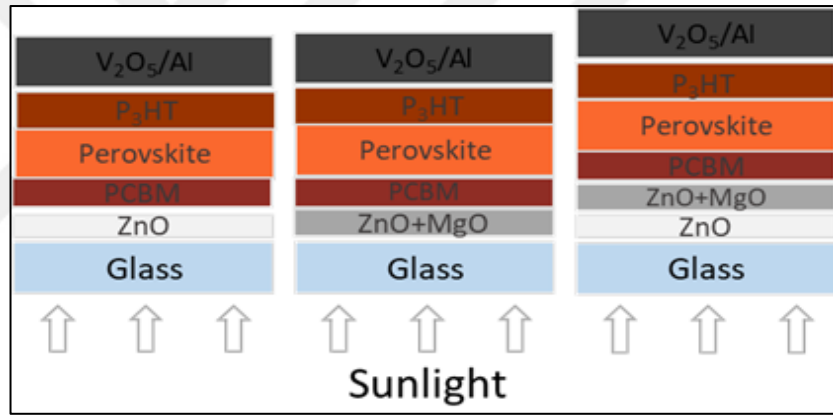
Şekil 5.38: ZnO kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği

Yapılan bir başka deney grubunda ise, ZnO ile birlikte MgO denenmiş ve ZnO ile MgO katmanlarının aygıtın performansı üzerinde beklenen iyileştirici etkisi gözlemlenmek istenmiştir. Bundan önceki ZnO ile yapılan çalışma grubunda ZnO'lu aygıtların optimizasyon çalışmalarıyla daha iyi sonuçlar vereceğini öngörmüştük. Dolayısıyla bu konu üzerine yoğunlaşarak ZnO ile MgO birlikteliğinin aygıtlar için daha iyi bir bariyer oluşturup oluşturmayacağı araştırılmaya başlanmıştır. Öncelikle

tıpkı ZnO gibi polietilen ve metanol karışımı içerisinde çözündürülen MgO, n-i-p aygıt yapısında tek başına yer almayarak ZnO ile birlikte karıştırılarak aygıtı döndürerek kaplama metodu ile uygulanmıştır. Bu grupta 3 farklı aygıt üretilmiş, ilk aygıtta sadece ITO üzerine ZnO kaplanmışken, ikincisinde ZnO + MgO karışımı kaplanmış, son aygıtta ise ZnO katmanı üzerine, ZnO+ MgO karışımı kaplanmıştır. Şekil 5.39’da aygıt yapısı görülmektedir.

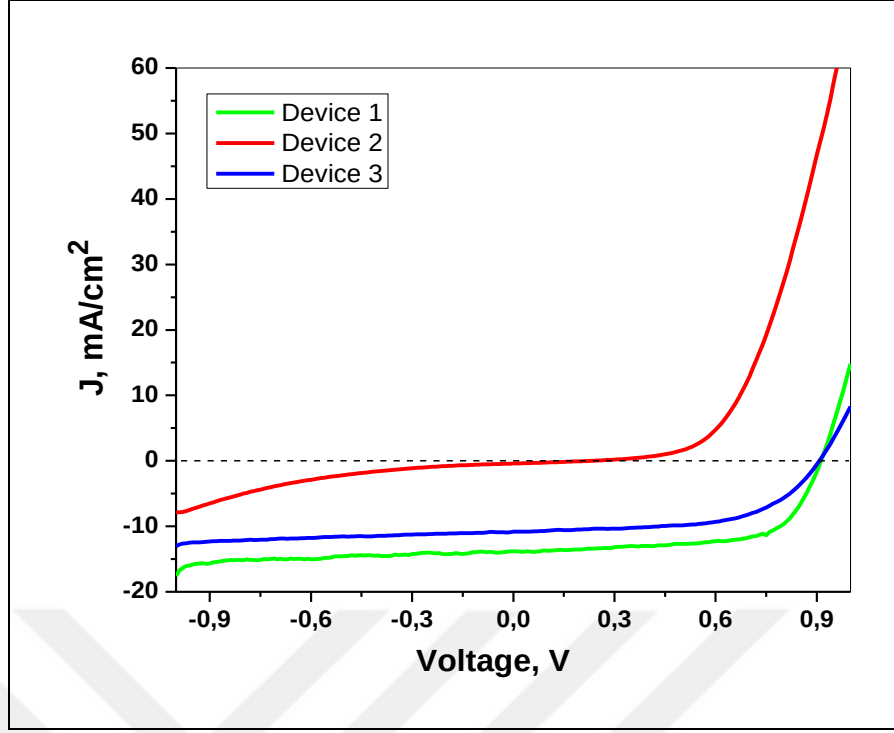
Tablo 5.9: Farklı mimaride ZnO ve MgO kullanılarak üretilen aygıtların karakterizasyon parametreleri

Aygıt No	Katman	Jsc (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Verim (%)
1	ZnO	2.15	0.93	0.47	1.02
2	ZnO+MgO	2.98	0.76	0.33	0.57
3	ZnO/ZnO+MgO	2.29	0.85	0.30	0.83



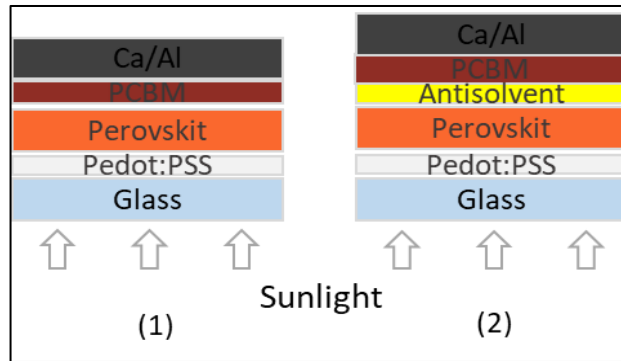
Şekil 5.39: ZnO ve ZnO+MgO kullanılarak üretilen perovskit güneş hücresi yapısı

Şekil 5.40’ta üretilen aygıtların akım yoğunluğu voltaj grafiğini göstermektedir. Bu deney grubunda verimi en iyi olan aygıt 1 numara iken, daha sonra 3 numaralı aygıttır. Aygıt 2 en düşük verime sahip olmakla birlikte MgO tabakasının beklenildiği gibi aygıtın verimi üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür.



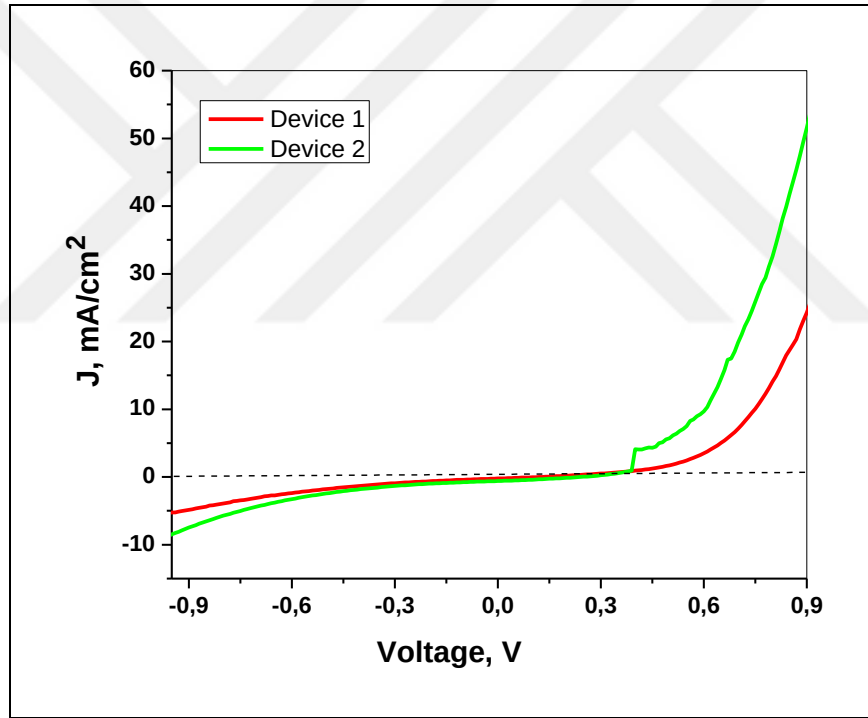
Şekil 5.40: ZnO ve ZnO+MgO kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği

n-i-p yapıda çalışmalar yukarıda anlatıldığı gibi devam ederken p-i-n yapıda da ne gibi değişiklikler ekleyerek aygıt verimini daha da artırabiliriz sorusu eşliğinde deneylere devam edilmiştir. Literatürde birçok makalede perovskit tabakası üstüne antisolvent eklemenin perovskitin kristal yapısını oluşturmada etkili olduğu görülmüştür [148]. Bu çalışmayı p-i-n yapıda yapmak istememizin sebebi ise çalışmalarımız içerisindeki yüksek verimli aygıtın p-i-n yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.41: p-i-n yapıda aktif katman üzerine antisolvent katkılanmadan ve antisolvent katkılayarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin aygıt yapısı

Deneyisel sonuçlar ve tartışma adlı bu bölümün başında literatüre yollanan ilk çalışmada detaylıca anlatıldığı gibi; camların ITO kaplı şekillendirilmiş camların temizliği sonrasında filmlerin kaplanmasıyla üretilen aygıt yapısı şekil 5.41’de görülmektedir. Aygıt 1 şeklindeki gibi üretildikten sonra, antisolvent kullanılarak üretilen diğer 2 numaralı aygıt arasında, perovskitin kristal faz yapısı ile ilgili farklılık görülmektedir. Burada antisolvent olarak Toluen kullanılmıştır. Aygıt 2’de perovskit çözeltisi kaplandıktan sonra, spin-coater üzerinde 3000 rpm 30 saniye süresince dönen alttabandaki perovskit filmi üzerine bir pipet yardımı ile yaklaşık 0,25 ml tolue dökülmüştür. Daha sonra elektron taşıyıcı malzeme olarak PC₆₁BM ve Ca/Al kaplanmış, üretilen aygıtlar karakterizasyon ölçümleri için metal buharlaştırmadan çıkarılıp eldivenli kutu içerisinde karakterizasyon ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 5.42: p-i-n yapıda aktif katman üzerine antisolvent katkılanmadan ve antisolvent katkılayarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin gerilime bağlı akım yoğunluğu grafiği

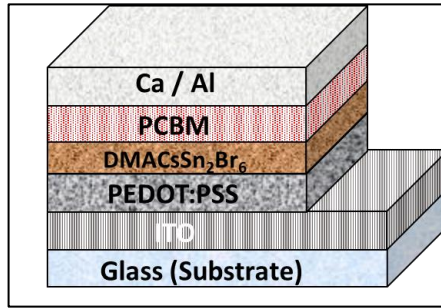
Şekil 5.42’ de aygıtların akım yoğunluğu voltaj grafiği görülmektedir. Bu deney grubu çalışmaları yapılırken eldivenli kutudaki teknik sorunlar sebebiyle, kutu içerisindeki oksijen miktarının artması kaynaklı deney sonuçlarında istenilen performans görülememiştir. Antisolvent olarak kullanılan tolueinin aygıtın verimini belirli bir ölçüde artırması beklenirken istenilen artış olmamıştır. Burada hem p-i-n

yapıdaki antisolventsiz aygıtın verimi düşük çıkmış hem de aygıt 2'nin verimi düşük çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10: p-i-n yapıda aktif katman üzerine antisolvent katkılama ve antisolvent katkılayarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin karakterizasyon parametreleri

Aygıt No	Antisolvent	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Verim (%)
1	Antisolventsiz	3.36	0.51	0.41	1.06
2	Antisolventli	2.98	0.67	0.50	1.18

Yapılan başka bir diğer deney grubunda ise perovskit malzeme içeriği değiştirilmiş ve p-i-n yapıda kurşun yerine kalay ve selenyum ile çalışılmıştır. Bu çalışma grubunda amaç, kurşun içermeyen perovskit hazırlayarak, kurşun içeriksiz güneş hücreleri üretmektir. Perovskit hazırlanırken ilk olarak 0,087 gram tartılan DMABr, DMSO içerisinde çözülmüş, CsBr ile SnBr₂ ise sırasıyla 0,107 gram ve 0,279 gram olarak tartılıp CsBr DMSO'da, SnBr₂ ise DMF'te çözülmüştür. Bileşiklerin molar oranları ise sırasıyla DMABr ve CsBr için 5×10^{-4} molar, SnBr₂ için ise 1×10^{-4} molarlardır.



Şekil 5.43: p-i-n yapıda üretilmiş DMACsSn₂Br₆ perovskit güneş hücreleri

Aygıt yapısı şekil 5.43'te gösterilmiştir. Aygıt üretilip karakterizasyonu yapıldığında V_{oc} 0,58 V; J_{sc} 0,98; FF 0,49 ve verim % 0,28 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verimin düşüklüğü ve aygıtın tam olarak istenilen diyot karakteristik eğrisini vermemesi sebebiyle, DMACsSn₂Br₆ yapıları içeren aygıtlar için farklı oranlar denenerek optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Burada oranları belirlerken ilk olarak yarısına daha sonra da beşte birine düşürerek devam edildi. Bu oranlamada amaç, ilk çalışmada kullanılan malzemelerin tam olarak çözülmemesiyle peltemsi bir kıvam alması ve filmlerin homojen ve pürüzsüz olmamasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.11: Farklı konsantrasyonlarda DMACsSn₂Br₆ perovskiti hazırlanırken kullanılan bileşikler, çözücüler ve perovskit güneş hücresinin karakterizasyon parametreleri

Aygıt No	Konsantrasyon (g/ml) DMABr:CsBr:SnBr ₂	Çözücü	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
1	0.087: 0.107: 0.279	DMF + DMSO	0.98	0.58	0.49	0.28
2	0.0435: 0.0535: 0.1395	DMF + DMSO	0.40	0.62	0.40	0.30
3	0.0174: 0.0214: 0.0558	DMF + DMSO	0.47	1.03	0.47	0.92

Yapılan bu grup çalışmada farklı konsantrasyonlar içeren aygıtlar p-i-n yapıda üretilerek, hem kendi içlerinde hem de tez çalışması içerisinde yapılan diğer deneylerde en yüksek verimin elde edildiği p-i-n yapısı ile kıyaslanmıştır. Yapılan ve literatüre yollanan ilk grup çalışmada yapısı ITO/PEDOT:PSS/MAPb₂I₂Cl/PCBM/Ca/Al olan 9,07 verim elde edilen aygıtlarla karşılaştırıldığında verimin aygıt 1 için % 0,28 ile aygıt 2 için % 0,30, aygıt 3 için ise %0,92 ile düşük kaldığı görülmektedir. Burada hem eldivenli kutu içerisindeki oksijen miktarının <12 ppm' e çıkması hem de yeni perovskit bileşiğinin optimizasyonunun tam olarak gerçekleşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretilen bu aygıtların karakterizasyon parametreleri tablo 5.11'de verilmiştir. Şekil 5.44'te ise aygıtların üretim aşamasında çekilen fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 5.44: p-i-n yapıda üretilmiş DMACsSn₂Br₆ perovskit güneş hücresinin üretim aşamaları a) Perovskit kaplama b) Tavlama c) Metal kaplama

6. SONUÇ VE YORUMLAR

Güneş hücreleri ile ilgili yapılan çalışmalar, yaklaşık elli yıldan fazla süredir devam etmekle birlikte, bilimsel araştırmalar arasında popülerliğini ve yerini korumaktadır. Bunun sebebi dünyamızda her geçen gün artan çevre kirliliği ve insan popülasyonudur. Bununla birlikte azalan kaynaklar da yeni enerji arayışlarına bilim insanlarını yöneltmektedir. Tam da burada doğaya uyumlu, hammadde ihtiyacı olmayan, doğal kaynaklar tarafından yeri sürekli doldurulabilen yenilenebilir enerjiye araştırma ve geliştirme kapıları sonuna kadar açılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında ise dünyamızı aydınlatıp ısıtan ve çok yüksek enerji potansiyeline sahip olan güneş enerjisinin yeri ayrı bir öneme sahiptir. Güneşten gelen ışığı alıp, elektrik enerjisine çeviren fotovoltaiik aygıtların 3. nesil çalışmalarında sona gelinerek 4. nesile doğru geliştiği de yadsınamaz bir gerçektir. 3. nesil güneş hücrelerinde ise son yıllar içerisinde verim değerinde hızlı artış gösteren perovskit güneş hücrelerinin popülerliği ise oldukça yüksektir. Perovskit güneş hücrelerinin toksik malzemelerden arındırılıp, yüksek verimle kararlı bir yapı elde edilmesi de bu konudaki amaçların başında gelmektedir.

Tez çalışması kapsamında perovskit güneş hücrelerinin performanslarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı yapılarda normal ve tersinir olmak üzere üretilen aygıtlarda HTL ve ETL'nin aygıtların verim ve özellikle de kararlılığa olan etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte perovskit yapıların tekrarlanabilirlik sorunu da bu tez çalışması kapsamında ele alınmıştır.

Tez çalışmasının ilk kısmında p-i-n (tersinir) yapıda perovskit güneş hücreleri üretilmiştir. Üretilen bu hücrelerde ilk olarak perovskitin kararlı kristal yapıyı elde etmesi için, MAPbI_2Cl perovskiti oluşturan bileşiklerin doğru miktarlarının belirlenmesi üzerinde durulmuştur. Optimizasyonu yapıp doğru oranlar belirlenerek oluşturulan MAPbI_2Cl ile üretilen perovskit güneş hücrelerinde çalışmanın bir diğer basamağı olarak ETL'nin aygıtın kararlılığı, bozunma süreci ve verimine olan etkisi incelenmiştir. Üretilip $\text{AM 1.5 } 100 \text{ mW/cm}^2$ koşulları altında solar simülatör ile karakterizasyonu yapılan aygıtlar, sonrasında ISOS-L-1 test prosedürleri ile zaman içerisinde ölçülmüş, ETL'nin kararlılık ve verim üzerindeki etkilerinin sonuçları grafiklerle verilmiştir. Perovskit ile üretilen güneş hücrelerinde ETL'nin hem perovskitin oksijen, nem ve sıcaklık gibi parametrelerden etkilenmesini azalttığı hem

de aygıtın verimini artırdığı görülmüştür. ETM olarak kullanılan PC₆₁BM, PC₇₁BM, C₆₀ ve C₇₀ kıyaslandığında, PC₆₁BM ve PC₇₁BM'in fulleren türevlerine göre hem verimlerinin hem de kararlılıklarının yaklaşık 600 saat daha fazla kararlı olduğu görülmüştür.

Yapılan bir diğer çalışma grubunda p-i-n yapıya kıyasla n-i-p yapıda verim ve kararlılığının daha iyi olduğu yönündeki araştırmalara yoğunlaşmış ve özgün olarak sentezlenen TiO₂ ile ticari olarak alınmış toz şeklindeki TiO₂'nin çözeltisi hazırlanıp birbirleri ile kıyaslanmış, n-i-p yapıdaki perovskit güneş hücresi için ilk basamak optimizasyon çalışmaları olmuşlardır. Öncelikli olarak ticari TiO₂ için, uygun çözücü ve konsantrasyon çalışmaları yapılmıştır. TiO₂ katmanlı aygıtlar, 3 farklı çözücüde (İzopropil alkol, metanol ve etanol) ve 3 farklı konsantrasyonda (20 mg/ml, 30 mg/ml, 40 mg/ml) hazırlanıp üretilmiş ve daha sonra karakterizasyonları yapılarak en iyi çözücü ve konsantrasyon belirlenmiştir. Belirlenen çözelti izopropil alkol olurken, TiO₂ miktarı ise 30 mg/ml olmuş ve özgün sentezlenen TiO₂ ile kıyaslanmıştır. Çözücüsü ve konsantrasyonu belirlenen TiO₂ ile üretilen aygıt ile özgün olarak sentezlenen TiO₂'li aygıt karşılaştırıldığında, özgün TiO₂'li aygıtın performansının daha yüksek olduğu görülmüştür.

TiO₂ ile ilgili optimizasyon çalışmalarından sonra n-i-p yapıda HTL etkisinin incelendiği bir deney grubu oluşturulmuştur. HTL olmaksızın, P3HT ve PCPDTTBTT ile hazırlanan aygıtlar karakterizasyonları yapıldıktan sonra farklı ISOS test prosedürlerine tabi tutulmuş, çıkan sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Yapılan ilk grup çalışmada en yüksek aygıt verimi PCPDTTBTT'nin HTM olarak kullanıldığı aygıtta çıkarken daha sonra P3HT'li aygıtta elde edilmiştir. HTL kullanılmadan üretilen aygıtın ise verimi HTL kullanılan aygıtlara kıyasla daha düşük kalmıştır. HTL kullanılarak üretilen aygıtların verimlerinin daha iyi olmasının sebebi, HTM olarak kullanılan malzemelerin elektron bloklama yetenekleri ve boşluk taşıyıcı özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu grup deneylerde 4 üretilen bu 3 aygıt, solar simulator (AM 1.5 100 mW/cm²) ile karakterize edildikten ISOS-L-1 test koşulları altında farklı zaman aralıklarında V_{oc}, J_{sc}, FF ve η ölçümleri yapılmıştır. Yapılan bu ölçümler normalize edilip zamana bağlı grafikleri çizildiğinde HTL olmayan aygıtın kısa sürede yaklaşık 300 saat civarı degrade olarak bozunduğu, HTL olan aygıtların ise 1200 saate kadar verimin T80'e düşerek stabil kaldığı gözlemlenmiştir. Burada da kullanılan HTM'ler arasında PCPDTTBTT'nin oksijen, nem, sıcaklık ve ışık gibi parametrelerden en az etkilenecek şekilde stabil kaldığı, yaklaşık 1200 saat sonra bile hala

verimin T80'de kararlı olarak devam ettiği görülmüştür. P3HT kullanılarak üretilen aygıtın ise T80'e yaklaşık 700 saat civarında düştüğü ama bu aygıtın da gene PCPDTTBTT kadar olmasa da kararlı olarak devam ettiği gözlemlenmiştir.

Yapılan bu grup deneysel çalışmaların ikinci basamağında ise, üretilen bu aygıtların farklı ISOS test prosedürleri altında ölçümleri yapılmıştır. HTL açısından farklılık gösteren bu 3 aygıt karakterizasyonları yapıldıktan sonra belli zaman aralıklarında ölçülmek üzere iklimlendirme kabineye alınarak hızlıca yaşlandırma testi uygulanmıştır. ISOS-D-2 test prosedürü uygulanan bu çalışmada iklimlendirme kabineyi içi karanlık, sıcaklık 65.85 °C ve nem koşulları ortam (%45-%55) şartlarındadır. Burada da aygıtların kararlılıkları farklı zaman aralıklarında ölçülmüş, HTL olmayan aygıtın yaklaşık 400 saat içerisinde oksijen, nem ve sıcaklık etkisi ile pil özelliklerini kaybederek öldüğü, diğer aygıtların ise, T80'e düşmeleri için geçen sürenin, 200 saat ile 400 saat arasında olduğu ve verim grafiklerinin sürekli olarak azaldığı görülmüştür. Bu çalışmada sıcaklık arttıkça aygıtların bozunma sürelerinin kısaldığı, degradasyona uğrayarak verimlerinin düştüğü belirlenmiştir. Aygıtlar enkapsüle edilmiş olmalarına rağmen ISOS-L-1 ve ile ISOS-D-2 test koşullarının farklılıklarından dolayı verim değerinin ve grafiğinin değişimi de farklı olmuştur. ISOS-L-1 koşulları altında aygıtlar daha stabil bir verim grafiği çizerken ISOS-D-2 koşullarında verimleri hızla düşerek azalmaya devam etmiştir. HTL'nin katkısı da bu 3 aygıt içerisinde kıyaslandığında, oksijen, nem ve sıcaklık etkilerini yavaşlatarak hücre ömrümü uzatma şeklinde ifade edilmektedir.

n-i-p yapıda aygıt üretimine devam edilirken yeni gelişen bir alan olan TiO_2 yerine ZnO ince film kaplayarak perovskit güneş hücrelerinin verimlerinin ve kararlılıklarının geliştirilmesi için de çalışmalar yapılmıştır. Öncelikli olarak toz ZnO 'dan çözelti hazırlanarak, ZnO nanoparçacıkları için uygun konsantrasyon denemeleri yapılmıştır. Hazırlanan 3 farklı konsantrasyonda, ZnO 'lar ITO kaplı camlara kaplandıktan sonra aygıt üretimine devam edilmiştir. Üretilen aygıtların karakterizasyonları yapıp, birbirleriyle karşılaştırıldıklarında en iyi verim hangi hücrelerde elde edildiyse, ZnO 'nun o konsantrasyonu ile çalışmalara devam edilmiştir. ZnO ile üretilen aygıtlarda istenilen yüksek verime tam olarak ulaşamadığı için, ZnO ile MgO 'in birlikte kullanıldığı denemeler de yapılmış ama istenilen verime sahip aygıtlar üretilenmemiştir. Hatta ek olarak MgO kaplanan filmlerde iyileşme görülmediği gibi, verim daha da düşmüştür. Bu sonucun MgO 'in tam olarak

optimizasyonun yapılmamasına, çözeltinin tanecikli kalmasına ve MgO filmin istenilen homojenlikte elde edilememesine bağlamak mümkündür.

Perovskit güneş hücrelerinin verim ve kararlılıkların artması amaçlı yapılan bu çalışmalara ek olarak ilk çalışma grubumuzda denenilen p-i-n yapıda verimin daha da artırılması için, perovskit aktif katman üzerine antisolvent denemesi yapılmıştır. Deneyler devam ederken eldivenli kutuda yaşanan teknik aksaklıklarla birlikte oksijen ve nem atışı sebebiyle, p-i-n yapıda üretilen antisolvent kullanılan aygıtta istenen düzeyde verim artışı gerçekleşmemiştir.

Son olarak kurşun içerikli perovskit aktif katmanı yerine DMABr, CsBr ve SnBr₂ bileşiklerini bir araya getirerek elde edilen DMACsSn₂Br₆ perovskiti ile fotovoltaiik hücre üretme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlk olarak perovskiti oluşturan bileşiklerin konsantrasyon ve çözücü gibi optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde perovskit çözeltisi başlangıçta içindeki malzemelerin tam olarak çözülmemesi sebebiyle çökeltili bir şekilde elde edildiğinden, aygıt üretimi sırasında filmlerin morfolojisi sebebiyle çalışmamıştır. Daha sonra uygun konsantrasyon ile perovskit çözeltisi hazırlanmış ve aygıt üretimi tekrar edilmiştir. Bu çalışmada ilk deney grubunda kurşunlu bileşiklerden elde edilen perovskit aktif katman ile üretilen aygıtlardaki gibi yüksek verim sağlanamamıştır. Burada hem eldivenli kutudaki yüksek oksijen seviyesi hem de perovskit kristal yapısının tam olarak elde edilememesi yüksek verime ulaşılmasını etkilemiştir.

Yapılan tüm deneysel çalışmalarda, perovskit güneş hücrelerinde p-i-n ya da n-i-p yapı farketmeksizin ETL ve HTL'nin aygıt katmanları ile uyumlu bir şekilde seçildiği takdirde ve bant aralıkları perovskit tabakasının bant aralığı ile uyumlu olduğu sürece, bu katmanların kullanılmasının perovskit güneş hücrelerinin verimini artırdığı ve hücrenin kararlılığını sağladığı görülmüştür. Bununla birlikte perovskit aktif katmanın çok hassas bir yapısı olduğu, oksijen, nem, sıcaklık ve ışık gibi parametrelerden hızlıca etkilenecek bozulduğu söylenebilir. Yapılan deneylerde bu parametrelerin kontrol altında tutulmak koşulu ile ancak perovskit kristal yapısının elde edilebilmesi mümkündür. Aktif katman ya da HTL, ETL kaplandıktan sonra tavlama işlemi yapılması, filmlerdeki oksijen ve nemi azalttığı için aygıt ömrünü ve kararlılığını artırmaktadır. Ayrıca HTL ve ETL'nin perovskitin kristal yapısını korumadaki katkısı da yapılan deneylerin sonuçlarında gösterildiğinden, bu tabakaların kaplama kalitesinin etkisi de dikkate alınmaya değerdir. Perovskitin kristal yapısını etkileyen bir başka parametre ise deneylerde antisolvent kullanımındır. Tüm

bunların yanısıra kurşun içermeyen sezyum ve kalay birlikteliğinden oluşan perovskit ile üretilen güneş hücreleri de araştırma geliştirme vaad etmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Taşcıoğlu A., (2022), “FTO/TiO₂/MAPbI₃/C₆₀/Ag Tabakaları Ve Perovskit Güneş Hücresinin Stres Faktörleri Altında Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi.
- [2] Aslan E., (2021), “Verimli Perovskite Güneş Pillerinin Üretilmesi, Kararlılığının Artırılması ve 2 İnç²’lik Modül Üretilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi.
- [3] Web 1, (2023), https://slidelegend.com/solar-faqs-sandia-national-laboratories_59b591541723ddf2725f046b.html, (Erişim Tarihi: 01/03/2023).
- [4] Çoşkun F. M, (2016), “Katkılı Preovskit Güneş Pillerinin Üretimi ve Fotovoltaik Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.
- [5] Web 2, (2023), https://fbe.bingol.edu.tr/programlar_yenilenebilir-enerji-sistemleri, (Erişim Tarihi: 02/03/2023).
- [6] Web 3, (2023), <https://eusolar.ege.edu.tr/tr-3482/yenilenebilir-enerji-kaynaklari.html>, (Erişim Tarihi: 03/03/2023).
- [7] Badawi A., Al- Hosiny N., Abdallah S., Negm s., Talaat H., (2012), “Tuning photocurrent response through size control of CdTe quantum dots sensitized solar cells”, Solar Energy, 88 (2013), 137-143
- [8] Kayunkid N., Uttiya S., Brinkmann M., (2010), “Structural model of regioregular Poly(3-hexylthiophene) obtained by electron diffraction analysis”, Macromolecules, 43, 4961–7.
- [9] Jorgensen M., Norrman K., Krebs F., (2008), “Stability/degradation of polymer solar cells”, Sol. Energy Mater Sol Cells, 92, 686–714.
- [10] Yang C., Chen H., Chuang Y., Wu C., Chen C., Liao Y., Wang T., (2008), “Characteristics of triphenylamine-based dyes with multiple acceptors in application of dye-sensitized solar cells”, Journal of Power Sources, 188 (2), 627-634.
- [11] Shen H., Maes B., (2011), “Combined plasmonic gratings in organic solar cells”, Optics Express, 19, 6.
- [12] Türkmen Ateş T., (2019), “Ditiyofen Türevi Polimerler İle Üretilen Organik Güneş Pillerinin Optimizasyonu, Karakterizasyon Ve Kararlılık Çalışmaları”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [13] Web 4, (2023), <https://www.donanimhaber.com/gunes-paneli-verimlilik-tablosu-geldigimiz-noktayı-gosteriyor--156103>, (Erişim Tarihi: 05/03/2023).

- [14] Web 5, (2023), <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, (Erişim Tarihi: 06/03/2023).
- [15] Web 6, (2023), <http://www.worldcoal.org/resources>, (Erişim Tarihi: 06/03/2023).
- [16] Web 7, (2023), <https://mgm.gov.tr/FILES/rastirma/ozonuv/gunesspectrumu.pdf>, (Erişim Tarihi: 07/03/2023).
- [17] Web 8, (2023), <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-ruzgar>, (Erişim Tarihi: 07/03/2023).
- [18] Web 9, (2023), <https://www.iklimhaber.org>, (Erişim Tarihi: 07/03/2023).
- [19] Web 10, (2023), <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-bi-yo-kutle>, (Erişim Tarihi: 07/03/2023).
- [20] Web 11, (2023), <https://emtaenergy.com>, (Erişim Tarihi: 07/03/2023).
- [21] Web 12, (2023), <https://www.ekolojist.com>, (Erişim Tarihi: 08/03/2023).
- [22] Web 13, (2023), <https://www.aydemperakende.com.tr/blog/hidroelektrik-enerji-nedir-ve-nasil-uretilir>, (Erişim Tarihi: 08/03/2023).
- [23] Web 14, (2023), <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-hidrolik>, (Erişim Tarihi: 08/03/2023).
- [24] Dinçer F., Atik İ., Yılmaz Ş., Çıngı A., (2017), “Hidrolik enerjisinden yararlanmada ölkemiz ve gelişmi ölkelerin mevcut durumlarının analizi”, Mühendislik Dergisi, 8 (3), 555-561.
- [25] Web 15, (2023), <https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/gunes-enerjisinin-kaynagi-nedir#:~:text=G%C3%BCne%C5%9Fte%20meydana%20gelen%20%C3%A7ekirdek,%2B%20hidrojen%20%E2%86%92%20d%C3%B6teryum%20%2B%20n%C3%B6trino>, (Erişim Tarihi:10/03/2023).
- [26] Web 16, (2023), https://www.emo.org.tr/ekler/3f010d6bc392b90_ek.pdf, (Erişim Tarihi: 10/03/2023).
- [27] Web 17, (2023), <https://www.enerjiportali.com/hidrojen-enerjisi-nedir/>, (Erişim Tarihi: 10/03/2023).
- [28] Web 18, (2023), https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review17/2017_amr_full_program.pdf, (Erişim Tarihi: 10/03/2023).
- [29] Web 19, (2023), <https://cevreonline.com/dalga-enerjisi/>, (Erişim Tarihi: 11/03/2023).
- [30] Web 20, (2023), <https://www.enerjisistemlerimizimuhendisligi.com/dalga-enerjisi/2348>, (Erişim Tarihi: 11/03/2023).

- [31] Web 21, (2023), <https://www.yesilodak.com>, (Erişim Tarihi: 11/03/2023).
- [32] Web 22, (2023), <http://www.abcsolarenerji.com/SayfaDetaySolGuNEsENERJiSi58.html>, (Erişim Tarihi: 11/03/2023).
- [33] Web 23, (2023), <https://mynasadata.larc.nasa.gov/basic-page/earths-energy-budget#:~:text=Earth%20strives%20to%20maintain%20aemits%20energy%20back%20to%20space>, (Erişim Tarihi: 11/03/2023).
- [34] Tunc, S.,(2009), “ Güneş Enerjisi ile Elektrik Üretimi Saha ve Potansiyel Belirleme”, Sunum, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- [35] Durganjali C., Bethanabhotla S., Kasina S., Radhika S., (2020), “Recent developments and future advancements in solar panels technology”, Journal of Physics: Conference Series, 1495 (2020), 012018.
- [36] Web 24, (2023), https://www.nasa.gov/images/content/57911main_Earth_EnergyBudget.jpg, (Erişim Tarihi: 12/03/2023).
- [37] Web 25, (2023), <https://www.asunim.com.tr>, (Erişim Tarihi: 12/03/2023).
- [38] Web 26, (2023), <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-gunes>, (Erişim Tarihi: 12/03/2023).
- [39] Web 27, (2023), <https://shiftdelete.net/en-cok-gunes-enerjisi-ureten-ulkeler#:~:text=T%C3%BCrkiye%2C%20panel%20%C3%BCretiminde%20Avrupa'da,ile%20ilk%20s%C4%B1raya%20%C3%87in%20yerle%C5%9Fiyor>, (Erişim Tarihi: 13/03/2023).
- [40] Web 28, (2023), <https://www.pwc.com.tr/tr/sektorler/enerji/turkiye-ve-dunya-da-gunes-enerjisi-sektoru-raporu.pdf>, (Erişim Tarihi: 13/03/2023).
- [41] Web 29, (2023), https://tr.wikipedia.org/wiki/G%C3%BCne%C5%9F#/media/Dosya:The_Sun_as_seen_in_January_1st_2015.jpg, (Erişim Tarihi: 13/03/2023).
- [42] Web 30, (2023), <https://www.nei.nih.gov/learn-about-eye-health/healthy-vision/how-eyes-work>, (Erişim Tarihi: 13/03/2023).
- [43] Web 31, (2023), <https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/nasil-goruruz>, (Erişim Tarihi: 13/03/2023).
- [44] Beichner R., Serway R., (2011), “Fen ve Mühendislik için Fizik 2”, Editör Çolakoğlu K., Palme Yayıncılık
- [45] Web 32, (2023), <https://mgm.gov.tr/FILES/arastirma/ozonuv/gunesspectrumu.pdf>, (Erişim Tarihi: 14/03/2023).
- [46] Web 33, (2023), <http://esm.klu.edu.tr/dosyalar/birimler/esm/dosyalar/dosyavebelgeler/F%C3%B6y.pdf>, (Erişim Tarihi: 14/03/2023).

- [47] Şahan M., Tokat Ö., Okur Y., (2015), “Osmaniye’de Günlük Toplam Güneş Işınım Ölçümleri”, SDU Journal of Science (E-Journal), 10 (2), 97-105.
- [48] Web 34, (2023), https://www.nasa.gov/sites/default/files/thumbnails/image/thuillastme590_lambda.png, (Erişim Tarihi: 14/03/2023).
- [49] Web 35, (2023), <https://en.wikipedia.org/wiki/Airmass%28solarenergy%29>, (Erişim Tarihi: 14/03/2023).
- [50] Guechi A., Chegaar M., Aillerie M., (2013), “Air mass effect on the performance of organic solar cells”, Energy Procedia, 36 (2013), 714-721.
- [51] Web36, (2023), <https://pvpmc.sandia.gov/modeling-steps/1-weather-design-inputs/irradiance-and-insolation-2/air-mass>, (Erişim Tarihi: 14/03/2023).
- [52] Web 37, (2023), [https://en-mwikipediaorg.translate.goog/wiki/Airmass+\(solar+energy\)?xtrsl=en&xtrtl=tr&xtrhl=tr&xtrpto=sc](https://en-mwikipediaorg.translate.goog/wiki/Airmass+(solar+energy)?xtrsl=en&xtrtl=tr&xtrhl=tr&xtrpto=sc), (Erişim Tarihi: 14/03/2023).
- [53] Web 38, (2023), <https://www.ftexploring.com/solar-energy/air-mass-and-insolation1.htm#:~:text=Air%20mass%20is%20a%20measure,we%20can%20expect%20to%20get,> (Erişim Tarihi: 15/03/2023).
- [54] Young A., (1994), “Air mass and refraction”, Applied Optics, 33, 6.
- [55] Karşlı A., (2018), “Hibrit Perovskit Güneş Pillerinin Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [56] Lye Y., Chan K., Ng Z., (2023), “A Review on the Progress, Challenges and Performances of Tin-Based Perovskite Solar Cells”, Nanomaterials, 130 585.
- [57] Web 39, (2023), <https://www.tech-worm.com/foton-nedir-fotonların-ozellikleri-nelerdir/>, (Erişim Tarihi: 15/03/2023).
- [58] Web 40, (2023), <https://www.kuark.org/2012/08/foton-ve-fiziksel-ozellikleri/>, (Erişim Tarihi: 15/03/2023).
- [59] Web 41, (2023), <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/foton-fotonfizik-biliminde.html/>, (Erişim Tarihi: 15/03/2023).
- [60] Im J.-H., Chung J., Kim S.-J., Park N.-G., (2012), “Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃”, Nanoscale Research Letters, 7(1), 1-7.
- [61] Lin H., Huang, C. P., Li W., Ni C., Shah S. I., Tseng Y. H., (2006), “Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol”, Appl Catal B-Environ., 68 (2006), 1-11.

- [62] Töre Şen N., (2017), “Metal nanoparçacıklarla katkılanmış iletken polimerlerle, organik güneş pillerinin geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [63] Babayigit N., (2013), “Polimer ışık yayan diyotlarda kararlılığı etkileyen faktörlerin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [64] Web 42, (2023), <https://www.chegg.com/learn/topic/highest-occupied-molecular-orbital-homo>, (Erişim Tarihi: 15/03/2023).
- [65] Pope M., Swenberg C., (1999), “Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers”, Second Edition, Oxford University Press.
- [66] Web 43, (2023), <https://tr.strephonsays.com/homo-and-lumo-5338>, (Erişim Tarihi: 15/03/2023).
- [67] Web 44, <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/intrinsic-carrier-concentration>, (Erişim Tarihi: 16/03/2023).
- [68] Güneş S., Sarıçiftçi N.S., (2007), “An overview of organics solar cells”, Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma, 25, 1.
- [69] Aydoğan Ş.,(2015), “Katıhal Elektroniği”, Editör Mehmet Karataş, Nobel Yayıncılık.
- [70] Web 45, https://www.emo.org.tr/ekler/3a921ffad054cb0_ek.pdf, (Erişim Tarihi: 17/03/2023).
- [71] Web 46, <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=69635>, (Erişim Tarihi: 18/03/2023).
- [72] Web 47, <http://www.gunessistemleri.com/guneshucreleri.php>, (Erişim Tarihi: 18/03/2023).
- [73] Web 48, <https://www.ossila.com/pages/organic-photovoltaics-vs-2nd-gen-solar-celltech#:~:text=Second%2Dgeneration%20cells%20are%20thin,%Dadvan ced%20'emerging'%20technologies>, (Erişim Tarihi: 18/03/2023).
- [74] Web 49, [EnergiesMuterietal2020.pdf,http://www.gunessistemleri.com/guneshucreleri.php](https://www.gunessistemleri.com/guneshucreleri.php), (Erişim Tarihi: 18/03/2023).
- [75] Mirabi E., Abarghuie A., Arazi R., (2021), “Integration of buildings with third-generation photovoltaic solar cells: a review”, Clean Energy, 5 (3), 505-526.
- [76] Yan J., Saunders B., (2014), “Third-generation solar cells: review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells”, Royal Society of Chemistry, 4, 43286-43314.

- [77] Web 50, <https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/61974/modresource/content/0/5.HAFTA.pdf>, (Erişim Tarihi: 22/03/2023).
- [78] Chowdhury T., Zafar Md.A., Islam Md.S., Shahinuzzaman M., Islam M., Khandaker M., (2023), “ Stability of perovskite solar cells: issues and prospects”, Royal Society of Chemistry, 13, 1787 – 1810.
- [79] Adeyinka A., Mbelu O., Adediji Y., Yahya D., (2023), “ A review of current trends in thin film solar cell Technologies”, International Sch. And Scientific Research & Innovation, 17 (1).
- [80] Ballıpınar F., (2012), “Çinko oksit (ZnO) nanoyapıların organik güneş pillerinde uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [81] Web 51, <https://www.elektrikport.com/universite/organik-gunes-pilleri/8810#adimage-0>, (Erişim Tarihi: 23/03/2023).
- [82] Jorgensen M., Norrman K., Gevorgyan S., Tromholt T., Andreasen B., Krebs FC., (2012), “Stability of polymer solar cells”, Advanced Materials, 24, 580-612.
- [83] Öksel C., Koç Y., Yağlı H., Koç A., (2017), “Kuantum noktalı güneş hücreleri”, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7 (2), 174-182.
- [84] Nozik A., (2002), “Quantum dot solar cells”, Physica E, 14, 115-120.
- [85] Web 52, <https://www.ohu.edu.tr/nanoteknoloji/sayfa/czts-tabanlı-gunes-pilleri>, (Erişim Tarihi: 20/03/2023).
- [86] Riha S., Parkinson B., Prieto A. L., (2009), “Solution-based synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals”, Journal of the American Chemical Society, 131,34, 12054-12055.
- [87] Shockley W., Queisser H. J., (1961), “Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells”, Journal of Applied Physics, 32, 3, 510-519.
- [88] Web 53, <https://www.energy.gov/eere/solar/perovskite-solar-cells#:~:text=Using%20multiple%20PV%20materials%20enables,a%20single%20junction%20PV%20cell>, (Erişim Tarihi: 21/03/2023).
- [89] George J., Joseph A., Balachandran M., (2022), “Perovskites: Emergence of highly efficient third-generation solar cells”, Int. J. Energy Res., 46, 21856-21883.
- [90] Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., (2012), “İnce film üretim teknikleri”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28 (5), 389-401.
- [91] Web 54, <https://yusufbilgen.wordpress.com/2015/01/16/ince-film-teknikleri/> (Erişim Tarihi: 21/03/2023).

- [92] Web 55, <https://slideplayer.biz.tr/slide/10672493/>, (Erişim Tarihi: 25/03/2023).
- [93] Forrest S. R., (2005), “The Limits to Organic Photovoltaic Cell Efficiency”, Mrs Bulletin, 30, 28.
- [94] Kippelen B., Bredas J-L., (2008), “Organic photovoltaics”, Energy & Environmental Science, 2 (3), 251-261.
- [95] Spanggaard H., Krebs F. C., (2004), “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 83, 125-146.
- [96] Brabec C. J., Cravino A., Meissner D., Sarıçiftci N. S., Fromherz T., Rispen M. T., Sanchez L., Hummelen J. C., (2001), "Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells.", Advanced Functional Materials ,11, 374–80.
- [97] Scharber M. C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A. J., Brabec C. J., (2006), "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – towards 10% energy-conversion efficiency", Advanced Materials, 18 (6), 789–94.
- [98] Hoppe H., Arnold N., Meissner D., Sarıçiftçi N.S., (2004), “Modeling of optical absorption in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction plastic solar cells”, Thin Solid Films, 451, 589-592.
- [99] Muteri V., Cellura M., Curto D., Franzitta V., Longo S., Mistretta M., Parisi M., (2020), “Review on life cycle assessment of solar photovoltaic panels”, Energies, 13,252.
- [100] Web 56, <https://www.aydinlatma.org/dogal-gunes-isiginin-spektral-dagilimi.html>,(Erişim Tarihi: 25/03/2023).
- [101] Khenkin M., Katz E., Abate A., Bardizza G., Lira Cantu M., et al., (2020), “Consensus Statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures”, Nature Energy, 5, 35-49.
- [102] Web 57, <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/uvvis/cihazcalisma.php> ,(Erişim Tarihi: 25/03/2023).
- [103] Jung H.S., Park N.-G., (2015), “Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices”, Small, 11, 10-25.
- [104] Asghar A., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W., (2017), “In Situ Production of Hydrogen Peroxide in a Microbial Fuel Cell for Recalcitrant Wastewater Treatment”, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 92, 1825-1840.
- [105] Li C., Lu X., Ding W., Feng L., Gao Y., Guo Z., (2008), “Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites”, Acta Crystallogr Sect B Struct Sci., 64,702–7.

- [106] Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J., (2014), “The emergence of perovskite solar cells”, *Nat. Photonics*, 8, 506–14.
- [107] Park N-G., (2015), “Perovskite solar Cells: an emerging photovoltaic technology”, *Materialstoday*, 18 (2), 65-72.
- [108] Dai T., Cao Q., Yang L., Aldamasy M., Li M., Yang Y., et al., (2021), “Strategies for high-performance large-area perovskite solar cells toward commercialization”, *Crystals*, 11 (3), 295.
- [109] Bakr Z. H., Wali Q., Fakharuddin A., Schmidt-Mende L., Brown T. M., Jose R., (2017), “Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells”, *Nano Energy*, 34, 271-305.
- [110] Pan H., Zhao X., Gong X., et al., (2020) “Advances in design engineering and merits of electron transporting layers in perovskite solar cells”, *Mater Horizons*, 7 (9), 2276-2291.
- [111] Liang L., Cai Y., Li X., Nazeeruddin M. K., Gao P., (2018), “All that glitters is not gold: recent progress of alternative counter electrodes for perovskite solar cells”, *Nano Energy*, 52, 211-238.
- [112] Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J., (2014), “The emergence of perovskite solar cells”, *Nat Photonics*, 8 (7), 506-514.
- [113] Zhang H., Mao J., Hexiang H., Zhang D., Zhu H. L., Xie F., Wong K. S., Gratzel M., Choy W. C. H., (2015), “A Smooth CH₃NH₃PbI₃ Film via a New Approach for Forming the PbI₂ Nanostructure Together with Strategically High CH₃NH₃I Concentration for High Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells”, *Advanced Energy Materials*, 5 (23), 1501354.
- [114] Im S. H., Kim H. J., Kim S. W., Kim S.-W., Seok S. I., (2011), “All solid state multiply layered PbS colloidal quantum-dot-sensitized photovoltaic cells”, *Energy & Environmental Sci.*, 4, 4181-4186.
- [115] Etgar L., Gao P., Xue Z., Peng Q., Chandiran A., Liu BB., Nazeeruddin Md. K., Gratzel M., (2012), “Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells”, *American Chemical Society*, 134, 42, 17396- 17399.
- [116] Stranks S. D., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou H., Snaith H. J., et al., (2013), “Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber”, *Science*, 342, 6156, 341-344.
- [117] Cai B., Xing Y., Yang Z., Zhang W., Qiu J., (2013), “High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites”, *Royal Society of Chemistry*, 6, 1480-1485.
- [118] Salvatori P., Amat A., Pastore M., De Angelis F., et al., (2014), “Corrole dyes for dye-sensitized solar cells: The crucial role of the dye/semiconductor energy level alignment”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1030, 59-66.

- [119] Ke W., Fang G., Wang J., Qin P., Zhao X., et al., (2014), "Perovskite Sol. Cell with an Efficient TiO₂ Compact Film", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 18, 15959-15965.
- [120] Isıkgör F. H., Zhumagali S., Merino L., De Bastani M., McCulloch I., De Wolf S., (2023), "Molecular engineering of contact interfaces for high-performance perovskite solar cells", *Nature Reviews Materials*, 8, 89-108.
- [121] Guo Z., Jena A., Kim G., Miyasaka T., (2022), "The high open-circuit voltage of perovskite solar cells: a review", *Energy Env. Sci.*, 15, 3171-3222.
- [122] Li G., Su Z., Canil L., Hughes D., Abate A., et al., (2023), "Highly efficient p-i-n perovskite solar cells that endure temperature variations", *Science*, 379, 399-403.
- [123] Zhang N., Zhang Z., Liu Z., Yuan M., et al., (2023), "Efficient and stable MAPbI₃ perovskite solar cells via green anti-solvent diethyl carbonate", *Organic Electronics*, 113, 106709.
- [124] Bati A., Zhong Y., Burn P., Nazeerruddin M., Shaw P., Batmunkh M., (2023), "Next-generation applications for integrated perovskite solar cells", 4, 2.
- [125] Kogo A., Sanehira Y., Numata Y., Ikegami M., Miyasaka T., (2018), "Amorphous Metal Oxide Blocking Layers for Highly Efficient Low-Temperature Brookite TiO₂-Based Perovskite Solar Cells", *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 10, 3, 2224-2229.
- [126] Kim J., Ho-Baillie A., Huang S., (2019), "Review of Novel Passivation Techniques for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells", *Solar RRL*, 3, 4, 1800302.
- [127] Nam Joong J., Jun Hong N., Young Chan K., Woon Seok Y., Seungchan R. Sang Il S., (2014), "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells", *Nature Materials*, 13 (9), 897-903.
- [128] Zhang, H., Choy, C., Wallace H., (2015), "A Smooth CH₃NH₃PbI₃ Film via a New Approach for Forming the PbI₂ Nanostructure Together with Strategically High CH₃NH₃I Concentration for High Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells", *Adv. Energy Mater.*, 5 (23), 1501354.
- [129] Yuanyuan Z., Mengjin Y., Wenwen W., Alexander L. V., Kai Z., Nitin P. P., (2015), "Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells", *J. Mater. Chem. A.*, 3 (15), 8178-8184.
- [130] Wanyi N., Hsinhan T., Reza A., Jean-Christophe B., Amanda J. N., Gautam G. Jared J. C., Manish C., Sergei T., Muhammad A. A., Hsing-Lin W., Aditya D. M., (2015), "High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains", *Science*, 347 (6221), 522-525.

- [131] Qi C., Huanping Z., Ziruo H., Song L., Hsin-Sheng D., Hsin-Hua W., Yongsheng L., Gang L., Yang Y., (2014), "Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process", *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2), 622–625.
- [132] Severin N. H., Tomas L., Giles E. E., Samuel D. S., Robin J. N. ve Henry J. S., (2014), "Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Extraction Layer in Perovskite Solar Cells", *Nano Letters*, 14 (10), 5561–5568.
- [133] Hwang, I., Jeong, I., Lee, J., Ko, M. J., Yong, K., (2015), "Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation" *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(31), 17330-17336.
- [134] Oku, T., (2015), "Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. Solar Cells – New Approaches and Reviews", *Solar Cells-Nez Approaches and Reviews, InTech*, 77-101.
- [135] Koh T., M., Fu K., Fang Y., Chen S., Sum T. C., Mathews N., Mhaisalkar S. G., Boix P. P., Baikie T., (2014), "Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (30), 16458-16462.
- [136] Abrusci A., Stranks S. D., Docampo P., Yip H.-L., Jen A., Snaith H., (2013), "High-Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers", *Nano Letters*, 13, 7, 3124-3128.
- [137] Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Park S.-W., Park, N.-G., (2011), "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", *Nanoscale*, 3 (10), 4088-4093.
- [138] Jacobs J., Corrigan R., (1972), "Lead iodide film", *US Patent*, No. US3764368-A. Filed.
- [139] Web 58, [https://en.wikipedia.org/wiki/Lead\(II\)_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Lead(II)_iodide), (Erişim Tarihi: 27/03/2023).
- [140] Satoh N., Otsuka M., Ohki T., Ohi A., Sakurai Y., Yamashita Y., et al., (2018), "Organic π -type thermoelectric module supported by photolithographic mold: a working hypothesis of sticky thermoelectric materials", *Sci .Technol. Adv. Mater.*, 19, 517–25.
- [141] Web 59, <https://www.ossila.com/products/>, (Erişim Tarihi: 27/03/2023).
- [142] Babayiğit Aşkın N., Berber S., Tümay T. A., Altürk E., Tekin E., (2022), "Effect of fullerene derivatives on the lifetime characteristics and the stability of inverted perovskite solar cells", *Materials Transactions*, 63 (10), 1484-1488.
- [143] Shaikh J. S., Shaikh N. S., Sheikh A. D., Mali S. S., Kale A. J., Kanjanaboos P., Hong C. K., Kim J. H., Patil P. S., (2017), "Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability", *Materials and Design*, 136, 54–80.

- [144] Web 59, <https://resources.system-analysis.cadence.com/blog/msa2021-an-overview-of-the-types-of-perovskite-solar-cells>, (Erişim Tarihi: 28/03/2023).
- [145] Zhou D., Zhou T., Tian Y., Zhu. X., Tu Y., (2018), “Perovskite-based solar c. cells: materials, methods and future Perspectives”, Hindawi Journal of Nanomaterials, 2018, 15 pages.
- [146] Bakr Z., Wali Q., Fakharuddin A., Schmidt-Mende L., Brown T., Jose R., (2017), “Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells”, Nano Energy, 34, 271-305.
- [147] Kaçar R., P. Mucur S., Yıldız F., Dabak S., Tekin E., (2017), “Highly efficient inverted organic light emitting diodes by inserting a zinc oxide/polyethyleneimine (ZnO:PEI) nano-composite interfacial layer”, Nanotechnology, 28, 245204.
- [147] Taylor D., Sun Q., Goetz K., An Q., Schramm T., Hofstetter Y., Litterst M., Paulus F., Vaynzof Y., (2021), “A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent”, Nature Communications, 12, 1878.

ÖZGEÇMİŞ

Neslihan BABAYİĞİT AŞKIN, 2006 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nü 2010 yılında birincilikle tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladı. 2012 yılında TÜBİTAK MAM'da Fotonik ve Elektronik Sensörler Laboratuvarı'nda çalışmaya başlayan ve 2013 yılında yüksek lisanstan başarıyla mezun olan araştırmacı, 2015 yılında hem doktora hem de TÜBİTAK UME Gerilim Laboratuvarı'nda çalışmaya başlamış ve halen devam etmektedir.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Babayiğit Aşkın N., Berber S., Tümay T. A., Altürk E., Tekin E., (2022), “Effect of fullerene derivatives on the lifetime characteristics and the stability of inverted perovskite solar cells”, Materials Transactions, 63 (10), 1484-1488.

