

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRON İLETİM TABAKASININ PEROVSKİT GÜNEŞ  
PİLLERİNİN PERFORMANSINA ETKİSİ**

**Ayşe Nur ŞAHİN**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Eş Danışman

Doç. Dr. Elif ALTÜRK

Temmuz, 2021

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRON İLETİM TABAKASININ PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN  
PERFORMANSINA ETKİSİ**

Ayşe Nur ŞAHİN tarafından hazırlanan tez çalışması 12.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

Doç. Dr. Elif ALTÜRK  
TÜBİTAK  
Eş-Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL, Danışman  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Nursel CAN, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Necmettin KILINÇ, Üye  
İnönü Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Danışmanım Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Elektron İletim Tabakasının Perovskit Güneş Pillerine Etkisi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ayşe Nur ŞAHİN

İmza

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2019-3734 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

*Aileme*

## TEŞEKKÜR

---

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve bu tez çalışması süresince değerli vakitlerini ayırarak, eğitimimin ve çalışmalarımın her adımında bana yol gösteren, desteklerini yoğunluğuna rağmen esirgemeyen, çalışkan, naif ve saygıdeğer tavrıyla bana her an örnek olan, birlikte çalışmaktan ve deneyimlerinden tecrübeler kazanmaktan keyif aldığım, öğrencisi olmaktan onur duyduğum, saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın **Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL**'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Aynı zamanda tez çalışma sürecinde TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünün alt yapı imkânlarını kullanmak adına bize kapılarını açan ve eş danışmanım olarak yol gösteren Sayın **Doç. Dr. Elif ALTÜRK**'e ve çalışma arkadaşlarına da saygılarımı sunuyorum.

Çalışmalarımı yaparken her türlü desteği veren **Doç. Dr. Mehmet KILIÇ** ve **Dr. Yaşar KARABUL**'a;

Çalışmalarım süresince manevi desteğini esirgemeyen, birlikte ofisimi paylaştığım çalışma arkadaşım **Vildan Yılmaz**'a;

Hayatımın her döneminde varlıklarından mutlu olduğum, her zaman ilgiyle ve sabırla beni destekleyen, yanımda olan arkadaşlarım, iyi ki dostlarım **Tuğçe ÖZKAN** ve **Dr. Yasemin KAHYA**'ya;

Doğduğum günden bugüne her an yanımda olan, verdiğim kararları her zaman destekleyen, bugünlerime ve yarınlarıma sebep olan biricik aileme;

Sevgilerimi, saygılarımı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayşe Nur ŞAHİN

# İÇİNDEKİLER

<b>SİMGE LİSTESİ</b>	<b>viii</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ</b>	<b>x</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>xi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>xii</b>
<b>ÖZET</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xv</b>
<b>1 GİRİŞ</b>	<b>17</b>
1.1 Literatür Özeti .....	17
1.2 Tezin Amacı .....	21
1.3 Hipotez .....	22
<b>2 GENEL BİLGİLER</b>	<b>23</b>
2.1 Giriş.....	23
2.2 Perovskit Tabanlı Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi .....	23
2.3 Elektron İletim Tabakası .....	24
2.3.1 TiO <sub>2</sub> .....	24
2.3.2 ZnO .....	25
2.3.3 SnO <sub>2</sub> .....	26
2.4 Perovskitler .....	27
2.4.1 Perovskit Enerji Seviyeleri .....	28
2.4.2 Perovskit Soğurma Katsayısı .....	28
2.4.3 Perovskitlerin Yük İletim Dengesi.....	29
2.5 Boşluk (Hol) İletim Tabakası (BİT) .....	31
2.5.1 Fitalosiyanınlar .....	31
2.6 Soğurma .....	32
2.7 Elektriksel Özellikler.....	33
<b>3 MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>38</b>
3.1 Aygıt Üretiminde Kullanılan Materyal ve Yöntemler .....	38
3.1.1 Anot Tabakasının Hazırlanması .....	38
3.1.2 Elektron İletim Tabakasının Oluşturulması .....	38
3.1.3 Perovskit Tabakasının Oluşturulması.....	39
3.1.4 Boşluk İletim Tabakasının Oluşturulması .....	41
3.1.5 Katot Tabakasının Kaplanması .....	41

3.2	Aygıtların Karakterizasyonu.....	42
<b>4</b>	<b>BULGULAR</b>	<b>44</b>
4.1	EİT Tabakasının Yapısal Özelliklerinin İncelenmesinden Elde Edilen Bulgular.....	44
4.2	EİT Tabakalarının Morfolojik İncelenmesinden Elde Edilen Bulgular .....	45
4.3	EİT Tabakalarının Optik Analizlerinden Elde Edilen Bulgular .....	49
4.4	Akım-Gerilim Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular .....	50
4.4.1	EİT Olarak SnO <sub>2</sub> 'in Kullanıldığı Aygıtlar.....	50
4.4.2	EİT Olarak TiO <sub>2</sub> 'nin Kullanıldığı Aygıtlar .....	53
4.4.3	EİT Olarak ZnO'nun Kullanıldığı Aygıtlar .....	56
4.4.4	Fitalosiyanın Bileşiklerinin Foto İletkenlik Ölçümleri.....	59
<b>5</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>64</b>
	<b>KAYNAKÇA</b>	<b>68</b>
	<b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>	<b>72</b>



## SİMGE LİSTESİ

---

$V_{oc}$	Açık devre gerilimi
Au	Altın
Cu	Bakır
$J_b$	Boşluk akım yoğunluğu
$L_b$	Boşluk difüzyon uzunluğu
$\mu_b$	Boşluk hareketliliği
$E_F^b$	Boşluk taşıyıcı tabaka fermi seviyesi
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit
$\lambda$	Dalgaboyu
$N_v$	Değerlik bandındaki elektron etkin durum yoğunluğu
$E_{LUMO}$	Doldurulmamış en düşük moleküler orbital seviyesi
$E_{HOMO}$	Doldurulmuş en yüksek moleküler orbital seviyesi
FF	Dolgu faktörü
$J_e$	Elektron akım yoğunluğu
$L_e$	Elektron difüzyon uzunluğu
$\mu_e$	Elektron hareketliliği
$E_F^e$	Elektron taşıyıcı tabaka fermi seviyesi
q	Elektronik yük
Pc	Fitalosiyanın
$C_{60}$	Fulleren
$I_t$	Geçen ışığın şiddeti
$I_0$	Gelen ışığın şiddeti
$\eta$	Güç dönüşüm verimi
Ag	Gümüş
HCl	Hidroklorik asit
t	İncefilm tabakanın kalınlığı
$N_c$	İletim bandındaki elektron etkin durum yoğunluğu

I	İyot
Sn	Kalay
SnO <sub>2</sub>	Kalay dioksit
SnCl <sub>2</sub>	Kalay (II) klorür
J <sub>sc</sub>	Kısa devre akımı
PbI <sub>2</sub>	Kurşun iyodür
P <sub>max</sub>	Maksimum güç
I <sub>mp</sub>	Maksimum güçteki akım
V <sub>mp</sub>	Maksimum güçteki gerilim
MAI	Metilamonyum iyodür
MAPbI <sub>3</sub>	Metilamonyum kurşun iyodür
NiO	Nikel oksit
PCBM	Phenyl-C61 butirik asit metil ester
PEDOT:PSS	Poly(3,4-etilendioksitiyofen polysitren sulfonat)
$\alpha$	Soğurma katsayısı
Ti	Titanyum
TiO <sub>2</sub>	Titanyum dioksit
E <sub>g</sub>	Yasak enerji bant aralığı

## KISALTMA LİSTESİ

---

BİT	Boşluk İletim Tabakası
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını Analizi
EİT	Elektron İletim Tabakası
FTO	Flor katkılanmış kalay oksit
HOMO	İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital seviyesi
ITO	İndiyum katkılanmış kalay oksit
I-V	Akım-Gerilim
LUMO	İşgal edilmemiş en düşük moleküler orbital seviyesi
PCE	Güç dönüşüm verimliliği
PSC	Perovskit Güneş Hücresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışınları Kırınımı Difraktometresi

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 2. 1</b>	Bir perovskit güneş hücresindeki temel süreçler ve band diyagramı .....	24
<b>Şekil 2. 2</b>	Anatase ve rutil $TiO_2$ 'nin kristal yapıları.....	25
<b>Şekil 2. 3</b>	Kübik perovskit yapı ve oluşturduğu oktahedral yapı .....	27
<b>Şekil 2. 4</b>	Metal içermeyen ve metal içeren ftalosiyanın molekülü yapısı.....	32
<b>Şekil 2. 5</b>	Güneş hücresi akım-gerilim karakteristiği.....	36
<b>Şekil 3. 1</b>	Soğurma spektrumlarının ölçülmesinde kullanılan UV-vis spektrofotometre .....	39
<b>Şekil 3. 2</b>	Perovskit tabakasının oluşturulmasında kullanılan döndürerek kaplama cihazı.....	40
<b>Şekil 3. 3</b>	BİT olarak kullanılan ftalosiyanın bileşiğinin moleküler yapısı.....	41
<b>Şekil 3. 4</b>	sıl buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi .....	42
<b>Şekil 3. 5</b>	I-V ölçümlerinde kullanılan deneysel düzenek .....	42
<b>Şekil 4. 1</b>	EİT tabakalarına ait XRD spektrumları .....	45
<b>Şekil 4. 2</b>	ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları.....	46
<b>Şekil 4. 3</b>	$TiO_2$ ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları .....	47
<b>Şekil 4. 4</b>	$SnO_2$ filme ait SEM görüntüleri ve EDX sonuçları.....	48
<b>Şekil 4. 5</b>	EİT'lerin soğurma spektrumları.....	49
<b>Şekil 4. 6</b>	MAI:PbI <sub>2</sub> oranının 1:0.4 olduğu hücrenin I-V karakteristiği.....	50
<b>Şekil 4. 7</b>	MAI:PbI <sub>2</sub> oranının hücrelerin I-V karakteristiklerine etkisi .....	51
<b>Şekil 4. 8</b>	$SnO_2$ tabanlı aygıtlarda MAI:PbI <sub>2</sub> oranının I-V karakteristiklerine etkisi .....	52
<b>Şekil 4. 9</b>	EİT olarak $TiO_2$ 'nin kullanıldığı aygıtların I-V karakteristikleri.....	54
<b>Şekil 4. 10</b>	EİT olarak $TiO_2$ 'nin kullanıldığı aygıtların I-V karakteristikleri.....	55
<b>Şekil 4. 11</b>	EİT olarak ZnO'nun kullanıldığı aygıtların I-V karakteristikleri.....	57
<b>Şekil 4. 12</b>	EİT olarak ZnO'nun kullanıldığı aygıtların I-V karakteristikleri.....	57
<b>Şekil 4. 13</b>	MnPc filmin karanlık ve aydınlatma koşullarındaki I-V karakteristikleri.....	60
<b>Şekil 4. 14</b>	CoPc ve ZnPc için karanlık ve aydınlık ortamlarda ölçülen I-V karakteristikleri.....	60
<b>Şekil 4. 15</b>	Bileşiklerde foto akımın dalga boyuna bağlılığı .....	61
<b>Şekil 4. 16</b>	Karanlık ve aydınlık ortamlarda dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi.....	63

## TABLO LİSTESİ

---

<b>Tablo 4. 1</b>	SnO <sub>2</sub> tabanlı aygıtların performans parametreleri.....	52
<b>Tablo 4. 2</b>	Gerilim taramasının negatiften pozitif yönü için elde edilen performans parametreleri.....	53
<b>Tablo 4. 3</b>	TiO <sub>2</sub> tabanlı aygıtların performans parametreleri.....	54
<b>Tablo 4. 4</b>	Gerilim taramasının negatiften pozitif yönü için elde edilen performans parametreleri.....	56
<b>Tablo 4. 5</b>	ZnO tabanlı aygıtların performans parametreleri.....	58
<b>Tablo 4. 6</b>	Gerilim taramasının negatiften pozitif yönü için elde edilen performans parametreleri.....	58

## Elektron İletim Tabakasının Perovskit Güneş Pillerinin Performansına Etkisi

Ayşe Nur ŞAHİN

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Eş-Danışman: Doç. Dr. Elif ALTÜRK

Her geçen gün Dünya'nın en büyük sorunu haline gelen enerji ihtiyacı ve buna bağlı olarak çevre dostu enerji üretimi konusundaki arayışlar dikkatleri yenilebilir enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında da güneş enerjisi başta sürdürülebilir olması, çevre dostu olması ve maliyet etkin olması gibi nedenlerden dolayı en dikkat çekenidir. Bu anlamda silisyum tabanlı güneş hücreleri hem en yüksek verimle çalışan hem de ticarileşmiş olmalarına rağmen hala üretim süreçleri yüksek maliyetli yatırımlar gerektirmektedir. Silisyum'un bu dezavantajları çalışmaların organik tabanlı güneş hücrelerine yönelmesine neden olmuştur. Organik tabanlı güneş hücreleri arasında perovskit tabanlı güneş hücrelerinin özellikle son yıllarda en umut vadeden güneş hücreleri olduğu görülmektedir. Ancak, perovskit tabanlı güneş hücrelerinin ticarileştirilebilmesi için çözülmeyi bekleyen birçok problemi bulunmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında perovskit tabanlı güneş hücrelerinin elektron iletim tabakasının hücre performansına etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, perovskit tabanlı güneş hücrelerinde elektron iletim tabakası olarak yaygın şekilde kullanılan  $TiO_2$ 'ye alternatif olabilecek malzemelerin ( $SnO_2$  ve  $ZnO$ ) üretilmesi, karakterizasyonu ve

hücre performansına etkisinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Tez kapsamında yapılan bir diğer çalışmada MAPbI<sub>3</sub> organik bileşiğinin oluşturulmasında kullanılan öncü bileşiklerin (MAI ve PbI<sub>2</sub>) geleneksel kullanılan stokiometrik oranının değiştirilerek hücre performansına etkisi incelenmiştir. EİT olarak kullanılan metaloksitler magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır ve bu malzemelerin yapısal karakterizasyonu x-ışını kırınımı metoduyla, yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopuyla, elementel analizi enerji dağılımlı x-ışını analizleriyle, optik karakterizasyonu ise ultraviyole-görünür bölge spektrum analizleri ile yapılmıştır. Perovskit soğurucu tabaka olarak MAI:PbI<sub>2</sub> oranı 1:0.4'ten 1:1.8'e kadar MAI oranı sabit tutularak PbI<sub>2</sub> oranının 0.2M arttırılarak değiştirilmesiyle sekiz farklı oranda perovskit çözeltisi hazırlanmıştır ve bu hazırlanan çözeltiler döndürerek kaplama yöntemi ile EİT üzerine büyütülmüştür. Boşluk iletim tabakası olarak Cu fitalosiyanın yine döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanmıştır ve n-i-p mimaride 24 hücre üretilmiştir. Üretilen hücrelerin Voc, Isc, FF, PCE gibi J-V ölçümleriyle elde edilen veriler ileri ve geri tarama yapılarak (-1V'tan +1V'a/+1V'tan -1V'a) sonuçlar değerlendirilmiştir. EİT olarak SnO<sub>2</sub>'nin kullanıldığı ve perovskit oranının 1:1.2 olduğu hücrede ileri tarama verilerinde %4.21 ile en yüksek güç dönüşüm verimi değerine ulaşılırken geri tarama verilerinde %3.87 güç dönüşüm verimi elde edilmiştir ve en büyük histerisis etkisi SnO<sub>2</sub>'nin elektron iletim tabakası olarak kullanıldığı hücrelerde görülmüştür. TiO<sub>2</sub> ve ZnO'nun elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanıldığı hücrelerde ise histerisis etkisi çok küçük olsa da görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Perovskit, güneş hücreleri, metal oksitler, elektron iletim tabakası.

# **The Effect of The Electron Transport Layer on The Performance of Perovskite Solar Cells**

Ayşe Nur ŞAHİN

Department of Physics

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Elif ALTÜRK

Because of the need for energy, which has become the biggest problem of the whole world day by day, the search for environmentally friendly energy production has focused attention on renewable energy sources. Among the renewable energy sources, solar energy is the most striking one because it is sustainable, environmentally friendly and cost-effective. In this manner, although silicon-based solar cells have high efficiency and are commercialized, their production processes still require high-cost investments. These disadvantages of silicon based solar cells have led studies to focus on organic-based solar cells. Among organic based solar cells, perovskite based solar cells seem to be the most promising especially in recent years. However, perovskite solar cells have many problems to be solved before they can be commercialized. In this thesis, it is aimed to determine the effect of electron transport layer on cell performance in perovskite-based solar cells. For this purpose, studies have been carried out on the production, characterization and investigation of the effect on the cell performance of materials that can be alternatives to  $\text{TiO}_2$ , such as  $\text{SnO}_2$  and  $\text{ZnO}$ , which is widely used as electron transport layer in perovskite-based solar cells. In another study conducted within the scope of this



thesis, the effect of stoichiometric ratio of the precursor compounds (MAI and PbI<sub>2</sub>) on cell performance was investigated.

In the scope of the study, metal oxides used as electron transport layer were prepared by magnetron sputtering method and the characterizations of these materials were carried out by x-ray diffraction method, scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray analysis, ultraviolet-visible methods. Eight different perovskite solutions have been prepared from 1:0.4 to 1:1.8 molar ratio by changing the PbI<sub>2</sub> ratio (increasing by 0.2 M) while keeping the MAI ratio constant and these solutions were deposited on ETL by spin coating method. Cu phthalocyanine as hole transport layer was also coated by spin coating method and 24 cells were produced in n-i-p architecture. The data obtained by J-V measurements such as Voc, Isc, FF, PCE of the produced cells were scanned forward and reversed (from -1V to +1V/+1V to -1V) and the results were discussed. The highest power conversion efficiency value was reached as 4.21% in the forward scan data where SnO<sub>2</sub> was used as ETL and the perovskite ratio was 1:1.2. Although a small hysteresis effect was observed in devices using ZnO and TiO<sub>2</sub> as electron transport layers, the maximum hysteresis effect was observed in devices using SnO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Perovskite, solar cells, metal oxides, electron transport layer.

## 1.1 Literatür Özeti

Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılan güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalar ve yatırımlar son zamanlarda oldukça artmıştır. 2014 yılında enerji alanına yönelik yapılan yatırımların %55'ini güneş hücrelerine yapılan yatırımlar oluşturmaktadır. Organik-inorganik hibrit perovskit güneş hücreleri son yıllarda fotovoltaik araştırmalara yeni bir boyut kazandıran yeni sınıf optoelektronik yarıiletken aygıtlardır. Güneş enerjisi, sınırsız bir sürdürülebilir enerji kaynağıdır ancak güneş hücrelerinin verimliliği sınırlıdır. Güneş hücreleri üzerine son on senedir yapılan araştırmalar gösteriyorki, eski nesil güneş hücresi teknolojilerinin güç dönüşüm verimliliğindeki (PCE) iyileştirme, üretim maliyetlerine nispeten hala çok yüksektir [1,2]. Dolayısıyla son yıllarda perovskite güneş hücrelerinin (PSC'ler) ortaya çıkışı, ekonomik üretim maliyetleriyle birlikte muazzam araştırmalar sonucu %20'yi geçebilen PCE'deki inanılmaz iyileştirmeleri nedeniyle güneş hücresi endüstrisine yeni bir dönem getirmiştir [3,4]. Sadece birkaç yıl içerisinde perovskit güneş hücrelerinin verimliliği %3,8'den % 25,5'e yükseltilmiştir [5,6]. Ayrıca perovskit silikon tandem aygıtlar ile de yakın zamanda % 29,15 gibi etkileyici bir PCE elde edilmiştir [7]. Perovskit tabanlı güneş hücreleri üzerine araştırmaların bu denli önem kazanmasının nedenleri; band aralıklarının ayarlanabilir oluşu, üstün yük taşıma özelliklerinin olması, basit yöntemlerle üretilebilmeleri ve düşük maliyetleri gibi özellikleridir [8,9]. Bir perovskit tabanlı güneş hücresi sırasıyla ITO ya da FTO üzerine oluşturulmuş elektron taşıyıcı tabaka, perovskit tabakası (aktif tabaka), boşluk taşıyıcı tabaka ve metal elektrottan oluşur. Elektron taşıyıcı tabaka olarak genellikle  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) ve fulleren ( $C_{60}$ ) kullanılmaktadır. Fakat PCBM ve fulleren sentezlerinin zor ve maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca organik elektron iletim katmanları olan PCBM ve fullerenin kısa sürede güneş hücresi metal elektrotunu korozyona uğrattığı ve özellikle PCBM'in perovskite güneş hücreleri için uygun bir malzeme olmadığı gösterilmiştir [10].  $TiO_2$  bazlı

EİT'lerin ise en büyük dezavantajlarından biri, yüksek işlem sıcaklıkları nedeniyle esnek PSC'lerin geliştirilmesini engellerken aynı zamanda bu yüksek işlem sıcaklıkları üretiminde yüksek maliyetlere dönüşmesine sebep olur [11]. Ayrıca TiO<sub>2</sub> 'nin UV ışık altında hızlıca bozulması ve kararsızlığı yeni EİT arayışlarını beraberinde getirmiştir [12]. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak ise genellikle PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) ve Spiro-MeOTAD kullanılmaktadır. PEDOT:PSS asidik ve higroskopik yani su moleküllerini yüzeyinde tutabilen bir yapıya sahiptir. Perovskit aktif tabakanın nemden çabuk etkilenmesi durumu düşünüldüğünde PEDOT:PSS'in PSC'ler için en iyi boşluk iletim tabakası olmadığı açıktır. Diğer taraftan Spiro-MeOTAD saf iletkenliği düşük olan ve güneş hücrelerinde kullanılması için oksidasyon işlemi gerektiren bir malzemedir. Özellikle halojen olarak I'un kullanıldığı perovskitlerle birlikte kullanıldığında, perovskit ve Spiro-MeOTAD arasında dönüşümsüz kimyasal reaksiyonların meydana gelmesi gibi bir durum söz konusudur. Dolayısıyla Spiro-MeOTAD ve PEDOT:PSS ile yapılan iyileştirme çalışmaları devam ederken, yeni BİT arayışları da sürmektedir. Dolayısıyla da perovskit güneş hücrelerinde kullanılan bu malzemelerin sahip oldukları olumsuz özellikler, bilim insanlarını güneş hücrelerinde kullanılacak başka malzemelerin arayışına neden olmuştur. Bir güneş hücresinde aranan en önemli özellikler maliyetinin düşük olması, iyi bir foton soğurucu malzeme olması, veriminin ve kararlılığının yüksek olması gibi özelliklerdir. Bu özellikler de ışığı soğuran malzemenin yapısı, güneş hücresinin tabakalarında kullanılan malzemelerin yapısı, morfolojisi, bu tabakaların ince film olarak büyütülme teknikleri ve tabaka kalınlığı gibi birçok parametreye bağlıdır.

Organik-inorganik hibrit güneş hücreleri ilk olarak T.Miyasaka ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada boya duyarlı güneş pillerinde yarıiletken duyarlı malzeme olarak perovskit malzemeyi kullanmış ve veriminin %3,8 olduğu belirtilmiştir. Bu üretilen güneş hücresinin düşük verim ve kararsızlığından dolayı perovskit malzeme çok ilgi çekmemiştir [5].

2012 yılında H.-S. Kim ve arkadaşları metil amonyum iyodürü perovskit tabakası olarak kullandıkları güneş hücresinde sıvı elektrolit yerine katı boşluk taşıyıcısı Spiro-OmeTAD'ı kullandılar ve %9'luk verim elde ettiler [13].

Henry Snaith ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada gözenekli yapıdaki perovskit güneş hücresinde elektron taşıyıcı tabaka olarak nanokompozit grafen ve nanoparçacık yapıdaki TiO<sub>2</sub> kullanıldılar ve %15,6'lık verime sahip perovskit güneş hücresi elde ettiler [14].

Heo ve arkadaşları, ZnO'yu EİT olarak döndürerek kaplama yöntemi ile büyüttü ve esnek olmayan sert bir alttaş üzerine yaptığı PSC'de %17,7 PCE, esnek yaptığı hücrede ise %15,6 PCE'ye ulaştı. Esnek olmayan alttaş üzerine yaptığı hücrede, TiO<sub>2</sub> tabanlı (PCE %17,3) muadillerine göre biraz daha iyi verime ve daha az histerezis etkisine sahip olduğunu gösterdi [15].

Murugadoss ve arkadaşları EİT olarak SnO<sub>2</sub> tabanlı EİT hazırlamak için, SnCl<sub>2</sub> öncülerini kullanarak ve çözücü olarak su yerine etanol kullanarak atmosfer koşullarında (%60'tan yüksek nem ortamında) %8,38'lik bir verime ulaştıklarını göstermişlerdir [16].

2014 yılında Zhu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada NiO nanokristali organik-inorganik hibrit perovskit güneş pilinde boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullandılar [17]. Morfolojinin güneş hücresinin verimine etkisini inceleyebilmek adına aynı zamanda PEDOT:PSS ve NiO ince film şeklinde ve NiO nanokristal şeklinde boşluk taşıyıcı olarak hazırladılar. Yapılan çalışma sonucunda NiO nanokristal yapıda boşluk taşıyıcısına sahip perovskit güneş pilinin veriminin % 9,11 olduğunu, ince film yapısında olan PEDOT:PSS yapısındaki hücrenin veriminin %2,70 olduğunu ve ince film şeklinde hazırlanan NiO hücrenin %3,75 olduğunu gösterdiler ve nanokristal yapının verime katkısını gösterdiler.

Fitalosyaninler kimyasal kararlılıkları, ince filmlerinin kolay hazırlanabilmesi, moleküler yapıya substitute gruplarının eklenip-çıkarılması durumunda malzemenin fiziksel özelliklerinde ciddi anlamda değişikliklerin gözlenmesi gibi nedenlerden dolayı üzerinde en çok çalışılan malzeme grubudur.

P. Lianos ve diğerleri perovskit güneş hücrelerinde termal ve kimyasal bakımdan kararlı, uzun eksiton difüzyon uzunluğuna sahip, maliyeti düşük, kullanımı kolay Cu ftalosiyanimleri boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullandılar. Bu ftalosiyaniminin LUMO seviyesinin CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>x</sub>I<sub>(3-x)</sub> perovskitinin LUMO seviyesi ile çok iyi eşleştiğini gösterdiler. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak Spiro-MeOTAD'ın kullanıldığı perovskit güneş hücreleri ile kıyaslandığında, elde edilen yeni güneş hücresinin dolgu

faktörünün %40 gibi düşük bir değerde olması veriminide etkileyeceğinden üzerinde iyileştirme çalışmalarının devam etmesi gerektiğini gösterdiler [18].

T. Torres, M. K. Nazeeruddin ve diğerleri tetra-5-hekziltiyofen, tetra-5-hekzil-2,2-bistiyofen substitute gruplara sahip Zn ftalosiyanın ile tetra-tert-bütil Zn ftalosiyanıni perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullandılar. Perovskit olarak  $[FAPbI_3]_{0.85}[MAPbBr_3]_{0.15}$  kullandılar. Perovskit ve boşluk taşıyıcı malzemeleri döndürerek kaplama yöntemiyle kapladılar ve Au elektrot kullandılar. Bu çalışma sonucunda, tetra-5-hekzil-2,2-bistiyofen Zn ftalosiyanınin boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanıldığı perovskit güneş hücresinin veriminin %15,5, tetra-tert-bütil Zn ftalosiyanınin kullanıldığı güneş hücresinin veriminin %13,3 ve tetra-5-hekziltiyofen Zn ftalosiyanınin kullanıldığı güneş pilinin veriminin %17,5 olduğunu belirttiler. Verimlerdeki bu farklılığı Zn ftalosiyanınlerin optoelektronik yapılarındaki farklılığa bağladılar [19].

X. Xu, Z.-X. Xu ve diğerleri 2 tetra-alkil (tetra-metil ve tetra-etil) gruplarına sahip Cu (II) ftalosiyanıni perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı olarak kullandılar. Cu (II) ftalosiyanın (CuPc), tetra-metil Cu (II) ftalosiyanın (CuMePc) ve tetra-etil Cu (II) ftalosiyanın (CuEtPc) ince filmleri vakum depozisyon yöntemi ile hazırladılar. Çeşitli boşluk taşıyıcı tabakalara sahip perovskit güneş hücrelerini karşılaştırdıklarında alkil gruplara sahip ftalosiyanın ince filmlerin yüksek taşıyıcı hareketliliğine, yüksek hidrofobikliğe yani su itici özelliğe sahip olduğunu ve daha homojen ince film yapısına sahip olduğunu belirttiler. Güneş hücrelerinin verim ve kararlılıklarının karşılaştırılması sonucunda da tetra-metil Cu (II) ftalosiyanınli perovskit güneş pilinin daha yüksek verime, tetra-etil Cu (II) ftalosiyanınli perovskit güneş pilinin ise daha yüksek kararlılığa sahip olduğunu belirttiler [20].

Perovskite güneş hücreleri üzerine devam edilen çalışmalarda çözülmeyi bekleyen önemli sorunlardan biri de kararlılık çalışmalarıdır. Perovskit olarak metilamonyum iyodidin (MAI) kullanıldığı çalışmalar, bu organik bileşiğin higroskopik ve uçucu yapısı nedeniyle hücre içerisine su girişini ve film bozulmasına yol açan zayıf nokta olduğunu göstermiştir [21,22]. Bugüne kadar kararlılık çalışmalarının çoğu, stokiyometrik öncü çözeltilerden 1:1.0 molar oranda  $PbI_2:MAI$  hazırlanmasıyla veya MAI'nın daha yüksek oranda üretilmesi ile hazırlanan perovskite filmler üzerinde gerçekleştirilmiştir [22,23]. Bununla birlikte, yakın

zamanda bildirilen, güç dönüşüm verimliliklerini (PCE) %20'yi aştığını gösteren yüksek verimlilikteki perovskite güneş hücreleri %5-10'luk bir molar fazlalık ile  $PbI_2$  içerdiğini gösterir [24,25].

Carmona ve arkadaşlarının  $PbI_2$  oranının MAI oranından daha yüksek oranda hazırlandığı çalışmada, yüksek oranda  $PbI_2$  nedeniyle bir kısım  $PbI_2$ 'nin reaksiyona girmemiş olduğunu ve bu reaksiyona girmemiş  $PbI_2$ 'nin oluşan perovskit filmin ( $MAPbI_3$ ) kristallenmesini ve EİT olarak üretilen  $TiO_2$  katmanına elektron transferini iyileştirdiğini göstermektedir [24].

Soğurucu tabakada  $PbI_2$ 'nin daha yüksek oranda kullanılması, perovskit kristalleşmesini iyileştirdiğine ve kristal tane sınırlarının pasifleştirilmesiyle ışınımsız rekombinasyon oranlarını azalttığına inanılmaktadır, bu sonucunda PCE'deki artışı açıklayabileceği düşünülmüştür [24,26].

## 1.2 Tezin Amacı

Perovskit tabanlı güneş hücreleri %22'yi aşan güç dönüşüm verimlilikleri ile mevcut güneş hücreleri arasında en fazla umut vaad eden ve en fazla ilgi çeken, araştırılan konulardan biridir. Perovskit tabanlı güneş hücreleri, en genel haliyle, n-i-p ve p-i-n olmak iki farklı yapıda üretilmekte olup gerek n-i-p gerekse p-i-n konfigürasyonlarında her bir tabakanın hazırlanma koşulları, morfolojisi, kristal yapısı, tabaka ara yüzeyleri vb. parametreler hücre performansını doğrudan etkileyen faktörlerdir. Bu tez kapsamında perovskit tabanlı güneş hücrelerini oluşturan metal oksit elektron taşıyıcı tabakalarının aygıt performansı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  ve  $ZnO$  olmak üzere üç farklı metal oksit elektron iletim tabakasının ince filmleri üretilerek FTO/Elektron İletim Tabakası (EİT)/Perovskit/Boşluk İletim Tabakası (BİT)/Metal mimarideki perovskit tabanlı güneş hücreleri üretilen Perovskit olarak kullanılan metilamonyum iyodür (MAI) ve kurşun iyodür ( $PbI_2$ ) oranlarının değiştirilmesiyle üretilen aktif tabakanın aygıt performansına etkisi ve EİT olarak  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$  'in kullanıldığı bu farklı oranlardaki perovskit tabanlı güneş hücrelerinin akım gerilim (I-V) karakteristikleri incelenecektir. Bu tez çalışması ile perovskit güneş hücrelerinin çözülmeyi bekleyen problemlerinden, MAI: $PbI_2$

oranının aygıt performansına etkisi ve EİT 'nin türünün bu aygıtlar üzerine etkisinin gösterilmesiyle literatüre katkı sağlaması açısından önem taşımaktadır.

### **1.3 Hipotez**

Bu tezde, normal mimarideki FTO/EİT/Perovskite/BİT/Metal perovskite güneş hücrelerini üretmek hedeflenmiştir. EİT olarak metal oksit türleri değiştirilerek ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) ve perovskit olarak üretilen  $\text{MAPbI}_3$  organik bileşiğinin öncü çözeltilerinin ( $\text{MAI:PbI}_2$ ) oranlarının değiştirilmesiyle hücreler elde edilecektir. Bu aygıtların atmosfer koşullarında üretilmesinden dolayı aygıtlardan %1-10 civarında bir verim elde edilmesi öngörülmektedir. Bu çalışmada EİT olarak metal oksitlerin kullanılması üretilecek aygıtların maliyetini düşürürken, geleneksel olarak literatürde sıkça elektron iletim katmanı olarak kullanılan  $\text{TiO}_2$ 'e ek olarak  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{ZnO}$  elektron iletim katmanlarının kullanılması ve  $\text{PbI}_2$  oranının  $\text{MAPbI}_3$  organik bileşiğinin oluşumunda üretilen aygıtların elektronik özelliklerine etkisinin incelenmesi açısından organik-inorganik perovskit güneş hücresi literatür çalışmalarına büyük bir katkı sağlanabileceği öngörülmektedir.

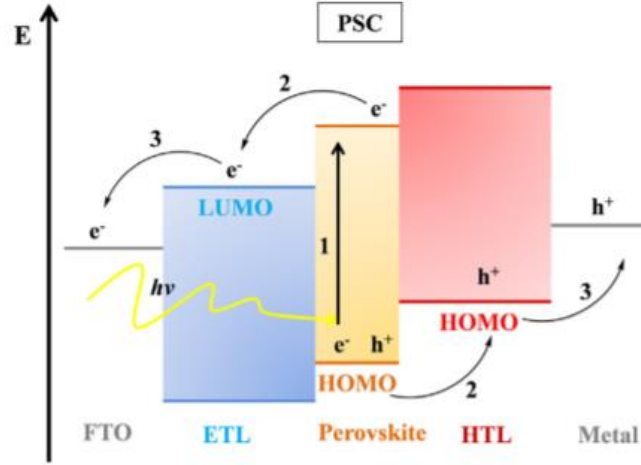
## 2.1 Giriş

Fosil yakıtların bilinen dezavantajları ve teknolojiye paralel olarak artan enerji ihtiyacı dikkatlerin, yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında da güneş enerjisi sürdürülebilirliğinin yüksek olmasından dolayı en çok ilgi çeken araştırma ve geliştirme alanlarının başında gelmektedir. Güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesine yönelik çalışmalar son dönemlerde genel olarak mevcut güneş hücrelerinin verimliliğinin artırılmasına yönelik çalışmalar, üretim maliyetlerinin düşürülmesine yönelik çalışmalar ve güneş hücrelerinde aktif tabaka olarak kullanılmak üzere yenilikçi malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar olarak sınıflandırılabilir. Bu bağlamda, aktif tabaka olarak kullanıldıkları hücrelerde güç dönüşüm verimlerinde hızlı bir ilerleme görülmesi nedeniyle, perovskit'ler gelecek vaadeden en rekabetçi malzeme grubu olarak değerlendirilmektedir [27]. Perovskit'lerin görünür bölgede yüksek soğurma katsayıları başta olmak üzere birçok özelliği (ince filmlerinin kolay yöntemlerle hazırlanabilir olmaları, maliyetlerinin uygun olması vb.) yenilikçi malzeme olarak perovskitleri ön plana çıkarmaktadır. En basit haliyle perovskit tabanlı bir güneş hücresi anot ve katot arasına sandviç edilmiş perovskit tabakasından oluşur.

## 2.2 Perovskit Tabanlı Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi

Daha öncede bahsedildiği gibi bir perovskit tabanlı güneş hücresi anot görevi yapacak bir tabaka, elektron iletim görevi yapacak bir tabaka, aktif tabaka (soğurma işleminin gerçekleştiği tabaka), bir boşluk iletim tabakası ve katot görevi yapacak bir tabakadan oluşur.





**Şekil 2. 1** Bir perovskit güneş hücresindeki temel süreçler ve band diyagramı

Perovskit tabanlı bir güneş hücresinde güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülme aşamaları şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

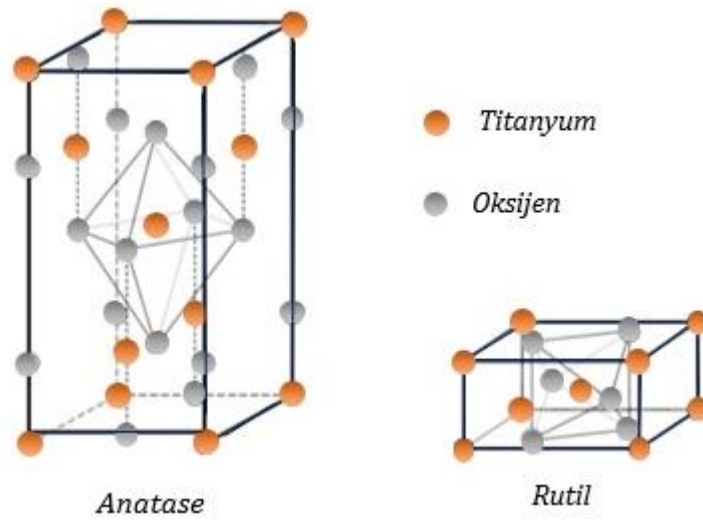
### 2.3 Elektron İletim Tabakası

Bir perovskit güneş hücresinde elektron iletim tabakasından beklentiler; aygıt yüzeyine düşen ışığın aktif tabaka tarafından (bizim durumumuzda perovskit tabakası) soğurulması sonucu oluşan elektron-boşluk çiftlerinden (eksiton) elektronların ayrıştırılma verimliliğini artırmak ve boşlukları bloke etmek için elektron seçici bir rol üstlenmesidir. Bir elektron iletim tabakasından beklenen en önemli özellikler; yüksek yük hareketliliğine sahip olması, özellikle geniş bir spektrumda optik geçirgenliğinin yüksek olması, enerji band yapısının aktif tabaka ile uyumlu olması, kolay üretilebilir ve maliyet etkin olması şeklinde özetlenebilir. Bu amaçla, literatürde  $\text{TiO}_2$ , PCBM (phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methyl ester) ve  $\text{C}_{60}$  (fulleren) gibi çok değişik elektron iletim tabakası görevi yapacak malzemeler kullanılmıştır. Söz konusu tez kapsamında EİT olarak 3 farklı malzeme kullanılmıştır bunlar;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{SnO}_2$  'dir.

#### 2.3.1 $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  perovskit tabanlı güneş hücrelerinde EİT olarak en yaygın kullanılan metal oksitlerden birisidir. Elektron hareketliliği yaklaşık  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ , iletim bandı minimumu ise  $-4.2\text{ eV}$  'dur [28].  $\text{TiO}_2$ 'nin iletim bandı minimumu  $\text{MAPbI}_3$ 'ün LUMO seviyesinden yaklaşık olarak  $0.3\text{ eV}$  daha düşüktür bu da, ışığın soğurulması sonucu oluşan elektronların elektron iletim tabakasının iletim bandına enjeksiyonunu

kolaylaştırması anlamına gelmektedir [29,30].  $TiO_2$ 'nin değerlik bandı minimumuda perovskit malzemelere kıyasla çok daha düşüktür ve bu da etkili boşluk bloke etme yeteneği sağlar. Günümüzde, istenen morfolojiye sahip kompakt veya gözenekli  $TiO_2$  katmanı üretmek için çok sayıda üretim teknolojisi bulunmaktadır [31].  $TiO_2$  rutil, anatase ve brookite olmak üzere üç fazda oluşabilmektedir [32]. Güneş hücresi uygulamalarında yaygın olarak rutil, anatase fazları kullanılmaktadır. Anatase ve rutil fazlar arasındaki fark birim hücredeki Ti ve O atomlarının düzenlenmesindeki farklılıktır. Genel olarak, her iki  $TiO_2$  fazı da bir tetragonal birim hücreye sahiptir ve kristal yapıları  $TiO_6$  oktahedral yapıdan oluşur. Anatase fazdaki  $TiO_2$ 'in band aralığı 3.20 eV, rutil fazdaki  $TiO_2$ 'in ise 3.03 eV'dur [33], (Şekil 2.2).



**Şekil 2. 2** Anatase ve rutil  $TiO_2$ 'nin kristal yapıları

Yella ve ark. elektron iletim tabakası olarak rutil fazdaki  $TiO_2$ 'nin kullanıldığı perovskit tabanlı güneş hücrelerinde %13.7'lik verim elde etmişler ve bunun anatase fazdaki  $TiO_2$ 'nin kullanıldığı aygıtlardaki güç dönüşüm veriminden 4 kat daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [34]. Yapılan çalışmalar rutil fazdaki  $TiO_2$ 'de bağ uzunluklarının anatase faza göre daha kısa olmasından dolayı özellikle  $MAPbI_3$  arayüzeyi ile daha uyumlu bir yapı oluşturduğunu ve yük aktarımının daha yüksek olduğunu göstermektedir [29].

### 2.3.2 ZnO

Perovskit tabanlı güneş hücrelerinde elektron iletim tabakası olarak kullanım potansiyeline sahip bir diğer metal oksit ZnO'dur. ZnO band enerji aralığı 3.2 eV olan (bu anlamda iletim bandı maksimumu  $TiO_2$ 'den daha yüksek olmasına rağmen,

200 cm<sup>2</sup>/Vs değerlerine ulaşan elektron hareketliliği (bu değer TiO<sub>2</sub>'deki yk hareketliliğinin yaklaşık 200 katıdır) nedeniyle üzerinde çalışılan en önemli elektron iletim tabakası potansiyeline sahip malzemelerden birisidir. Ayrıca ZnO yüksek sıcaklık proseslerine ihtiyaç duymadan da retilbildiğinden, esnek altlık uygulamaları için uygun olması ve üretim maliyetinin düşük olması gibi nedenlerden dolayı ticarileşme potansiyeli en yüksek olan elektron iletim tabakası malzemesi olarak değerlendirilmektedir [82]. Deneysel alışmalar ZnO'nun wurtizit, çinkoblend (zinc-blende) ve kaya tuzu (rocksalt) olmak üzere üç farklı fazda bulunabileceğini göstermiştir [35]. Atmosfer koşullarında en kararlı faz wurtizit yapıdır. Bu yapıdaki ZnO II-VI bileşik yarıiletken özelliği gösterir, direkt geçişli band yapısına sahiptir ve nispeten büyük eksiton bağlanma enerjisi (yaklaşık 60 meV) ile karakterize edilir [36].

### 2.3.3 SnO<sub>2</sub>

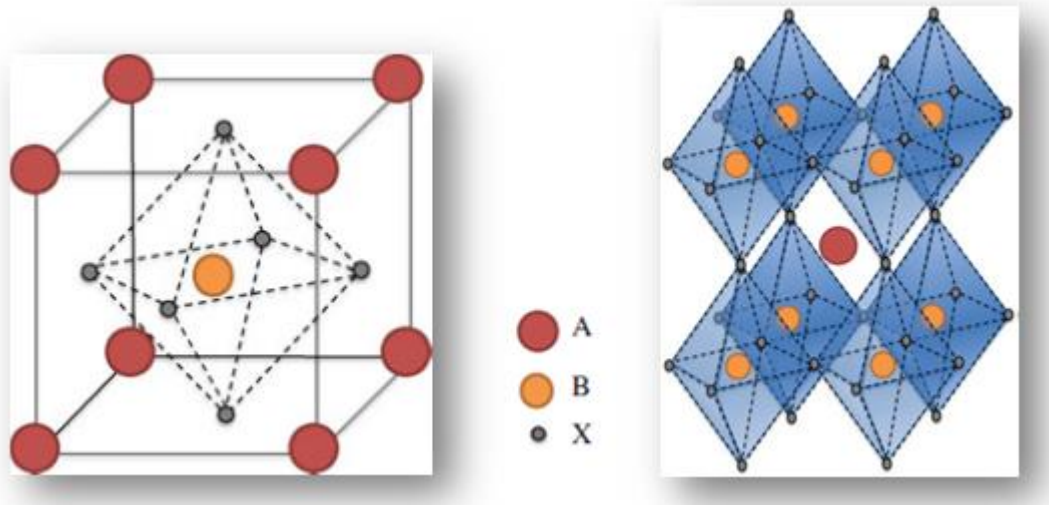
SnO<sub>2</sub> perovskit tabanlı güneş hücrelerinde elektron iletim tabakası olarak kullanılma potansiyeline sahip bir diğer malzemedir. alışmalar, ZnO ve TiO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında SnO<sub>2</sub>'nin bu anlamda daha büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Örneğin, ZnO'da higroskopik yani su çeken bir malzemedir ve bu özelliği nedeniyle perovskitlerin atmosferde kolayca bozulmasına neden olur [15]. Ayrıca, ZnO zayıf asit ve bazlarla kolay reaksiyona girmesi, özellikle düşük sıcaklıklarda üretilen ZnO'nun yüzeyinde kalan hidroksil gruplarından dolayı kimyasal kararlılığının düşük olması ve dolayısıyla perovskit tabakasının bozulmasına neden olması gibi dezavantajlara sahiptir [37,38]. SnO<sub>2</sub>'nin elektron hareketliliği 250 cm<sup>2</sup>/Vs ve band enerji aralığı 3.8eV'tur. Bu değerler ZnO ve TiO<sub>2</sub>'ninkilere göre oldukça büyüktür [28]. Elektron hareketliliğinin yüksek olması EİT 'nin elektron iletimini arttırır, ama daha geniş band aralığının olması yüksek enerjili fotonların EİT tarafından soğurulmasını engeller bu da küçük akım kayıplarına sebep olur [39, 40]. TiO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında, SnO<sub>2</sub> doğası gereği daha az higroskopiktir, daha iyi UV kararlılığına ve daha düşük fotokatalitik aktiviteye sahiptir [16,40,41]. SnO<sub>2</sub>'nin bu özellikleri, perovskit tabakasının bozulmasını engeller ve cihazın uzun vadeli kararlılığını korumasını sağlar [42]. Perovskit güneş hücrelerinde kullanılan saydam iletken oksitler (FTO, ITO) tipik olarak katkılı kalay

okside dayandığından SnO<sub>2</sub>'nin EİT olarak kullanılması, sıfır kafes uyumsuzluğu ve kusurların daha az olması beklenir [43].

## 2.4 Perovskitler

Perovskitlerin kristal yapısı ABX<sub>3</sub> (Şekil 2.3) şeklindedir. A organik amonyum katyonu, [A = rubidyum (Rb), sezyum (Cs), metilammonyum (MA), formamidinyum (FA)], B metali, [B = kalay (Sn), kurşun (Pb)], X halojen anyonu, [X = klor (Cl), brom (Br) ve iyot (I)] ifade edilir [44].

Organik katyon gruplarının yük dengesi oktahedral tabakaların arasında üç boyutlu (3D) bağlanma ile kurulur.



**Şekil 2. 3** Kübik perovskit yapısı ve oluşturduğu oktahedral yapı

Üç boyutta şekillenebilen perovskite yapısının, tolerans ( $t$ ) ve oktahedral ( $\mu$ ) faktörü hesaplanarak yapı tayini yapılabilir [45]. Tolerans faktörü  $t$ , (A-X) uzaklığının (B-X) bağ uzaklığına oranı olarak tanımlanır ve aşağıdaki denklem ile verilir.

$$\frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (2.1)$$

Oktahedral faktörde aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (2.2)$$

Alkali metal halojen perovskitlerin şekillendirilmesiyle ideal kübik yapının  $0.813 < t < 1.107$  ve  $0.442 < \mu < 0.895$  aralığındaki değerlerde kararlılığı gösterilmiştir.<sup>45</sup> Küçük  $t$  değerleri için düşük simetrik tetragonal yada ortorombik yapı, büyük  $t$

değerleri kararlı davranamayan üç boyutlu bağlanma ve iki boyutlu yapı oluşturur [46]. Örneğin MAPbI<sub>3</sub> için; yarıçaplar sırasıyla MA<sup>+</sup> = 180 pm, Pb<sub>2</sub><sup>+</sup> = 119 pm, I<sup>-</sup> = 220 pm, t faktör hesaplanırsa 0.83] ve  $\mu$  faktör ise 0.5447 yani MAPbI<sub>3</sub> yapısı kübik yapıdadır denilebiliyor. MAPbX<sub>3</sub>'ün sıcaklık değişimlerinde faz geçişleri görülür. 162°K'nin altındaki sıcaklıklarda MAPbI<sub>3</sub> formu ortorombik faz, 162°K - 327°K sıcaklık aralığında tetragonal faz ve 327°K üzerindeki sıcaklıklarda MAPbI<sub>3</sub> kübik faza geçişi gözlenir [47].

#### 2.4.1 Perovskit Enerji Seviyeleri

Organo-metal halojen perovskite bileşikleri geniş-direkt band enerji aralığına sahiptirler; alkil gruplar, metal ya da halojen atomlar ile band enerji aralığı ayarlanabilir [48,49]. Gözenekli TiO<sub>2</sub> üzerine büyütülmüş MAPbI<sub>3</sub>'ın optik band enerji aralığı 1.5eV, ve ultraviyole fotonelektron spektroskopisi (UPS) kullanılarak değerlik bandı enerji seviyesi -5.43 eV olduğu ve vakum seviyesinin altında olduğu görülmüştür [13,50]. Optik band enerji aralığı ve değerlik band enerji seviyesi ile, iletim bandı enerji seviyesi -3.93 eV olan, MAPbBr<sub>3</sub> için band enerji aralığı 2.2 eV olduğu, ve MAPbCl<sub>3</sub> için 3.11 eV olduğu rapor edilmiştir [51,52]. Ancak, sıcaklık değişimleriyle oluşan faz geçişlerinde band enerji aralıklarının değiştiği görülmüştür, düşük simetrik ortorombik faz optik band aralığı 1.6 eV çıkarırken, yüksek simetrik kübik faz optik band aralığı 1.3eV'a düşürmüştür.<sup>48</sup> Organik grupların daha büyük gruplarla yer değiştirmesiyle (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>=NH<sub>2</sub> gibi) ya da kurşunun kalayla yer değiştirmesiyle optik band aralığının düşürülmesi sağlanabilmiştir [53-55].

#### 2.4.2 Perovskit Soğurma Katsayısı

Organo-kurşun halojen perovskitler, görünür bölgede 800 nm'den daha fazla soğurma spektrumu başlangıcıyla ve geniş soğurma katsayıları nedeniyle ışık soğurucu olarak çok dikkat çeken ve fotovoltaik uygulamalarda önemli olan malzemelerdir [56-59]. Perovskitler boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılıncaya, N719 konvensiyonel boya moleküllerinden 10 kat daha büyük soğurma katsayısına sahip olduğunu göstermiştir. MAPbI<sub>3</sub> için soğurma katsayısı 550 nm dalga boyunda 1.5×10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, penetrasyon (girişim) derinliği 0.66  $\mu$ m'dir [57]. Perovskitin soğurma katsayısı GaAs ve Si ile karşılaştırıldığında, perovskitin durum yoğunluğunun daha

büyük ve direkt band geçişlerinden dolayı soğurma katsayısının GaAs ve Si'a göre çok daha büyük olduğu görülür [56].

### 2.4.3 Perovskitlerin Yük İletim Dengesi

Yüksek soğurma katsayısının yanı sıra perovskitler, verimli şekilde elektron ve boşluk taşırlar. Yük dengesi özelliği nedeniyle, güneş hücresini boşluk iletim tabakası olmadan, elektron iletim tabakası olarak gözenekli TiO<sub>2</sub> filmler kullanılarak yüksek verimde perovskit güneş hücresi üretimi yapılabilir. MAPbI<sub>3</sub> için elektron difüzyon uzunluğu 130 nm, ve boşluk difüzyon uzunluğu 100 nm; MAPbI<sub>(3-x)</sub>Cl<sub>x</sub> için elektron difüzyon uzunluğu 1069 nm civarında, boşluk difüzyon uzunluğu ise 1213 nm civarındadır [59,60]. Elektron ve boşlukların rekombinasyon süresi de on mikrosaniyeler mertebesinde bu da demek oluyor ki perovskitler çok yavaş rekombinasyona uğrarlar. Ancak, perovskitler için yük toplama (charge accumulation) özellikleri de tanımlanır. Bu özellik ile yüksek durum yoğunluğu gösterir ve eksitonların perovskit içinde zayıf bağlanması sağlanır, bu da güneş hücrelerinde büyük açık devre gerilimine sebep olur [61].

Perovskitin CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>BX<sub>3</sub> yapısından ilk sözeden ve fiziksel özelliklerini inceleyen Weber'dir,1978 [62]. Weber bu yapının örgü parametrelerini incelemiştir ve oda sıcaklığında Pb ve Sn tabanlı perovskitlerin kübik yapıda olduğunu görmüştür. Kübik fazın örgü parametrelerinin halojen malzemeler ile karıştırıldığında ayarlanabilir olduğunu ortaya çıkarmıştır. Daha sonra bu yapıyı Bednorz ve Müller yüksek sıcaklıkta süperiletken malzemelerde kullanarak bu malzemelere olan ilginin artmasını sağlamıştır [63].

Mitzi ve arkadaşları perovskit yapıların içindeki inorganik malzeme katmanları arttırarak yaptığı çalışmada yapının yalıtıktan metale geçişini gözlemlemiştir [64].

Miyasaka'da perovskitin örgü parametrelerinin ayarlanmasıyla yasak enerji band aralığının da ayarlanabilir olduğunu keşfederek, ilk kez perovskitleri boya duyarlı güneş pillerinde yariletken duyarlı malzeme olarak kullanmıştır, pillerin güç dönüştürme verimini de (PCE) %3,8 olarak ölçmüştür.<sup>5</sup> Düşük verimin sebebinin bu yapının kararsızlığı olarak düşünen Miyasaka ve arkadaşlarından sonra Park ve grubu %6,5 verim ile çalışan CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> kuantum nokta perovskit güneş hücresini üretmiştir [65].

2012 yılında Etgar ve arkadaşlarının  $TiO_2$  nanosheetler üzerine  $CH_3NH_3PbI_3$  ince film perovskit yapısını büyüterek yapının ışık soğurucu ve boşluk taşıyıcı özelliğini keşfetmiştir [66]. Katı-hal perovskit güneş hücrelerinin %9,7'lik veriminin görüldüğü çalışma ile de perovskit yapıların fotovoltaiik özelliklerine olan ilgi artmıştır, bu çalışmada aynı zamanda yapının 500 saat kararlı kalabildiği gösterilmiştir [13]. Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda en önemli sorunlardan biri malzemenin kararsız yapısı olduğu düşünülüyorken, bu çalışma ile bu sorunun da çözülebileceği görülmüştür. Çalışmalar yapıldıkça perovskit fotovoltaiiklerin sadece kararsızlık problemlerinin olmadığı ve birçok parametrenin henüz açıklanamadığını görüyoruz.

Perovskit güneş hücrelerini geliştirmek üzere yapılan çalışmalarda;

- a) Kimyasal kompozisyon ve yapının morfolojisi ayarlanarak (farklı iyonların katkılanması gibi) ve farklı sentez metotları ile yapının kontrollü kalınlıklarda üretimi yapılarak çalışmalar sürdürülüyor [67].

Örneğin; Deepa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada  $Cs_xMA_{(1-x)}PbI_3$  perovskit bileşiğine  $Cs^+$  katkılayarak %17.1 güç dönüşüm verimini elde etmiştir ve  $Cs^+$  katkılanan perovskit güneş hücresinde  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , ve  $FF$  değerlerinin artışını gözlemlemiştir [68].

- b) Yüzey pasivasyonu yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalar ile daha kararlı yapılar geliştirilmeye çalışılıyor.

Örneğin; Cho ve arkadaşları yüzey pasivasyonu yöntemi ile yüksek verim ve daha kararlı bir yapı gözlemlemiştir,  $(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$  perovskiti kullanarak %21,3'lük güç dönüşüm verimi elde etmiştir [69].

- c) Organik katyonların farklı oranlarda karıştırılması ile hibrit perovskit güneş hücreleri üretilerek geliştirilmeye çalışılıyor [70],
- d) Farklı anti-solventlerin yapıya etkisi araştırılarak geliştirmeler sürüyor [71],
- e) Fotovoltaiik sistemlerin en önemli yapısı olan elektron ve boşluk iletim tabakaları üzerinde çalışmalar hızla sürüyor.

## 2.5 Boşluk (Hol) İletim Tabakası (BİT)

İdeal bir boşluk iletim tabakası, yüksek boşluk hareketliliği olan, kararlı, kolay sentezlenebilen, perovskit tabakasının değerlik bandı ile uyumlu bir HOMO enerji seviyeli, perovskit tabakasından boşluk iletimini sağlayan ve perovskit tabakasının kararlılığını koruyacak özelliklere sahip olmalıdır.

BİT olarak seçilecek malzemenin;

- i. BİT, perovskit tabakasının değerlik bandı ile uyumlu HOMO seviyesine sahip olmalı; bu kriterin amacı, yük (boşluk) transferi sırasında enerji bariyerini en aza indirmektir. Rekombinasyon oranının düşürülmesi için, büyük bir bant aralığı ve ya düşük elektron afinitesi, BİT'nin elektronları verimli bir şekilde bloke etmesini de sağlayacaktır.
- ii. Yüksek taşıyıcı hareketliliği, uzun difüzyon uzunluğu ve uzun taşıyıcı ömrü; bu kriterlerde yük ekstraksiyonu (ayrışması) ve iletimi sırasında yük kaybını önleyecektir.
- iii. Farklı çalışma koşullarında ısıya, neme, oksijene, UV ışığa maruz kaldıklarında kararlılık ve direnç gösteren bir malzeme seçilmelidir.
- iv. Sentezi ve üretimi kolay, maliyeti düşük bir malzeme olmalıdır.

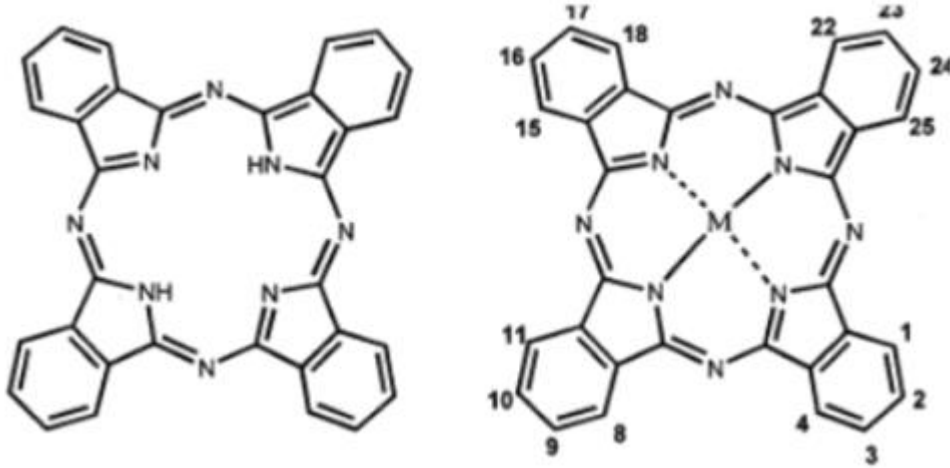
BİT gelen ışık için pencere görevi görür ve bu yüzden seçilecek malzemenin kırıcılık indeksi ve sönüm katsayısı foton kaybını önlemek için önemlidir. Bu bağlamda ftalosiyanimler büyük bir potansiyele sahiptir.

### 2.5.1 Fitalosiyanimler

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyanimler 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip ısı ve kimyasal olarak oldukça kararlı düzlemsel moleküllerdir. Fitalosiyanimlerin (Pc) orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir. Ftalosiyanim molekülünün merkezi 70'ten fazla element ile koordine edilebilir. Metalli veya metalsiz olarak sentezlenebilen ftalosiyanimler (Şekil 2.4), taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre simetrik veya asimetrik olarak sınıflandırılırlar. Fitalosiyanimlerin kararlılığı merkez boşluğun çapı ve metal atomunun atomik çapının uygun olmasına



bağlıdır. Metalin büyüklüğünün çaptan küçük olması durumunda metalin yapıdan ayrılması kolaylaşır. Merkez metal atomunun yapıya elektrokovalent ve kovalent olarak iki türlü bağlanma olasılığı vardır. X- ışını analizlerine göre +2 oksidasyon basamaklı merkez metal atomu yapıda iki azot atomu ile kovalent diğer iki azot atomu ile de koordine kovalent bağlar yaptığı gözlenmiştir.



**Şekil 2. 4** Metal içermeyen ve metal içeren ftalosiyanın molekülleri yapısı

Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik spektrumunda iki adet karakteristik pik gözlenir. Bu pikler basit şekilde ftalosiyanın bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek ya da ftalosiyanın bileşiğinin metal içerip içermediğini anlamak için kullanılır. Birinci pik, 350 nm civarında olup B bandı (Soret bandı) olarak adlandırılırken ikinci pik 650-700 nm arasındadır ve Q bandına ait piktir. B ve Q bantları bileşiğin kompleks özelliğinden ziyade kendisine ait piklerdir [72]. UV-Vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale yada metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin  $\pi$ - sistemleri arasında meydana gelen eşleşmelerden dolayı farklı bantlar da gözlenebilir.

## 2.6 Soğurma

Ultraviyole ve görünür ışık soğurma spektrofotometresi, elektromanyetik spektruma karşılık gelen morötesi, kızılötesi ve görünür bölgedeki tüm dalga boylarında, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonra ışığın bir kısmının soğurulması esasına dayanan bir yöntemdir. Malzemenin üzerine düşürülen ışığın dalga boyunun, malzemenin soğurma

katsayısına etkisi ölçülerek, enerji bant aralığı elde edilebilir. Gelen fotonların enerjisi, malzemenin enerji-bant aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, eğer enerji-bant aralığından daha küçükse fotonlar soğurulmadan geçerler. UV-Vis cihazı; Lambert-Beer yasasına göre çalışır. Lambert-Beer Yasası: Bir çözeltilen geçen ışık miktarı, çözelti derişimi, ışığın çözeltilen geçenken aldığı yol ile logaritmik olarak ters, absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır. Örnek üzerine,  $I_0$  ışık şiddetli ve  $\lambda$  dalga boylu bir ışık demeti gönderilir. Geçen ışığın şiddeti ( $I_t$ ); gelen ışığın şiddetine, fotonun enerjisine ve filmin kalınlığına bağlıdır.

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (2.4)$$

Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı ve  $d$  ince film tabakanın kalınlığıdır.

Optik soğurma teorisi, doğrudan band aralıklı yarıiletkenler için izinli geçişlerin soğurma katsayıları ( $\alpha$ ) ve foton enerjisi ( $h\nu$ ) arasındaki ilişkinin -1 faktörde aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

şeklinde olduğunu söyler [73].

## 2.7 Elektriksel Özellikler

Perovskit tabanlı bir güneş hücresinde kullanılan malzemelerin özelliklerinin aygıt performansına etkisinin belirlenmesi için öncelikle açık devre geriliminin ( $V_{oc}$ ) malzeme özelliklerine bağlılığının incelenmesi gerekir. Bir perovskit tabanlı güneş hücresinde açık devre gerilimi

$$qV_{oc} = E_F^e - E_F^b \quad (2.6)$$

olarak tanımlanır [74]. Burada,  $q$  elektronik yük,  $E_F^e$  ve  $E_F^b$  sırasıyla elektron taşıyıcı ve boşluk taşıyıcı tabakalar için Fermi seviyesidir.  $E_F^e$  ve  $E_F^b$  aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenebilir [75].

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_{LUMO} - E_F^e}{kT}\right) \quad (2.7)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F^b - E_{HOMO}}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Burada,  $n$  ve  $p$  sırasıyla soğurucu tabaka olarak kullanılan malzemenin (bizim durumumuzda perovskit tabakası) elektron ve boşluk konsantrasyonunu,  $N_c$  iletim bandındaki elektron etkin durum yoğunluğunu  $N_v$  ise değerlik bandındaki boşluk etkin durum yoğunluğunu,  $E_{LUMO}$  ve  $E_{HOMO}$  sırasıyla perovskit tabakasının en düşük doldurulmamış moleküler orbital enerjisini ve doldurulmuş en yüksek moleküler orbital enerjisini göstermektedir.

Açık devre koşullarında, elektron - boşluk çifti (eksiton) oluşum hızı taşıyıcıların yeniden birleşme hızına eşittir. Yani, elektron akım yoğunluğu ( $J_e$ ) boşluk akım yoğunluğu ( $J_b$ )'ye eşittir. Bilindiği gibi gerek elektron ve gerekse boşluk akım yoğunlukları başta taşıyıcı konsantrasyonu olmak üzere yük taşıyıcıların hareketliliği ile taşıyıcıların Fermi seviyeleri arasındaki farka bağlıdır. Yük taşıyıcıların Fermi seviyeleri arasındaki fark sabit kabul edilirse, elektron ve boşluk akım yoğunluklarının eşit olması

$$p = \frac{\mu_e}{\mu_b} n \quad (2.9)$$

olması anlamına gelir. Denklem (2.8)'in bu ifadede yerine yazılmasıyla

$$\frac{\mu_e}{\mu_b} n = N_v \exp\left(\frac{E_{HOMO} - E_F^b}{kT}\right) \quad (2.10)$$

bulunur. Denklem (2.6) kullanılarak bu ifadedeki  $E_F^b$  yerine  $E_F^e - qV_{OC}$ ,  $E_{HOMO}$  yerine de ( $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  olduğu kullanılarak)  $E_{LUMO} - E_g$  yazılacak olursa,

$$\frac{\mu_e}{\mu_b} n = N_v \exp\left(\frac{E_{LUMO} - E_g - E_F^e + qV_{OC}}{kT}\right) \quad (2.11)$$

elde edilir. Bu ifadeden  $V_{OC}$  çözülürse,

$$V_{OC} = \frac{1}{q} \left[ kT \ln\left(\frac{n}{N_v} \frac{\mu_e}{\mu_b}\right) + E_g - (E_{LUMO} - E_F^e) \right] \quad (2.12)$$

elde edilir. Denklem (2.12) açık bir şekilde göstermektedir ki perovskit tabanlı bir güneş hücresinde açık devre gerilimi boşluk iletim tabakasının LUMO seviyesi ile

Fermi seviyeleri arasındaki farka, elektron ve boşluk hareketlilik oranına, elektron taşıyıcı konsantrasyonuna ve HOMO seviyesindeki etkin elektron durum yoğunluğuna bağlıdır.

Diğer taraftan, bir perovskit tabanlı güneş hücresinde açık devre geriliminin difüzyon sınırlı iletim ve yük taşıyıcıların yeniden birleşmesi tarafından belirlendiği kabul edilecek olursa, elektron sürüklenme hızı ( $v_s$ ) ve elektron konsantrasyonu ( $n$ ) sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilir [76].

$$v_s = \frac{2 \mu_e V_o}{t} \quad (2.13)$$

$$n = \frac{G t^2}{2V_o \mu_e} \quad (2.14)$$

Burada,  $V_o$  eklem oluşum gerilimini,  $t$  aktif tabaka kalınlığını ve  $G$  foto elektronların üretilme hızını, göstermektedir. Bu durumda, Denklem (2.13) ve (2.14)'ün kullanılmasıyla, açık devre gerilimi için,

$$V_{OC} = \frac{1}{q} \left[ E_g - (E_{LUMO} - E_F^e) + kT \ln \left( \frac{\mu_e G t}{\mu_h v_s N_V} \right) \right] \quad (2.15)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade açık bir şekilde göstermektedir ki açık devre gerilimi aynı zamanda aktif tabaka kalınlığı ve elektrik alana da bağlıdır.

Hücre performansının belirlenmesinde baskın rol oynayan parametrelerden biriside kısa devre akımıdır ( $I_{SC}$ ). En genel haliyle kısa devre akımı, aydınlatma koşullarında anot ve katot arasında hiçbir direnç etkisinin olmadığı durumda gözlemlenen akımdır ve başta aydınlatılan yüzeyin alanı olmak üzere aydınlatma kaynağının spektrumuna, aktif tabaka olarak kullanılan malzemedeki yük hareketliliği ve soğurma katsayısı gibi elektronik özelliklerine oldukça bağlıdır. Kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{SC}$ ),

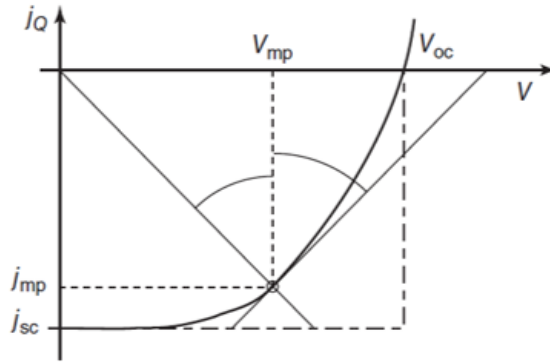
$$J_{SC} = qG(L_e + L_b) \quad (2.16)$$

olarak tanımlanır. Burada,  $G$  foto taşıyıcı oluşum hızı,  $L_e$  ve  $L_b$  sırasıyla, elektron ve boşluklar için difüzyon uzunluğudur. Foto taşıyıcı oluşum hızı, taşıyıcı konsantrasyonunun yaşama süresine oranı ile belirlenir. ( $G_e = n_e / \tau_e$ ) Elektron ve boşlukların difüzyon uzunluğu ise;  $L = \sqrt{D \cdot \tau}$  şeklinde ifade edilir. Burada  $D$ ,

difüzyon katsayısıdır ve  $D = \frac{\mu}{e}kT$  şeklinde ifade edilir. Difüzyon uzunluğu, taşıyıcıların ömrü boyunca difüzyon için aldığı ortalama yol uzunluğu olarak ifade edilebilir.

Bir güneş hücresi tarafından iletilen maksimum enerji akımı ise, Şekil 2.5'de gösterildiği gibi, akım-voltaj grafiği altındaki en büyük dikdörtgen tarafından verilir. Bu nokta "maksimum güç noktası" olarak tanımlanır ve  $J_{mp}$  maksimum akım yoğunluğunu,  $V_{mp}$  maksimum gerilimi ifade eder ve maksimum güç aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$P_{max} = V_{mp}J_{mp} \quad (2.17)$$



**Şekil 2. 5** Güneş hücresi akım-gerilim karakteristiği

Maksimum güç noktası Şekil 2.5'de görülen geometriden kısa devre akımı ve açık devre voltajı karakteristiğine teğet geçen noktadan, koordinat orijini ile maksimum güç noktasını birleştiren dikey bir çizgi ile aynı açığı yapacak şekilde belirlenir. Maksimum güç dikdörtgeninin  $J_{sc}$ - $V_{oc}$  karakteristiğine ne kadar iyi uyduğuna dair bir ölçü olarak dolgu faktörü (FF) tanımlanır.

$$FF = \frac{V_{mp}J_{mp}}{V_{oc}J_{sc}} \quad (2.18)$$

Dolgu faktörü, bir güneş hücresinin maksimum güç noktasında elektrik enerjisi akımı olarak ilettiği maksimum akımın ne kadarı kimyasal enerji akımı olarak hücrede kullanılabilir cevabıdır. Güç dönüşüm verimliliği de ( $\eta$ ) aydınlatma yoğunluğundan ( $P_{in}$ ) elde edilen maksimum gücü ( $P_{max}$ ) ifade eder. Dolayısıyla gelen fotonun dalga boyuna ve fotonlar tarafından oluşturulan yük yoğunluğuna bağlıdır. Bu da güneş pilinde kullanılacak yarıiletkenin band aralığı ile doğrudan ilişkilidir.

Büyük band aralıklı malzeme daha yüksek gerilim oluştururken, düşük band aralıklı bir malzeme daha fazla foton soğurur. Bir güneş hücresinde güç dönüşüm verimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\eta(\lambda) = \frac{V_{mp}J_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc}(\lambda).V_{oc}(\lambda).FF(\lambda)}{P_{in}} \quad (2.19)$$

Bu bölümde tez çalışmaları kapsamında güneş hücrelerinin üretilmesinde kullanılan malzemeler ile üretilen malzemelerin ve güneş hücrelerinin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler tanıtılacaktır.

### 3.1 Aygıt Üretiminde Kullanılan Materyal ve Yöntemler

#### 3.1.1 Anot Tabakasının Hazırlanması

Tez çalışmaları kapsamında üretilen güneş hücreleri Anot (FTO)/EİT/Perovskit/BİT/ Katot (Ag) tabakalarından oluşmaktadır. Üretilen güneş hücrelerinde anot olarak flor katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplı camlar kullanılmıştır. FTO kaplı camlar Sigma Aldrich firmasından ticari olarak temin edilmiş olup  $14 \Omega/\text{sq}$  yüzey direncine sahip ve kalınlıkları yaklaşık 200 nm'dir. Çalışmalarda kullanılan FTO kaplı camlar uygun boyutlarda kesildikten sonra aşındırma işlemine tutulmuşlardır. Aşındırma işlemleri esnasında FTO'nun korunması istenilen kısım/kısımları bir selobant ile kapatılmış ve kaldırılması istenilen kısımlara ise toz halindeki Zn tozu dökülmüştür. Daha sonra, Zn üzerine seyreltilmiş HCl damlatılarak 3 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda yüzey DI su ile yıkanarak bir sonraki işlem için hazır hale getirilmiştir. Güneş hücrelerinin üretiminde bir sonraki işlem FTO'ların yüzey temizliğidir. FTO'lar sırasıyla 15 dakika önce aseton içerisinde ultrasonik olarak temizlendikten sonra DI su ile durulanmıştır. Daha sonra, 15 dakika süre ile bu kez metil alkol içerisinde yine ultrasonik olarak temizlendikten sonra DI su ile durulanıp kuru azot gazı ile kurutulmuşlardır. Yüzey temizlik işlemlerinden geçirilen FTO'lar EİT tabakasının oluşturulması için hazır hale gelmişlerdir.

#### 3.1.2 Elektron İletim Tabakasının Oluşturulması

Çalışmalar kapsamında üretilen güneş hücrelerinde  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{ZnO}$  olmak üzere üç farklı elektron iletim tabakası görevi görecektir. EİT tabakalarının hazırlanmasında magnetron saçtırma yöntemi kullanılmıştır. EİT

tabakalarının bu yöntemle hazırlanması hizmet alımı olarak gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan, hücre performansının EİT tabakasının kalınlığına oldukça bağlı olduğu bilinmektedir. 40 nm'den daha kalın EİT tabakasının hücre performansını olumsuz yönde etkilenmesinden dolayı tüm EİT tabakalarının kalınlıkları 40 nm olarak seçilmiştir [77]. EİT tabakaları hazırlanan hücrelerde bir sonraki adım aktif tabakanın (bizim durumumuzda perovskite tabakası) hazırlanmasıdır. EİT tabakaları hazırlanan numuneler aktif tabaka oluşturuluncaya kadar vakum ortamında muhafaza edilmiştir.



**Şekil 3. 1** Soğurma spektrumlarının ölçülmesinde kullanılan UV-vis spektrofotometre

Üretilen elektron iletim tabakalarının yapısal özellikleri XRD yöntemiyle, yüzey morfolojileri SEM yöntemiyle, optik özellikleri de 300 nm ile 1100 nm dalga boyu aralığında soğurma spektrumları ölçülmek suretiyle karakterize edilmiştir. EİT tabakalarının optik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan UV-vis spektrofotometrenin fotoğrafı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

### **3.1.3 Perovskit Tabakasının Oluşturulması**

Perovskit tabakasını oluşturmak üzere üretilen güneş hücrelerinde aktif tabaka olarak (perovskit tabakası) metilamonyumiyodür (MAI) ve kurşuniyodür ( $PbI_2$ ) tuzlarının farklı oranlardaki karışımları kullanılmıştır. Bu çalışmada özellikle perovskit tabakasındaki  $PbI_2$  oranının hücre performansına etkisinin sistematik olarak incelenmesi amacıyla perovskit tabakasındaki MAI oranı sabit tutulmuş ve  $PbI_2$  oranı değiştirilmiştir. Bu amaçla, MAI: $PbI_2$  oranının 1:0.4, 1:0.6, 1:0.8, 1:1.0,



1:1.2, 1:1.4, 1:1.6, 1:1.8 olduğu sekiz farklı çözelti hazırlanmıştır. Gerek MAI ve gerekse  $PbI_2$  çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak dimetil formamid (DMF) kullanılmıştır. Hazırlanan perovskit çözeltileri 12 saat boyunca  $70^\circ C$  sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra EİT tabakası yüzeyine döndürerek kaplama yöntemiyle ince film halinde kaplanmıştır. EİT üzerine perovskit katmanı kaplanmadan önce EİT'ler  $70^\circ C$  sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Döndürerek kaplama işlemi (Şekil 3.2) iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3. 2** Perovskit tabakasının oluşturulmasında kullanılan döndürerek kaplama cihazı

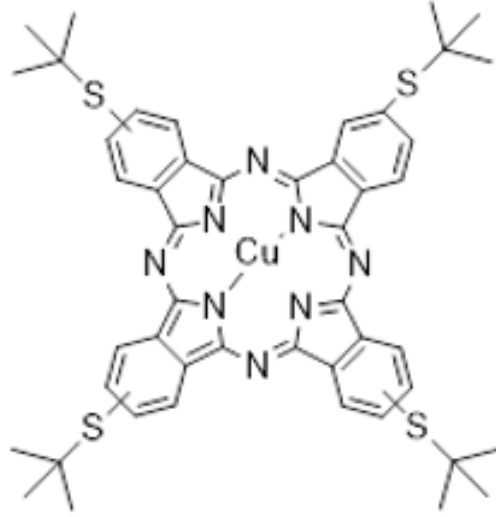
Öncelikle 1000 rpm döndürme hızında 10 saniye süreyle kaplama yapılarak perovskit tabakasının EİT üzerine yayılması sağlanmıştır ve daha sonra 3000 rpm döndürme hızında 30 saniye süreyle döndürmek suretiyle kaplama yapılmıştır. Hazırlanan perovskit tabakaları  $100^\circ C$  sıcaklıkta 20 dakika süreyle ısıl işleme tutulmuşlardır. Döndürerek kaplama yönteminde oluşturulan film kalınlığı, genellikle açısal hızın karekökü ile ters orantılıdır ve film kalınlığı  $t$  ile döndürme açısal hızı ( $\omega$ ) arasındaki ilişki,

$$t = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (3.1)$$

olarak ifade edilir [78].

### 3.1.4 Boşluk İletim Tabakasının Oluşturulması

Üretilen hücrelerde boşluk iletim tabakası olarak fitalosiyenin bileşikleri kullanılmıştır.

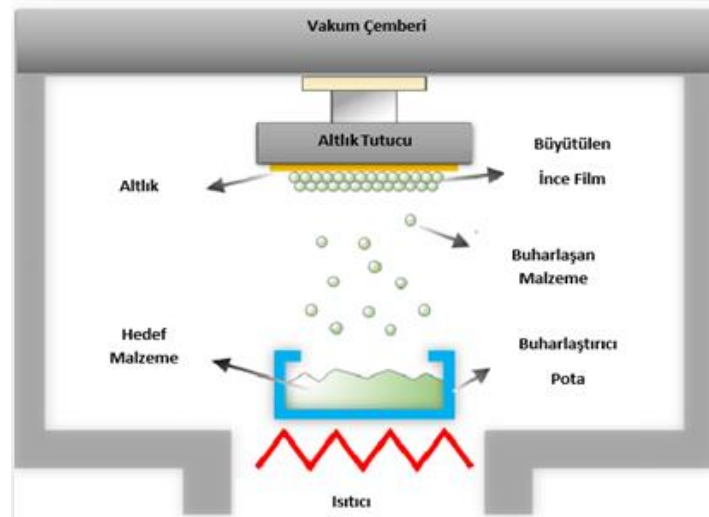


**Şekil 3. 3** BİT olarak kullanılan fitalosiyenin bileşiğinin moleküler yapısı

Kullanılan söz konusu bileşiklerin ince filmleri döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla, söz konusu fitalosiyenin bileşiğinin belirli bir konsantrasyonda çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti döndürerek kaplama yöntemiyle perovskit tabakasının yüzeyine kaplanmıştır. Tüm aygıtlarda aynı kalınlıkta BİT oluşturmak için fitalosiyenin çözeltisi  $5 \times 10^{-3}$  M'da sabit tutulmuştur. Yine tüm aygıtlarda döndürme hızı ve süresi sırasıyla 4000 rpm ve 30 s olarak seçilmiştir.

### 3.1.5 Katot Tabakasının Kaplanması

Perovskit tabanlı güneş hücrelerin üretiminin son aşaması olan üst elektrot (katot) kaplama işlemidir. Üretilen tüm hücrelerde katot malzemesi olarak %99.99 saflıkta gümüş (Ag) kullanılmıştır. Katot tabakasının oluşturulmasında ısı buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan ısı buharlaştırma sisteminin şematik bir gösterimi Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

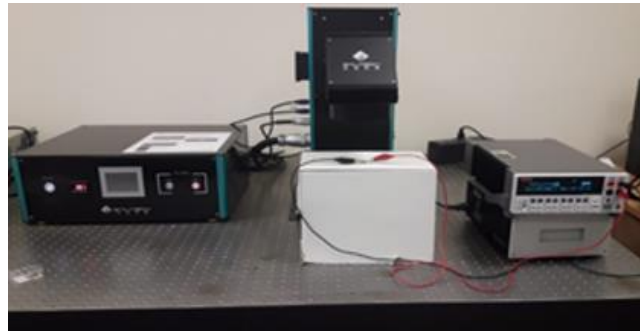


**Şekil 3. 4** Isıl buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi

Isıl buharlaştırma yöntemi, yüksek vakum ortamında kaplama malzemesinin ısı olarak buhar faza geçirilerek istenilen yüzeyde kondanse olması esasına dayanır. Katot tabakasının oluşturulması esnasında film kalınlığının kontrolü en önemli parametrelerden birisidir. Çalışmalarımız kapsamında üretilen aygıtlarda katot tabakasının kalınlığının belirlenmesinde yüzey akustik dalga tabanlı bir sensör kullanılmış ve tüm aygıtlarda katot tabaka kalınlığı 120 nm olacak şekilde ayarlanmıştır.

### 3.2 Aygıtların Karakterizasyonu

Üretilen aygıtlarda I-V ölçümleri (Şekil 3.5), olası histeresis etkisini belirlemek amacıyla, gerilim taramasının pozitiften negatife ve negatiften pozitifte doğru olmak üzere  $\pm 1$  Volt aralığında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3. 5** I-V ölçümlerinde kullanılan deneysel düzenek

Üretilen perovskit fotovoltaik hücrelerin akım-gerilim karakteristikleri güneş simülatörü (ENLITECH) altında, ASTM standartlarına göre AM 1.5G spektrumunda

100 mW/cm<sup>2</sup> ışık şiddeti altında oda sıcaklığında Keithley 2400 SMU model elektrometre kullanılarak yapılmıştır.

Bu bölümde, tez kapsamında yapılan çalışmaların her bir aşamasında yapılan karakterizasyon çalışmalarından elde edilen bulgular verilmiştir.

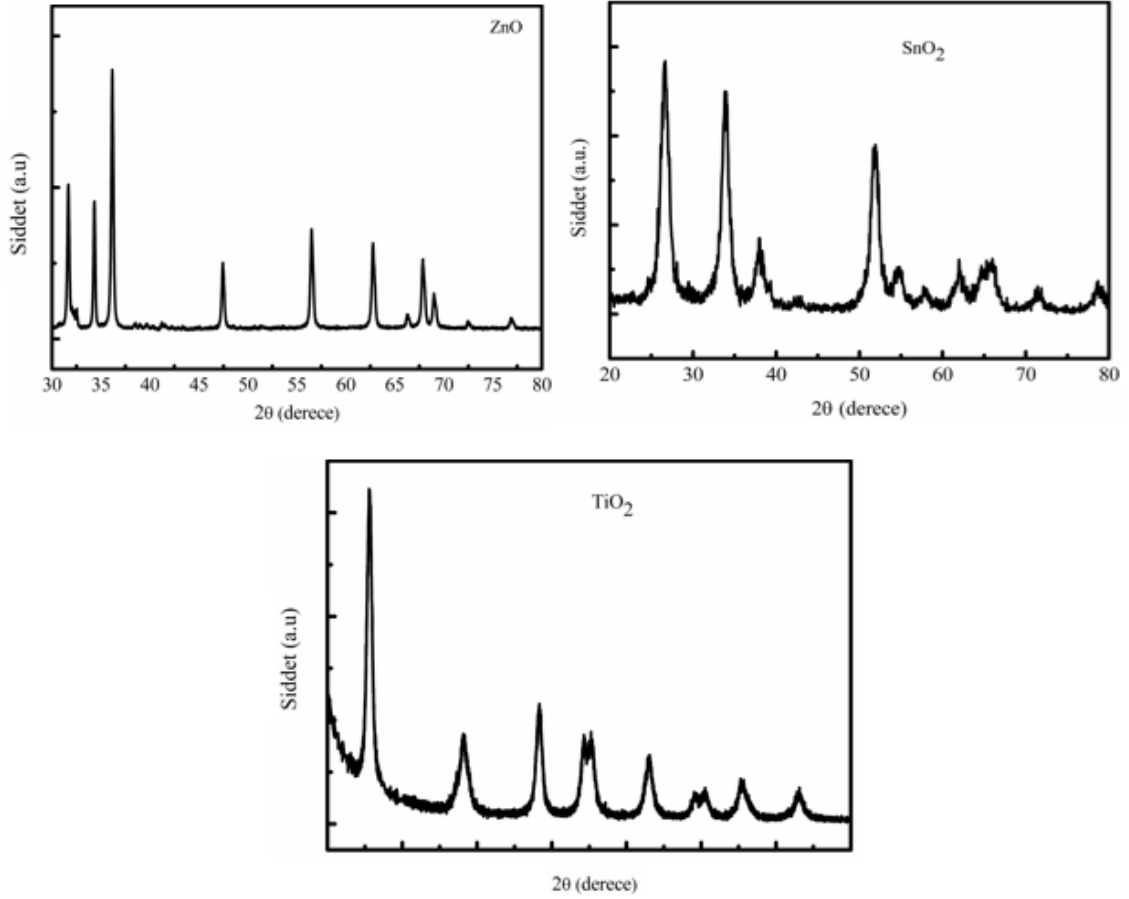
### 4.1 EİT Tabakasının Yapısal Özelliklerinin İncelenmesinden Elde Edilen Bulgular

EİT olarak kullanılan malzemelerin yapısal analizleri XRD yöntemiyle yapılmıştır. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Bu yöntem Bragg yasasına dayanır. X-Işını kırınımı tekniği temel olarak bir X-ışını kaynağından (Cu) alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) parçacıkları üretilerek bir örnek üzerine yönlendirilmesi ve yönlendirilen parçacığın örneğe ait kristal yapısına bağlı olarak yansıma açılarının tespit edilmesi prensibine dayanmaktadır.

EİT olarak kullanılan malzemelerin  $2\theta$ 'nın  $30^\circ$  ile  $80^\circ$  arasındaki değerleri için elde edilen XRD spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

ZnO için elde edilen XRD spektrumunda  $2\theta$ 'nın  $31.67^\circ$ ,  $34.33^\circ$ ,  $36.15^\circ$ ,  $47.46^\circ$ ,  $56.52^\circ$ ,  $62.78^\circ$ ,  $66.29^\circ$ ,  $67.88^\circ$ ,  $69.02^\circ$ ,  $72.47^\circ$  ve  $76.88^\circ$  değerlerinde gözlemlenen pikler sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), ve (202) kristal düzlemlerindeki yansımalara yorulmuştur (JCPDS Card No. 01-79-0207).

$\text{SnO}_2$ 'nin XRD spektrumunda  $2\theta = 26.7^\circ$ ,  $34.3^\circ$ ,  $38.0^\circ$ ,  $51.9^\circ$ ,  $54.8^\circ$ ,  $57.7^\circ$ ,  $62.0^\circ$ ,  $66.0^\circ$ ,  $71.4^\circ$ ,  $78.7^\circ$ ,  $83.87^\circ$  değerlerinde gözlemlenen pikler sırasıyla (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (301), (202) ve (321) düzlemlerindeki yansımalara yorumlanmıştır.  $2\theta$ 'nın  $26.7^\circ$  değerinde gözlemlenen en şiddetli pik  $\text{SnO}_2$ 'nin daha çok (110) yöneliminde büyüdüğünün göstergesi olarak yorumlanmıştır (JCPDS card No.41-1445).



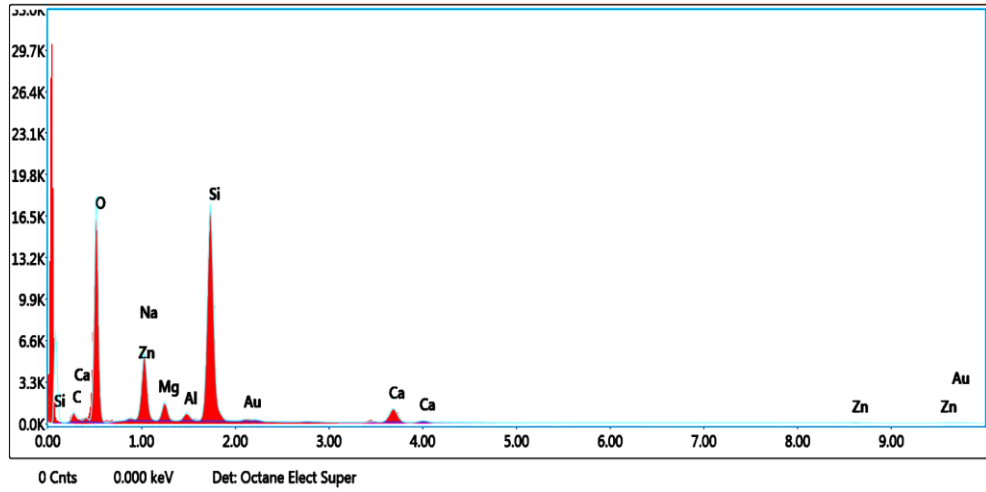
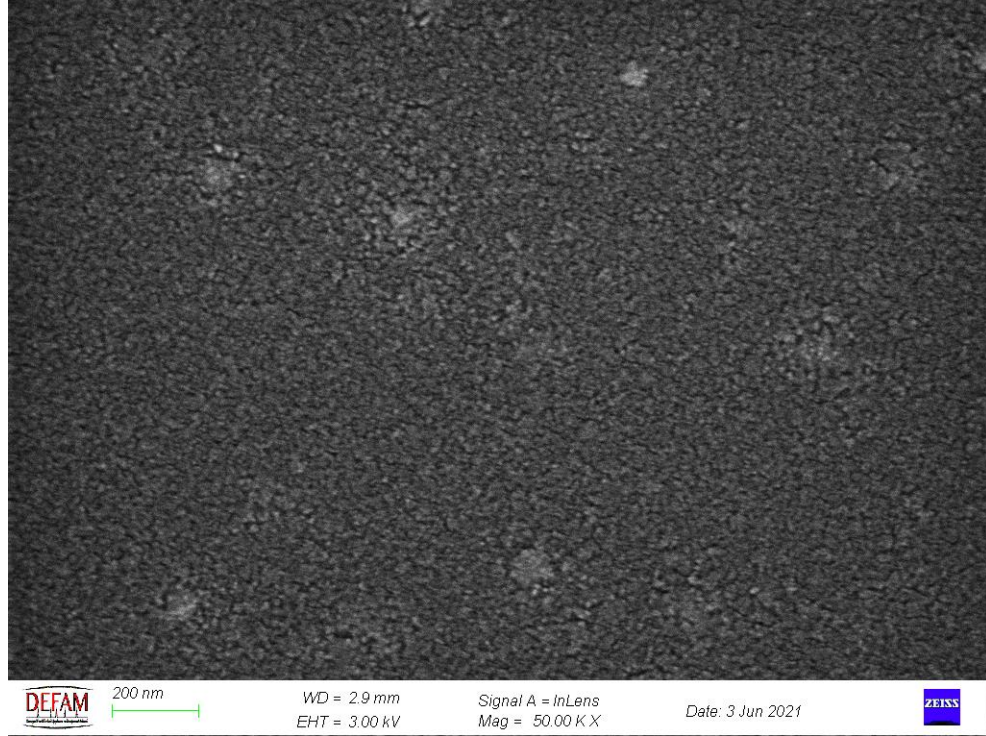
**Şekil 4. 1** EİT tabakalarına ait XRD spektrumları

TiO<sub>2</sub>'nin XRD spektrumunda  $2\theta = 25.6^\circ, 38.3^\circ, 48.3^\circ, 54.3^\circ, 55.2^\circ, 63.1^\circ, 69.4^\circ, 70.5^\circ, 75.3^\circ$  ve  $83.1^\circ$  de gözlemlenen pikler sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), ve (303) kristal düzlemlerindeki yansımalara yorumlanmıştır. Gözlemlenen XRD spektrumu anatase TiO<sub>2</sub> kristal düzlemidir. Tüm pikler anatase fazda TiO<sub>2</sub> oluşuğunu açık bir şekilde göstermektedir (JCPDS-21-1272). TiO<sub>2</sub>'nin XRD spektrumunda diğer fazlara ait bir pik gözlemlenmemiştir.

## 4.2 EİT Tabakalarının Morfolojik İncelenmesinden Elde Edilen Bulgular

EİT'lerinin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yöntemiyle incelenmiştir. SEM görüntüsü yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması, taratma sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması, bu

bilgilerin sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Şekil 4.2'de ZnO 'nun SEM görüntüleri ve EDX sonuçları verilmiştir.

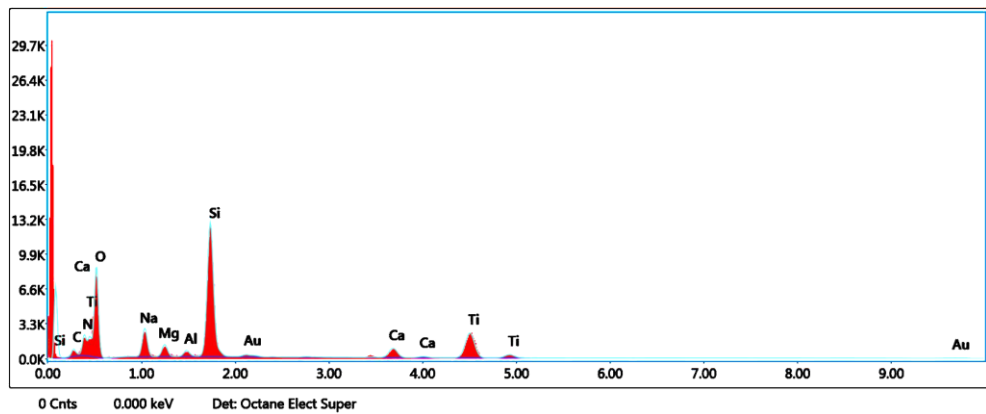
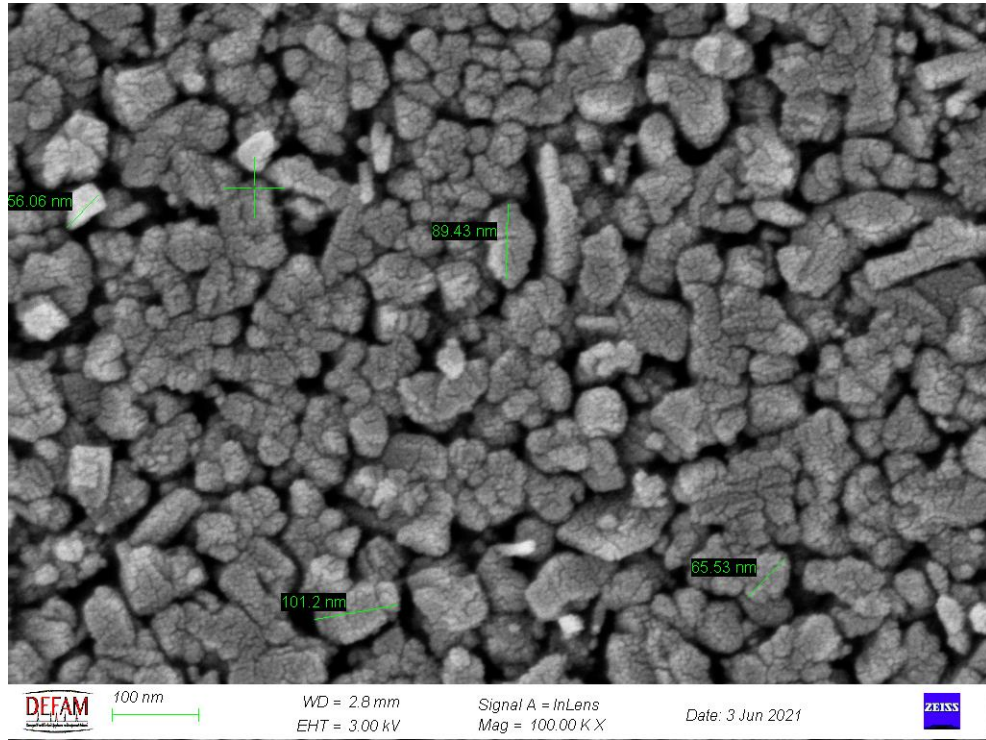


**Şekil 4. 2** ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları

SEM görüntüleri 1 cm 'lik ölçek 200 nm 'ye karşılık gelecek şekilde ve 50 000 büyütme altında elde edilmiştir. Şekil 4.2'den görülebileceği gibi ZnO filmin oldukça homojen boyutlardaki nano boyutlu parçacıklardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Parçacıklar oldukça sıkı paketlenmiş ve nm boyutlarındadır.

ZnO ince filmlerde EDX analizleri yaklaşık 40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$  'lik bir alan taranmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. EDX sonuçları ZnO 'nun oluştuğunu açıkça göstermektedir. Zn ve O dışındaki elementlerin taşıyıcıdan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Çalışmalar kapsamında elektron iletim tabakası olarak kullanılan bir diğer malzeme  $\text{TiO}_2$ 'dir. Şekil 4.3'de  $\text{TiO}_2$  ince filmlerin 100 000 büyütme altındaki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları gösterilmiştir.



**Şekil 4. 3**  $\text{TiO}_2$  ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları

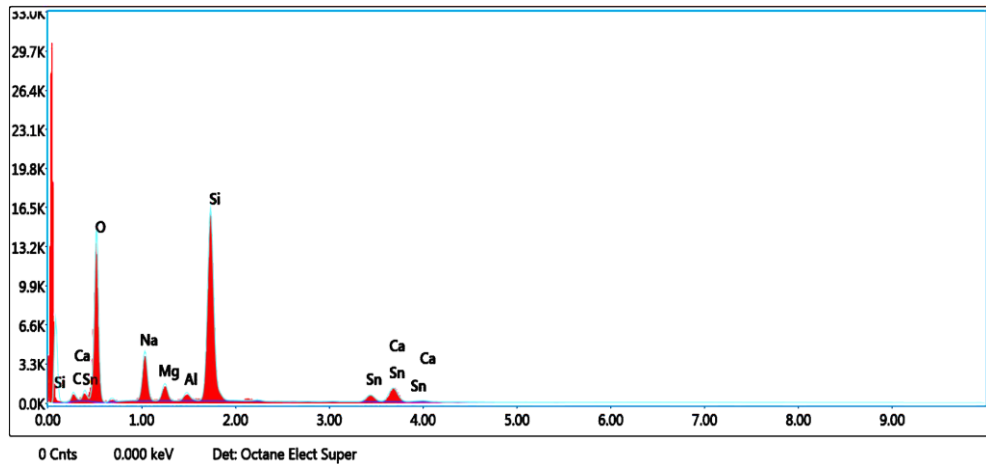
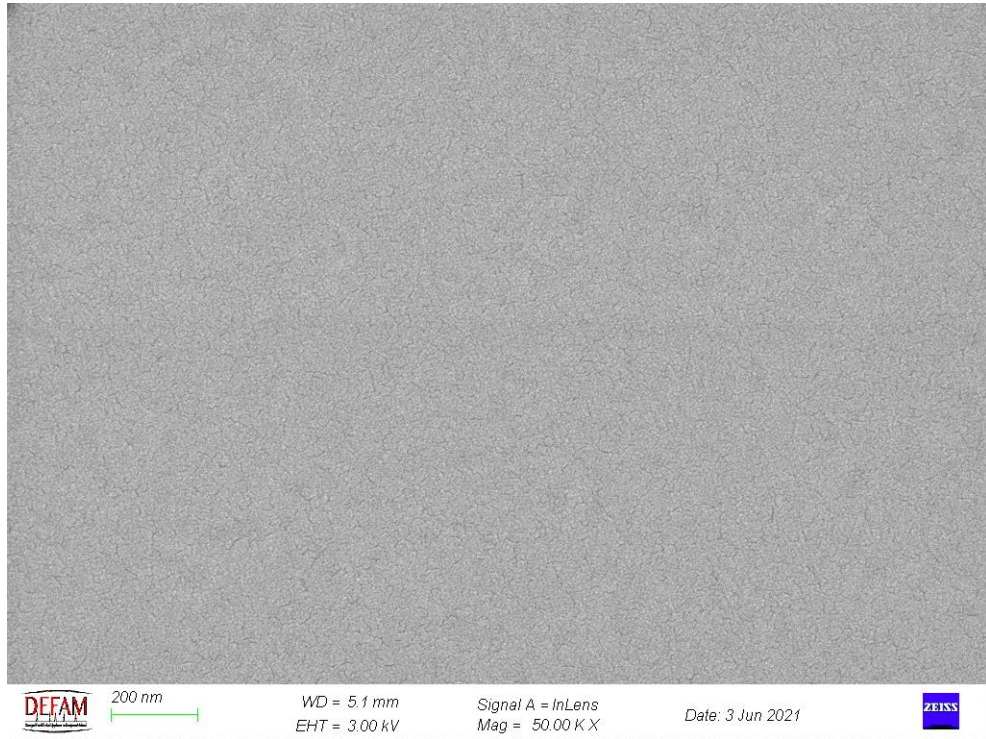
$\text{TiO}_2$  filmlerde parçacık boyutunun homojen olmayıp 56 nm ile 101 nm arasında değiştiği görülmüştür.  $\text{TiO}_2$ 'nin SEM görüntülerinde gözlemlenen bir diğer durumda



parçacıkların geometrilerinin farklılığıdır. Filmin rastgele şekillere sahip granüllerden oluştuğu görülmüştür.

TiO<sub>2</sub> ince filmlerde EDX analizleri de yine yaklaşık 40 µm x 40 µm 'lik bir alan taranmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. EDX sonuçları TiO<sub>2</sub>'nin oluştuğunu açıkça göstermektedir. Ti ve O dışındaki elementlerin taşıyıcı kaynaklı oldukları sonucuna varılmıştır.

SnO<sub>2</sub> filmin 50 000 büyütme koşullarında (1 cm 200 nm 'ye karşılık gelecek şekilde) elde edilen SEM görüntüleri ile 40 µm x 40 µm 'lik bir alan taranarak elde edilen EDX analiz sonuçları Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



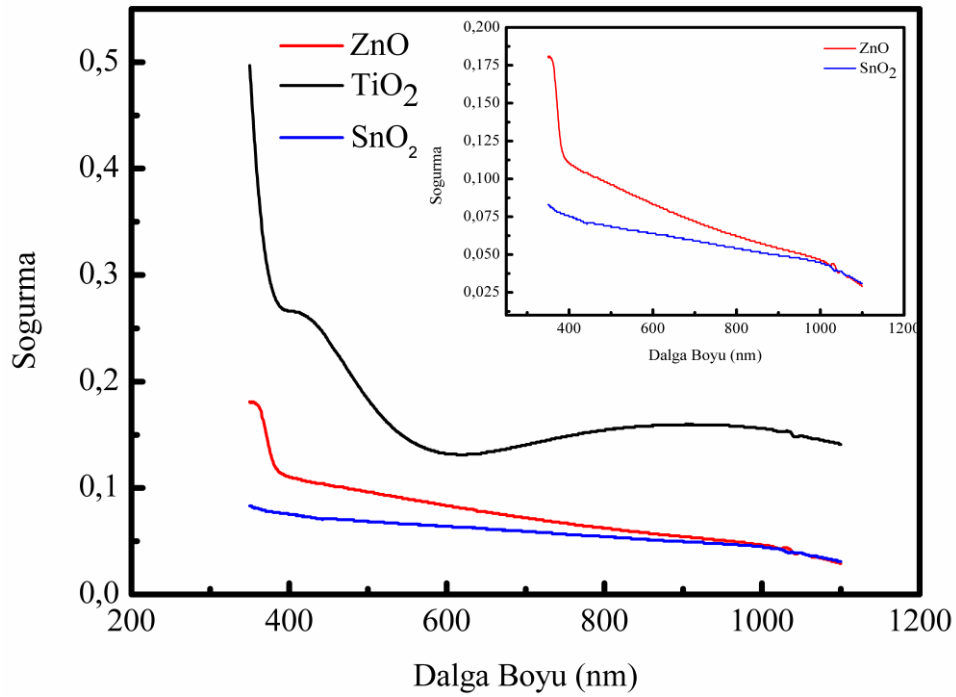
Şekil 4. 4 SnO<sub>2</sub> filme ait SEM görüntüleri ve EDX sonuçları

SEM görüntülerinden SnO<sub>2</sub> nano parçacıkların oldukça homojen oldukları ve aralarındaki uzaklığın oldukça küçük olduğu görülmüştür. EDX analizleri SnO<sub>2</sub> elde edildiğini açıkça göstermektedir.

EDX analizlerinde Sn, Ti, Zn'ye ait piklerin literatürle uyumlu olan enerji aralığında olduğu görülmüştür [79-81].

### 4.3 EİT Tabakalarının Optik Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

EİT tabakalarının optik özellikleri 300 nm ile 1100 nm dalga boyu aralığında soğurma katsayıları ölçülmek suretiyle karakterize edilmiştir. EİT tabakalarının ölçülen soğurma spektrumları Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 5 EİT'lerin soğurma spektrumları

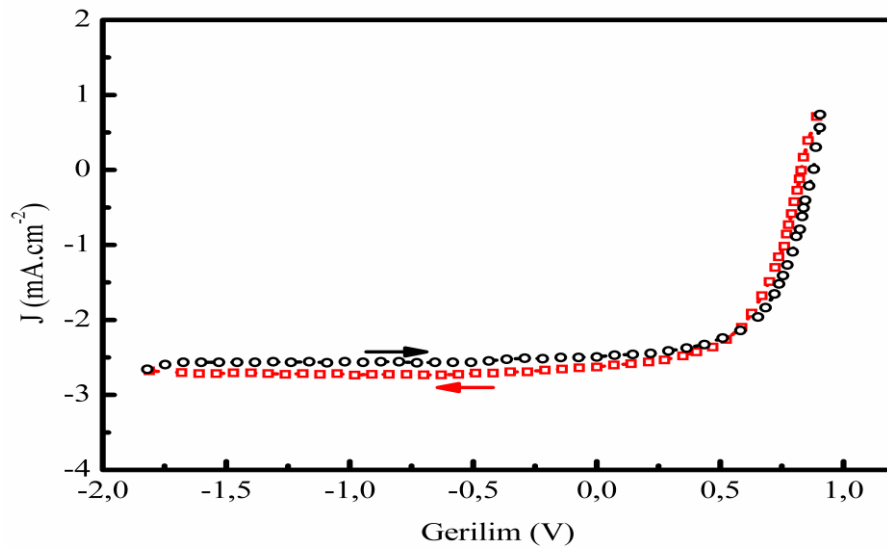
EİT'lerin ölçülen soğurma spektrumlarından 2.5 denklemi kullanılarak optik band aralıkları hesaplanmıştır. Hesaplanan optik band aralıkları SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve ZnO için sırasıyla 2.7 eV, 3.2 eV ve 3.1 eV olarak bulunmuştur.

## 4.4 Akım-Gerilim Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

### 4.4.1 EİT Olarak SnO<sub>2</sub>'in Kullanıldığı Aygıtlar

Tez çalışmaları kapsamında üretilen hücrelerin temel performans parametreleri (açık devre gerilimi, kısa devre akımı, maksimum güç aktarım akım ve gerilimi, dolgu faktörü, güç dönüşüm verimleri) ölçülen Akım(I)-Gerilim(V) karakteristiklerinden belirlenmiştir. Bu amaçla, elektron iletim tabakası olarak SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve ZnO metal oksitler, soğurucu tabaka olarak sekiz farklı oranda hazırlanmış perovskite malzeme ve boşluk iletim malzemesi olarak da fitalosiyeninler kullanılmıştır. Çalışmada 24 güneş hücresi üretilmiş olup ileri ve geri tarama yapılarak (+1V ve -1V aralığında ve -1V ve +1V aralığında) I-V ölçümleri alınmıştır.

Üretilen aygıtlarda I-V ölçümleri, olası histeresis etkisini belirlemek amacıyla, gerilim taramasının pozitiften negatife ve negatiften pozitifte doğru olmak üzere  $\pm 1$  Volt aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6'da, bir örnek teşkil etmesi bakımından, EİT olarak SnO<sub>2</sub>'in kullanıldığı ve MAI:PbI<sub>2</sub> oranının 1:04 olduğu hücrenin I-V karakteristiği gösterilmiştir.

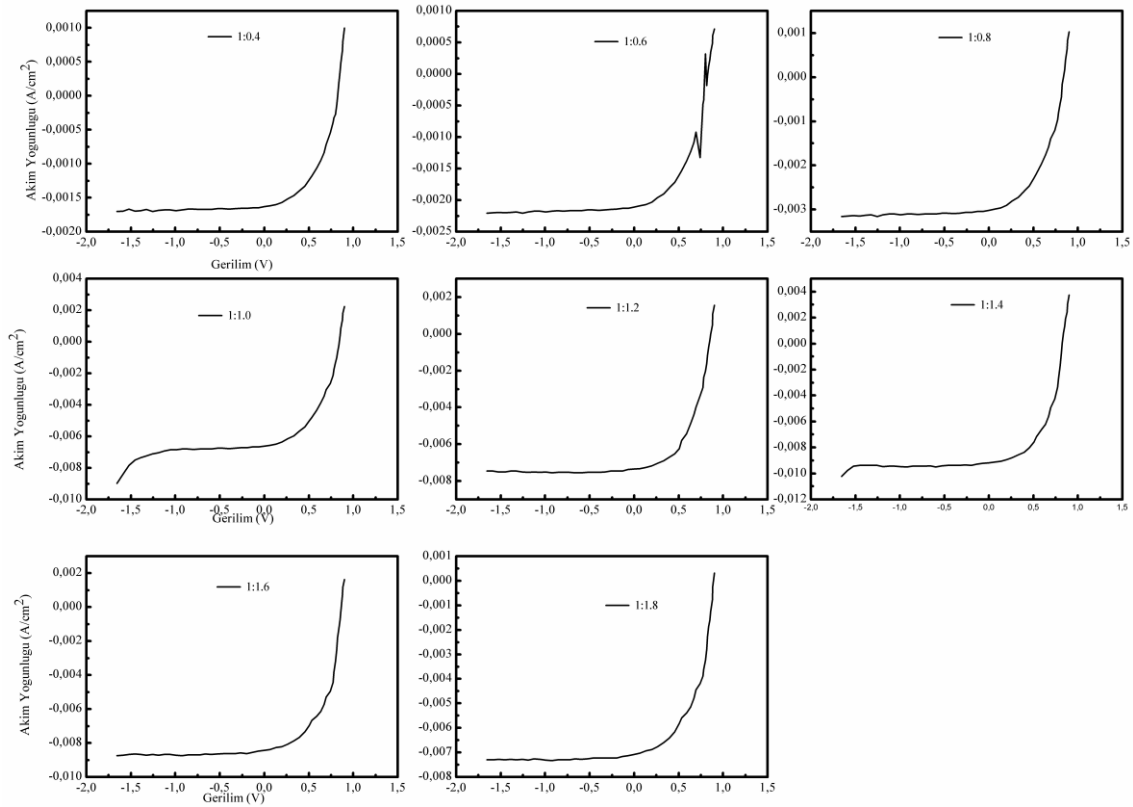


**Şekil 4. 6** MAI:PbI<sub>2</sub> oranının 1:0.4 olduğu hücrenin I-V karakteristiği

Şekil 4.6'nın dikkatlice incelenmesinden açık bir şekilde görüleceği gibi anot ve katot arasına uygulanan gerilimin '+'dan '-' ye giderkenki değerlerinde gözlemlenen akım değerleri ile gerilimin '-'den '+'ya giderkenki değerlerinde gözlemlenen akım değerleri arasında bir fark olduğu gözlemlenmiştir. En büyük histeresis etkisi

$\text{SnO}_2$ 'in kullanıldığı aygıtlarda gözlemlenmiş olmakla beraber diğer aygıtlarda da küçükte olsa benzer histeresis etkisi gözlemlenmiştir.

Daha öncede bahsedildiği gibi, bu tez çalışmasının temel amaçlarından biriside MAI:PbI<sub>2</sub> oranının hücre performansına etkisinin belirlenmesidir. Bu amaçla her bir elektron iletim tabakası için MAI:PbI<sub>2</sub> oranının 1:0.4 ile 1:1.8 arasında değişen sekiz farklı değeri için hücreler üretilmiştir. Şekil 4.6 MAI:PbI<sub>2</sub> oranının hücrelerin, gerilim taramasının pozitiften negatife olduğu durum için, I-V karakteristiklerine etkisini göstermektedir.



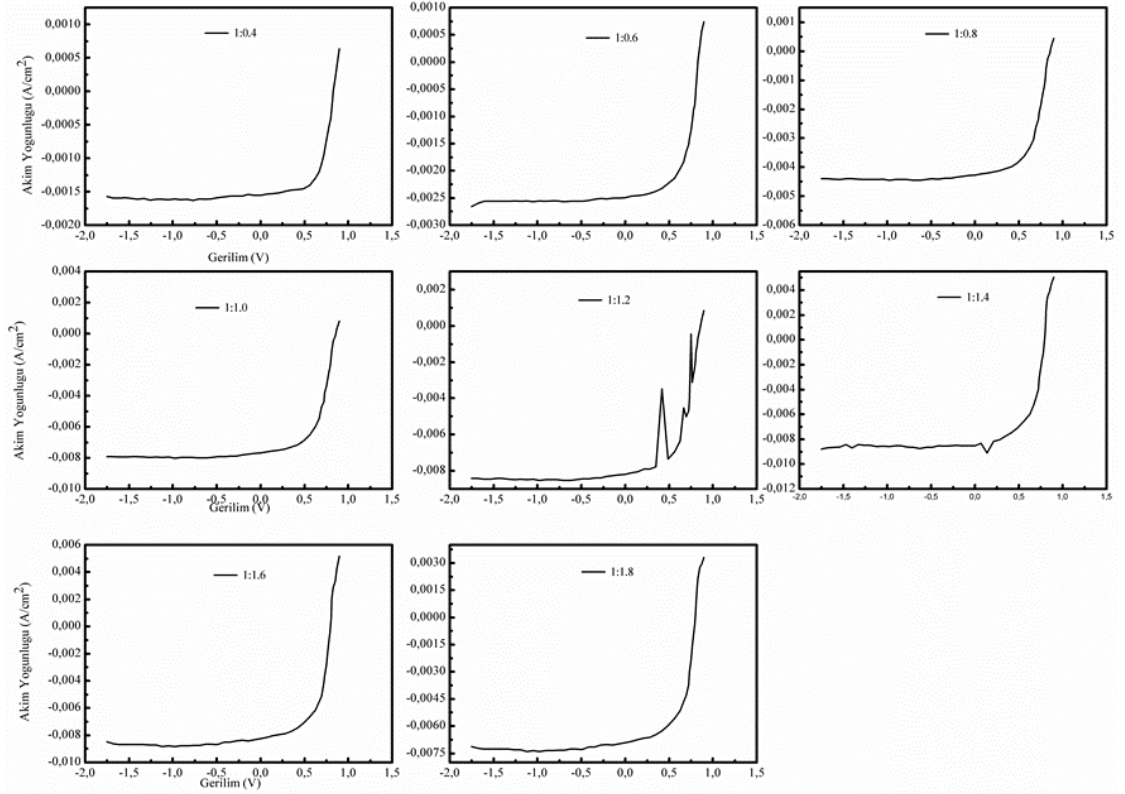
**Şekil 4. 7** MAI:PbI<sub>2</sub> oranının hücrelerin I-V karakteristiklerine etkisi

Şekil 4.7'de gösterilen I-V karakteristiklerinden hesaplanan performans parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Görüleceği gibi, temel performans parametrelerini etkileyen açık devre gerilimi, kısa devre akımı gibi parametrelerin MAI:PbI<sub>2</sub> oranına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Gerilim taramasının pozitiften negatife doğru olması durumunda maksimum açık devre gerilimi ve maksimum güç dönüşüm verimi karışım oranının 1:1.2 değerinde gözlemlenirken maksimum kısa devre akımı karışım oranının 1:1.4 olduğu durumda gözlemlenmiştir.

**Tablo 4. 1** SnO<sub>2</sub> tabanlı aygıtların performans parametreleri

MAI:PbI <sub>2</sub> Oranı	V <sub>oc</sub> (V)	I <sub>sc</sub> (mA)	I <sub>max</sub> (mA)	V <sub>max</sub> (V)	FF (%)	η (%)
1:0.4	0.80	1.48	1.36	0.49	56	0.66
1:0.6	0.83	2.63	2.43	0.40	45	0.98
1:0.8	0.85	4.21	3.87	0.47	50	1.80
1:1.0	0.89	7.70	7.10	0.49	50	3.43
1:1.2	0.93	8.33	7.60	0.51	50	3.87
1:1.4	0.83	8.86	7.95	0.38	41	3.02
1:1.6	0.83	8.15	7.31	0.39	42	2.84
1:1.8	0.77	6.28	5.82	0.46	50	2.42

Anot ile katot arasına uygulanan gerilimin tarama yönüne bağlılığını göstermesi bakımından, aynı aygıtlarda gerilim taramasının tersine çevrilmesi (negatif gerilimlerden pozitif gerilimlere doğru tarama) durumunda elde edilen I-V karakteristikleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



**Şekil 4. 8** SnO<sub>2</sub> tabanlı aygıtlarda MAI:PbI<sub>2</sub> oranının I-V karakteristiklerine etkisi

Elde edilen I-V karakteristiklerinin benzer davranış sergiledikleri (kısa devre akımı şiddetle MAI:PbI<sub>2</sub> oranına bağlı iken, belirli bir değere kadar artıp sonra düşmesi ve açık devre geriliminin karışım oranından daha az etkilenmesi) gözlemlenmiştir. Aygıtların bu koşullar altında hesaplanan performans parametreleri Tablo 4.2’de toplanmıştır.

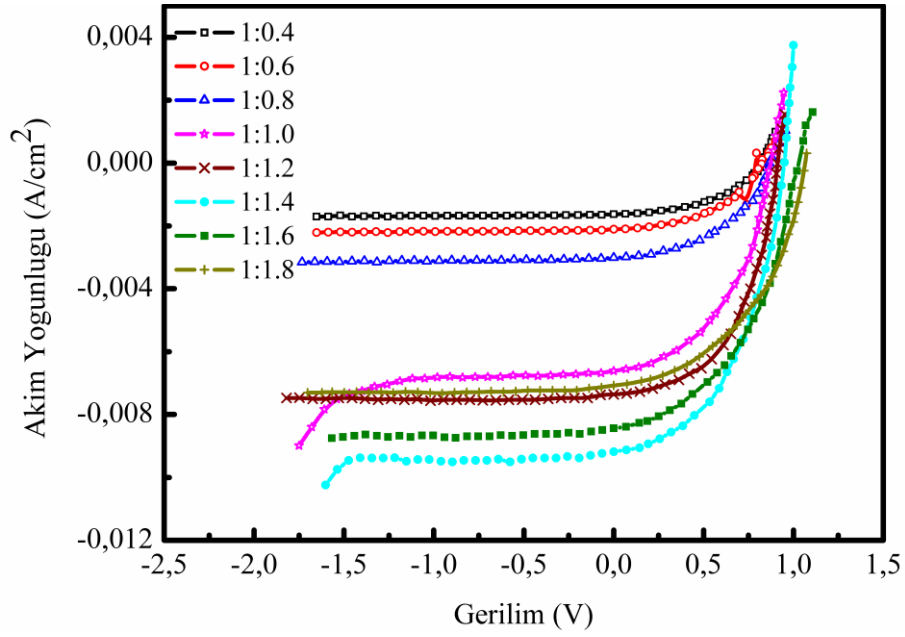
**Tablo 4.2** Gerilim taramasının negatiften pozitif yönü için elde edilen performans parametreleri

MAI:PbI <sub>2</sub> Oranı	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA)	$I_{max}$ (mA)	$V_{max}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
1:0.4	0.83	1.55	1.30	0.63	63	0.81
1:0.6	0.86	2.49	2.14	0.58	58	1.24
1:0.8	0.88	4.28	3.84	0.52	53	2.00
1:1.0	0.93	7.70	6.92	0.55	53	3.80
1:1.2	0.97	8.19	7.36	0.57	53	4.21
1:1.4	0.82	8.54	7.47	0.38	40	2.80
1:1.6	0.83	8.25	7.49	0.38	41	2.81
1:1.8	0.80	6.91	5.96	0.44	48	2.65

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’nin karşılaştırılmasından görüleceği gibi temel performans parametreleri uygulanan gerilimin yönüne bağlı olarak küçüğe olsa değişiklikler göstermektedir. Örneğin, MAI:PbI<sub>2</sub> oranının 1:1.2 olduğu durumda pozitiften negatife taramalar için elde edilen açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve güç dönüşüm verimi sırasıyla 0.93 V, 8.33 mA ve %3.87 iken tarama yönünün değiştirilmesi durumunda elde edilen veriler sırasıyla 0.97 V, 8.19 mA ve % 4.21’dir.

#### 4.4.2 EİT Olarak TiO<sub>2</sub>’nin Kullanıldığı Aygıtlar

EİT olarak TiO<sub>2</sub>’nin kullanıldığı aygıtların aydınlatma koşullarında ölçülen, gerilimin pozitiften negatife ve negatiften pozitif doğru taramaları için, I-V karakteristikleri sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10’da gösterilmiştir.



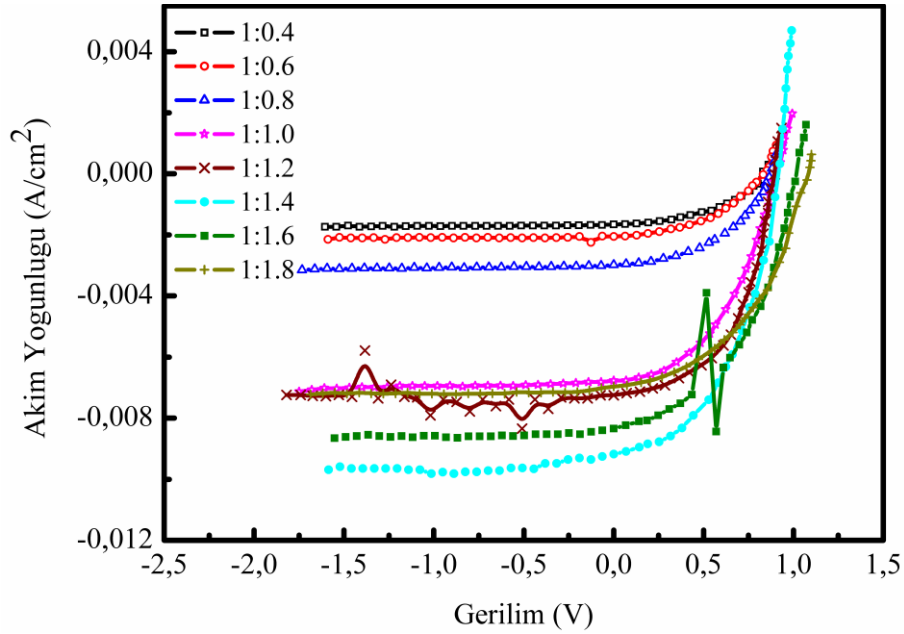
**Şekil 4. 9** EİT olarak TiO<sub>2</sub>'nin kullanıldığı aygıtların I-V karakteristikleri

Şekil 4.9'da gösterilen I-V karakteristiklerinden hesaplanan performans parametreleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Görüleceği gibi, temel performans parametrelerini etkileyen açık devre gerilimi, kısa devre akımı gibi parametrelerin MAI:PbI<sub>2</sub> oranına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Gerilim taramasının pozitiften negatife doğru olması durumunda maksimum güç dönüşüm verimi ve maksimum kısa devre akımı karışım oranınının 1:1.4 olduğu oranda gözlenirken, maksimum açık devre gerilimi 1:1.8 karışım oranında gözlemlenmiştir.

**Tablo 4. 3** TiO<sub>2</sub> tabanlı aygıtların performans parametreleri

MAI:PbI <sub>2</sub> Oranı	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA)	$I_{max}$ (mA)	$V_{max}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
1:0.4	0.84	1.66	1.60	0.19	22	0.31
1:0.6	0.83	2.05	2.01	0.13	15	0.26
1:0.8	0.87	2.98	2.93	0.14	16	0.41
1:1.0	0.89	6.77	6.57	0.21	23	1.39
1:1.2	0.90	7.25	6.27	0.49	47	3.07
1:1.4	0.94	9.18	8.32	0.38	37	3.19
1:1.6	1.01	8.35	7.52	0.37	33	2.78
1:1.8	1.09	6.98	6.65	0.27	24	1.83

Anot ile katot arasına uygulanan gerilimin tarama yönüne bağlılığını göstermesi bakımından, aynı aygıtlarda gerilim taramasının tersine çevrilmesi (negatif gerilimlerden pozitif gerilimlere doğru tarama) durumunda elde edilen I-V karakteristikleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 4. 10** EİT olarak TiO<sub>2</sub>'nin kullanıldığı aygıtların I-V karakteristikleri

Elde edilen I-V karakteristiklerinin benzer davranış sergiledikleri (kısa devre akımı şiddetle MAI:PbI<sub>2</sub> oranına bağlı iken, belirli bir değere kadar artıp sonra düşmesi, ve açık devre geriliminin karışım oranıyla birlikte nispeten artması) gözlemlenmiştir. Aygıtların bu koşullar altında hesaplanan performans parametreleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'ün karşılaştırılmasından görüleceği gibi temel performans parametreleri uygulanan gerilimin yönüne bağlı olarak küçükte olsa değişiklikler göstermektedir. Örneğin, MAI:PbI<sub>2</sub> oranının 1:1.4 olduğu durumda pozitiften negatife taramalar için elde edilen açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve güç dönüşüm verimi sırasıyla 0.94 V, 9.18 mA ve %3.19 iken tarama yönünün değiştirilmesi durumunda elde edilen veriler sırasıyla 0.95 V, 9.18 mA ve % 3.23'tür.



**Tablo 4.4** Gerilim taramasının negatiften pozitif yönü için elde edilen performans parametreleri

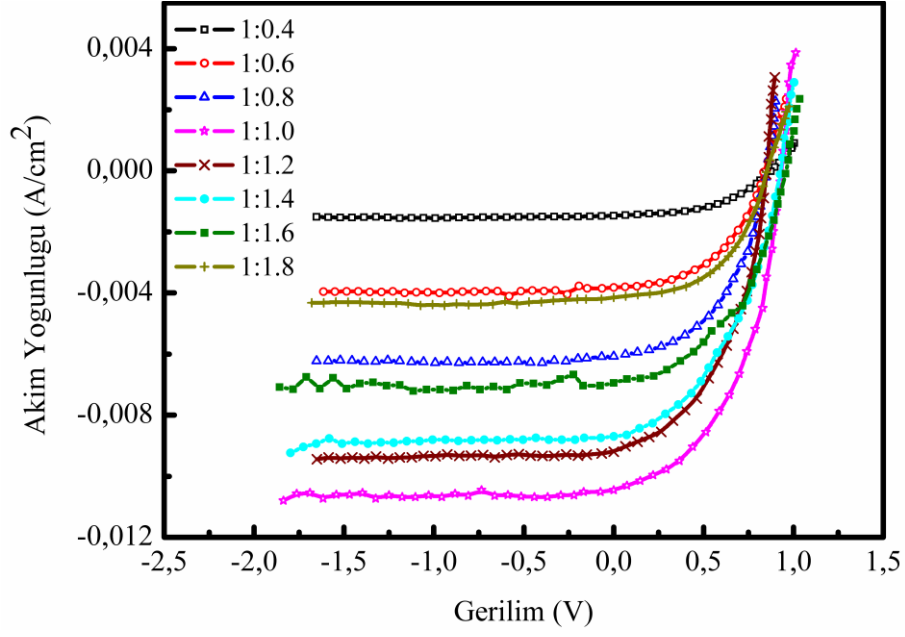
MAI:PbI <sub>2</sub> Oranı	V <sub>oc</sub> (V)	I <sub>sc</sub> (mA)	I <sub>max</sub> (mA)	V <sub>max</sub> (V)	FF (%)	η (%)
1:0.4	0.82	1.63	1.57	0.20	23	0.31
1:0.6	0.82	2.11	2.07	0.13	16	0.28
1:0.8	0.87	3.01	2.96	0.14	16	0.42
1:1.0	0.86	6.61	6.37	0.21	24	1.36
1:1.2	0.91	7.36	6.52	0.49	48	3.21
1:1.4	0.95	9.18	8.36	0.38	37	3.23
1:1.6	0.99	8.44	7.65	0.38	34	2.84
1:1.8	1.06	7.08	6.76	0.27	25	1.88

Tablolardan da görüldüğü üzere ETL'nin TiO<sub>2</sub> olarak yapıldığı hücrelerde histerisis etkisi çok azdır.

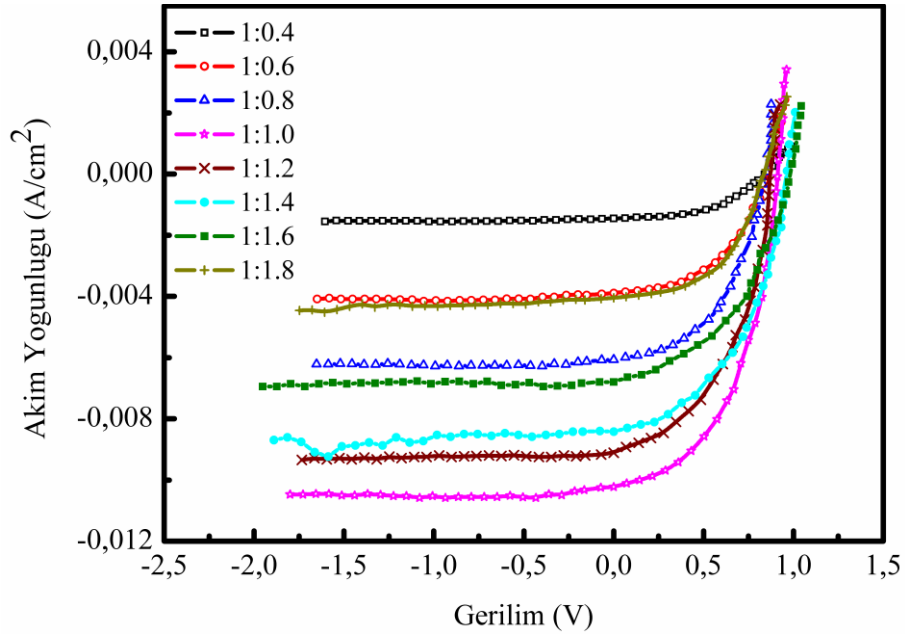
#### 4.4.3 EİT Olarak ZnO'nun Kullanıldığı Aygıtlar

EİT olarak ZnO'nun kullanıldığı aygıtların aydınlatma koşullarında ölçülen, gerilimin pozitiften negatife ve negatiften pozitif doğru taramaları için, I-V karakteristikleri sırasıyla Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir.

Şekil 4.11'de gösterilen I-V karakteristiklerinden hesaplanan performans parametreleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Görüleceği gibi, temel performans parametrelerini etkileyen açık devre gerilimi, kısa devre akımı gibi parametrelerin MAI:PbI<sub>2</sub> oranına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Gerilim taramasının pozitiften negatife doğru olması durumunda maksimum güç dönüşüm verimi ve maksimum kısa devre akımı karışım oranı 1:1.0 olduğu durumda gözlenirken, maksimum açık devre gerilimi 1:1.4 ve 1:1.6 karışım oranında gözlemlenmiştir.



**Şekil 4. 11** EİT olarak ZnO'nun kullanıldığı aygıtların I-V karakteristikleri



**Şekil 4. 12** EİT olarak ZnO'nun kullanıldığı aygıtların I-V karakteristikleri

Anot ile katot arasında uygulanan gerilimin tarama yönüne bağlılığını göstermesi bakımından, aynı aygıtlarda gerilim taramasının tersine çevrilmesi (negatif gerilimlerden pozitif gerilimlere doğru tarama) durumunda elde edilen I-V karakteristikleri Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

**Tablo 4. 5** ZnO tabanlı aygıtların performans parametreleri

<b>MAI:PbI<sub>2</sub> Oranı</b>	<b><i>V<sub>oc</sub></i> (V)</b>	<b><i>I<sub>sc</sub></i> (mA)</b>	<b><i>I<sub>max</sub></i> (mA)</b>	<b><i>V<sub>max</sub></i> (V)</b>	<b>FF (%)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
1:0.4	0.84	1.45	1.32	0.39	42	0.51
1:0.6	0.86	3.89	3.52	0.38	39	1.30
1:0.8	0.85	6.07	5.59	0.33	36	1.86
1:1.0	0.91	10.2	9.42	0.36	36	3.34
1:1.2	0.87	9.10	8.46	0.28	30	2.38
1:1.4	0.97	8.42	8.59	0.38	40	3.27
1:1.6	0.97	6.80	5.88	0.39	35	2.31
1:1.8	0.85	4.05	3.66	0.40	43	1.48

Elde edilen I-V karakteristiklerinin benzer davranış sergiledikleri (kısa devre akımı şiddetle MAI:PbI<sub>2</sub> oranına bağlı iken, belirli bir değere kadar artıp sonra düşmesi, ve açık devre geriliminin karışım oranıyla birlikte nispeten artması ve sonra azalması) gözlemlenmiştir. Aygıtların bu koşullar altında hesaplanan performans parametreleri Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

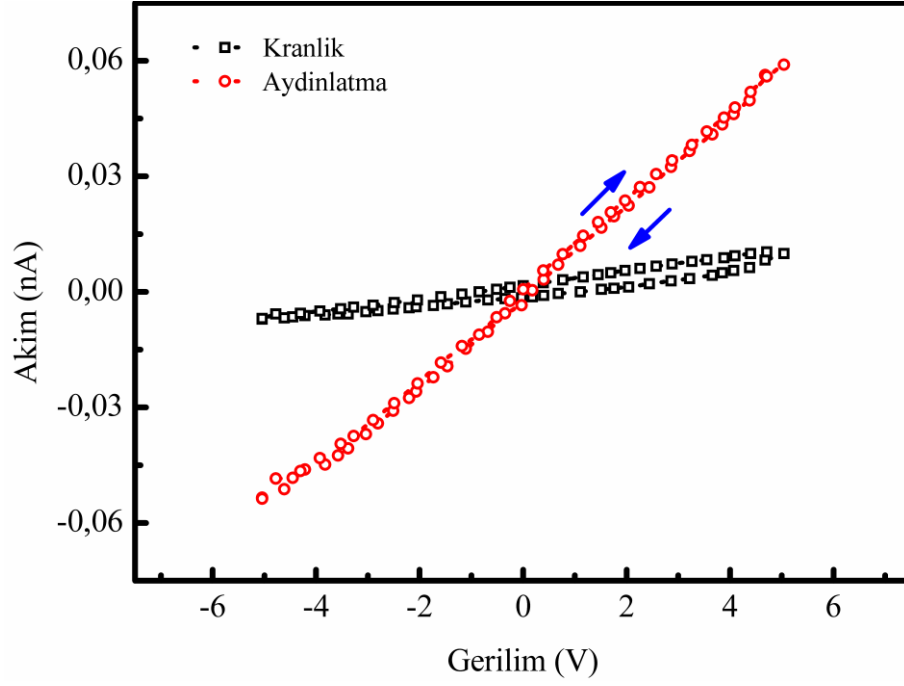
**Tablo 4. 6** Gerilim taramasının negatiften pozitif yönü için elde edilen performans parametreleri

<b>MAI:PbI<sub>2</sub> Oranı</b>	<b><i>V<sub>oc</sub></i> (V)</b>	<b><i>I<sub>sc</sub></i> (mA)</b>	<b><i>I<sub>max</sub></i> (mA)</b>	<b><i>V<sub>max</sub></i> (V)</b>	<b>FF %</b>	<b><math>\eta</math> %</b>
1:0.4	0.87	1.47	1.32	0.40	41	0.52
1:0.6	0.83	3.82	3.42	0.39	42	1.33
1:0.8	0.85	6.08	5.60	0.33	36	1.86
1:1.0	0.93	10.5	9.51	0.37	36	3.52
1:1.2	0.85	9.20	8.55	0.26	29	2.27
1:1.4	0.93	8.70	7.28	0.43	39	3.14
1:1.6	0.96	6.95	6.23	0.37	35	2.34
1:1.8	0.85	4.14	3.79	0.40	44	1.55

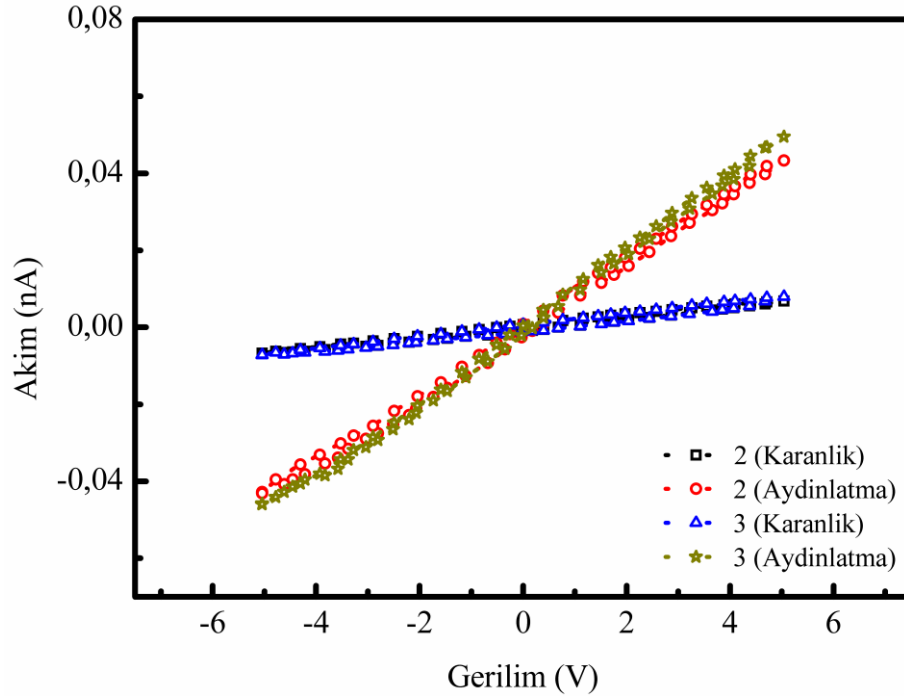
Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'nın karşılaştırılmasından görüleceği gibi temel performans parametreleri uygulanan gerilimin yönüne bağlı olarak küçükte olsa değişiklikler göstermektedir. Örneğin, MAI:PbI<sub>2</sub> oranının 1:1.0 olduğu durumda pozitiften negatife taramalar için elde edilen açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve güç dönüşüm verimi sırasıyla 0.91 V, 10.2 mA ve %3.34 iken tarama yönünün değiştirilmesi durumunda elde edilen veriler sırasıyla 0.93 V, 10.5 mA ve % 3.52'dir. MAI:PbI<sub>2</sub> oranının 1:1.4 olduğu durumda pozitiften negatife taramalar için elde edilen açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve güç dönüşüm verimi sırasıyla 0.97 V, 8.42 mA ve %3.27 iken tarama yönünün değiştirilmesi durumunda elde edilen veriler sırasıyla 0.93 V, 8.70 mA ve % 3.14'tür. Tablolardan da görüldüğü üzere EİT'nin ZnO olarak yapıldığı hücrelerde histerisis etkisi yine görülmektedir.

#### **4.4.4 Fitalosyanin Bileşiklerinin Foto İletkenlik Ölçümleri**

Bu Yüksek Lisans tez çalışmaları kapsamında üretilmesi planlanan foto voltaik aygıtlarda merkezinde kobalt, çinko ve manganez iyonları bulunan ve substitute grup olarak periferik konumda tetrakis(ethynylthiophene) gruplara sahip fitalosyanin bileşiklerinde foto iletkenlik çalışmaları yapılmıştır. Söz konusu bileşiklerin foto iletkenlik davranışları sıcaklığın ve dalga boyunun fonksiyonu olarak incelenmiştir. Diğer bileşiklerde gözlemlenen I-V davranışını temsil etmesi bakımından merkezinde Manganez iyonu bulunan bileşiğin karanlık ve aydınlatma koşullarındaki I-V karakteristikleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Şekil 4.13'den de görülebileceği gibi karanlık ortamda ölçülen I-V karakteristiğinde dikkate değer bir histeresis etkisi gözlemlenirken aydınlatma koşullarında histeresis etkisinin azalmaktadır.

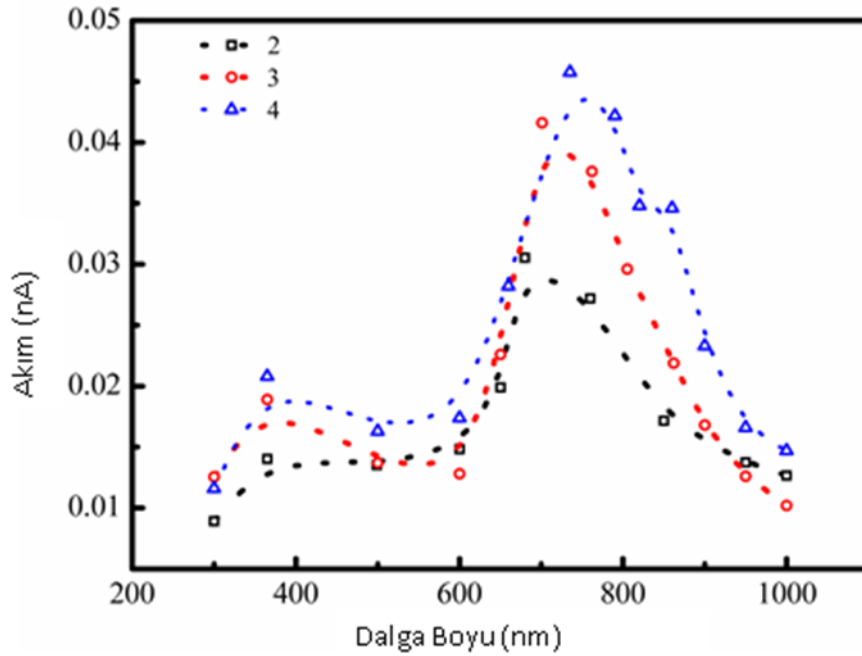


**Şekil 4. 13** MnPc filmin karanlık ve aydınlatma koşullarındaki I-V karakteristikleri  
Aydınlatma ile histeresis etkisinin azaldığından emin olmak için diğer bileşiklerde de aydınlatma şiddetine bağlı I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4. 14** CoPc ve ZnPc için karanlık ve aydınlık ortamlarda ölçülen I-V karakteristikleri

Şekil 4.14’de gösterildiği gibi diğer bileşiklerde de histeresis etkisinin aydınlatma ile azaldığı gözlemlenmiştir. Gerek Şekil 4.13 ve gerekse Şekil 4.14’de gösterilen I-V karakteristiklerinde aydınlatma koşulları altında gözlemlenen, karanlık ortamda elde edilen I-V karakteristikleri ile karşılaştırıldığında, I-V karakteristiklerini eğiminde büyük oranda bir artış olduğu görülmektedir. CoPc, ZnPc ve MnClPc için gözlemlenen foto iletkenlikler sırasıyla  $9.41 \times 10^{-9}$  S/cm,  $1.18 \times 10^{-8}$  S/cm ve  $1.31 \times 10^{-9}$  S/cm olarak ölçülmüştür. ZnPc’de aydınlatma koşulları altındaki iletkenliğin karanlık ortamdaki iletkenliğe göre üç kat arttığı gözlemlenmiştir. Aydınlatma koşulları altında elektriksel iletkenlikteki bu artış foton absorpsiyonu sonucu elektron-boşluk çiftlerinin oluşumuna yorumlanmıştır.



**Şekil 4. 15** Bileşiklerde foto akımın dalga boyuna bağlılığı

Foto akım ile gelen ışığın dalga boyu arasında bir ilişki olup-olmadığını test etmek amacıyla dalga boyuna bağlı foto akım ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15’de sunulmuştur. Şekil 4.15’den görüleceği gibi foto akım artan dalga boyu ile artmakta ve belirli bir dalga boyunda maksimum değere ulaştıktan sonra tekrar azalmaya başlamaktadır. CoPc, ZnPc ve MnClPc için maksimum foto akımın gözlemlendiği dalga boyları sırasıyla 680 nm, 700 nm ve 735 nm olarak bulunmuştur. Yine Şekil 4.15’den görüleceği gibi maksimum foto akım MnCl Pc bileşiğinde gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar fitalosiyenin bileşiklerinde

merkezdeki metal iyonun türünün bileşiklerin foto iletkenlik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bileşiklerin UV-görünür spektrumları ile foto iletkenlik davranışlarının uyumlu olduğunu belirlemek gerekmektedir.

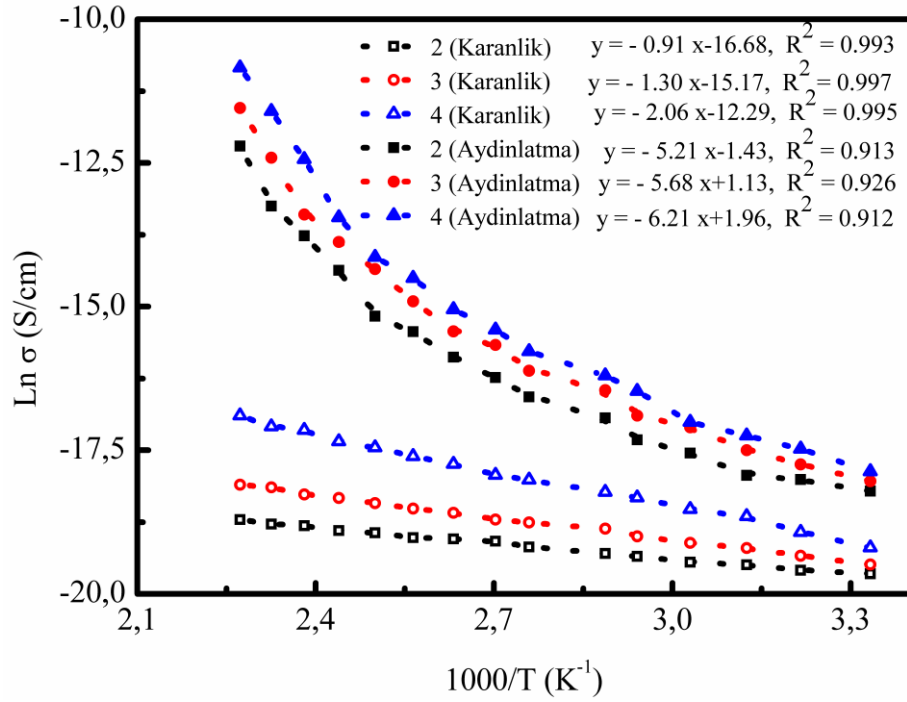
Bilindiği gibi fitalosiyanın bileşikleri birisi görünür bölgede (Q bandı) diğeri yakın infrared bölgede (B bandı) olmak üzere iki absorpsiyon bandına sahiptir. Fitalosiyanın bileşiği üzerine düşen fotonlardan uygun enerjide olanlar bileşik tarafından absorplanır ve böylece elektron-boşluk çiftleri oluşur. Fotonlar tarafından oluşturulan elektron-boşluk çiftleri film ile elektrot arayüzeyine doğru difüze olur ve orada ayrışırlar. Böylece, serbet taşıyıcıların oluşmasına katkı sağlanmış olur.

Bu konudaki çalışmalar, kuvvetli soğurulmuş fotonlar tarafından oluşturulan elektron-boşluk çiftlerinin ayrışma olasılıklarının daha yüksek olduğunu diğer taraftan, zayıf soğurulmuş fotonlar tarafından oluşturulan elektron-boşluk çiftlerinin ayrışma olasılıklarının daha düşük olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, zayıf soğurulan fotonlar tarafından oluşturulan foto iletkenliğin daha düşük olması beklenir ve gözlemlenen foto akım kuvvetli soğurulan fotonlar tarafından oluşturulduğu sonucuna varılmıştır.

Bileşiklerde gerek karanlık ve gerekse aydınlatma koşulları altında dc elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişiminin belirlenmesine yönelik çalışmalardan elde edilen bulgular Şekil 4.16'da sunulmuştur. Elde edilen bulguların değerlendirilmesinden karanlık ortamki elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının

$$\sigma = A(T) \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4.1)$$

ifadesine uygun olarak gerçekleşirken (burada,  $A(T)$  sıcaklığa bağlı bir orantı sabiti,  $E_A$  aktivasyon enerjisi,  $k$  Boltzman sabiti,  $T$  ise sıcaklıktır.) aydınlatma koşullarındaki iletkenliğin Denklem (4.1) ile açıklanamayacağı görülmektedir. Diğer bir ifadeyle, karanlık ortamda gözlemlenen iletkenlik davranışında valans ve iletim bandları yük transferinde etkin rol oynamaktadırlar. Diğer taraftan aydınlatma koşulları altında gözlemlenen iletkenliğin sıcaklıkla değişimi band modeliyle açıklanamaz.



**Şekil 4. 16** Karanlık ve aydınlık ortamlarda dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi

Aydınlatma koşulları altında gözlemlenen iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının ayrıntılı analizinden aydınlatma koşulları altında dc iletkenliğini değişken erimli hoplama modeline uygun olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bu modelde dc iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı

$$\sigma(T) = B_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (4.2)$$

ifadesi ile verilir [83]. Burada,  $B_0$  yüksek sıcaklık limitinin göstergesi olan bir ön çarpan,  $T_0$  ise,

$$T_0 = C_0 \frac{18.1\gamma^3}{kN_{(EF)}} \quad (4.3)$$

ile tanımlanan karakteristik sıcaklıktır.



Bu tez çalışmasında perovskit tabanlı güneş hücrelerinin elektron iletim tabakası olarak literatürde yaygın kullanılan  $TiO_2$  yerine kullanılabilecek, düşük sıcaklık proseslerinde ve daha kolay yöntemlerle üretilebilen ve  $TiO_2$ 'ye nazaran daha iyi yarıiletken özelliklere sahip, kimyasal olarak daha kararlı  $SnO_2$  ve  $ZnO$  metal oksitlerin güneş hücresi performans parametrelerine etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda perovskit olarak kullanılan  $MAPbI_3$  organik bileşiğinin hazırlanmasında  $MAI:PbI_2$  oranının hücre performansına etkisi incelenmek üzere  $PbI_2$  oranının değiştirilmesiyle kısa devre akımının ve güç dönüşüm veriminin değişimi, açık devre voltajının  $PbI_2$  oranının artmasıyla nispeten artışı gözlemlenmiştir. Pozitiften negatife ve negatiftten pozitive doğru yapılan geri ve ileri gerilim taramalarıyla hücrelerin histerezis etkisi gözlemlenmiştir. Histerezis etkisi güneş hücrelerinde ağırlıklı olarak soğurucu tabakadan yani bizim çalışmamızda perovskit tabakasından kaynaklanır. Aynı zamanda güneş hücresinin mimarisi oluşturulurken kullanılan malzemelere ve hatta oluşturulan mimariye de bağlıdır. Normal mimarinin (n-i-p) I-V histerezisi, tarama hızına bağlıdır ve artan voltaj ile zamanla azalır ve gelen ışığın akım yoğunluğu ile de ilgilidir. Normal mimari durumunda,  $J_{sc}$  zamanla üstel olarak bozulur ve doyma noktasına ulaşır. Perovskit soğurucu tabaka ile elektron iletim tabakası veya boşluk iletim tabakası ara yüzünde yüksek kusur yoğunluğu bu etkiyi arttırabilir. Bu kusurlar elektronlar ve boşluklar için tuzak görevi görebilir ve ileri yönlü taramada tuzakların doldurulduğu düşünülduğünden daha yüksek verim görülebilir. Kısa devre koşullarında doğrudan kontaklara yük aktarımı nedeniyle tuzaklar boşalabilir ve tuzaklar tekrar dolana kadar hücrenin veriminde bir düşüşe neden olabilir ve bu da önemli histerezis ile sonuçlanır. Organo metal trihalojenür perovskitlerin ferroelektrik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir ve uygulanan voltaja bağlı olacak şekilde malzemenin yavaş bir polarizasyonu meydana gelebilir. Bu kutuplanma kontaklarda yük toplanmasını arttırabilir. Ayrıca, ara yer kusurlarının bulunabileceği filmlerde iyon fazlalığı (metilamonyum ya da iyot) ile bir kararsızlık görülebilir ve iyonlar hücrenin

kontaklarına göç ederek yük birikimine sebep olabilir. Bu hareketli iyonlar, dışarıdan uygulanan voltaja yavaş tepki verir ve yerleşik alanı etkileyebilir ve ara yüzlerin enerjik ortamını değiştirebilir. İyonik yüklere bağlı olarak, bu hareketli iyonlar ara yüzde birikebilir ve yük oluşumunu etkileyebilir. Yerleşik alan tarafından yönlendirilen hareketli iyonlar, karşıt kutuplarının ara yüzlerinde biriktiğinde yerleşik alanı perdeler ve bu da artık fotonla uyarılmış yüklerin oluşturulmasını kolaylaştıran bir itici güç olarak hareket edemez. Yerleşik potansiyeli aşan bir ileri voltaj uygulandığında iyonik dağılım tersine döner, yerleşik alanı güçlendirir ve böylece yük oluşumunu arttırır. Ayrıca, bu durumda iyonik yük birikiminin yerel yük taşıyıcı yoğunluklarını etkilemesi muhtemeldir, bu da yukarı da bahsedildiği gibi tuzakların doldurulması ve arayüz etkileşimlerinin iyileştirilmesi ile sonuçlanabilir.

Bu çalışma kapsamında yüksek histerezis etkisi SnO<sub>2</sub> tabanlı perovskit güneş hücrelerinde görülürken TiO<sub>2</sub> tabanlı perovskit güneş hücrelerinde histerezis etkisi çok küçüktür. İleri tarama verilerinde SnO<sub>2</sub> tabanlı güneş hücresinde 1:1.2 oranında en yüksek %4,21 güç dönüşüm verimi görülürken, aynı oranda geri tarama verilerinde %3,87'ye düşmüştür. Bu durumun sebebi yukarıda da bahsedildiği gibi tuzakların ileri tarama durumunda doldurulmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. SnO<sub>2</sub> ve perovskit ince filmin daha homojen ve yüksek kaliteli hazırlanmasıyla bu etki azaltılabilir. Bu oranda geri tarama verilerinde SnO<sub>2</sub> tabanlı hücre için en yüksek açık devre voltajı görülürken, kısa devre akımının en yüksek değeri 1:1.4 oranında görülmektedir. İleri tarama verilerinde de SnO<sub>2</sub> tabanlı hücre için en yüksek açık devre gerilimi 1:1.2 oranında görülürken, en yüksek kısa devre akımı 1:1.4 oranında görülmektedir. Dolayısıyla iyot iyonlarının artmasıyla kısa devre akımındaki yük oluşumunun ve yük hareketinin 1:1.4 oranına kadar arttığı daha sonra biriken yükler sebebiyle yük hareketinin azaldığı ve rekombinasyonların gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir.

TiO<sub>2</sub> tabanlı perovskit güneş hücrelerinin geri tarama verilerinde en yüksek verimin ve kısa devre akımının 1:1.4 oranında görüldüğü ve sırasıyla %3.19, 9.18 mA, açık devre voltajının da en yüksek değerinin 1:1.8 oranında 1.09 V olduğu açıktır ve ileri tarama verileri TiO<sub>2</sub> tabanlı hücre için neredeyse geri tarama verileri ile aynıdır. Histerezis etkisinin en az görüldüğü hücrelerdir ve açık devre voltajının kurşun

iyodür oranının artmasıyla arttığı görülmektedir. Burada kurşun iyodür oranının artmasıyla artan açık devre voltajı yük oluşumunun artmasından ziyade EİT'nin ve BİT'nin ara yüzey band hizalanmasının perovskit tabakasıyla daha uyumlu hale gelmesinden kaynaklı olabilir.

ZnO tabanlı hücre için ise geri tarama verilerinde en yüksek verim ve kısa devre akımı 1:1.0 oranında görülmektedir ve değerler sırasıyla %3.21 ve 10.2 mA'dir. İleri tarama verilerinde ise bu oranda bir artış görülmektedir ve verim %3.52'ye yükselmektedir, kısa devre akımı da 10.5 mA ile nispeten artmıştır. Geri tarama verilerinde ZnO tabanlı hücre için en yüksek açık devre voltajı 1:1.4 ve 1:1.6 oranındayken, ileri tarama verilerinde 1:1.6 oranında görülmüştür. Geri tarama verilerinde 1:1.4 oranında verim %3.27 ve kısa devre akımı 8.42 mA iken, aynı oranın ileri tarama verilerinde verimin düştüğü (%3.14), kısa devre akımının yükseldiği (8.70 mA) ve açık devre voltajında 0.97 V'tan 0.93 V'a nispeten düştüğü görülmüştür, bu durum histerezis etkisinin ZnO'da da görüldüğünü göstermiştir. 1:1.0 oranından sonra arttırılan kurşun iyodür miktarı ile hareketli yük birikmesinin arttığı düşünülmektedir ve akımın arttırılan kurşun iyodür ile (1:1.0 oranından sonra) azalmaya başladığı görülmektedir.

Elektron iletim tabakalarını karşılaştırmak amacıyla, perovskit oranının 1:1.2 olduğu ileri tarama durumunda SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve ZnO için verimler sırasıyla %4.21, %3.21, %2.38 olduğu, açık devre voltajında sırasıyla 0.97V, 0.91V ve 0.85V olduğu görülmektedir; perovskit oranının 1:1.0 olduğu yine ileri tarama durumunda ise SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve ZnO için sırasıyla kısa devre akımı ve verimler şöyledir; 7.70mA-%3.80, 6.61mA- %1.38, 10.5mA- %3.52.

Dolayısıyla sonuçlar gösteriyor ki, MAPbI<sub>3</sub> bileşiğinin soğurucu tabaka olarak perovskit güneş hücrelerinde kullanılmasında PbI<sub>2</sub> bileşiğinin kısa devre akımına ve açık devre voltajına ve dolayısıyla hücre güç dönüşüm verimine doğrudan katkısı bulunmaktadır. Şimdiye kadar MAI oranı değiştirilerek yapılan çalışmalara yenilik olarak PbI<sub>2</sub> oranının değiştirilmesi ve PbI<sub>2</sub> oranının optimizasyonunun yapılabilmesi için bu çalışma literatüre katkı sağlaması açısından önemlidir. Ayrıca bu sonuçlar ile açıkça görülüyor ki, elektron iletim tabakası olarak SnO<sub>2</sub> tabanlı hücrelerde histerezis etkisi en yüksek görüle de en yüksek performans parametrelerine de bu hücrede ulaşılmıştır. Bunun sebebinin üretilen SnO<sub>2</sub>'den

daha çok yük oluşturulabilmiş olması ve enerji band aralığında ZnO ve TiO<sub>2</sub>'ye göre daha küçük olmasından kaynaklı iletkenliğin daha yüksek olabileceği dolayısıyla yük konsantrasyonunun artmış olabileceği ve oluşturulan mimaride ara yüzey etkileşimlerinde uyumlu olmasındandır. Aynı zamanda tuzakların da bu filmde diğer EİT'lere göre daha çok olduğu düşünülmektedir. Ayrıca en düşük histerisiz etkisi TiO<sub>2</sub>'de görülmektedir, bu da ara yüzeylerde daha az yük toplanması olduğunu ve daha az kusurlu ve perovskit ile daha uyumlu bir ara yüzey etkileşiminin olduğunu gösterir.

Histerezis, hareketli iyonların büyük olasılıkla ara yüzeylerde, yük taşıyıcı oluşumu ve rekombinasyonu üzerindeki etkisinin bir sonucudur. Histerezis etkisinin azaltılması için, ara yüzey band hizalamasının iyi ayarlanması, perovskit kusurunun kimyasal yüzey modifikasyonu ve tuzak bölgesi pasivasyonu, yük toplama katmanının ayarlanması üzerine çalışmaların devam ettirilmesi gerektiği düşünülmektedir. EİT'lerin iyileştirilmesi açısından daha homojen ince filmler üretilmeli, farklı ince film üretim teknikleri kullanılarak çalışmalar yapılmalı ve düzlemsel EİT'lerde daha çok iğne deliği oluşumu görüldüğünden tuzak pasivasyonu yapılmalıdır. Dolayısıyla bu çalışmalar ile hücre performans parametrelerinin de iyileştirileceği öngörülmektedir. Ayrıca bu tez çalışmasının atmosfer ortamında gerçekleştirilmesi ve boşluk iletim tabakası olarak Cu Pc kullanılması perovskit güneş hücrelerinin kararlılık çalışmalarına basamak olması açısından da ayrı bir öneme sahiptir. Bu çalışmanın perovskit güneş hücrelerinin geliştirilmesinde ve ticarileştirilmesinde yürütülen bilimsel çalışmalara bir katkı sağlaması temenni edilmektedir.

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi and A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics*, 2017,25, 3–13.
- [2] Z. Lin and J. Wang, *Low-cost Nanomaterials*, Springer London, 2014.
- [3] N. Park, M. Graetzel, T. Miyasaka, K. Zhu and K. Emery, *Nat. Energy*, 2016,1, 16152.
- [4] M. I. Ahmed, A. Habib and S. S. Javaid, *Int. J. Photoenergy*, 2015, 2015, 1–13.
- [5] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131 6050-6051.
- [6] NREL, “Best Research Cell Efficiency Chart |PhotovoltaicResearch| NREL, ”<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>,27 JUNE 2021
- [7] HZB, “29.15% silicon perovskite tandem device” [https://www. Helmholtzberlin.de/pubbin/news\\_seite?nid=21020;sprache=en;seitenid=1](https://www.Helmholtzberlin.de/pubbin/news_seite?nid=21020;sprache=en;seitenid=1),27 JUNE 2021
- [8] M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith, *Nat. Photonics* 8 ,2014,506–514.
- [9] Y. Jiang, M.A. Green, R. Sheng, A. Ho-Baillie, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 137 ,2015,253–257.
- [10] A.F. Akbulatov, LA Frolova, MP Griffin, IR Gearba, A Dolocan, DAV Bout, S, Katz EA Tsarev, AF Shestakov, KJ Stevenson, PA Troshin, 2017,*Adv Energy Mater* 7(19):1700476.
- [11] Q.Liu, M. Qin, W. Ke, X. Zheng, Z. Chen, P. Qin, L. Xiong, H. Lei, J. Wan, J. Wen, G.Yang, J. Ma, Z. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 6069–6075
- [12] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, 2013, 4, 2885
- [13] H.S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser et al.*Sci. Rep.* 2012,2, 591.
- [14] J. T. Wang, J. M. Ball, E. M. Barea, A. Abate, J. A. Alexander-Weber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H. J. Snaith, *Nano Lett.* 2014, 14,724-730.
- [15] J. H. Heo, M. H. Lee, H. J. Han, B. R. Patil, J. S. Yu and S. H. Im, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 1572–1578.
- [16] G. Murugadoss, H. Kanda, S. Tanaka, H. Nishino, S. Ito, H. Imahoric and T. Umeyama, *J. Power Sources*, 2016, 307, 891–897.
- [17] Z. Zhu, Y. Bai, T. Zhang, Z. Liu, X. Long, Z. Wei, Z. Wang, J. Zhang, F. Wang, F. Yan, S. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014,23, 1-6.
- [18] C. V. Kumar, G. Sfyri, D. Raptisa, E. Stathatos, P. Lianos, *RSC Adv.*, 2015, 5, 3786–3791.

- [19] K. T. Cho, O. Trukhina, C. Roldán-Carmona, M. Ince, P. Gratia, G. Grancini, P. Gao, T. Marszalek, W. Pisula, P. Y. Reddy, T. Torres, M. K. Nazeeruddin, *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1601733.
- [20] Y. Wang, X. Liu, H. Shan, Q. Chen, T. Liu, X. Sun, D. Ma, Z. Zhang, J. Xu, Z.-X. Xu, *Dyes and Pigments* 139 (2017) 619-626.
- [21] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. van Schilfhaarde, A. Walsh, *Nano Lett.* 2014, 14, 2584–2590.
- [22] A. P. McMahon, N. P. Gallop, M. Acharya, M. Naderi, D. Williams, X. Li, N. M. Harrison, P. R. F. Barnes, 2016.
- [23] M. Yang, Y. Zhou, Y. Zeng, C.-S. Jiang, N. P. Padture, K. Zhu, *Adv. Mater.* 2015, 27, 6363–70.
- [24] C. Roldan-Carmona, P. Gratia, I. Zimmermann, G. Grancini, P. Gao, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 3550–3556.
- [25] D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J.-P. Correa Baena, et al., *Sci. Adv.* 2016, 2.
- [26] F. Liu, Q. Dong, M. K. Wong, A. B. Djurišić, A. Ng, Z. Ren, Q. Shen, C. Surya, W. K. Chan, J. Wang, et al., *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, n/a–n/a. & D. H. Cao, C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. J. Katz, O. K. Farha, J. T. Hupp, M. G. Kanatzidis, *APL Mater.* 2014, 2, 091101
- [27] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee and H. J. Snaith, *Nat. Commun.*, 2013, 4, 2885
- [28] P. Tiwana, P. Docampo, M. B. Johnston, H. J. Snaith and L. M. Herz, *ACS Nano*, 2011, 5, 5158–5166.
- [29] W. Geng, C.-J. Tong, J. Liu, W. Zhu, W.-M. Lau and L.-M. Liu, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 20131.
- [30] C. Liu, K. Wang, C. Yi, X. Shi, P. Du, A. W. Smith, A. Karim and X. Gong, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3
- [31] H. Liu, Z. Huang, S. Wei, L. Zheng, L. Xiao and Q. Gong, *Nanoscale*, 2016, 8, 6209–6221.
- [32] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, 2011, 46, 855–874.
- [33] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh and A. A. Sokol, *Nat. Mater.*, 2013, 12, 798–801.
- [34] A. Yella, L. Heiniger, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Graetzel, *Nano Lett.*, 2014, 14, 2591–2596.
- [35] L. Liu and W. A. Bassett, *Elements, Oxides, and Silicates*, Oxford Monographs on Geology and Geophysics, No. 4 (Oxford University Press, New York, 1986), pp. 97 and 98
- [36] B. Hönerlage et al., *Phys. Rep.* 124, 161 (1985).
- [37] Y. Cheng, Q.-D. Yang, J. Xiao, Q. Xue, H.-W. Li, Z. Guan, H.-L. Yip and S.-W. Tsang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 19986–19993.

- [38] J. Song, E. Zheng, X.-F. Wang, W. Tian and T. Miyasaka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2016, 144, 623–630.
- [39] H. Lu, Y. Ma, B. Gu, W. Tian and L. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 16445–16452.
- [40] W. Ke, G. Fang, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, H. Tao, J. Wang, H. Lei, B. Li, J. Wan, G. Yang and Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 6730–6733.
- [41] J. Song, E. Zheng, J. Bian, X.-F. Wang, W. Tian, Y. Sanehira and T. Miyasaka, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 10837–10844
- [42] C. Wang, D. Zhao, C. R. Grice, W. Liao, Y. Yu, A. Cimaroli, N. Shrestha, P. J. Roland, J. Chen, Z. Yu, P. Liu, N. Cheng, R. J. Ellingson, X. Zhao and Y. Yan, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 12080–12087.
- [43] M. I. Ahmed, A. Habib and S. S. Javaid, *Int. J. Photoenergy*, 2015, 2015, 1–13.
- [44] M. Saliba, J.-P. Correa-Baena, M. Graetzel, A. Hagfeldt, A. Abate, *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201703226 (2017).
- [45] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, 2008, *Acta Crystallogr B* 64:702–707
- [46] W.J. Yin, J.H. Yang, J. Kang, Y. Yan, S.H. Wei, 2015, *J Mater Chem A* 3:8926–8942
- [47] X.Liu, W. Zhao, H. Cui, Y. Xie, Y. Wang, T. Xu, Huang F, 2015, *Inorg Chem Front* 2:315–335
- [48] DB Mitzi, 2000, *J Chem Soc, Dalton Trans* 1:1–12
- [49] J.L. Knutson, J.D. Martin, DB Mitzi, 2005, *Inorg Chem* 44:4699–4705
- [50] P. Schulz, E. Edri, S. Kirmayer, G. Hodes, D. Cahen, A. Kahn, 2014, *Energy Environ Sci* 7:1377–1381
- [51] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, Seok SI, 2013, *Nano Lett* 13:1764–1769
- [52] N. Kitazawa, Y. Watanabe, Y. Nakamura, 2002, *J Mater Sci* 37:3585–3587
- [53] S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Liu, G. Cui, 2014, *Chem Mater* 26:1485–1491
- [54] J.H. Im, J. Chung, S.J. Kim, N.G. Park, 2012, *Nanoscale Res Lett* 7:353
- [55] F. Hao, C.C. Stoumpos, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, 2014, *J Am Chem Soc* 136:8094–8099
- [56] W.J. Yin, J.H. Yang, J. Kang, Y. Yan, S.H. Wei, 2015, *J Mater Chem A* 3:8926–8942
- [57] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, *Nanoscale* 2011, 3, 4088–4093.
- [58] A. Kojima, M. Ikegami, K. Teshima, T. Miyasaka, 2012, *Chem Lett* 41:397–399
- [59] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, 2013, *Science* 342:344–347
- [60] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, A. H. J. Snaith, 2013, *Science* 342:341–344
- [61] H. S. Kim, I. Mora-Sero, V. G. Pedro, F. F. Santiago, E. J. Juarez-Perez, N. G. Park, Bisquert J, 2013, *Nat Commun* 4:2242
- [62] D. Weber, *Z. Naturforsch.* 1978, 33b, 1443, 862.

- [63] Bednorz, J. G., Müller, K. A., 1986, 193, 267–271
- [64] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy, Nature 1994, 369, 467.
- [65] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, Nanoscale 2011, 3, 4088-4093
- [66] Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A. K., Liu, B., Grätzel, M., 2012, Journal of the American Chemical Society, 134(42), 17396–17399.
- [67] Li Y, Ji L, Liu R et al, 2018, J. Mater. Chem. A6:(27) 12842–12875
- [68] Deepa M, Salado M, Calio L, Kazim S, Shivaprasad SM, Ahmad S, 2017, Phys Chem Chem Phys 19(5):4069–4077
- [69] Cho KT, Paek S, Grancini G, Roldán-Carmona C, Gao P, Lee Y, Nazeeruddin MK, 2017, Energy Environ Sci 10(2):621–627
- [70] Zhang Y, Grancini G, Feng Y, Asiri AM, Nazeeruddin MK, 2017, ACS Energy Lett. 2(4):802–806
- [71] L.Y Wang, L.L Deng, X. Wang et al, 2017, Nanoscale 9(45):17893–17901
- [72] Stilman, M. J. ve Thomson, A. J., 1974, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 70, 790-804.
- [73] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk\*, J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 23, 6814–6817
- [74] B.A. Gregg, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 20, 4688–4698
- [75] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, and V. Dyakonov Phys. Rev. B 82, 115306 – Published 9 September 2010
- [76] S. R. Cowan, A. Roy, and Alan J. Heeger, Phys. Rev. B 82, 245207 – Published 16 December 2010
- [77] Jeyakumar, R., Bag, A., Nekovei, R. et al. Journal of Elec Materi 49, 3533–3539 (2020).
- [78] G.F. Damon, Proceedings of the Second Kodak Seminar on Microminiaturization (Eastman Kodak Co., Rochester, New York, 1967), p. 36.
- [79] S. Palanichamy<sup>1</sup> · J. Raj Mohamed<sup>2</sup> · P. S. Satheesh Kumar<sup>1</sup> · S. Pandiarajan<sup>3</sup> · L. Amalraj<sup>1</sup>, Applied Physics A (2018) 124:643
- [80] D. Komaraiah, P. Madhukar, Y. Vijayakumar, M.V. Reddy, R. Sayanna, Proceedings of National Conference on Environmental Radiation and Functional Materials (NCERFM-2015), Department of Physics, Osmania University, Hyderabad, February 28 - March 01, 2015
- [81] D. Komaraiah, E. Radha, Y. Vijayakumar, J. Sivakumar, M. V. Ramana Reddy, R. Sayanna, Modern Research in Catalysis, 2016, 5, 130-146
- [82] D. Liu and T. L. Kelly, Nat. Photonics, 2013, 8, 133–138.
- [83] N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Processes in Non-crystalline Materials, 2nd ed., Oxford University Press, London, 1979.



## TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

### Konferans Bildirileri

1. Gizem Gümüşgöz Çelik, Gülenay Tunç, Özge Eroğlu, Ayşe Nur Şahin, Ahmet Altındal, Ayşe Gül Gürek, Devrim Atilla, Perovskit Güneş Hücreleri için Boşluk İletim Materyali olarak Yeni Zn(II) ve Cu(II) Ftalosiyanın Turevlerin Sentez ve Karakterizasyonu, 32.Ulusal Kimya Kongresi, Eylül 2020

### Makaleler

1. Eda Kumral, H. Yasemin Yenilmez, Sedef Albayrak, Ayşe Nur Şahin, Ahmet Altındal, Zehra Altuntaş Bayır, Investigation of the photoconductive properties of thiophene substituted metallo-phthalocyanines, Dalton Trans. 2020,49, 9385-9392

### Projeler

1. "Elektron İletim Tabakasının Perovskit Güneş Pillerinin Performansına Etkisi", BAP Yüksek Lisans Tez Projesi, FYL-2019-3734, Araştırmacı, 2021, Devam Ediyor