



**Al:ZnO ANOT ELEKTROT
UYGULAMALI HİBRİT PEROVSKİT
GÜNEŞ HÜCREİ ve POLİMER IŞIK
YAYAN DİYOT FABRİKASYONU**

Ali BALTAKESMEZ

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Genel Fizik Bilim Dalı

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

2017

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**Al:ZnO ANOT ELEKTROT UYGULAMALI HİBRİT PEROVSKİT
GÜNEŞ HÜCRESİ VE POLİMER IŞIK YAYAN DİYOT
FABRİKASYONU**

Ali BALTAKESMEZ

FİZİK ANABİLİM DALI
Genel Fizik Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**Al:ZnO ANOT ELEKTROT UYGULAMALI HİBRİT PEROVSKİT GÜNEŞ
HÜCRESİ VE POLİMER IŞIK YAYAN DİYOT FABRİKASYONU**

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında, Ali BALTAKESMEZ tarafından hazırlanan bu çalışma 25/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı – Genel Fizik Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (..../....)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Üye : Prof. Dr. Rıdvan KARAPINAR

Üye : Prof. Dr. Mehmet BİBER

Üye : Doç. Dr. Tevhit KARACALI

Üye : Doç. Dr. Emre GÜR

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 05.10.2017 tarih ve 39 / 33 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi 2013/307 ve 2014/186 numaralı BAP ve 212T012 numaralı TÜBİTAK projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

Al:ZnO ANOT ELEKTROT UYGULAMALI HİBRİT PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRESİ VE POLİMER IŞIK YAYAN DİYOT FABRİKASYONU

Ali BALTAKESMEZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Genel Fizik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Doktora tezi olarak sunulan bu çalışmada Al katkılı ZnO ince filmler (AZO) RF saçtırma yöntemi kullanılarak büyütüldü. Elde edilen en uygun büyütme parametreleri; Ar gaz basıncı 1,85 mTorr, altlık sıcaklığı 300°C, RF gücü 120 W, ince film kalınlığı ~200 nm, altlık-hedef mesafesi 6 cm ve altlık dönme hızı 5 rpm olarak belirlendi. En uygun büyütme parametrelerinde elde edilen AZO ince filmler, 0,4 mΩcm özdirenç ve %86 optik geçirgenlik özelliğiyle ticari ITO altlıklarla karşılaştırılabilir elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. Ayrıca, tek çözeltiden spin kaplama yöntemi ile statik ve dinamik kaplama yaklaşımlarının bir birleşimi (ikili kaplama yaklaşımı) kullanılarak kaliteli CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x ince filmler hazırlandı ve bu ince filmler kullanılarak %15 enerji dönüşüm verimine sahip hibrit perovskit güneş hücreleri üretildi. İkili kaplama yaklaşımı kullanılarak üretilmiş güneş hücrelerinden en iyi verimle birlikte en iyi performans parametreleri elde edildi. Üretilmiş en iyi hücre SC-FB için %14,68 PCE ve FB-SC için %15,32 PCE değerine sahiptir. Bu çalışmaya ek olarak, kırmızı, yeşil ve mavi renkli ışımaya sahip spiro-kopolimer aktif tabakalı polimer ışık yayan diyot (PLED) üretimi gerçekleştirildi. Aygıtların maksimum EL dalga boyları sırasıyla 482 nm, 519 nm ve 625 nm ve açılma gerilimleri 2,9 V, 3,2 V ve 4,2 V olduğu belirlendi. Hibrit perovskit güneş hücreleri ve PLED'ler spin kaplama yöntemi ile AZO anot elektrot altlıklar kullanılarak başarılı bir şekilde üretildi. Elde edilen sonuçlar daha ucuz perovskit güneş hücresi ve PLED teknolojisi için AZO anot elektrotların ideal bir aday olduğunu gösterdi.

2017, 226 sayfa

Anahtar Kelimeler: Al katkılı ZnO, Saydam iletken elektrot, Perovskit güneş hücresi, Polimer ışık yayan diyot.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

FABRICATION OF HYBRID PEROVSKITE SOLAR CELL and POLYMER LIGHT EMITTING DIODE WITH APPLICATION OF Al:ZnO ANODE ELECTRODE

Ali BALTAKESMEZ

Atatürk University
Graduate School of Nature and Applied Science
Department of Physics
General Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

In this Ph.D. thesis, Al doped ZnO thin films (AZO) were grown on glass substrates by RF magnetron sputtering with the different growth parameters in order to find out the optimal configuration of the growth conditions. We have found the optimal growth parameters as follows; the Ar pressure is 1,85 mTorr, the substrate temperature greater than 300°C, the RF power 120 W, the film thickness ~200 nm, the distance between target-substrate 6 cm and the substrate holder rotation speed 5 rpm. The material produced with the optimal growth parameters is resulted in close optical and electrical properties in comparison to the commercial ITO material with low resistivity of around 0,4 mΩ-cm and high optical transparency of around 86%. Besides, good quality perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ thin films were prepared by the combination of static and dynamic coating approaches from a single solution and highly efficient solar cells with a power conversion efficiency of around 15% were produced by these films. The perovskite solar cells prepared by dual coating approach have best efficiency and also best values of all the performance parameters. The best device has a power conversion efficiency of 14,68% from short-circuit to forward bias (SC-FB) and 15,32% for the vice-versa, respectively. Additionally, polymer light-emitting diodes (PLEDs) were fabricated with red, green and blue poly spiro-copolymer emitting layers. The EL spectra of the devices exhibited maximum EL emission wavelengths at 482, 519, and 625 nm and turn-on voltage of 2,9 V, 3,2 V and 4,2V, respectively. Perovskite solar cells and PLEDs were successfully fabricated on the optimized AZO anode electrode substrates by one-step spin coating. The results shown that RF sputtered AZO substrates are an ideal candidate as a transparent conductive electrode for the cost-effective technology of the perovskite solar cells and PLEDs.

2017, 226 pages

Keywords: Al doped ZnO, Transparent conductive electrode, Perovskite solar cell, Polymer light emitting diode.

TEŞEKKÜR

Doktora Tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Nano-aygıt Üretim ve Karakterizasyon Laboratuvarında yapılmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini gördüğüm engin bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN'e teşekkür ederim.

Akademik çalışmalarda teorik ve pratik bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet BİBER'e ve Sayın Doç. Dr. Emre GÜR'e teşekkür ederim. Laboratuvarında çalışma imkânı sunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a teşekkür ederim.

Doktora süresince 2013/307 ve 2014/186 kodlu projelerle çalışmalarımı destekleyen Atatürk Üniversitesi BAP birimine, 2012T012 kodlu proje ile TÜBİTAK'a ve karakterizasyon için altyapı sunan Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen mesai arkadaşlarım Sayın Öğr. Gör. Bünyamin ALIM'a, Sayın Arş. Gör. Dr. Erdem ŞAKAR'a, Sayın Arş. Gör. Yavuz GÜNEY'e, Sayın Dok. Öğr. Yusuf KOÇAK'a ve Sayın Dok. Öğr. Günay MERHAN'a teşekkür ederim.

Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Başkanlığına teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca her türlü destek ve teşviklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Ali BALTAKESMEZ

Ağustos, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Giriş	12
2.2. Güneş Enerjisi	12
2.3. Güneş Hücresi	14
2.4. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması.....	17
2.4.1. Birinci nesil güneş hücreleri.....	18
2.4.2. İkinci nesil güneş hücreleri.....	19
2.4.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri	21
2.5. Güneş Hücresi Temelleri.....	23
2.5.1. Karanlık akım yoğunluğu	24
2.5.2. Kısa devre akım yoğunluğu.....	25
2.5.3. Açık devre voltajı	25
2.5.4. Dolum faktörü ve güç dönüşüm verimi.....	26
2.5.5. Seri ve paralel dirençler.....	27
2.5.6. Kuantum verimi.....	28
2.6. Shockley-Queisser Teorisi	29
2.7. Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi	32
2.7.1. Eksiton oluşumu	32
2.7.2. Eksiton difüzyonu ve ayrılması.....	34
2.7.3. Yük aktarımı.....	35
2.7.4. Elektrotlara serbest yüklerin çekilmesi	37
2.8. Rekombinasyon	39

2.9. Elektriksel İletim	42
2.9.1. Mobilite	42
2.9.2. Sürüklenme akımı.....	43
2.9.3. Difüzyon akımı.....	45
2.9.4. Foto-akım	46
2.10. Elektrolüminesans	47
2.11. PLED Yapısı ve Çalışma Prensipleri.....	50
2.12. Hibrit Perovskit Güneş Hücreleri	58
2.12.1. Hibrit perovskit materyallerin temel özellikleri	59
2.12.2. Hibrit perovskit ince film kaplama yöntemleri	64
2.12.3. Hibrit perovskit güneş hücresi mimarisi	66
2.13. Yarıiletkenler.....	75
2.13.1. Katkısız yarıiletkenler	76
2.13.2. Katkılı yarıiletkenler.....	78
2.14. Saydam İletken Oksitler	81
2.15. Çinko Oksit'in Genel Özellikleri	83
2.16. Alüminyum Katkılı Çinko Oksit	86
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	97
3.1. Giriş	97
3.2. Kullanılan Materyaller	98
3.3. AZO İnce Filmlerin Büyütülmesi Öncesi Hazırlıklar	101
3.4. AZO'nun RF Saçtırma Yöntemi İle Büyütülmesi.....	102
3.5. Organik İçerikli Perovskit Başlatıcı ve Polimer Çözeltisi Hazırlanması	104
3.6. ITO ve AZO Altlıkların Temizlenmesi	104
3.7. PEDOT:PSS ve PCBM Çözeltilerinin Hazırlanması	105
3.8. Organik Tabanlı İnce Filmlerin Spin Kaplama Yöntemi İle Kaplanması.....	105
3.9. Katot Elektrotun Kaplanması	108
3.10. Kullanılan Aygıt Mimarisi	108
3.11. Kullanılan Karakterizasyon Cihazları ve Metotlar.....	110
3.11.1. Yapısal ve morfolojik karakterizasyon.....	110
3.11.2. Optik Karakterizasyon.....	111
3.11.3. Elektriksel Karakterizasyon	112

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	115
4.1. Giriş	115
4.2. AZO İnce Filmlerin En Uygun Büyütme Parametreleri	115
4.2.1. Ar gaz basıncı.....	115
4.2.2. Altlık sıcaklığı	122
4.2.3. RF saçtırma gücü.....	128
4.2.4. Film kalınlığı	135
4.2.5. En uygun büyütme parametrelerinde büyütülmüş AZO ince filmler.....	144
4.3. Hibrit Perovskit Güneş Hücresi Üretimi	146
4.4. PLED Üretimi.....	172
4.4.1. İnce film karakterizasyonu ve nokta kontak PLED üretimi	172
4.4.2. Piksel yaklaşımlı PLED üretimi	179
4.5. AZO Anot Elektrot Üzerine Aygıt Uygulamaları	186
4.5.1. Hibrit perovskit güneş hücresi uygulaması	187
4.5.2. Piksel yaklaşımlı PLED uygulaması	195
5. SONUÇ	202
KAYNAKLAR	211
ÖZGEÇMİŞ	227

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Soğurma
Å	Agstron
AAUGER	Auger katsayısı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AM	Hava Kütlesi
AR	Anti Yansıtıcı
CB	İletkenlik Bandı
CBM	İletkenlik Bandı Maksimumu
cd	Kandil
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Diselenid
cm	Santimetre
CZTS	Bakır Çinko Kalay Sülfür
DSSC	İkili Tek Çözeltiden Kaplama
d-SSC	Dinamik Tek Çözeltiden Kaplama
E	Elektrik Alan
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını
EF	Fermi Seviyesi
Eg	Yasak Enerji Bant Aralığı
e-h	Elektron Hol Çifti
EL	Elektrolüminesans
EQE	Dış Kuantum Verimi
ETL	Elektron Aktarım Tabakası
eV	Elektron Volt
FA	Formamidinium
FF	Dolum Faktörü
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometre
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
FWHM	Tam Genişlik Yarı Maksimum
h	Planck Sabiti

H	Sıcak Çözelti-Altık
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
HTL	Hol Aktarım Tabakası
IQE	İç Kuantum Verimi
ISC	Sistem Arası Geçiş
JCPDS	Uluslararası Kırınım Veri Merkezi
Jsc	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
K	Kelvin
LCD	Sıvı Kristal Ekran
LED	(Light Emitting Diode (Işık yayan Diyot))
lm	Lümen
LUMO	En Küçük Boş Moleküler Orbital
m	Kütle
m*	Etkin Kütle
MA	Methylammonium
MAI	Methylammoniumiodide
mp	Mezogözenek
n	Termal Dengede Elektron Yoğunluğu
Nc	İletkenlik Bandı Yük Yoğunluğu
nm	Nanometre
Nv	Valans Bandı Yük Yoğunluğu
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
p	Termal Dengede Hol Yoğunluğu
P3HT	Poly 3-hexylthiophene
PCBM	6,6-phenyl C61 butyric acid methyl ester
PCE	Güç Dönüşüm Verimi
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styreneulfonate)
PET	Polietilen Teraftelat
PL	Fotoluminesans
PLED	Polimer Işık Yayan Diyot
PTAA	Poly(triarylamine),Poly[bis(4phenyl)(2,4,6trimethylphenyl)amine]

R	Yansıma
RF	Radyo Frekans
RMS	Kök Kare Ortalama
rpm	Dakikada Devir Sayısı
RT	Oda Sıcaklığı
SBF	9,9'-Spirobiflourene (poly spiro-biflourene)
sccm	Dakikada Santimetre Küp
SCLC	Uzay Yüğü Sınırlanmış Akım
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMLED	Küçük Moleküllü Işık Yayan Diyot
SSC	Tek Çözeltiden Kaplama
SSL	Katıhal Aydınlatma
s-SSC	Statik Tek Çözeltiden Kaplama
T	Sıcaklık
t	İnce Film Kalınlığı
TCO	Saydam İletken Oksit
VASP	Buhar Yardımlı Çözelti Prosesi
VBM	Valans Bant Maksimum
Vo	Oksijen Boşluğu
Voc	Açık Devre Voltajı
Zni	Çinko Arayer Atomu
α	Soğurma Katsayısı
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
Ω	Ohm

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünya genelinde yıllara göre elektrik tüketimi	1
Şekil 1.2. Tek tabakalı silisyum güneş hücresine ait verim gelişim grafiği	3
Şekil 1.3. Yıllara göre organik ve inorganik güneş hücrelerinin laboratuvar ortamında güç dönüşüm verimlerindeki gelişim grafiği.....	4
Şekil 1.4. Yıllara göre LED ve OLED aygıtlara ait genişletilmiş verim gelişim grafiği..	7
Şekil 1.5. Elementlerin rezerv ve maliyet ilişkisine ait dağılımı	9
Şekil 1.6. Tez kapsamında yapılan çalışmalara ait şematik gösterim.....	11
Şekil 2.1. Atmosfer dışında ve içinde güneşin ışıma gücünün dalga boyuna bağlı spektrumu	13
Şekil 2.2. Zenith açısına bağlı hava kütlesi terimi ve güneş ışıınımı için mümkün durumlar	14
Şekil 2.3. Üç temel organik ve inorganik güneş hücresi yapılarının şematik gösterimi	15
Şekil 2.4. Güneş hücresinde soğurucu tabaka ve kullanılan teknoloji açısından sınıflandırma.....	17
Şekil 2.5. Tek kristal (sol) ve polikristal (sağ) silisyum güneş hücresine ait fotoğraf....	19
Şekil 2.6. CIGS ve CZTS ince film tabanlı güneş hücreleri için örnek aygıt yapısı	21
Şekil 2.7. Boya duyarlı ve hibrit perovskit güneş hücresi yapısı.....	22
Şekil 2.8. Karanlık ve aydınlatılmış durumda bir güneş hücresine ait temsili akım yoğunluğuna karşılık voltaj (J-V) karakteristiği.....	24
Şekil 2.9. Bir güneş hücresine eşdeğer devre şeması.....	26
Şekil 2.10. Bir güneş hücresine ait I-V karakteristiğine seri ve paralel direncin etkisi ..	28
Şekil 2.11. Hibrit perovskit soğurucu tabakalı güneş hücresine ait dalga boyunun fonksiyonu olarak dış kuantum verimi.....	29
Şekil 2.12. Farklı materyallere ait enerjiye bağlı soğurma katsayısı grafiği	33
Şekil 2.13. Bir eksitonun eklem bölgesine difüzyonunun ve ayrılmasının şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.14. Yük konsantrasyonunun fonksiyonu olarak perovskit materyalin farklı fazlarda ortalama elektron ve hol mobilitesi	37

Şekil 2.15. Bir p-n eklem güneş hücresinde soğurulan fotonun oluşturduğu eksitonun serbest yük taşıyıcısı olarak elektrotlarda toplanmasını içeren dört temel sürecin şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.16. Direkt ve direkt olmayan band aralığına sahip yarıiletkenlerde ışımalı rekombinasyon mekanizmasının şematik gösterimi	40
Şekil 2.17. İletkenlik ve valans bandında Auger rekombinasyonunun şematik gösterimi.....	41
Şekil 2.18. Kusur seviyesi yardımcı rekombinasyon süreçlerinin şematik gösterimi	42
Şekil 2.19. Bir E elektrik alanı ile sürüklenen elektron ve hollerin şematik gösterimi ..	44
Şekil 2.20. X eksenı boyunca değışen yük yoğunluğuna bağlı olarak elektron ve hollerin difüzyonu ve oluşturduğu difüzyon akımının gösterimi.....	46
Şekil 2.21. Asal ve asal olmayan yarıiletkende ışımalı rekombinasyon süreçleri	48
Şekil 2.22. (a) PLED için basit bir aygıt yapısının dikey kesiti. (b) PLED için basit bir aygıt yapısının enerji diyagramı	51
Şekil 2.23. Organik materyallerde lüminesans için fiziksel süreç diyagramı.....	52
Şekil 2.24. Elektriksel uyarım altında organik moleküllerin singlet ve triplet uyarılmış seviyelerdeki nüfusun şematik gösterimi	54
Şekil 2.25. Organik materyallerde yük rekombinasyon sürecinin enerji seviyeleri ve kinetiğinin diyagramı	57
Şekil 2.26. Dalga kılavuzu için anti-yansıtıcı (AR) kaplama kullanılmış bir aygıt dikey kesitinin şematik gösterimi.....	58
Şekil 2.27. ABX ₃ perovskit birim hücresi	59
Şekil 2.28. 0D, 1D, 2D, 3D perovskit kristal yapısı	60
Şekil 2.29. Bazı organik ve inorganik yarıiletkenlere ait enerji band diyagramı	62
Şekil 2.30. Dört ana perovskit ince film biriktirme metodu	65
Şekil 2.31. Perovskit güneş hücresine ait farklı mimarilerin şematik gösterimi	67
Şekil 2.32. Aktif (TiO ₂) ve pasif (Al ₂ O ₃) iskele kullanılan aygıtlarda elektron aktarım mekanizmasını	68
Şekil 2.33. PIN diyot ve çevrim sembolüne ait şematik gösterim	70
Şekil 2.34. p, i ve n yarıiletkenlerin ve denge durumunda p-i-n eklemının enerji band yapısına ait şematik gösterim	70

Şekil 2.35. (a) “p-i-n” ve (b) “n-i-p” tipi düzlemsel perovskit güneş hücrelerinin enerji diyagramı.....	72
Şekil 2.36. Asal yarıiletkenlerde Fermi seviyesinin sıcaklıkla değişimi	78
Şekil 2.37. (a) Donor ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları	79
Şekil 2.38. (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenler için $T=0$ K’de enerji-bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri	80
Şekil 2.39. Çinko oksit’in hekzagonal wurtzite kristal yapısı	83
Şekil 2.40. En önemli üç şeffaf iletken oksit için yıllara bağlı öz direnç gelişim grafiği	88
Şekil 3.1. Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Nanoaygıt Üretimi ve Karakterizasyon Laboratuvarı bünyesinde kurulmuş sınıf 1000 (ISO 6) temiz oda	98
Şekil 3.2. (a) AZO hedef materyal, (b) PEDOT:PSS, (c) PCBM, (d) mavi (B), yeşil (Y) ve kırmızı (R) SBF-polimer ve (e) Metilamonyumiyodür kimyasal yapısı	99
Şekil 3.3. Aygıt üretiminde kullanılan kontak maskesine ait bir fotoğraf	101
Şekil 3.4. RF saçtırma yöntemi ile ince film büyütme sistemine ait fotoğraf	102
Şekil 3.5. 1,25 cm/ 1,25 cm ölçülerinde kesilmiş ITO ve AZO altlıkların sırasıyla örneklenmemiş ve örneklenmiş şematik gösterimi ve piksel örneklenmiş AZO elektrot	105
Şekil 3.6. PEDOT:PSS kaplamalarında kullanılan spin kaplama ünitesi (sol) ve glovebox içerisinde organik kaplamalarda kullanılan spin kaplama işlemine (sağ) ait fotoğraflar	106
Şekil 3.7. (sol) Hidrofobik (suyu iten) ve (sağ) hidrofilik (suyu çeken) yüzey için şematik gösterim	106
Şekil 3.8. Statik, dinamik ve ikili tek çözeltiden spin kaplama yaklaşımlarına ait şematik gösterim	107
Şekil 3.9. Perovskit güneş hücresi mimarisine ait şematik gösterim	109
Şekil 3.10. PLED’lere ait elektronik band yapısı ve çalışma prensibi.....	109
Şekil 3.11. Oeans Optics usb400 Spektrometre ve örnek bir ölçüm fotoğrafı	112
Şekil 3.12. Dört nokta prob ölçüm sisteminin şematik gösterimi.....	113
Şekil 3.13. Glovebox bütünleşik güneş simülatorü ve prob istasyonu	114

Şekil 4.1. RF saçtırma tekniği ile büyütülen AZO ince filmlerin büyüme oranının Ar gaz basıncına bağlı değişimi	117
Şekil 4.2. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait XRD deseni.....	117
Şekil 4.3. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait gaz basıncına bağlı FWHM ve tanecik büyüklüğü değişimi	118
Şekil 4.4. Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma katsayısı	119
Şekil 4.5. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait gaz basıncına bağlı bant aralığı değişimi	120
Şekil 4.6. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenliği.....	120
Şekil 4.7. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait gaz basıncına bağlı görünür bölgede (400 nm-800 nm) ortalama optik geçirgenlik değişimi	121
Şekil 4.8. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait gaz basıncına bağlı öz direnç değişimi	122
Şekil 4.9. RF saçtırma tekniği ile büyütülen AZO ince filmlerin büyüme oranının altlık sıcaklığına bağlı değişimi.....	123
Şekil 4.10. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait XRD deseni.....	124
Şekil 4.11. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait altlık sıcaklığına bağlı FWHM ve tanecik büyüklüğü değişimi	125
Şekil 4.12. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma katsayısı.....	126
Şekil 4.13. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait altlık sıcaklığına bağlı bant aralığı değişimi.....	126
Şekil 4.14. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenliği.....	127
Şekil 4.15. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin altlık sıcaklığına bağlı görünür bölge (400 nm-800 nm) ortalama optik geçirgenliği.....	127
Şekil 4.16. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait altlık sıcaklığına bağlı öz direnç değişimi	128

Şekil 4.17. RF saçtırma tekniği ile büyütülen AZO ince filmlerin büyüme oranının RF gücüne bağlı değişimi.....	130
Şekil 4.18. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlere ait XRD deseni.....	131
Şekil 4.19. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlerin RF gücüne bağlı FWHM ve tanecik büyüklüğü değişimi	132
Şekil 4.20. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma katsayısı.....	133
Şekil 4.21. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlere ait RF ücüne bağlı bant aralığı değişimi	133
Şekil 4.22. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenliği.....	134
Şekil 4.23. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlerin altlık sıcaklığına bağlı görünür bölge (400 nm-800 nm) ortalama optik geçirgenliği.....	134
Şekil 4.24. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlerin RF gücüne bağlı öz direnç değişimi	135
Şekil 4.25. Farklı kalınlıkta AZO ince filmlere ait SEM görüntüsü.....	137
Şekil 4.26. Farklı kalınlıkta AZO ince filmlere ait AFM görüntüsü	138
Şekil 4.27. Kalınlığa bağlı AZO ince filmlere ait kütle element oranları (EDAX)..	139
Şekil 4.28. AZO ince filmlerin kalınlığa bağlı öz direnç, mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu değişimi	139
Şekil 4.29. Farklı kalınlıkta büyütülen AZO ince filmlere ait XRD deseni	140
Şekil 4.30. Farklı kalınlıkta büyütülen AZO ince filmlere ait kalınlığa bağlı FWHM ve tanecik büyüklüğü değişimi.....	141
Şekil 4.31. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma katsayısı ...	141
Şekil 4.32. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlere ait kalınlığa bağlı bant aralığı değişimi.....	142
Şekil 4.33. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenliği.....	142
Şekil 4.34. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlerin kalınlığa bağlı görünür bölge (400 nm-800 nm) ortalama optik geçirgenliği	143

Şekil 4.35. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlerin kalınlığa bağlı öz direnç değişimi	144
Şekil 4.36. En uygun büyütme parametreleri ile elde edilmiş cam/AZO ince filmlere ait fotoğraf (1,25 cm x 1,25 cm).....	145
Şekil 4.37. Farklı spin hızlarında kaplanmış PEDOT: PSS ince filmlerin optik geçirgenliği.....	147
Şekil 4.38. Farklı spin hızlarında kaplanmış PEDOT: PSS ince filmlere ait tabaka direnci dağılımı	147
Şekil 4.39. Farklı tavlama sıcaklığı uygulanmış PEDOT: PSS ince filmlere ait tabaka direnci dağılımı	148
Şekil 4.40. Farklı tavlama sürelerinde hazırlanmış PEDOT: PSS ince filmlere ait tabaka direnci dağılımı	148
Şekil 4.41. Tek çözeltilerden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin SEM görüntüleri.....	152
Şekil 4.42. Perovskite ince filmlere ait AFM görüntüleri	154
Şekil 4.43. Tek çözeltilerden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin XRD desenleri	156
Şekil 4.44. H/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanmış perovskit ince filmlerin ~%50 nem oranına sahip atmosferik ortamda bekletilme süresine bağlı kristal yapı ve görünüm değişimi.....	157
Şekil 4.45. Tek çözeltilerden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin EDAX analizi	158
Şekil 4.46. DFT hesaplamalardan elde edilmiş $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ince filmin en iyi bağlanma yapısı (Choudhury <i>et al.</i> 2016)	159
Şekil 4.47. Tek çözeltilerden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin FTIR spektrumu	160
Şekil 4.48. Tek çözeltilerden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin soğurma spektrumu	161
Şekil 4.49. Tek çözeltilerden kaplama yaklaşımları ile cam altlıklar üzerine hazırlanmış perovskit ince filmlerin PL spektrumu.....	163
Şekil 4.50. (a) ITO/PEDOT:PSS/Perovskit ince filmlerin PL spektrumu, (b) ITO/PEDOT:PSS/perovskit/PCBM PL spektrumu.....	164

Şekil 4.51. Sıcak kaplama yaklaşımı ile hazırlanmış perovskit ve bu filmler üzerine kaplanmış PCBM ince filmlere ait fotoğraf	165
Şekil 4.52. Sıcak kaplama yaklaşımı ile hazırlanmış ITO/PEDOT:PSS/perovskit altlık üzerine kaplanmış PCBM ince filmlere ait SEM görüntüleri	166
Şekil 4.53. Hibrit perovskit güneş hücrelerine ait; (a) Akım yoğunluğu (J)-Gerilim (V) ve (b) Güç (W)-Gerilim (V) karakteristikleri	168
Şekil 4.54. H/D-SSC yaklaşımli güneş hücresine ait düz ve ters beslem altında; (a) J-V karakteristiği, (b) PCE histogram dağılımı	170
Şekil 4.55. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile hazırlanmış hibrit perovskit güneş hücrelerinin zamana bağlı PCE değişim grafiği	171
Şekil 4.56. Polimer ışık yayan diyotlara ait aygıt yapısı.....	172
Şekil 4.57. Sırası ile 1000 rpm, 2000 rpm ve 3000 rpm değerlerinde kaplanmış filmlerin tavlama sonrası SEM görüntüsü.....	173
Şekil 4.58. M-mavi, M-yeşil ve M-kırmızı kopolimerlere ait soğurma-dalgaboyu spektrumu	174
Şekil 4.59. SBF tabanlı PLED'lere ait lin-lin akım yoğunluğu (J)-gerilim (V) karakteristiği.....	176
Şekil 4.60. Ölçüm ortamına ait EL spektrumu	177
Şekil 4.61. Polyfluorene türevleri ile elde edilen aygıtların EL spektrumu.....	178
Şekil 4.62. Piksel yaklaşımı ile üretilmiş PLED aygıt yapısı	179
Şekil 4.63. D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış M-kırmızı, M-yeşil ve M-mavi kopolimerler ince filmlere ait SEM görüntüsü.....	180
Şekil 4.64. D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış SBF kopolimer ince filmlere ait UV-vis soğurma spektrumu	181
Şekil 4.65. SBF-kırmızı tabanlı PLED'lere ait lin-lin J-V karakteristiği	182
Şekil 4.66. SBF-yeşil tabanlı PLED'lere ait lin-lin J-V karakteristiği	182
Şekil 4.67. SBF-mavi tabanlı PLED'lere ait lin-lin J-V karakteristiği	183
Şekil 4.68. Polyfluorene türevleri (SBF) ile elde edilen aygıtların EL spektrumu.....	184
Şekil 4.69. ITO/PEDOT:PSS/SBF/LiF/Al yapıya sahip PLED'lerin EL fotoğrafları..	185
Şekil 4.70. Saf ve PEDOT:PSS kaplanmış ITO ve AZO altlıkların optik geçirgenlik spektrumu ve altlıklara ait fotoğraf	186

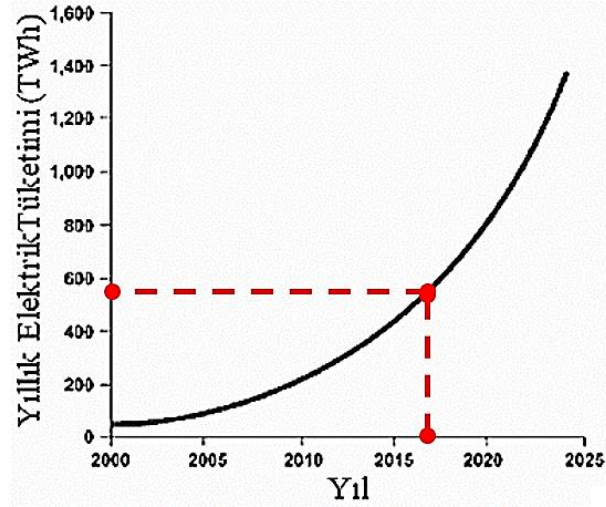
Şekil 4.71. ITO ve AZO ince filmler üzerine kaplanmış PEDOT:PSS ince filmlere ait SEM görüntüleri.....	188
Şekil 4.72. ITO ve AZO altlıklar üzerine sırasıyla PEDOT:PSS ve hibrit perovskit ince film (PRV) kaplanmış duruma ait fotoğraf.....	189
Şekil 4.73. ITO ve AZO altlıklar kullanılarak hazırlanmış perovskit ince filmlere ait SEM görüntüleri.....	190
Şekil 4.74. ITO ve AZO/PEDOT:PSS/perovskit ince filmlere ait XRD deseni.....	191
Şekil 4.75. ITO ve AZO altlıklar kullanılarak hazırlanmış perovskit ince filmlere ait dalga boyuna bağlı soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği.....	192
Şekil 4.76. AZO ve ITO altlık kullanılarak üretilmiş hibrit perovskit güneş hücrelerine ait J-V karakteristiği	194
Şekil 4.77. AZO altlık kullanılarak üretilmiş 24 hibrit perovskit güneş hücrelerine ait fotovoltatik performans parametrelerinin histogram dağılımı	195
Şekil 4.78. Piksel örneklenmiş AZO elektrota (temizlenmemiş) ve SBF kopolimer kaplanmış duruma ait fotoğraf	196
Şekil 4.79. AZO (sol) ve ITO (sağ) altlıklar kullanılarak D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış SBF ince filmlere ait SEM görüntüleri	197
Şekil 4.80. AZO/PEDOT:PSS altlık üzerine kaplanmış spiro-kopolimer ince filmlere ait PL spektrumları	198
Şekil 4.81. AZO anot elektrotlu PLED'lerin J-V karakteristikleri	199
Şekil 4.82. ZnO yarıiletken için mümkün kusur seviyeleri ve enerji bantları	200
Şekil 4.83. AZO anot elektrotlu PLED'lerin EL spektrumları	201
Şekil 4.84. AZO anot elektrotlu PLED'lere ait emisyon fotoğrafları.....	201
Şekil 5.1. AZO ince filmlerin büyütme parametrelerine bağlı performans katsayısı değişim grafikleri	205
Şekil 5.2. H/D-SSC yaklaşımına ait şematik gösterim	206
Şekil 5.3. Farklı kaplama yaklaşımları ile hazırlanmış perovskit ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ spektrumu	207
Şekil 5.4. ITO ve AZO temelli PLED'ler için karşılaştırmalı ışınım koordinat bölgeleri: ITO/PLED'ler daire ve AZO/PLED'ler kare ile simgelenmiştir	210

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Önemli TCO'lar ve katkı elementleri	82
Çizelge 2.2. ZnO ince filmin 300 K'deki bazı elektrik, optik ve kristal yapı parametreleri	84
Çizelge 2.3. Geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin bazı temel özellikleri.....	84
Çizelge 2.4. Katkılanmış ZnO ince filmler için katkı türü, katkı yüzdesi, öz direnç ve taşıyıcı konsantrasyonu değerleri.....	87
Çizelge 4.1. Ar gaz basıncına bağlı büyütme parametreleri	116
Çizelge 4.2. İnce filmlerin altlık sıcaklığına bağlı bazı parametreleri	122
Çizelge 4.3. İnce filmlerin RF saçtırma gücüne bağlı bazı parametreleri	129
Çizelge 4.4. İnce filmlerin kalınlığa bağlı bazı parametreleri	136
Çizelge 4.5. ITO ve en uygun büyütme parametreleri ile elde edilmiş AZO ince filmlerin karşılaştırmalı elektriksel ve optik özellikleri.....	145
Çizelge 4.6. Hibrit perovskit güneş hücrelerine ait performans parametreleri.....	167
Çizelge 4.7. Nokta kontak ve piksel yaklaşımli PLED'lere ait elektriksel ve optik özellikler	183
Çizelge 4.8. AZO ve ITO altlıklar kullanılarak elde edilmiş en iyi perovskit güneş hücrelerine ait fotovoltaiik performans parametreleri	193

1. GİRİŞ

Elektrik enerjisi krizi ve çevresel kirlilik dünya genelinde iki önemli problem olarak tüm canlıların geleceğini olumsuz etkilemektedir. Günümüzde elektrik enerjisinin büyük bir kısmının üretiminde kullanılan geleneksel enerji kaynağı olan fosil yakıtların rezervinin sınırlı ve dünyamızı kirlettiği açıktır. Bununla birlikte, gelecek 50 yıl içerisinde dar boğaza gireceği öngörülmektedir. Şekil 1.1 elektrik tüketiminin her geçen yıl katlanarak arttığını ve öngörüler ışığında gelecekte bu artışın ivmeli olarak devam edeceğini göstermektedir. Bu ciddi problem, ihtiyaca cevap verebilecek elektrik enerjisi kaynağı, elektrik enerjisinin üretimi ve hatta tüketimini de içine alan verimli yenilenebilir temiz kaynak-üretim-tüketim zincirinin kurulmasını zorunlu kılmıştır.



Şekil 1.1. Dünya genelinde yıllara göre elektrik tüketimi (Microsoft Global Foundation Services)

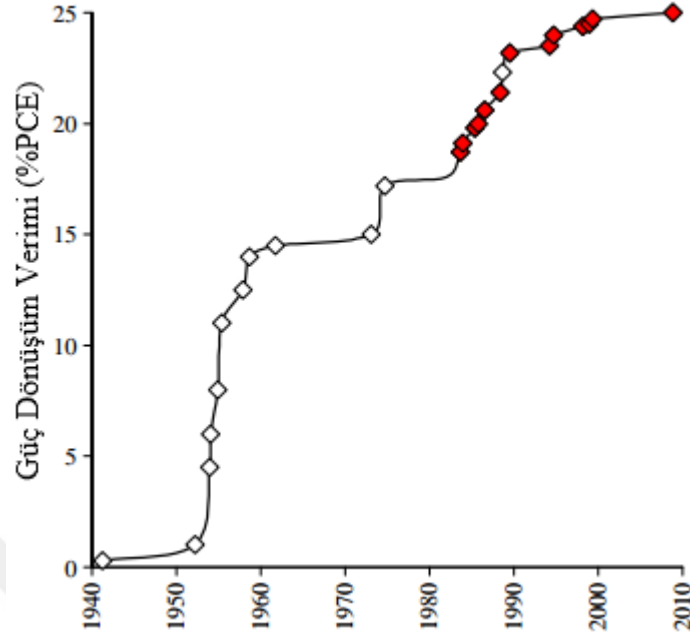
Yenilenebilir enerji kaynakları, doğal süreçlerin sonucu olan ve sonsuz enerji sunma kapasitesine sahip kaynaklardır. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve jeotermal enerji en çok umut vaat eden kaynaklardır. Bu kaynakların kullanımı için geliştirilen teknolojiler içerisinde güneş enerjisinin elektrik enerjisi olarak kullanımına imkân tanıyan fotovoltaik hücre teknolojisi dünya genelinde birçok araştırmacı grup tarafından çalışılmakta ve tüm yenilenebilir enerji teknolojileri

içerisinde en umut vaat edici çözümlerden biri olarak kabul görmektedir. Bu teknolojinin ana gayesi, aktif kullanıma cevap verebilmesi açısından düşük maliyetli ve yüksek verimli fotovoltaiik hücrelerin geliştirilmesidir. Böylece, güneş enerjisi ve enerji dönüşümünü mümkün kılan fotovoltaiik hücre teknolojisi sonsuz enerji potansiyeline sahip ayrılmaz ikili olarak umut vaat etmektedir.

Güneş enerjisi dünyanın en bol enerji kaynağıdır. Güneş ışığının yıllık enerji değeri $1,5 \times 10^{18}$ kW/saat enerjiye karşılık gelir. Yağ, kömür ve gaz gibi bilinen kaynakların değeri ise sırasıyla $1,75 \times 10^{15}$ kW/saat, $1,4 \times 10^{15}$ kW/saat ve $5,5 \times 10^{15}$ kW/saat'tir. Böylece, bir yıllık güneş ışığının enerji değeri dünyanın fosil yakıt rezervlerinden yaklaşık 1000 kat daha fazladır. Bu karşılaştırma dikkate alındığında, güneş gücünü kullanmak sonsuz enerji sağlamak anlamına gelir (Nelson 2003). Güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmek bu bol enerji kaynağının kullanımının etkin bir yoludur. Ancak verimli ve düşük maliyetli bir yol ile güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek zordur. Günümüzde fotovoltaiik hücreler fotonları elektrik enerjisine dönüştürmek için en çok kullanılan ve araştırılan araçtır.

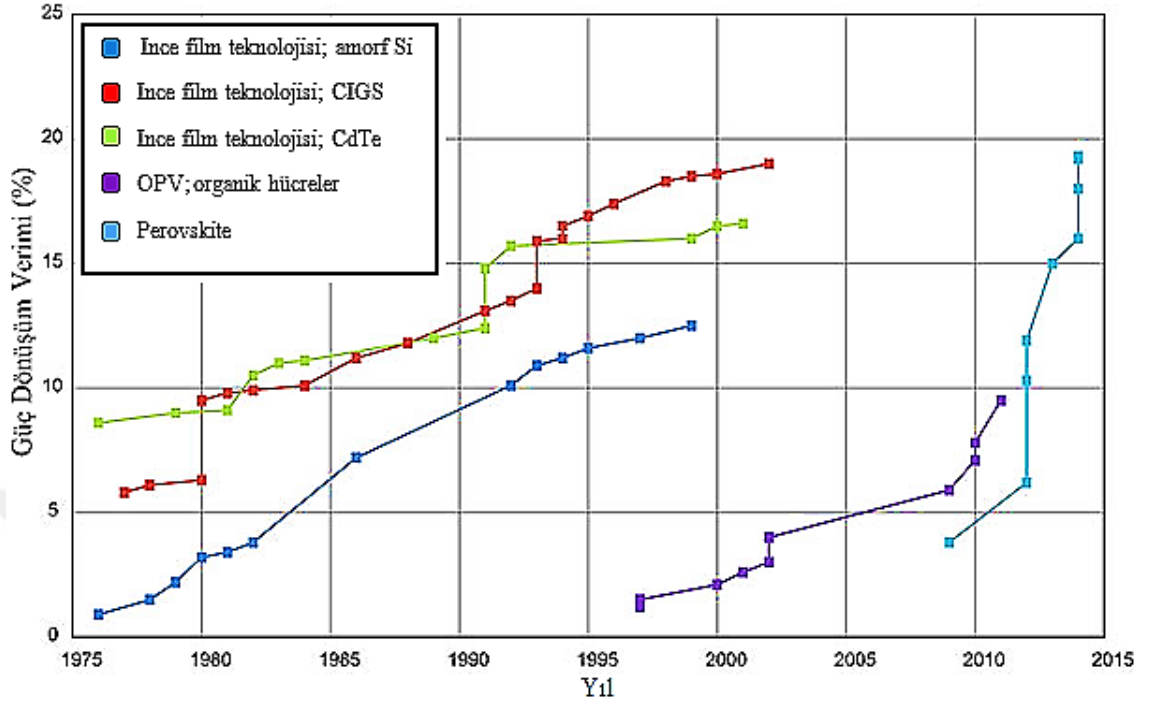
Fotovoltaiik enerjinin fosil yakıtlar ile rekabet edebilmesi ve elektrik enerjisi pazarının önemli bir payına sahip olması için güneş enerjisinin dönüşüm maliyetinin azalması gereklidir. Bu durum, ya fotovoltaiik hücrelerin fiyatının azalması ya da hücrelerin güç dönüşüm veriminin artması ile gerçekleşebilir.

Günümüzde tek kristal silisyum güneş hücreleri %24'ün üzerinde güç dönüşüm verimine sahiptir (Green 2003). Şekil 1.2'de verildiği gibi elde edilen bu verim değeri yaklaşık 70 yıllık bir araştırma ve geliştirme sürecini kapsamaktadır. Ancak, üretim maliyeti halen çok yüksektir ve fiyatları geleneksel fosil enerjiler ile karşılaştırıldığında uygun değildir. Dolayısıyla, yüksek güç dönüşüm verimine sahip düşük maliyetli materyaller ile fotovoltaiik aygıt üretimi bilim insanının ilgisini çekmeye devam etmekte ve böylece düşük maliyetli fotovoltaiik teknolojisinde yeni gelişmeler rapor edilmektedir.



Şekil 1.2. Tek tabakalı silisyum güneş hücresine ait verim gelişim grafiği (Green 2013)

Ortaya çıkan fotovoltaik teknolojileri arasında, organik güneş hücreleri, boya duyarlı güneş hücreleri ve kuantum nokta güneş hücreleri gibi alternatif teknolojiler, geleneksel olmayan altlıklar kullanımına izin veren düşük fiyatlı güneş hücreleri vaat etmektedir. Ancak, organik tabanlı güneş hücreleri %11 ve boya duyarlı güneş hücrelerinde %14 civarında dönüşüm verimi elde edildikten sonra gelişmeler ivmeli olarak yavaşlamıştır. Kuantum nokta güneş hücreleri ise yüksek teorik verime ve Shockley-Queisser limitini (%31) kırabilme potansiyeline sahip olmalarına rağmen gerçekte elde edilmiş verim oldukça düşüktür (%9). Böylece, düşük sıcaklık süreçlerinin kullanımı ile enerji maliyetini ve enerji geri ödeme zamanını azaltmasına rağmen, bu güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimi geleneksel güneş hücrelerinden oldukça geridedir. Bu durumda, yeni bir fotovoltaik teknolojisi olan organik-inorganik (hibrit) perovskit tabanlı güneş hücreleri öne çıkmaktadır.



Şekil 1.3. Yıllara göre organik ve inorganik güneş hücrelerinin laboratuvar ortamında güç dönüşüm verimindeki gelişim grafiği (Anonymous 2017b)

Hibrit perovskit güneş hücreleri son beş yılda fotovoltaik alanında çok önemli bir çıkış yapmış ve düşük maliyetli üretime izin verirken yüksek verim için yeterliliği iddia etmiştir. 2009 yılında geliştirilmiş ilk perovskit tabanlı güneş hücresi, bir sıvı elektrolit tabanlı güneş hücresi olarak %3,8 güç dönüşüm verimine sahipti (Kojima *et al.* 2009). Bu çalışmayı takip eden araştırmalar sonucunda perovskit materyalin sıvı elektrolit içinde kararlı olmadığı ortaya çıkmıştır (Kojima *et al.* 2009; Im *et al.* 2011). İlerleyen zaman içerisinde, katı-hal boya duyarlı güneş hücresi (%10,2 PCE) (Chung *et al.* 2012) ve Al_2O_3 iskele üzerine $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit duyarlı güneş hücreleri rapor edilmiş ve perovskit tabanlı güneş hücreleri alanında kayda değer bir gelişme olmuştur (Lee *et al.* 2012). O zamandan günümüze, organik-inorganik perovskit tabanlı güneş hücreleri eşi görülmemiş bir ivme ile gelişimini sürdürmüştür. Şekil 1.3’de görüldüğü gibi perovskit güneş hücrelerinde güç dönüşüm verimi, 2013 yılında %15’in üzerine çıkmış (Liu *et al.* 2013; Burschka *et al.* 2013) ve 2014 yılında %17,9’luk sertifikalanmış verim elde edilmiştir (Jeon *et al.* 2014). Dahası, düzlemsel aygıt mimarisi ve ara yüzey mühendisliği ile PCE değeri %19,3’e tırmanmıştır (Service 2014; Zhou *et al.* 2014). 2014 Kasım’da KRICT

(Korea Research Institute of Chemical Technology) tarafından sertifikalanmış (kararsız bir aygıt) yeni bir rekor verim (%20,1) elde edilmiştir. Sonraki gelişmeler doğrultusunda sezyum (Cs) içerikli üçlü katyon bileşik yaklaşımı ile hibrit perovskit aktif tabakalı güneş hücrelerinde güç dönüşüm verimi %21,1 değerine tırmanmıştır (Saliba *et al.* 2016). Bu çalışmada rapor edilen hibrit perovskit güneş hücrelerinin standart çalışma koşulları altında 250 saat sonra verim değeri %18 olarak bildirilmiştir. Bu sonuç, hibrit perovskit güneş hücrelerinin ticarileşme yolunda önemli bir gelişme olarak kabul edilmektedir.

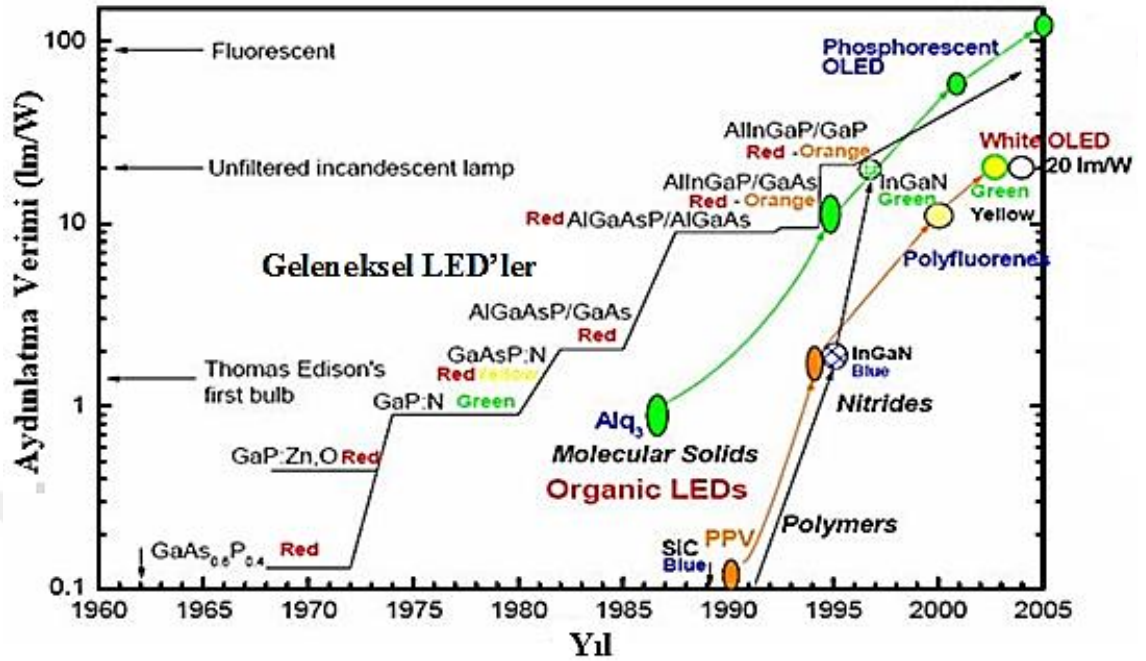
Özetle, verimli hibrit perovskit güneş hücresi tasarımlarının geniş çeşitliliği, mükemmel elektrik ve optik özellikleri, düşük materyal maliyeti ve yüksek bütçeli fabrikasyon gereksinimine ihtiyaç duymaması hibrit perovskit materyallerin dikkat çekici bir yarıiletken malzeme olduğunu doğrulamıştır.

Diğer taraftan, daha verimli ve ucuz elektrik enerjisinin üretimi kadar verimli tüketimi de oldukça önemlidir. Dahası, dünya genelinde elektrik tüketiminin azımsanmayacak bir kısmının aydınlatma olduğu bilinmektedir. Özellikle gelişen teknoloji ve şehirleşme, günümüzde aydınlatmayı yalnızca bir ihtiyaç değil aynı zamanda gelişmişliğin bir göstergesi olarak kullanmaya itmiştir. Böylece elektrik enerjisi problemine çözüm yaklaşımı olarak daha az enerji tüketimine sahip ucuz ve verimli aydınlatma teknolojisi güneş hücreleri kadar önemli bir diğer konudur.

Aydınlatma optoelektronik için en önemli konulardan biri olup, Thomas Alva Edison'un 223,898 nolu patenti ile 1880 yılından günümüze sırasıyla akkor lambalar (harcanan enerjinin %90'ı ısıya dönüşür) ve bunu takip eden floresan lambaların (yapısında inert gaz ve civa ihtiva eder) kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Akkor ve floresan lambalar aydınlatma verimi, kullanılan materyaller ve enerji tüketimi gibi etkenlerden dolayı yerini yavaş yavaş katıhal aydınlatmaya (Solid State Lighting (SSL)) bırakmaktadır (Chang and Lu 2013). Bu durumun en önemli iki nedeni; elektrik enerjisi tüketiminin azımsanmayacak bir kısmının aydınlatma oluşu (~ %33) (Kalyani and Dhoble 2012) ve aydınlatıcının yüksek enerji dönüşümüne sahip olmasının istenmesidir.

Son yıllarda, SSL kaynakları üretilmiş ve diğer aydınlatma teknolojilerine göre daha iyi enerji dönüşüm verimine izin verecek potansiyeli yakalamıştır (Shiang 2009). SSL kaynakları, inorganik yarıiletken tabanlı olan yarıiletken ışık yayan diyotlar (LEDs) ve organik yarıiletken tabanlı ışık yayan diyotlar (OLEDs) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Organik yarıiletken tabanlı LED'ler ise küçük molekülü ve polimer materyal tabanlı ışık yayan diyotlar (SMLEDs / PLEDs) olmak üzere iki gruba ayrılır.

1891 yılında Eugene G. Acheson tarafından bir dizi kimyasal reaksiyon sonucu elde edilen SiC yarıiletkeni, 1906 yılında ilk kez yapılan kristal dedektör uygulaması için 1907 yılında Henry Joseph Round tarafından test edilmiştir. Bu deneyi takip eden yarıiletken-metal nokta kontak yapısı uygulanan SiC kristali ile ilk LED elde edilmiştir. Çoğu ilk LED uygulamalarının materyali olan SiC, güç dönüşüm veriminin düşük oluşu ve indirekt band aralığına sahip oluşu nedeniyle III-V grubu yarıiletkenlere yenik düşmüştür. Bu süreç, 1950'li yıllarda GaAs ve AlGaAs (kırmızı), 1962 yılında GaAsP (kırmızı), 1963 yılında GaP (kırmızı ve yeşil), 1968 yılında GaN (yeşil, mavi, mor), 1992 yılında GaN (mor berisi), 1993 yılında GaInN (mavi ve yeşil) ve 1997 yılında AlGaInN tabanlı yarıiletken LED'lerin gelişimi şeklinde gerçekleşmiştir (Schubert 2006). Yapılan araştırmalar ve elde edilen gelişmeler ile artık III-V grubu yarıiletken tabanlı beyaz ışık yayan LED'lere varan uygulamalar yapılabilmekte ve aktif olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yarıiletken LED'lerdeki bu hızlı gelişmeyi ivmeli olarak takip eden ve her geçen gün daha fazla umut vaat eden organik yarıiletkenler de optoelektronik uygulamalarda kendini hissettirmiştir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Yıllara göre LED ve OLED aygıtlara ait genişletilmiş verim gelişim grafiği (Sweatman 2001)

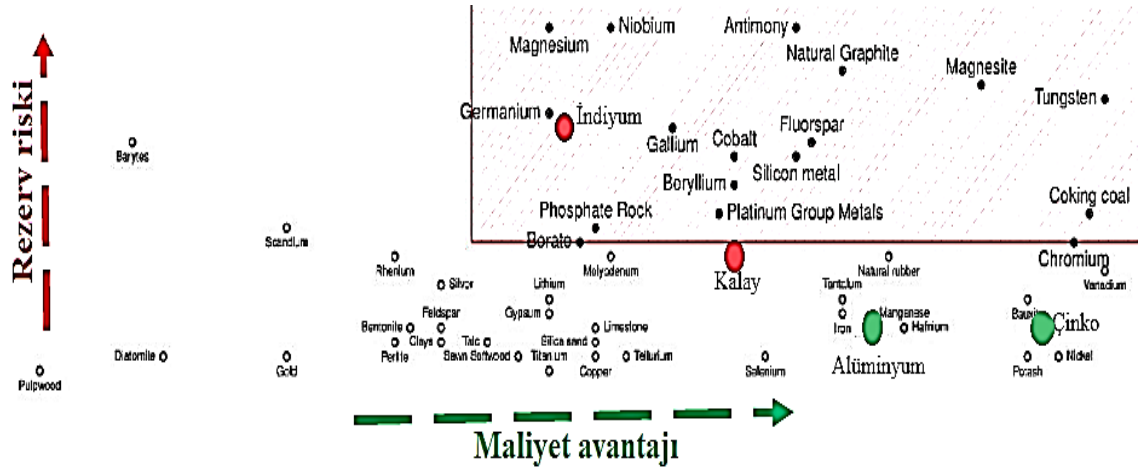
Shirakawa ve grubunun 24 Ekim 1977 yılında gerçekleştirdikleri ve kendilerine 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandıran, Polyacetylene polimerinin iletkenliğini kimyasal katkılama yöntemi ile arttırmaları sonucu polimer malzemelerin uygulama alanında başka bir boyuta geçilmiştir (Chiang *et al.* 1977). 1977 yılını takip eden yıllarda gerçekleşen hızlı ilerlemeler ile yarıiletken polimer ve organik malzemeler avantaj sayılabilecek özellikleriyle elektronik aygıt uygulamalarında aktif materyal olarak yer edinmiştir. Organik materyallerin, inorganik materyallerde meydana gelen kovalent bağlanmanın aksine Wan der Wall bağlanma ile aralarında bağ oluşturmaları sonucu çoğu farklı materyalin birleşimine izin veriş ve amorf yapıya sahip olmaları sonucu epitaksiyel büyütmelemlerde farklı organik materyallerin seçim sınırlamalarının olmayışı (Shilang 2009) söz konusu özelliklere örnek olarak verilebilir. Organik materyaller, elektronik ve optoelektronik alanda transistör, sensör, güneş hücresi ve ışık yayan diyot gibi birçok aygıt yapısında kullanılmakta olup, yarıiletken teknolojisinde inorganik malzemelerle yarışır duruma gelmiştir. Hatta bu materyaller olağanüstü ince filmler oluşturma, esnek altlıklar üzerine uygulanabilirlik (Kalyani 2012) ve aygıtlarının düşük çalışma voltajı

(Zhang *et al.* 2014) gibi avantajları ile öne geçmiştir. Özellikle OLED uygulamaları için önem arz eden bu özellikler oldukça dikkat çekicidir.

En önemli organik aygıt uygulamalarından biri olan OLED'ler, LED'lere kıyasla daha ince ve esnek yapıya, daha parlak ve verimli emisyonu ve daha az enerji tüketimine sahiptir. Mevcut özelliklerin kullanılabilirliği için çok sayıda bilim insanı OLED aygıt çalışmalarına yönelmiş olup, elektron aktarım tabakası (Park and Kim 2013), hol bariyer tabakası (Siboni and Aziz 2012), emisyon tabakası (Zhao 2013), elektron bariyer tabakası (Adamovich 2003), hol aktarım tabakası (Park 2011), aygıt tasarımı (Slawinski 2013), emisyon verimi (Bai 2014), çalışma voltajı (Zhang 2014) gibi aygıt özellikleri için optimum sonuçlar hedeflenmektedir. Bu çalışmalarla birlikte OLED'lerin yaşam sürelerinin kısa oluşu (kırmızı OLED: 46000 saat, yeşil OLED: 230000 saat, mavi OLED: 14000 saat), ticari amaçlı üretim için maliyetinin halen yüksek oluşu ve oksijenli ortamlara (H_2O , nem gibi) karşı dayanıksız oluşu çözümlenmeyi bekleyen kilit noktalardır (Sweatman 2001).

Yukarıda değinilen ve özetlenen konu, problem ve çözümler ele alındığında elektrik enerjisi üretimi ve tüketimi aşamasında önemli avantajlar sunan hibrit perovskit fotovoltaiik hücre ve OLED teknolojisi gelecek açısından önemlidir. Dahası bu teknolojilerde kullanılan en temel materyal olmakla birlikte diğer teknolojik uygulamalarda da kullanılan ve ticarileşmiş birçok teknolojinin temel yapı taşı olan şeffaf iletken oksit (TCO) ince film altlıkların üretim maliyeti de bir diğer önemli parametredir.

TCO ince film tabakanın maliyeti, geliştirilmek istenen aygıt maliyetini etkileyen önemli bir etken olup, içerdiği elementlerin rezervi, elde edilişi, ince film büyütme metodu, istenen elektrik ve optik özelliklerin elde ediliş şartları ve zehirli element içerip içermemesi gibi kendine özgü özelliklerine bağlıdır. Örneğin, bir TCO ince film için düşük öz direnç, yüksek optik geçirgenlik ve kullanılan metodun geniş yüzeylere uygulanabilirliği gerek şarttır. Bu şartların sağlanabilirliği için gerek duyulan ihtiyaçlar maliyetle doğru orantılıdır.



Şekil 1.5. Elementlerin rezerv ve maliyet ilişkisine ait dağılımı (European Commission 2014)

Günümüzde ticarileşmiş ve optoelektronik aygıt tasarımlarında en çok kullanılan TCO ince film kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ince filmlerdir. ITO, indiyum(III) oksit (In_2O_3) ve kalay(IV) oksit'in (SnO_2) bir bileşimi olup genelde %90 In_2O_3 ve %10 SnO_2 kütle oranına sahiptir (Stadler 2012). ITO şeffaf iletken ince filmler çok küçük öz direnç ($1-2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) değerine ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde (400 nm-700 nm) yüksek optik geçirgenlik ($> \%80$) özelliğine sahip olduğu için ekran, LED ve güneş hücresi üretiminde tercih edilmektedir (Dixon *et al.* 2016). Diğer taraftan, ITO ince film, optoelektronik uygulamalar için gereksinimleri karşılamasına rağmen önemli dezavantajlara sahiptir. Örneğin, dünya genelinde indiyum rezervinin az oluşu ve elde edilme sürecinin maliyetli oluşu nedeniyle yüksek fiyatlıdır (Şekil 1.5). Dolayısıyla, bir güneş hücresinde veya LED uygulamasında ITO ince film pencere tabakasının kullanımı direkt olarak aygıt maliyetini arttıracaktır. Bu açıdan, günümüzde ITO'ya alternatif olarak kullanılabilecek TCO ince film araştırma ve geliştirme çalışmaları sürmektedir. Bu araştırmalar ışığında ITO ince filme alternatif olarak en çok umut vaat eden TCO, alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) ince filmidir (Pandey *et al.* 2012).

Çinko oksit (ZnO) 3,37 eV'lık geniş band aralığı, n tipi katkılama ile yüksek elektriksel iletkenliği, radyasyona dayanıklı oluşu ve düşük maliyetli elde edilebilir özelliğiyle ön plana çıkan bir saydam iletken ince film adaydır (Baltakesmez and Tüzemen 2017). ZnO

ince filmler Al, Ga, In, Sn ve F gibi elementler ile kolayca katkılanabilir ve böylece n-tipi iletkenlik özelliği iyileştirilebilir (Janotti and Van de Walle 2009). Bununla birlikte Al katkılama, hem maliyet hem de arzu edilen özellikler açısından daha avantajlıdır. Dolayısıyla AZO şeffaf iletken ince filmlerin gerek güneş hücreleri gibi elektrik enerjisi üretiminde gerekse LED gibi tüketim aygıtlarında kullanımı maliyet avantajı ile birlikte elektrik enerjinin daha verimli üretimi ve tüketimine katkıda bulunacağı açıktır.

Sonuç olarak, yenilenebilir enerji kaynağı için fotovoltaiik hücre, aydınlatma teknolojisi için PLED ve bunların temel yapı taşı olan saydam iletken elektrot altlık üretimini ve birleştirilmesini içeren bu tez çalışmasında önemli bir konu ele alınmış ve üretilen bilgi ile problem çözümüne katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Tez kapsamında ilk olarak AZO saydam iletken ince filmlerin elektriksel, optik ve morfolojik özellikleri büyütme parametrelerine bağlı olarak incelendi. Elde edilen veriler ışığında opto-elektronik uygulamalar için en uygun büyütme parametreleri belirlendi ve elektrot üretiminin tekrarlanabilirliği test edildi. Sonuç olarak gerek elektriksel gerekse optik özellikler açısından ITO'ya alternatif saydam elektrot üretilebildiği doğrulandı.

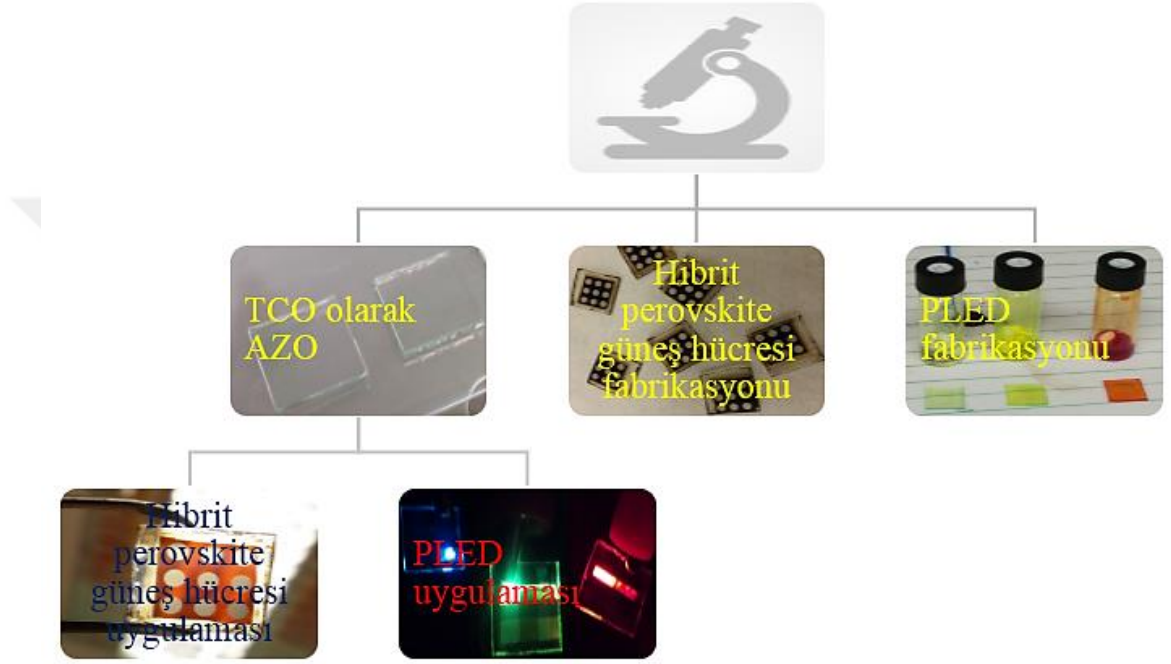
Bir sonraki aşamada hibrit perovskit güneş hücresi fabrikasyonu ITO altlıklar kullanılarak optimize edildi. Bu aşamada tek çözeltiden spin kaplama yöntemi kullanıldı ve bu yöntemde yeni bir yaklaşım geliştirildi. Bu yaklaşım ve optimize çalışmaları ile hibrit perovskit aktif tabakalı güneş hücrelerinde %15 güç dönüşüm verimine ulaşıldı.

Diğer taraftan, polimer aktif tabakalı LED fabrikasyonu ITO altlık kullanılarak gerçekleştirildi. Bu aşamada spiro-kopolimer aktif tabakalı mavi, yeşil ve kırmızı olmak üzere üç ana renkte LED optimizasyonu yapıldı. Yapılan çalışmada en iyi sonuçlar piksel yaklaşımı ile elde edildi.

Çalışmanın son aşaması olarak optimize edilmiş AZO saydam elektrotlar, hibrit perovskit güneş hücresi ve PLED aygıt uygulamalarında pencere tabakası ve anot elektrot olarak

test edildi. Elde edilen sonuçlar üretilen AZO ince filmlerin hem güneş hücresi hem de LED uygulaması için ITO elektrot yerine kullanılabileceğini doğruladı.

Çalışmalar Şekil 1.6’da kronolojik olarak özetlenmiştir.



Şekil 1.6. Tez kapsamında yapılan çalışmalara ait şematik gösterim

2. KURAMSAL TEMELLER

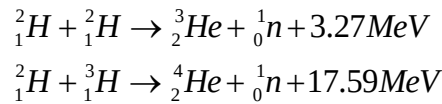
2.1. Giriş

Bu bölüm tez kapsamında çalışılmış güneş hücresi, polimer ışık yayan diyot (PLED) ve Al katkılı çinko oksit (AZO) saydam iletken oksit altlık için literatür tabanlı temel bilgiler, fiziksel süreçler, yapılmış çalışmalar ve elde edilmiş sonuçları kapsar.

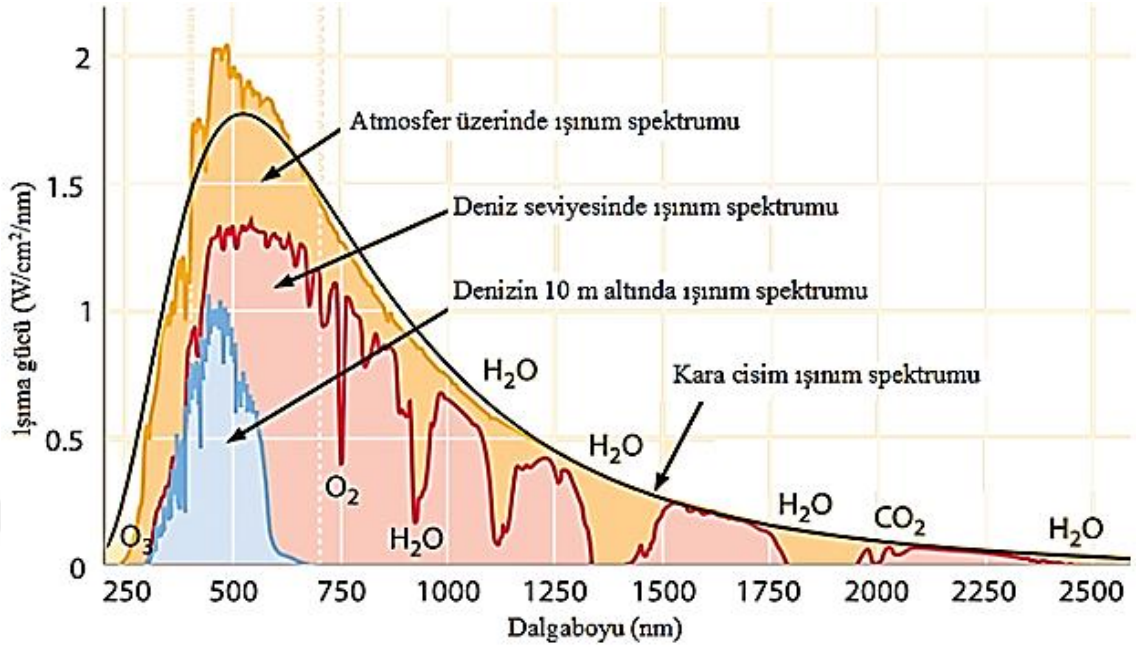
Bu bölüme güneş ve güneş hücreleri ile ilgili genel bilgiler sunularak başlandı. Daha sonra, güneş hücresi ve LED için temel oluşturan aygıt çalışma prensibi, rekombinasyon mekanizmaları ve elektriksel iletim ile ilgili temel bilgiler verildi. Son olarak katkısız ve katkılı inorganik yarıiletkenlere değinilerek saydam iletken oksit (TCO) ve AZO ince filmler ile ilgili karşılaştırmalı literatür özeti verildi.

2.2. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, birkaç milyon derece olan güneş içerisinde hidrojen ve helyumun nükleer füzyon reaksiyonu ile meydana gelmektedir. Bu süreçte meydana gelen kütle farkı enerjiye dönüşmüştür. Güneşin yüzeyi yaklaşık 5900 K sıcaklığındadır ve birçok yıldız aynı sıcaklık değerinde yüzeye sahiptir.



Tüm elementler bu sıcaklıkta iyonize olacağından yayvan ve çoklu spektral çizgilerden oluşan bir ışıma ile güneş yüzeyi siyah cisim ışımasına benzer bir enerji spektrumuna sahiptir. Şekil 2.1’de spektrum olarak gösterilmiş dünya yüzeyine ulaşan güneş enerjisi, güneşin ve dünyanın yarıçaplarının oranı ve birbirlerine olan uzakları ile belirlenir. Atmosfer dışında ışıma gücü yaklaşık 1350 W/cm² olarak belirlenmiştir.



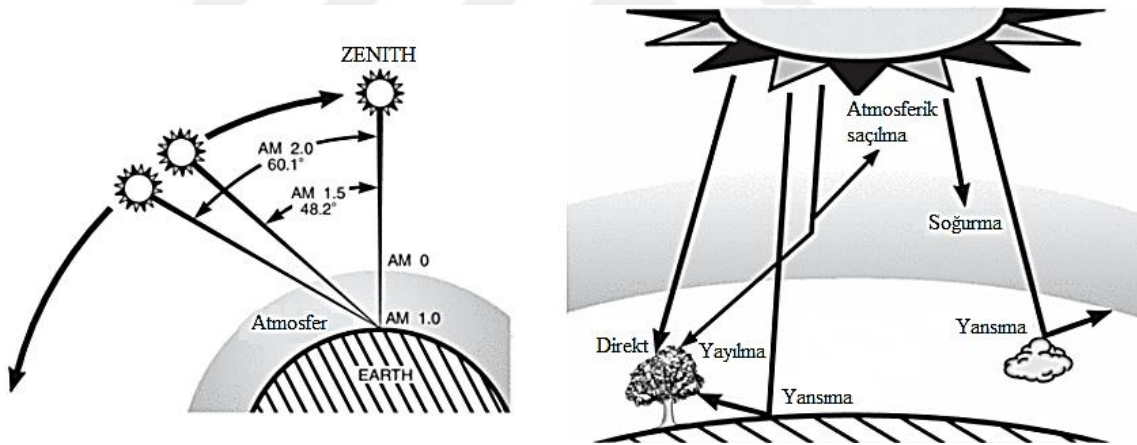
Şekil 2.1. Atmosfer dışında ve içinde güneşin ışıma gücünün dalga boyuna bağlı spektrumu (Anonymous 2017a)

Şekil 2.2’de verildiği gibi atmosfere ulaşan güneş ışını yeryüzüne ulaşınca kadar atmosfer tarafından soğrulma ya da saçılmadan dolayı ışıma gücü zayıflayarak ilerler. Spektrumun morötesi kısmında meydana gelen zayıflama genel olarak ozon (O_3) bileşeninden kaynaklanmaktadır. Kızılötesi bölgede meydana gelen zayıflama ise havada bulunan su (H_2O) ve karbondioksit (CO_2) temellidir. Fotovoltaik hücre güç dönüşüm veriminin belirlendiği görünür bölgede meydana gelen zayıflamaya ise oksijen (O_2) neden olur. Hem hava hem de konum şartları ışıma bileşimi üzerine büyük etkiye sahiptir. Bu yüzden, belirli koşullar altında ışıma gücü AM0, AM1 ve AM1.5 gibi terimler kullanılarak ifade edilir (Şekil 2.2). AM (air mass) ışımanın geçtiği hava kütlesinin miktarı hakkında bilgi veren bir terimdir. Atmosfer kalınlığı d_0 ve dünya yüzeyinin normali ile α açısı yaparak atmosfer boyunca d kadarlık yol ilerlemiş güneş ışımasını için hava kütlesi terimi,

$$AM = \frac{d}{d_0} = \frac{1}{\cos \alpha} \quad (2.1)$$

denklemleri ile verilir (Würfel 2005). Burada d/d_0 oranı hava kütle sabiti olarak adlandırılır. Işınım spektrumu, atmosfer dışında AM0 ve zenith üzerinden dünya yüzeyi için AM1 olarak tanımlanır. Dünya yüzeyi normal ile 48° 'lik güneş ışınımından sorumlu bir spektrum için AM1,5 terimi kullanılır. Bulutsuz bir gökyüzü için güneşten dünya yüzeyine gelen enerji akım yoğunluğu $AM1,5=1,0 \text{ kW/cm}^2$ olarak belirlenmiş ve bir güneş ışınımı (one sun) olarak tanımlanmıştır.

Enerji spektrumu AM1,5, dünya yüzeyindeki bir güneş enerji akım yoğunluğunun karşılığı olarak güneş hücrelerinin verim ölçümleri için standart ışınım spektrumudur. Test ve güneş hücresi üretiminde kullanılan güneş simülatörlerinde filtrelenmiş ultra yüksek basınçlı XENON lambalar kullanılır ve AM1,5 güneş spektrumu ile oldukça uyumlu bir ışınım spektrumu sunar.



Şekil 2.2. Zenith açısına bağlı hava kütlesi terimi ve güneş ışınımı için mümkün durumlar (Anonymous 2017b)

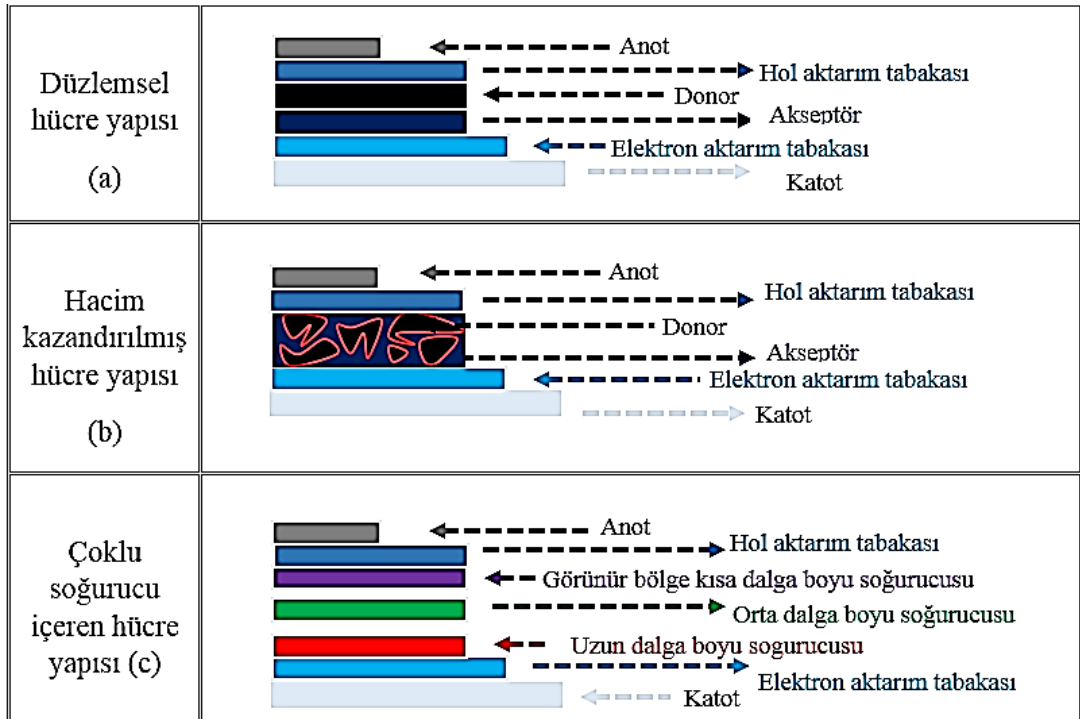
2.3. Güneş Hücresi

Sonsuz enerji kaynağı olarak güneş enerjisi ve bu enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini mümkün kılan güneş hücresi, günümüz yenilenebilir enerji ve dönüştürücüsü için en çok umut vaat eden ikilidir. Bu ikili, temiz enerjinin önemli bir kaynağı olmaya başlamıştır. Böylece, güneş enerjisinin en verimli şekilde elektrik

enerjisine dönüştürülmesi amacıyla verimli materyal ve aygıt yapısı çeşitliliği gün geçtikçe artmaktadır.

Organik materyal tabanlı güneş hücreleri üç genel aygıt yapısı üzerine kuruludur. Bu aygıt yapıları, düzlemsel (planar), hacim kazandırılmış (bulk) ve çoklu soğurucu tabakalı (tandem) aygıt yapısı olarak adlandırılır. Her bir aygıt yapısı tek başına ele alındığında kendine özgü avantaj ve dezavantajlara sahiptir.

Düzlemsel hetero-eklem güneş hücresi ilk kez Tang (1986) tarafından rapor edilen ve donör materyal olarak CuPc ve akseptör olarak PTCBI materyallerin kullanıldığı bir hücreydi (Tang 1986). Bu hücre yapısı Şekil 2.3 (a)'da gösterildiği gibidir ve bu yapı bir güneş hücresinin çalışma prensibinin anlaşılması için basit bir yapılandırma sunar. Böyle bir hücre yapısında hetero-eklem yerine tek soğurucu tabaka da kullanılabilir. Ancak, tek tabakalı yapılarda serbest yük taşıyıcılarının difüzyon uzunluğu tabaka kalınlığını sınırlar ve etkin bir soğurma hetero-eklem soğurucuya kıyasla daha zordur.



Şekil 2.3. Üç temel organik ve inorganik güneş hücresi yapılarının şematik gösterimi

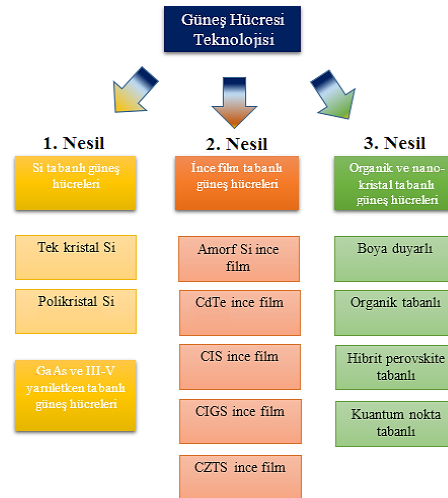
Hacim kazandırılmış hücre yaklaşımı ilk kez Yu *et al.* (1995) tarafından rapor edilmiş (Şekil 2.3 (b)) ve düzlemsel hücre yapısıyla karşılaştırıldığında aynı soğurucu materyaller kullanılarak daha verimli hücreler elde edilmiştir (Yu *et al.* 1995). Hücre veriminde meydana gelen iyileşme, bu hücre yapısının en büyük avantajı olan donör ile akseptör arasında artmış ara yüzey alanı ve eksiton difüzyon uzunluğu içinde kalan ara yüzey genişliği temellidir. Bununla birlikte, düzlemsel hücre yapısında birbirinden tamamen ayrı iki faz (donör ve akseptör) mevcutken hacim kazandırılmış yapıda donör ve akseptör karışık faz içeren soğurucu tabaka bulunur. Bu durum hacim kazandırılmış hücrelerde soğurucu tabaka ile elektrotlar arasına bir ara tabaka gerektirir ve bu tabakalar genellikle elektron aktarım tabakası (ETL) ve hol aktarım tabakası (HTL) olarak adlandırılır. Aksi halde, her iki fazın aynı elektrotla kontak oluşturması rekombinasyonlara sebep olacaktır. Ayrıca, bu hücre yapısında termodinamik faz ayrımı boyunca yük tuzaklayan bölgeler oluşabilir ve bu tuzak mekanizmaları hücre veriminde düşüşle sonuçlanır. Bu yüzden, bu hücrelerde soğurucu tabakanın morfolojik kontrolü çok zordur ve yüksek verimli hücre üretimi için kritiktir.

Düzlemsel ve hacim kazandırılmış hücre yapılarında karşılaşılan zorlukların bir çözümü ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinden maksimum faydalanmak için çok eklemlili hücre yaklaşımı ilk kez Hiramoto *et al.* (1990) tarafından geliştirilmiştir (Hiramoto *et al.* 1990). Böyle bir hücre aslında iki veya daha çok hücrenin paralel bağlanmasını içerir. Genel olarak çok eklemlili bir güneş hücresi Şekil 2.3 (c)'de gösterilmiştir. Hücrede ışığın giriş tarafı dikkate alınarak geniş band aralığına sahip soğurucu tabakadan en küçük band aralığına sahip soğurucu tabakaya doğru bir dizilim sırası içerir. Şayet üç veya daha fazla tabaka yığılacaksa ortada kullanılacak hücrenin sözde-Fermi seviyesinin alt ve üst hücrelerin sözde-Fermi seviyeleri ile uyumlu olması gerekir. Böyle bir hücrede açık devre voltajı (V_{oc}) ve dolum faktörü (FF), her bir hücrenin V_{oc} ve FF değerinin cebirsel toplamıyla orantılı iken kısa devre akımı (J_{sc}) alt hücrelerin J_{sc} değerleriyle örtüşmeyebilir (Hadipour *et al.* 2008).

2.4. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması

Güneş kesintisiz olarak dünyamıza ısı ve ışık formunda olağanüstü bir miktarda enerji göndermektedir. Dolayısıyla, güneş enerjisi ücretsiz ulaşılabilecek enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Isı veya elektrik enerjisi olarak güneş ışınlarının kullanıldığı geleneksel yöntemlere göre daha avantajlı teknolojiler geliştirilmiştir. Gelişen güneş hücresi teknolojisi ile güneş ışınım enerjisinin verimli bir şekilde hasat edilmesi, her yerde ücretsiz ve serbestçe kullanılabilecek güneş enerjisini mümkün kılacaktır. Bu amaçla panel veya modül üretimi günümüzde gerçekleştirilmektedir. Bu teknoloji gürültü ve kimyasal kirliliğe sebep olmadan elektrik enerjisi üretebilmekte ve her geçen yıl maliyet-verim oranı azalarak maliyet ve uygulama avantajlı yeni fotovoltaik aygıtlar geliştirilmektedir.

İlk fotovoltaik etki, Fransız bilim insanı Alexandre-Edmond Becquerel tarafından 1839 yılında gözlenmiştir. 1882 yılında ilk güneş hücresi çalışması Charles tarafından yapılmıştır. Bu çalışmadan yaklaşık elli yıl sonra ilk modern güneş hücresi (silisyum tabanlı) Russel Ohl tarafından rapor edilmiştir (Ohl 1946). Bu çalışmayı takiben günümüze kadar elde edilmiş gelişmeler kullanılan materyaller, hücre mimarileri ve üretim teknolojileri dikkate alınarak üç ana grupta incelenebilir (Şekil 2.4).



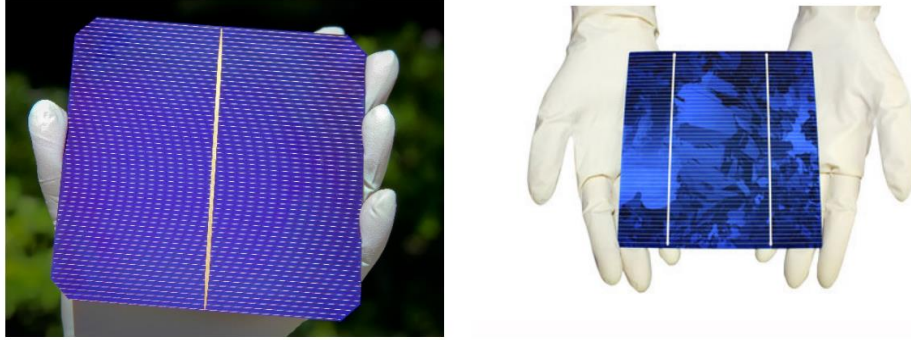
Şekil 2.4. Güneş hücresinde soğurucu tabaka ve kullanılan teknoloji açısından sınıflandırma

2.4.1. Birinci nesil güneş hücreleri

Günümüzde ticari fotovoltaik pazarının yaklaşık %85'ini kristal silisyum tabanlı fotovoltaik teknolojisi oluşturmaktadır. Silisyum plakalar üzerine üretilmiş güneş hücreleri birinci nesil güneş hücreleri olarak adlandırılır. Şekil 2.5'de verildiği gibi bu güneş hücreleri kullanılan silisyum plakaların kristal yapısına göre, tek kristal silisyum güneş hücreleri ve polikristal (çoklu kristal) silisyum güneş hücreleri olarak iki grupta üretilmektedir.

Tek kristal güneş hücreleri adından da anlaşılacağı gibi tek kristal yapıya sahip silisyum plakalar üzerine üretilmiş güneş hücreleridir. Hücrelerin üretildiği silisyum plakalar Czochralski büyütme metodu ile elde edilmiş büyük külçelerden dilimlenerek hazırlanır. Tek kristal plakaların üretimi kesin tekrarlanabilir süreçler olmalıdır. Böyle bir süreç çok maliyetli ve karmaşık süreçler içerir. Günümüzde tek kristal silisyum tabanlı güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimleri %17 ile %18 arasındadır. Polikristal hücreler genellikle farklı kristallenme bölgelerine sahip taneciklerin birleşiminden oluşan kristal silisyum plakalar üzerine üretilmektedir. Polikristal silisyum güneş hücreleri, polikristal silisyum plakaların üretim maliyetinin tek kristale göre daha düşük olmasından dolayı daha ekonomiktir. Ticari olarak en çok kullanılan silisyum tabanlı güneş hücreleri olan polikristal silisyum hücreler dünya genelinde güneş enerjisi piyasasının yaklaşık %50 sini oluşturmaktadır. Tek kristal silisyum hücrelere göre daha ekonomik olmasına rağmen polikristal hücreler %12 ile %14 arasında enerji güç dönüşümü verimiyle tek kristal hücrelerin gerisinde kalmaktadır. Diğer taraftan, tipik bir silisyum tabanlı güneş hücresi 25 ile 30 yıl arasında uzun kullanım ömrüne sahiptir.

Özetle, kristal silisyum güneş hücrelerinin avantajları, iyi bilinen bir malzeme ve gelişmiş teknolojiye, kararlı aygıt çalışma verimine, uzun süreli maliyet kazancına ve hücre paketlenme kolaylığına sahip olmasıdır. Bu avantajlarla birlikte, kullanılan malzeme ve teknolojinin üretiminin oldukça zor oluşu, külçe dilimleme sürecinde atıkların oluşumu (özellikle polikristal silisyum), günümüzde daha ucuz ve kolay üretilen hücrelerin Si tabanlı hücre verimini yakalamış olması öne çıkan dezavantajlardır.



Şekil 2.5. Tek kristal (sol) ve polikristal (sağ) silisyum güneş hücresine ait fotoğraf

2.4.2. İkinci nesil güneş hücreleri

Amorf silisyum (a-Si) ve ince film güneş hücreleri ikinci nesil güneş hücresi olarak gruplandırılır ve silisyum plaka tabanlı güneş hücrelerine göre çok daha ekonomiktir. Ayrıca, silisyum plaka tabanlı güneş hücrelerinde ışığın verimli soğurulması için 350 μm civarı tabaka kalınlığına ihtiyaç duyulurken ince film tabanlı hücrelerde 1 μm civarı film kalınlığı yeterlidir.

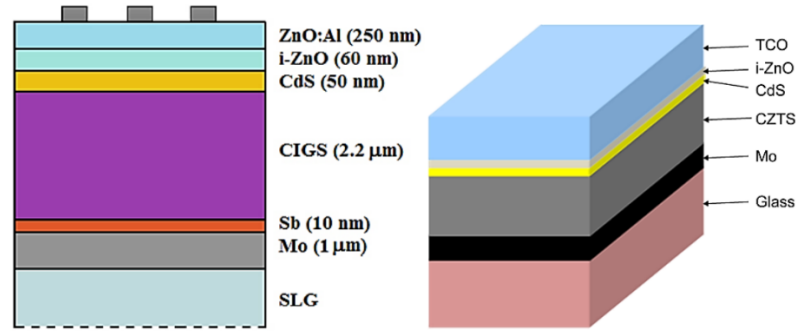
a-Si ince film güneş hücreleri endüstriyel olarak ilk ticarileşen güneş hücreleridir. Bu güneş hücreleri düşük işleme sıcaklığı ile üretilebildiğinden fiyat avantajlı ve kullanım konforu sunan polimer veya diğer esnek altlıklar üzerine üretilebilirler. Ayrıca, bu altlıklar daha az maliyet ile üretilebilme özelliğine sahiptir. Böylece, a-Si güneş hücreleri karşılaştırmalı olarak daha ucuz ve kolay bir şekilde elde edilebilir. Ancak, a-Si güneş hücrelerin ana problemi zayıf ve kararlı olmayan aygıt verimidir. Bu yüzden, artan çalışma sıcaklığı ve değişen iklimsel şartlar altında yalnızca birkaç saat çalışabilirler.

Kadmiyum tellür (CdTe) ince film güneş hücreleri düşük maliyetli ticarileşebilecek güneş hücresi adaylarından biridir. Genel olarak kristal örgü uyumu yüksek olan kadmiyum sülfür (CdS) ince film üzerine büyütülerek eklem oluşturulur. Soğurucu tabaka olarak CdTe, 1,5 eV'luk uygun band aralığı yanı sıra yüksek optik soğurma katsayısı ($5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ve kimyasal kararlılığı ile ince film güneş hücresi teknolojisinde ilgi çekici

materyallerden biridir (Fang *et al.* 2011). Ayrıca, CdTe direkt band aralığına sahip yarıiletken bir bileşiktir. CdTe ince film güneş hücreleri CdS ince film ile oluşturulan bir p-n eklem yapısına sahiptir. Böyle üretilmiş bir ince film güneş hücresi verimi %9 ile %11 arasındadır ve bu hücreler kolaylıkla polimer veya esnek altlıklar üzerinde üretilbilirler. Ancak, Cd ağır metal olduğu için insan ve çevre açısından zararlı olabilmektedir.

Bu güneş hücresine alternatif olarak bakır, indiyum, galyum ve selenyumdan oluşan bileşik yarıiletken ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}$) (CIGS) soğurucu tabakanın kullanıldığı hücreler üretilmiştir (Şekil 2.6). CIGS bileşik yarıiletkeni direkt band aralığına sahiptir ve band aralığı 1 eV ile 1,7 eV aralığında kontrol edilebilmektedir (Bhattacharya *et al.* 2012). CdTe güneş hücreleri ile karşılaştırıldığında %10 ile %16 aralığında daha yüksek verimlere sahiptir. CIGS güneş hücreleri, saçtırma, termal buharlaştırma, elektrokimyasal biriktirme ve elektron hüzmeleri biriktirme metodu gibi tek adımlı veya çoklu adımlı ince film büyütme teknikleri kullanılarak elde edilebilmektedir (Li *et al.* 2015). Bu hücre üretimi için cam, polimer, çelik veya alüminyum gibi altlıklar kullanılabilir. Bu hücrelerin öne çıkan avantajı çok uzun kullanım ömürleridir. Dolayısıyla, birinci nesil ve diğer ince film tabanlı güneş hücrelerinde karşılaşılan problemlere bir çözüm olma potansiyeline sahiptir (Şekil 2.6).

2000'li yıllarda öne çıkan bir diğer ince film güneş hücresi bakır, çinko, kalay ve sülfitten oluşan bileşik yarıiletken soğurucu tabakanın kullanıldığı CZTS ince film güneş hücresidir. Bu soğurucu yarıiletken elektrik ve optik olarak CIGS yarıiletken materyale benzer özellikler taşımasıyla beraber bol rezerve sahip ve zehirli olmayan elementlerden meydana geldiği için oldukça çevreci ve maliyet avantajlıdır (Tao *et al.* 2011; Nadia *et al.* 2013). Bu materyalin en önemli dezavantajı, elde edilen ince filmin kusur ve tanecik sınırı kaynaklı rekombinasyonlar temelli yük taşıyıcı yaşam süresinin az olmasıdır. Buna rağmen, günümüzde CTZS ince film güneş hücreleri ile %12 dönüşüm verimi elde edilmiş olup ticarileşme yolunda ilerlemektedir.



Şekil 2.6. CIGS ve CZTS ince film tabanlı güneş hücreleri için örnek aygıt yapısı (Puyvelde *et al.* 2013; Jiang *et al.* 2013)

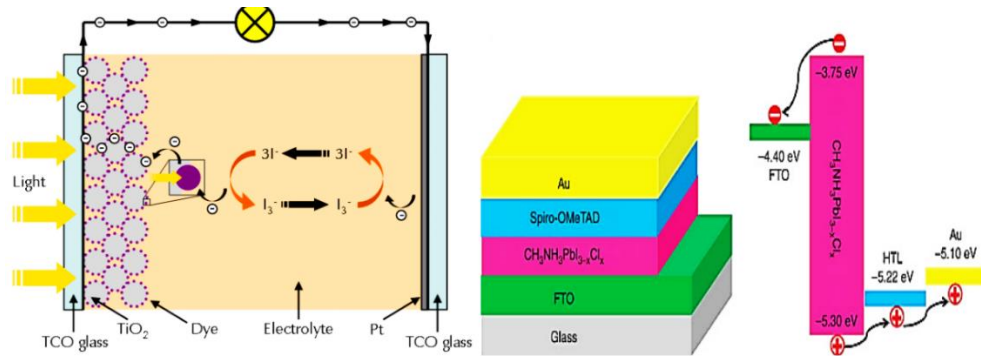
2.4.3. Üçüncü nesil güneş hücreleri

Şekil 2.7’de verilen aygıt yapısına sahip boya duyarlı güneş hücresi ilk olarak Michel Gratzel tarafından geliştirilmiştir (Nazeeruddin *et al.* 1993). Bu tip güneş hücreleri genel olarak iki elektrot arasına boya moleküllerinin enjekte edilmesiyle elde edilir. Böyle bir aygıt mimarisi oldukça esnek, saydam ve maliyet avantajlı hücre üretimini mümkün kılar. Genel olarak TiO_2 yarıiletken ince filmlerin n-tipi elektrot olarak kullanıldığı bu hücrelerde, TiO_2 nano taneciklerin görünür bölgede soğurucu boya ile örtülmesi sonucu %10’dan daha fazla aygıt verimi elde edilebilmektedir. Diğer hücrelerle karşılaştırıldığında bu tip hücrelerde en önemli problem boya moleküllerinin kısa sürede bozulmaya uğraması ve bunun sonucu olarak kararlı olmayan aygıt çalışma mekanizmasıdır. Bir diğer problem ise görünür bölgede verimli soğurucu olarak kullanılabilecek boya materyallerinin sınırlı oluşudur. Aygıt kararlılığının iyileştirilmesi için geliştirilen bariyer tabakaların pahalı olması ve buna rağmen, halen aygıt veriminin diğer hücelere göre düşük olmasından dolayı çok fazla ilgi çekmemektedir. Bu sorunların aşılması amacıyla katıhal organik ince film içeren hücre yapıları geliştirilmiştir.

Polimer tabanlı organik güneş hücreleri esnek altlıklar ile oldukça uyumlu üretilmektedir. İlk polimer aktif tabaka ve polimer tabanlı güneş hücresi uygulaması Tang *et al.* tarafından rapor edilmiştir (Tang 1986). Bu tip aygıt yapılarında genellikle

soğurucu tabaka olarak uygun polimer materyal (donor) ve fulleren türevi materyaller (akseptör) kullanılmaktadır. Günümüzde sıklıkla çalışılan P3HT/PCBM p-n eklem veya yığınsal hücre yapıları organik tabanlı hücrelere en iyi örnektir. Organik tabanlı güneş hücreleri genel olarak %3-%11 arasında hücre verimine sahiptir. Son dönemde rekor verim olarak yaklaşık %13 değeri rapor edildi (Li *et al.* 2016). Bu tip hücre teknolojisi önemli avantajları ile özellikle tekstil ve kumaş içeren esneyebilen ve giyilebilen fotovoltaiik teknolojisini adı altında yeni bir uygulama alanını mümkün kılmıştır.

Boya duyarlı güneş hücresi uygulamalarından doğmuş ve Şekil 2.7’de verilen aygıt yapısına sahip organik-inorganik perovskit güneş hücreleri üçüncü nesil hücreler içerisinde en çok umut vaat eden aygıtlardır (Yuan *et al.* 2017). ABX_3 formülü ile tanımlanan ve bileşik yarıiletkenlerin bir grubu olan hibrit perovskit yarıiletken materyaller organik ve inorganik tabanlı güneş hücrelerinin avantajlarını bir arada sunmaktadır. Hibrit perovskit güneş hücreleri düşük maliyetli materyal, düşük maliyetli üretim, kolay üretim süreci, düşük sıcaklıkta ($<100^\circ\text{C}$) ince film biriktirme ve %31 üzerinde aygıt verimi elde edilebilme özellikleri ile günümüzde en çok ilgi çeken fotovoltaiik teknolojisidir. Dahası, hibrit perovskit güneş hücreleri Si tabanlı güneş hücreleri ile bütünleştirilerek yüksek verimli aygıt üretimini de mümkün kılar. Ancak, bu teknolojinin en önemli dezavantajı aygıt kararlılığının ve dayanıklılığının uzun süreli kullanım için halen yeterli olmayışındır. Günümüzde birçok araştırmacı hibrit perovskit güneş hücreleri üzerine çalışmalarını sürdürmekte ve yakın gelecekte ticarileşmesi beklenmektedir.



Şekil 2.7. Boya duyarlı ve hibrit perovskit güneş hücresi yapısı (Ke *et al.* 2014)

2.5. Güneş Hücresi Temelleri

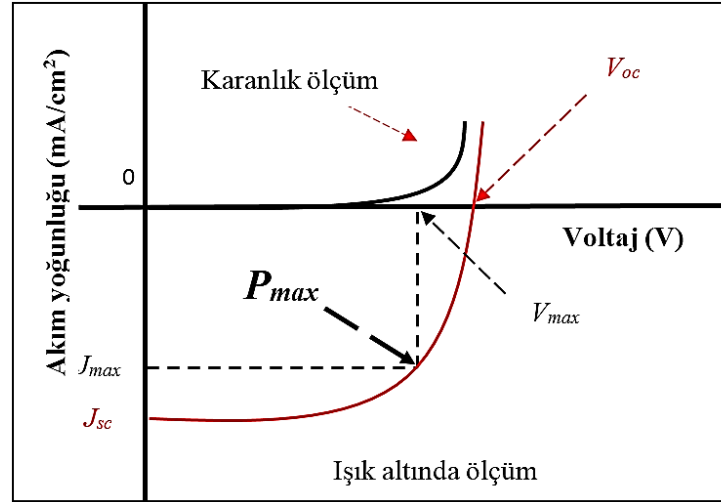
Şekil 2.8’de verildiği gibi organik veya inorganik güneş hücrelerinin karanlık ortamda yapılmış ölçümünden elde edilen akım yoğunluğuna karşı gerilim (J-V) karakteristiği, düz beslem altında yüksek akım ve ters beslem altında küçük akım değeriyle bir diyotun eksponansiyel J-V tepkisine benzerdir. Eğer hücre üzerine ışık düşürülürse aygıt diyot karakteristiğine ek olarak bir fotoakım meydana getirecektir. Böylece, J-V karakteristiği karanlık J-V karakteristiği ile fotoakımın üst üste çakışacak şekilde konumlanmasıyla sonuçlanacaktır.

İdeal bir hücrenin J-V karakteristiğini temsil eden denklem, Shockley eşitliğine fotoakım teriminin (J_{ph}) eklenmesi ile elde edilir.

$$J = J_o \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (2.2)$$

denklem (2.2)’de J akım yoğunluğu, V uygulanan voltaj, J_o ters doyum akım yoğunluğu, e birim yük, n idealite faktörü, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

Şekil 2.8’de bir güneş hücresine ait J-V karakteristiği verilmiştir. Karanlık ve bilinen bir aydınlatma kaynağı altında bir güneş hücresinin J-V karakteristiğinden sırasıyla, karanlık akım yoğunluğu (J_{dark}), kısa devre akımı yoğunluğu (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), dolum faktörü (FF), güç dönüşüm verimi (η) ve seri ve paralel direnç (R_s ve R_{sh}) gibi bir güneş hücresinin performans parametreleri elde edilebilmektedir.



Şekil 2.8. Karanlık ve aydınlatılmış durumda bir güneş hücresine ait temsili akım yoğunluğuna karşılık voltaj (J-V) karakteristiği

2.5.1. Karanlık akım yoğunluğu

Güneş hücresinin elektrotları arasında bir yük direncinin olması, elektrotlar arasında bir potansiyel fark meydana getirir. Bu potansiyel fark sonucunda fotoakıma ters yönde akan bir akım oluşur. Oluşan bu ters akım karanlık akım (I_{dark}) olarak adlandırılır. Düz beslem altında doğrultma karakteristiği bir fotovoltaiik aygıt özelliğidir ve ideal bir fotovoltaiik diyot için karanlık akım yoğunluğu (J_{dark}) denklem (2.3) ile verilir.

$$J_{\text{dark}} = J_o \left(\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (2.3)$$

Bir güneş hücresine ait akım-voltaj karakteristiği yaklaşık olarak kısa devre akımı ile karanlık akımın toplamına eşit olabilir ve bu durum üst üste çakışma (superposition) olarak bilinmektedir. Ancak, aydınlatılmış bir güneş hücresinde uygulanan voltajın tepkisi olarak akan ters beslem akımı, karanlıkta akan akıma eşit değildir. Hücrede net akım yoğunluğu denklem (2.4) ile verilir.

$$J_{\text{net}} = J_{\text{sc}} - J_{\text{dark}} \quad (2.4)$$

2.5.2. Kısa devre akım yoğunluğu

Kısa devre akımı, foton soğurulması sonucu oluşan ve biriken taşıyıcılar tarafından meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle, kısa devre akımı, bir güneş hücresinin iki elektrotunun kısa devre oluşturması durumunda ($V=0$) elde edilecek akımdır.

İdeal hücrelerde ($R_s=0$ ve $R_{sh}=\infty$), J_{sc} değeri fotoakım yoğunluğuyla (J_{ph}) aynı olabilir. Ancak, gerçekte ideallikten sapma olacağından dolayı J_{sc} değerinin daha küçük olması beklenir. Dolayısıyla yüksek J_{sc} değeri daha yüksek bir J_{ph} değeri anlamına gelmektedir. J_{sc} değeri güneş hücresinin yüzey alanı ($J_{sc}=I_{sc}/A$), foton sayısı (uyarıcı ışık kaynağının gücü), uyarıcı ışık spektrumu (AM 1,5), güneş hücresinin optik özellikleri (soğurma ve yansıma) ve yük toplama kabiliyeti (yüzey pasivasyonu ve azınlık taşıyıcı yaşam süresi) faktörlerine bağlıdır.

Benzer materyaller kullanılarak elde edilmiş güneş hücrelerinde J_{sc} değerini etkileyen kritik parametreler difüzyon uzunluğu ve yüzey pasivasyonudur. Şayet hücre mükemmel pasif ve homojen bir yüzeye sahipse J_{sc} değeri Denklem (2.5) ile verilebilir.

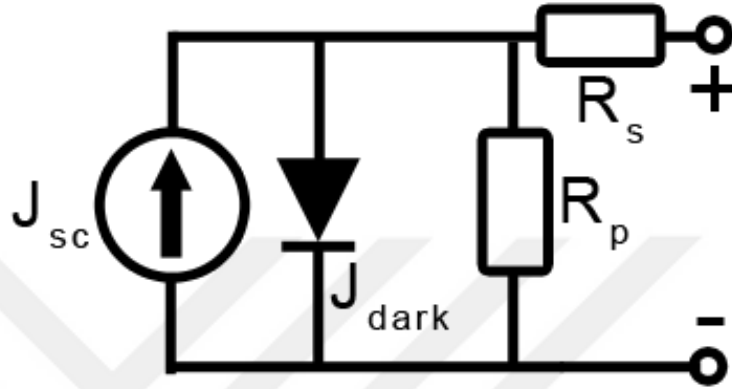
$$J_{sc}=qG(L_n+L_p) \quad (2.5)$$

2.5.3. Açık devre voltajı

Elektrotları izole edilmiş (sonsuz yük direnci) bir hücrede potansiyel fark maksimum değerde olup, bu değer açık devre potansiyeli (V_{oc}) olarak adlandırılır. Bu potansiyel fark, karanlık ve kısa devre akımlarının olmadığı durumdur. İdeal bir diyot için,

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right) \quad (2.6)$$

açık devre potansiyelini veren denklem (2.6) yazılabilir. Denklem (2.6)'da verildiği gibi açık devre potansiyeli ışık şiddeti ile logaritmik olarak artmaktadır. Şekil 2.9'da bir güneş hücresi için eşdeğer devre şeması verilmiştir.



Şekil 2.9. Bir güneş hücresine eşdeğer devre şeması

2.5.4. Dolum faktörü ve güç dönüşüm verimi

0 ile V_{oc} değeri arasında bir voltaj ile çalışan güneş hücresi denklem (2.7)'de verilen elektriksel güç (P) üretecek ve P maksimum (P_m) bir değere ulaşacaktır (Şekil 2.8). Bu P_m değerini oluşturan akım ve voltaj değerleri de maksimum değerler olup, sırasıyla J_m ve V_m ile gösterilir. Dolum faktörü, J - V eğrisinde J_m ve V_m değerlerine karşılık gelen alanın, J_{sc} ve V_{oc} değerlerine karşılık gelen alana göre yüzdelik değeridir (Denklem (2.8)).

$$P_m = J_m \cdot V_m \quad (2.7)$$

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.8)$$

$$\eta = \frac{J_m \cdot V_m}{P_s} \quad (2.9)$$

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_s} \quad (2.10)$$

Güneş hücresine ait güç dönüşüm verimi, P_m değerinin uyarıcı ışık güç yoğunluğuna (P_s) oranı olarak verilmektedir (Denklem 2.9). Fotovoltaik verim için yazılan denklem, denklem (2.9)'da P_m değeri açıkça yazılarak J_{sc} , V_{oc} ve FF parametreleri cinsinden de ifade edilebilir (Denklem 2.10).

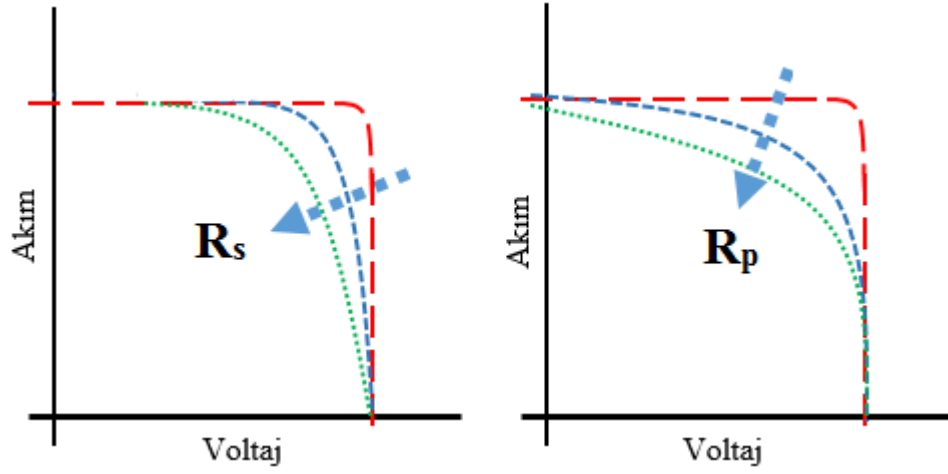
η , J_{sc} , V_{oc} ve FF değerleri bir güneş hücresinin anahtar performans parametreleridir. Bu parametrelerin tümü standart test şartları olan, 1000 W/m^2 uyarıcı ışık yoğunluğu (Air Mass 1,5) ve 25°C ortam sıcaklığında belirlenmesi gerekmektedir.

2.5.5. Seri ve paralel dirençler

Gerçek bir hücrede, kontakların direnci ve tabaka kaplama kusurlarından kaynaklı sızıntı akımı sonucu iki tür direnç meydana gelir. Bu istenmeyen dirençler seri (R_s) ve paralel direnç (R_{sh}) olarak adlandırılır ve Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

Genellikle dirençli ve uygun olmayan yüzeylere sahip kontaklardan kaynaklı olan seri direnç, hücre yapısının akım akışına gösterdiği dirençtir. Büyük seri direnç özellikle yüksek akım yoğunluğunda önemli bir problemdir. Paralel direnç ise hücre boyunca akım kaçaklarından meydana gelir ve zayıf doğrultmalı aygıtlara sebep olmaktadır. Dolayısıyla, seri ve paralel dirençler dolum faktörünün azalmasına sebep olurlar. Verimli bir güneş hücresi için seri direncin çok küçük ve paralel direncin çok büyük olması gerekir. Bir güneş hücresi I-V karakteristiğine seri ve paralel dirençlerin etkisi Şekil 2.10'da verilmiştir.

$$J = J_{sc} - J_o \left(\exp\left(\frac{eV + eJ A R_s}{nkT}\right) - 1 \right) - \frac{V + J A R_s}{R_{sh}} \quad (2.11)$$

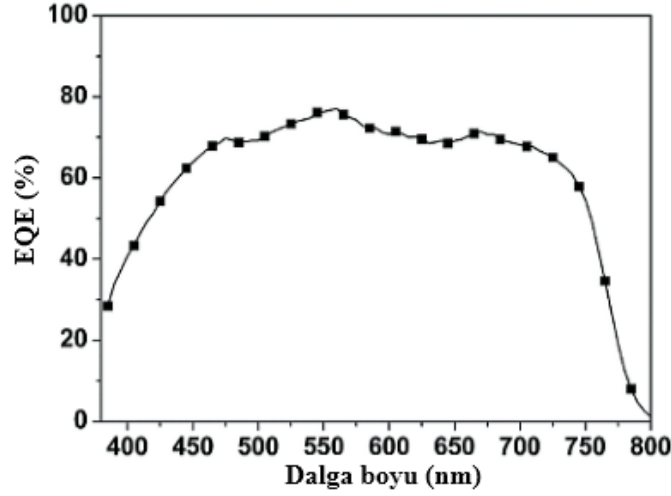


Şekil 2.10. Bir güneş hücresine ait I-V karakteristiğine seri ve paralel direncin etkisi

2.5.6. Kuantum verimi

Güneş hücresi kuantum verimi (QE) diğer adlandırmayla uyarıcı foton-yük taşıyıcı dönüşüm verimi (IPCE), güneş hücresi üzerine gelen ve aktif tabaka ile etkileşen (soğurulmuş olmayabilir) foton sayısının foto-üretilmiş yük taşıyıcı sayısına oranı olarak tanımlanır. Dönüşüm veriminin belirlenebilmesi, hücre üzerine gelen ışığın dalga boyunun bir fonksiyonu olarak foto-üretilmiş yük taşıyıcıların oluşturduğu akım yoğunluğunun ölçümüne dayanır. Bir güneş hücresinin kuantum verimi, ele alınan fotonların toplam sayısı veya yalnızca soğurulanlar dikkate alınarak hücre dış kuantum verimi (EQE) ve hücre iç kuantum verimi (IQE) olmak üzere iki farklı yaklaşımla değerlendirilebilir. IQE verim ölçümleri, bir foto-dedektör yardımıyla soğurulmayan fotonların belirlenmesi ve toplam foton akısından çıkarılmasına dayanır. Diğer taraftan, IPCE ölçüm sonuçları EQE yaklaşımına karşılık gelmektedir.

$$QE = \frac{P_{Hücre}}{P_{Işık}} \quad (2.12)$$



Şekil 2.11. Hibrit perovskit soğurucu tabakalı güneş hücresine ait dalga boyunun fonksiyonu olarak dış kuantum verimi (Gao *et al.* 2015)

Genel olarak kuantum verimi ölçümleri için ışık kaynağı olarak Xenon ark lambası kullanılmaktadır. Aslında, ölçüm sisteminin bu kısmı standart bir güneş simülatörüdür. Simülatörden çıkan ışık bir ayna yardımıyla monokromatöre yönlendirilir ve elektromanyetik spektrumun istenilen aralığında dalga boyuna bağlı ışık çıkışı sağlanır. Üzerine monokromatik ışık gönderilen güneş hücresi dalga boyunun bir fonksiyonu olarak foto-akım üretir. Bir yükseltici ve yazılım içeren bilgisayar yardımıyla gönderilen monokromatik ışığın optik gücü ve hücrenin ürettiği elektriksel gücün karşılaştırılması sonucu kuantum verimi ile ilgili önemli bilgiler elde edilmiş olur. Diğer bir deyişle, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak fotovoltaj verimin yüzdelik karşılığı söz konusu dalga boyunda hücrenin dönüşüm verimini ifade eder. Şekil 2.11’de dalgaboyuna bağlı EQE grafiği örnek olarak verilmiştir.

2.6. Shockley-Queisser Teorisi

Band aralığı enerjisi E_g olan tek yarıiletken soğurucu materyalden oluşmuş bir güneş hücresinin maksimum güç dönüşüm verimi Shockley-Queisser (SQ) limiti ile tanımlanmıştır. Böyle bir hücre için SQ limiti dört temel varsayıma dayanır (Abou-Ras *et al.* 2011).

- (i) fotovoltaik soğurucu materyalde tek bir elektron-hol çiftinin oluşması için güneş ışığının soğurulma ihtimali tüm foton enerjileri için $E \geq E_g$ ise 1 ve $E \leq E_g$ ise sıfırdır.
- (ii) tüm foto oluşmuş yük taşıyıcıları bant kenarlarında termal dengededir.
- (iii) kısa devrede foto oluşmuş tüm elektron-hol çiftlerinin toplanma ihtimali birdir.
- (iv) (i)'in soğurulmamış fotonlarından ve (v)'de termalizasyon kayıplarından fazla olan tek kayıp mekanizması, elektron-hol çiftlerinin ışımalı rekombinasyonu ile fotonların kendiliğinden emisyonudur.

Elde edilebilir maksimum kısa devre akımını ($J_{sc,SQ}$) hesaplamak için giren foton akısı (Φ_{inc}) ve soğurulmuş belli bir foton enerjisinde (E) giren ışığın yüzdesi olarak tanımlanan soğurma (emililik) ($A(E)$) parametrelerine gerek vardır. Varsayım (i) ile ideal bir soğurucu için tanımlanmış en basit yaklaşım, bir basamak fonksiyondur ve $E > E_g$ için $A(E)=1$ iken $E < E_g$ için $A(E)=0$ 'dır. Kısa devre durumu altında (uygulanan voltaj $V=0$ V),

$$J_{sc,SQ} = q \int_0^{\infty} A(E) \Phi_{inc}(E) dE = q \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{inc}(E) dE \quad (2.13)$$

denklem (2.13) elde edilir ve burada q birim yükü temsil etmektedir.

Serbest taşıyıcıların oluşumuyla sonuçlanan ışık soğurma ve elektron-hol çiftlerinin rekombinasyonu ile sonuçlanan ışık emisyonu birbirine bağlıdır. Termodinamik dengede emisyon (Φ_{em}), Kirchhoff kanunu ile soğurmaya bağlıdır.

$$\Phi_{em} = A(E) \Phi_{bb}(E, T) \quad (2.14)$$

denklem (2.14)'de $\Phi_{bb}(E, T)$, T sıcaklığında siyah cisim ışımasıdır.

Uygulama voltajı altında ideal bir güneş hücresinde, ışımalı rekombinasyon için rekombinasyon akımı $J_{rec,SQ}$ 'nin tanımlanmasında Kirchhoff yasasının Würfel

genelleştirilmesi kullanılır.

$$J_{\text{rec,SQ}} = q \int_0^\infty A(E) \Phi_{\text{bb}}(E, T) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) dE = q \int_{E_g}^\infty \Phi_{\text{bb}}(E, T) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) dE \quad (2.15)$$

Denklem (2.15), varsayım (iv)'de değinildiği gibi taşıyıcıların yalnızca ısımalı rekombinasyonu ve varsayım (ii)'deki gibi T sıcaklığında bir güneş hücresinin karanlık akım yoğunluğunu tanımlar. Işık altında toplam akım yoğunluğu (J), ısımalı rekombinasyon akım yoğunluğu ve kısa devre akım yoğunluğunun bir süper pozisyonudur ve denklem (2.13) ile verilir. Böylece denklem (2.16) elde edilir.

$$J(V) = J_{\text{rec,SQ}} - J_{\text{sc,SQ}} = q \int_{E_g}^\infty \Phi_{\text{bb}}(E) dE \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - q \int_{E_g}^\infty \Phi_{\text{inc}}(E) dE \quad (2.16)$$

Gelen foton akısı (Φ_{inc}), güneşin spektrum akısı Φ_{sun} ve çevreden gelen foton akısı Φ_{bb} olmak üzere iki bileşen içerir. Uyarıcı foton akısı Φ_{inc} için $\Phi_{\text{sun}} + \Phi_{\text{bb}}$ kullanıldığında denklem (2.17) elde edilir.

$$J(V) = q \int_{E_g}^\infty \Phi_{\text{bb}}(E) dE \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - q \int_{E_g}^\infty \Phi_{\text{SUN}}(E) dE \quad (2.17)$$

Bu denklem yalnızca güneşin aydınlatması sonucu oluşan ek fotoakım ifadesini içeren tipik bir diyota ait akım yoğunluğu denklemidir.

$J=0$ açık devre durumu altında güneş hücresinin açık devre voltajı (V_{oc}),

$$V_{\text{oc}} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{\text{sc,SQ}}}{J_{0,\text{SQ}}} + 1\right) \quad (2.18)$$

denklem (2.18) ile verilir. Burada $J_{sc,SQ}$ SQ limiti için belirli bir band aralığına sahip hücrenin mümkün en küçük doyum akım yoğunluğudur. V_{oc} büyüklüğü band aralığı değeri ile doğru orantılıdır. Denklem (2.17)'nin V_{oc} ile çarpımı güç yoğunluğunu verecektir. Böylece verim η için,

$$\eta = \frac{\max(J(V)V)}{\int_{E_g}^{\infty} E \phi_{sun}(E) dE} \quad (2.19)$$

denklem (2.19) elde edilir. Denklem (2.19), SQ teorisinde band aralığının fonksiyonu olarak güç dönüşüm veriminin maksimum değerini ifade eder (Abou-Ras *et al.* 2011).

2.7. Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi

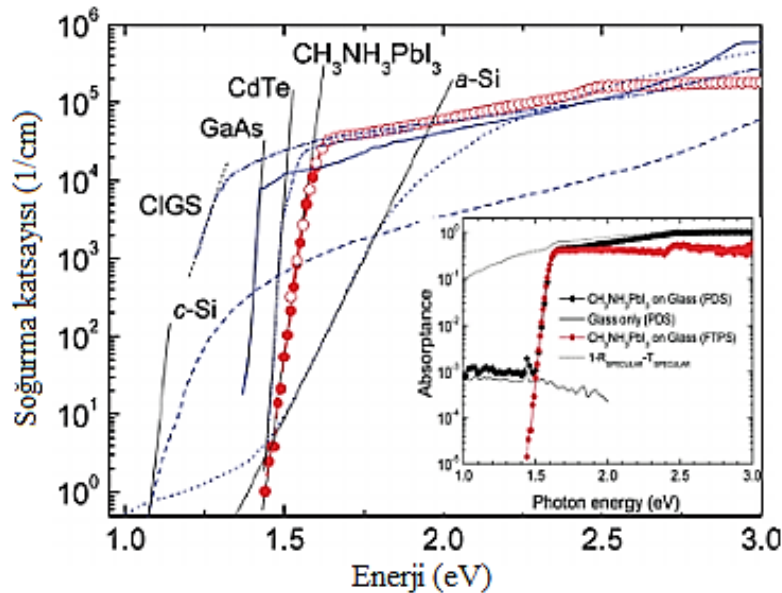
Genel olarak bir güneş hücresinde gelen fotonun soğurulması ve elektrik enerjisine dönüştürülmesi dört temel mekanizma ile gerçekleşir. Bunlar sırası ile gelen fotonun soğurulması sonucu eksiton oluşumu, eksitonun difüzyonu ve ayrılması, oluşan serbest yüklerin aktarılması ve elektrotlara yük çekilmesi veya toplanması süreçleridir.

2.7.1. Eksiton oluşumu

Bir foton soğurulduğu zaman bir elektron organik yarıiletkenle en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) uyarılır. Bu olay inorganik yarıiletkenlerde valans bandından iletkenlik bandına bir elektron uyarılması ile aynıdır. Ancak düşük dielektrik sabiti ve lokalize olmuş elektron ve hol dalga fonksiyonundan dolayı organik yarıiletkenlerde elektron-hol çifti arasında güçlü Coulomb etkileşimi meydana gelir. Bunun sonucu olarak eksiton olarak adlandırılan elektron-hol çifti arasında 0,1-1,4 eV aralığında bağlanma enerjisi meydana gelir. İnorganik yarıiletkenlerde ise birkaç meV mertebesinde eksiton bağlanma enerjisi mevcuttur.

Günümüzde en çok ilgi çeken hibrit perovskit yarı iletkenlerin 15 meV'luk eksiton bağlanma enerjisine sahip olması en büyük avantajlarından biridir.

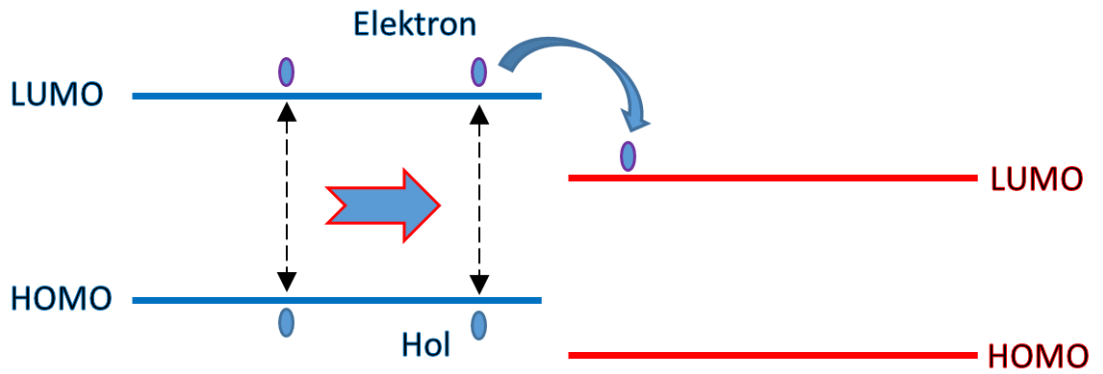
Şekil 2.12'de karşılaştırmalı olarak verilen soğurma katsayısı eğrileri dikkate alındığında hibrit perovskit materyallerin soğurma katsayısı genel olarak 10^5 cm^{-1} mertebesinde olduğu ve bu değer inorganik rakipleriyle eşdeğer olduğu açıktır. Böylece yüksek soğurma katsayısı, akım iletiminin birkaç yüz nanometre kalınlık ile sınırladığı soğurucu tabaka kalınlığı ile ışığın verimli bir şekilde soğurulmasına imkân tanır. Organik materyaller genellikle geniş band aralığına ve elektromanyetik spektrumun dar bir bölgesinde soğurma kapasitesine sahip olduklarından uzun dalga boylu bölgede fotonları verimli soğuramaması aşılması gereken en önemli problemlerden biridir. Genel olarak değerlendirildiğinde 700 nm'den daha uzun dalga boylu ışık soğurulamamaktadır. Böylece daha küçük band aralığına sahip materyallerin kullanımı daha geniş bölgede daha verimli soğurma ile sonuçlanabilir. Bu açıdan 800 nm'den daha büyük dalga boyuna sahip ışığı soğurabilen ve 10^5 cm^{-1} mertebesinde soğurma katsayısına sahip hibrit perovskit materyaller tartışmasız daha avantajlıdır.



Şekil 2.12. Farklı materyallere ait enerjiye bağlı soğurma katsayısı grafiği (Wolf *et al.* 2014)

2.7.2. Eksiton difüzyonu ve ayrılması

Güneş hücrelerinde eksiton oluşumu tek başına yeterli olmayıp oluşmuş bir eksitonun bir serbest taşıyıcı oluşturması için bağlanma enerjisini yenerek birbirinden bağımsız bir elektron ve hol olarak ayrılması gerekir. Bunun için uyumlu band enerjilerine sahip iki farklı organik veya inorganik materyal arasında eklem oluşturularak homo veya hetero eklem yapısı kullanılmalıdır. Verimli bir eksiton ayrımı için iki materyalin band enerji uyumu çok önemlidir. Bu yüzden eklem oluşturulan materyallerden birinin LUMO seviyesi ile diğer materyalin HOMO seviyesi arasındaki enerji farkı bağlı elektron-hol çifti arasındaki potansiyel farktan daha küçük olmalıdır. Böylece iki farklı materyalden birinde bir eksiton oluştuğu zaman eklemleme doğru hareket eder. Eklem bölgesine varan eksitonun enerjisi iki materyalin LUMO ve HOMO seviyeleri arasındaki enerjinin bağlanma enerjisinden küçük olmasından dolayı eksitonu oluşturan elektron diğer materyalin LUMO seviyesine geçiş yapar (Şekil 2.13). Yük transferinin bir sonucu olarak elektron veren materyal donör alan materyal ise akseptör olarak adlandırılır. Şayet diğer materyalin LUMO seviyesine geçen elektron HOMO seviyesindeki hol ile tekrar birleşir ise böyle tamamlanmış bir süreçte ışımalı rekombinasyon meydana gelir. Bu süreç 1 ns civarı zaman aralığında gerçekleşir. Ancak yük aktarım süreci daha kısa bir sürede (~45 fs) meydana gelir ve bu fark eklemde verimli eksiton ayrımına müsaade eder. Eklem bölgesinde kısmi ayrılmış elektron-hol çifti halen Coulomb kuvveti etkisindedir ve bu yük çifti eklem iç elektrik alanı ile uzaklaştırılmış olması gerekir.



Şekil 2.13. Bir eksitonun eklem bölgesine difüzyonunun ve ayrılmasının şematik gösterimi

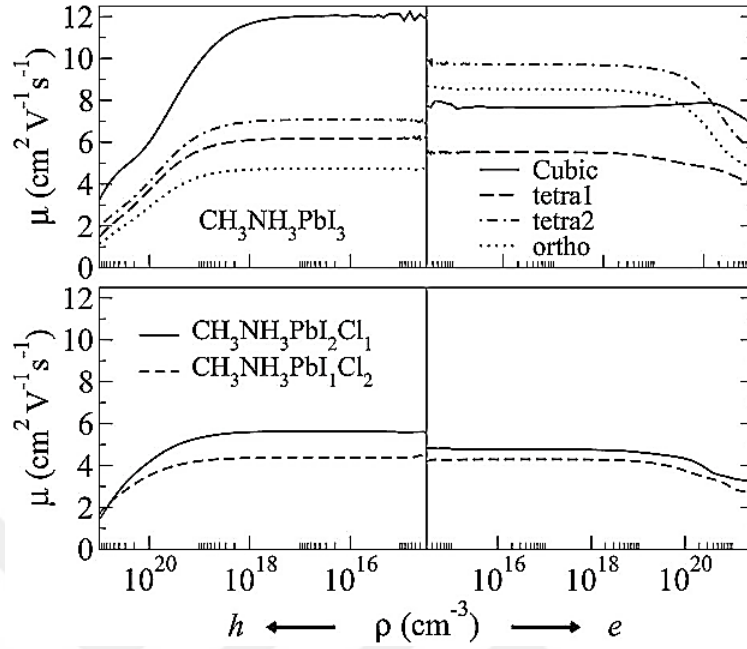
Bir eksitonun rekombinasyondan önce ilerleyebileceği maksimum mesafeye eksiton difüzyon mesafesi denir. Genel olarak organik materyallerde eksiton difüzyon uzunluğu birkaç on nanometre mertebesinde olup bu mesafe çok kısadır. Dolayısıyla, eklemenden bu mesafeden daha uzak bir yerde oluşmuş bir eksiton eklem bölgesine ulaşmadan önce rekombinasyona uğrayabilir ve sonuç olarak çok düşük eksiton ayrılma verimi meydana gelir. Bu yüzden soğurucu tabakaların kalınlığı eksiton difüzyon mesafesi içerisinde kalacak şekilde ince olmalıdır. Ancak, bu durum zayıf soğurma verimi gibi ciddi bir sorun meydana getirecektir. Bu iki çelişkiyi ortadan kaldırmak için aktif tabakalar hacim kazandırılmış (bulk) veya nano yapılanmış olarak hazırlanmaktadır. Bu noktada hibrit perovskit aktif tabakanın bir diğer avantajı ortaya çıkmaktadır. Organik tabanlı perovskit soğurucular (özellikle karışık halojen içeren) 1 μm 'ye varan eksiton difüzyon mesafesi ile yüksek ışık soğurmaya müsaade eden kalın soğurucu tabaka kullanımını mümkün kılar.

2.7.3. Yük aktarımı

Eksitonun ayrılmasından sonra meydana gelen yük çiftindeki yüklerin toplanması için yaşam süresi içerisinde elektrotlara doğru hareket etmeleri gerekir. Hollerin anot elektrota ve elektronların katot elektrota geçişi ile sürüklenme ve difüzyon akımı meydana gelir. Sürüklenme akımı güneş hücresi içerisinde potansiyel değişim boyunca yük taşıyıcılarının hareketi sonucu meydana gelir. Bu potansiyel değişim başlıca güneş hücresinde elektrotların seçimi ile belirlenir. Yaygın olarak yüksek iş fonksiyonuna sahip anot ve düşük iş fonksiyonuna sahip katot elektrot seçilir ve bu iş fonksiyonu farkı hücrenin açık devre voltajı olarak tanımlanan hücre içinde meydana gelen iç elektrik alanı oluşturur. Bir dış beslem uygulandığında iç elektrik alan zayıflar ve sürüklenme akımı değişir. Böylece taşıyıcılar meydana gelen iç elektrik alan boyunca elektrotlara doğru toplanırlar. Bir diğer yük aktarım mekanizması olan difüzyon akımı, hücre içerisindeki yük konsantrasyonu değişimi boyunca yüklerin difüzyonu ile oluşur. Yük çiftleri güneş hücresi eklem civarında olduğundan elektron ve hol konsantrasyonu eklem civarında daha fazladır. Böylece taşıyıcılar eklem bölgesinden uzağa konsantrasyon değişimi boyunca difüze olurlar ve sonuçta difüzyon akımı meydana gelir. Difüzyon akımı

uygulanan beslem ile iç elektrik alanın neredeyse sıfırladığı durumda baskın sürüklenme akımı iç elektrik alanın büyük olduğu durumda baskın akım mekanizmasıdır.

Aktif tabakada yük taşınımının ana sınırlayıcı parametresi yük mobilitesidir. Organik materyallerde elektron ve hol mobilitesi genellikle küçük olduğundan aktif tabaka ince olmalıdır ki yaşam süresi içerisinde yüklerin elektrotlara ulaşması mümkün olsun. Diğer taraftan, eklem oluşturan materyaller arasında mobilite farkı yük taşınım karakteristiğini etkileyen önemli bir faktördür. Şayet büyük bir fark var ise uzay yükü sınırlanmış akıma (SCLC) sebep olacaktır. SCLC mekanizması tek tür yükün verimli olarak elektrota varması sonucu meydana gelir. Eklem oluşturan iki farklı materyalin taşıyıcı mobiliteleri farkı 0,1'den daha fazla ise yük taşıyıcılardan biri diğerine göre daha verimli aktarılacaktır. Elektrota ulaşma oranı daha fazla olan yük zamanla elektrotta birikecektir. Bunun sonucu olarak elektrot ve aktif tabaka arasında yüklerin yığılması ile bir uzay yükü bölgesi meydana gelecektir. Böylece aktif tabakanın yük taşınım mekanizması değişecek ve aygıt çıkış akımını bir üst limitle sınırlamış olacaktır. Bu yüzden verimli bir yük taşınımı elde etmek için dengelenmiş elektron ve hol mobilitesi arzu edilir. Bu noktada, hibrit perovskit materyallerin ambipolar özellikleri büyük bir avantajdır. Bu materyallerdeki elektron ve hol etkin kütleleri ve mobiliteleri birbirine çok yakın olduğundan dengelenmiş yük taşınımı kolaylıkla elde edilebilmektedir. Şekil 2.14'de verildiği gibi perovskit materyallerin faza (kübik, tetragonal veya ortorombik) bağlı olarak hol mobilitesi 5-12 cm²/Vs ve elektron mobilitesi 2,5-10 cm²/Vs aralığında olduğu rapor edilmiştir (Motta *et al.* 2015).



Şekil 2.14. Yük konsantrasyonunun fonksiyonu olarak perovskit materyalin farklı fazlarda ortalama elektron ve hol mobilitesi (Motta *et al.* 2015)

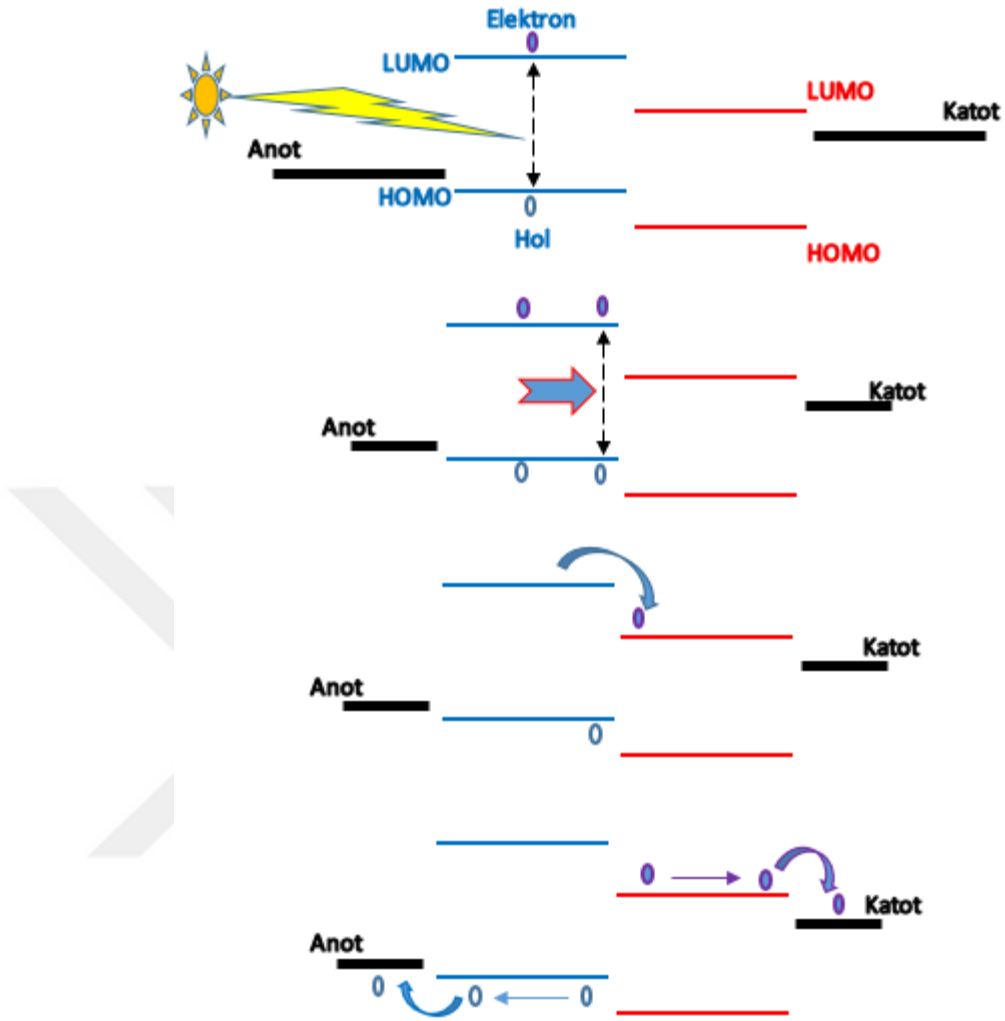
2.7.4. Elektrotlara serbest yüklerin çekilmesi

Yük taşıyıcıları aktif tabaka ve elektrot ara yüzeyine ulaştıktan sonra yükler aktif tabakadan elektrotlara çekilmiştir. Yük çekiminde yüksek verim elde etmek için aktif tabaka ile elektrot ara yüzeyinde meydana gelen potansiyel engelin minimum olması gerekir. Böylece, anot elektrotun iş fonksiyonu donör materyalin HOMO seviyesi ile uyumlu olacak şekilde seçilmelidir. Aynı şekilde katot elektrot iş fonksiyonu akseptör materyalin LUMO seviyesi ile uyumlu olmalıdır. Böyle bir seçim sonrası kontaklar omik kontak olarak adlandırılır ve V_{oc} değeri akseptör LUMO ve donör HOMO seviyeleri arasındaki enerji farkı ile uyumlu olur. Diğer bir deyişle, anot ve katot elektrotun iş fonksiyonları donör HOMO ve akseptör LUMO seviyeleri ile uyumlu olmaz ise omik kontak oluşturulamamış olacak ve yük çekme davranışı farklı bir mekanizma ile işleyecektir.

Elektrotlarda iş fonksiyonu uyumunun geliştirilmesi farklı elektrot materyallerin kullanımı ile gerçekleştirilebilir. Organik tabanlı güneş hücresi üretiminde genellikle

indiyum katkılı kalay oksit (ITO) altlıklar kullanılır ve yaklaşık 4,8 eV iş fonksiyonlu anot elektrot görevi yapar. Katot elektrot olarak genellikle daha düşük iş fonksiyonuna sahip alüminyum (Al)(4,06-4,26 eV) veya gümüş (Ag)(4,26-4,74 eV) gibi metaller kullanılır. İş fonksiyonu uyumu elde etmek için materyal seçiminden farklı olarak elektrotların iş fonksiyonu ile aktif tabaka LUMO ve HOMO seviyeleri arasında bir enerji basamağı oluşturacak bir ara tabaka kullanılabilir. Organik tabanlı güneş hücrelerinde genellikle aktif tabaka ve katot elektrot arasına lityum florür'ün (LiF) çok ince bir tabakası ara tabaka olarak kullanılır ve omik kontak oluşumu için katot tabakadan önce aktif tabaka üzerine birkaç nanometre kalınlığında buharlaştırılır. Titanyum oksit (TiO₂) ve çinko oksit (ZnO) gibi inorganik ve [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) gibi organik n-tipi materyallerin elektron toplama özelliklerinin verimli olduğu bilinmektedir. Bunun yanında, Poly (2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD), molibden oksit (MoO₃), nikel oksit (NiO) ve tungsten oksit (WO₃) gibi p-tipi yarıiletkenlerin de verimli hol taşıyıcı oldukları gösterilmiştir. Bu materyallerin elektrot ve aktif tabaka arasına konulması ile ara enerji basamağı ve tek tip yük taşıyıcı aktarımı sağlanmış olacaktır. Ayrıca, elektrot buharlaştırılacak materyalin artan yüzey pürüzlülüğü veya ara yüzey alanı daha verimli yük çekilmesini mümkün kılabilir.

Şekil 2.15'de yukarıda özetlenen tüm fiziksel mekanizmalar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Bir p-n eklem güneş hücresinde soğurulan fotonun oluşturduğu eksitonun serbest yük taşıyıcısı olarak elektrotlarda toplanmasını içeren dört temel sürecin şematik gösterimi

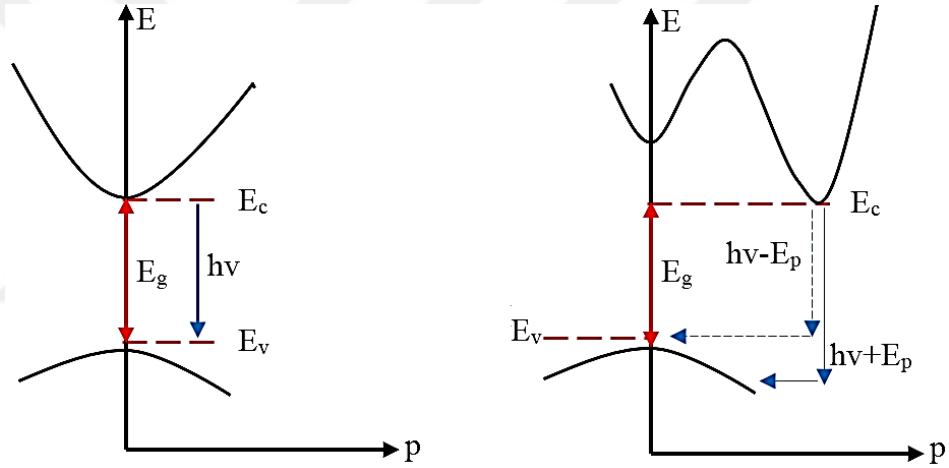
2.8. Rekombinasyon

Bir yarıiletkende ışık soğurulması veya başka bir süreçle yük taşıyıcı oluşumu meydana geldiğinde termal denge bozulur. Böyle bir süreçte yük oluşum kaynağı ortadan kalktığında veya kaldırılmadığında yük oluşumu sonlanabilir. Böyle bir süreç rekombinasyon olarak adlandırılır. Işımalı, ışısız (Auger) ve kusur yardımcı olmak üzere üç temel rekombinasyon mekanizması vardır.

Işımalı rekombinasyon uyarılmış elektronların iletkenlik bandından valans bandına tekrar geri dönmesiyle meydana gelir ve aynı sayıda hol de yok olur. Bu süreç soğurma sürecinin tersidir ve rekombinasyon sonucu açığa çıkan enerji band aralığı enerjisi ile ilişkilidir. Böylece yayınlanmış enerji için

$$E=E_g=hf=\frac{hc}{\lambda} \quad (2.20)$$

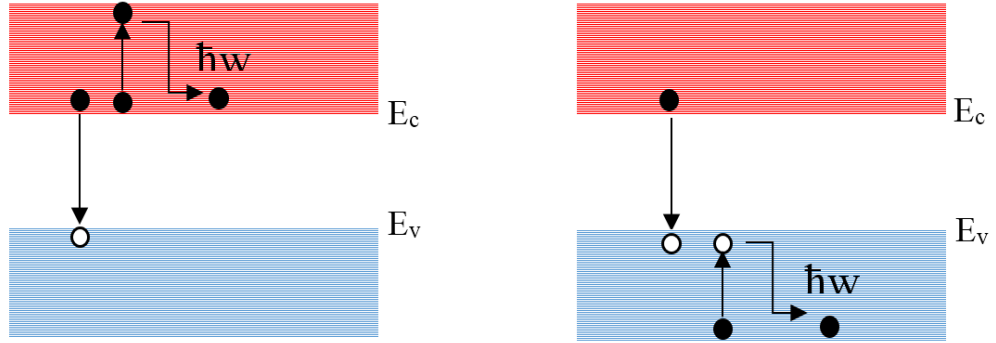
denklem (2.20) yazılabilir.



Şekil 2.16. Direkt ve direkt olmayan band aralığına sahip yarıiletkenlerde ışımalı rekombinasyon mekanizmasının şematik gösterimi

Şekil 2.16'da verildiği gibi direkt olmayan band aralığına sahip yarıiletkenler için rekombinasyon soğurmaya benzemez ve rekombinasyon için daha uzun yük taşıyıcı yaşam süresine ihtiyaç vardır.

Şekil 2.17'de verildiği gibi Auger rekombinasyonunda bir elektron fazla enerjisini iletkenlik bandı veya valans bandı içerisindeki ikinci bir elektrona aktararak daha yüksek bir enerji seviyesine hareket ettirir. Uyarılmış elektron örgü içinde bir seri çarpışma ile kazandığı enerjisini aktarır ve böylece asıl enerji seviyesine geri döner.



Şekil 2.17. İletkenlik ve valans bandında Auger rekombinasyonunun şematik gösterimi

Böyle bir süreç aynı zamanda yük taşıyıcı yaşam süresini içerir. Yük taşıyıcı yoğunluğunun fazla olduğu durumda Auger rekombinasyon olasılığı yüksektir. Bu süreçte elektron-hol-hol rekombinasyon mekanizması p^2n ile orantılı iken elektron-elektron-hol rekombinasyon süreci n^2p ile orantılıdır. Böylece elektronlar için rekombinasyon oranını veren

$$R_{\text{Auger}} = An^2p \quad (2.21)$$

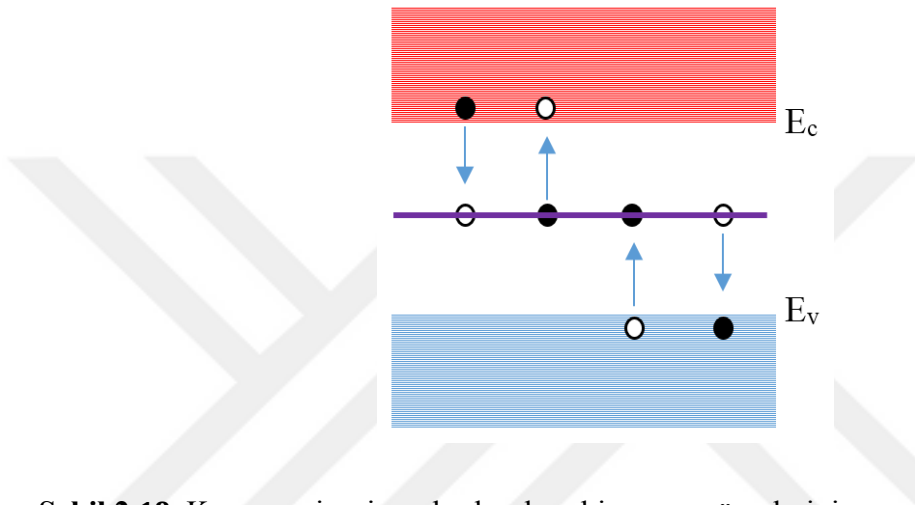
denklem (2.21) yazılabilir. Burada A Auger katsayısıdır ve her materyal için sabittir. Auger rekombinasyonu için yaşam süresi

$$\tau_{\text{Auger}} = \frac{p}{R_{\text{Auger}}} = \frac{1}{An^2} \quad (2.22)$$

denklem (2.22) ile verilir ve hol yoğunluğundan bağımsızdır.

Yarıiletkenlerde yaşam süresi kirlilik ve kristal kusurlarının varlığı kullanılarak tanımlanır. Kirlilik veya katkı atomları ile kusur seviyeleri oluşturulabilir ve enerji seviyeleri yasak band aralığında herhangi bir yerde bulunabilir. Bu enerji seviyeleri konumuna göre sığ ya da derin enerji seviye kusuru olarak adlandırılır. Aynı zamanda bu enerji seviyeleri tuzak seviyeleri olarak da adlandırılmaktadır. Bu enerji seviyeleri yüksek

derecede yük taşıyıcı rekombinasyonundan sorumludur. Şekil 2.18’de gösterildiği gibi böyle bir tuzak seviyesi ile bir elektron çiftlenmemiş bir enerji seviyesiyle yakalanabilir veya iletkenlik bandına çiftlenmiş bir seviyeden geçebilir. Diğer taraftan, bir hol çiftlenmiş bir enerji seviyesi ile yakalanabilir veya valans bandından çiftlenmemiş seviyeye geçebilir.



Şekil 2.18. Kusur seviyesi yardımcı rekombinasyon süreçlerinin şematik gösterimi

Katkılama ile meydana gelmiş tuzak seviyelerini içeren bir yarıiletkende taşıyıcı yaşam süresi diğer rekombinasyon mekanizmalarından bağımsız düşünülemez. Dolayısıyla, yaşam süresinin her üç rekombinasyona aynı oranda bağlı olduğu söylenebilir. Böylece yük taşıyıcı yaşam süresi için denklem (2.23) yazılabilir.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ışılmalı}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{tuzak}} \quad (2.23)$$

2.9. Elektriksel İletim

2.9.1. Mobilité

Yarıiletkenlerde elektronlar termal enerji ile tüm yönlerde rastgele hareket ederler. Kısa bir mesafe sonrası elektronlar örgü atomları, kirlilik atomları veya diğer saçılma

merkezleri ile çarpışırlar. Bu saçılma süreci elektronun elektrik alandan aldığı enerjide azalmaya sebep olur. Kinetik enerji örgüye ısı olarak transfer edilir. Çarpışmalar arası geçen zaman ortalama serbest zaman (τ) olarak adlandırılır. Elektronun böyle bir rastgele hareketi ortalama net yer değiştirmenin sifıra eşit olmasına sebep olur. Yarıiletken küçük bir E elektrik alanı uygulandığında elektron bir $-qE$ elektriksel kuvvete maruz kalır ve alan yönüne zıt doğrultuda ivmelenir. Elektrik alan tarafından üretilen hız bileşeni sürüklenme hızı (v) olarak adlandırılır. Ortalama serbest zamanda bir elektronun momentumundaki değişim için

$$m_n v_n = -q\tau E \Rightarrow v_n = -\frac{q\tau}{m_n} E = -\mu_n E \quad (2.24)$$

denklem (2.24) elde edilir. Burada μ_n elektron mobilitesi olarak adlandırılır. Benzer olarak μ_p hol mobilitesi için

$$v_p = -\frac{q\tau}{m_p} E = -\mu_p E \quad (2.25)$$

denklem (2.25) yazılabilir. İşaret değişimi elektrik alan tarafından ivmelendirme yönünün zıt olduğu anlamını taşır.

Mobilite, elektronların durulma zamanı ile doğru taşıyıcı etkin kütlesi ile ters orantılıdır. Mobilite durulma zamanı ile doğru orantılı olduğu için sıcaklıkla azalan bir eğilim gösterir. Çünkü termal örgü titreşimleri artan sıcaklıkla artar.

2.9.2. Sürüklenme akımı

Kesit alanı A ve taşıyıcı yoğunluğu n olan bir n-tipi yarıiletken bir E elektrik alanı uygulandığında numunenin elektron akım yoğunluğu

$$J_n = \frac{I_n}{A} = -nqv_n = nq\mu_n E \quad (2.26)$$

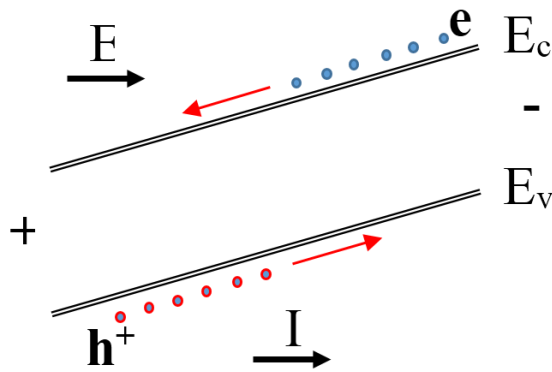
denklem (2.26) ile verilir. Hol akım yoğunluğu için de benzer denklem yazılabilir.

$$J_p = \frac{I_p}{A} = -nqv_p = nq\mu_p E \quad (2.27)$$

Sürüklenme akım yoğunluğu olarak adlandırılan elektrik alan kaynaklı toplam akım yoğunluğu

$$J = J_n + J_p = q(n\mu_n + p\mu_p)E = \sigma E \quad (2.28)$$

denklem (2.28) ile verilir. Burada σ öz direncin tersi olan elektriksel iletkenlik olarak adlandırılır. Böyle bir durumda iletkenlik ve valans bandında elektriksel potansiyel eğim meydana gelir (Şekil 2.19) ve yükler potansiyel enerjisini azaltmak için hareket ederler. Elektron ve hollerin hareketi zıt yönlüdür ancak akım aynı yönlü meydana gelir.



Şekil 2.19. Bir E elektrik alanı ile sürüklenen elektron ve hollerin şematik gösterimi

2.9.3. Difüzyon akımı

Bir yarıiletkenin elektron yoğunluğu uzaysal değişime sahip ise elektronlar çok yoğun bölgeden az yoğun bölgeye doğru hareket ederler. Bu hareket sonucu meydana gelen akım difüzyon akımı olarak adlandırılır. Şekil 2.20'deki gibi x eksenini boyunca bir elektron yoğunluk değişimi dikkate alınırsa, elektronlar sağdan sola doğru akar ve birim alandaki elektron akısı oranı

$$F = -D_n \frac{dn}{dx} \quad (2.29)$$

denklem (2.29) ile verilir. Burada D_n elektron difüzyon sabiti olarak adlandırılır ve difüzyon akım yoğunluğu için

$$J_n = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.30)$$

denklem (2.30) yazılabilir. Benzer olarak hol difüzyon akım yoğunluğu

$$J_p = -qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.31)$$

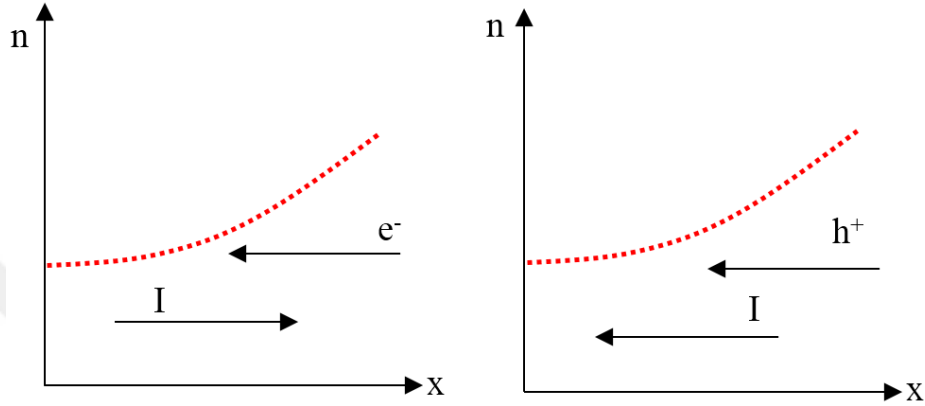
denklem (2.31) ile verilir. Sonuç olarak elektrik alan ve yük yoğunluğu farkı durumunda elektronlar ve holler için toplam akım yoğunluğu

$$J_n = nq\mu_n E + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.32)$$

$$J_p = pq\mu_p E + qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.33)$$

denklem (2.32) ve (2.33) ile verilir. Sürüklenme ve difüzyon olayları aslında birbirinden bağımsız olaylar değildir. Aralarındaki ilişki Einstein bağıntısıyla verilmektedir.

Elektronlar için $D_n = \frac{kT}{q} \mu_n$ ve holler için $D_p = \frac{kT}{q} \mu_p$ olarak ifade edilir.



Şekil 2.20. X ekseninde boyunca değişen yük yoğunluğuna bağlı olarak elektron ve hollerin difüzyonu ve oluşturduğu difüzyon akımının gösterimi

2.9.4. Foto-akım

Bir yarıiletkenkte elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (2.34)$$

denklem (2.34) ile ifade edilir ve burada n ve p termal dengede elektron ve hol yoğunluğudur. Şayet, yarıiletken bir ışık kaynağı ile aydınlatılırsa elektron-hol çiftleri oluşur ve iletkenliğe katkıda bulunurlar. Bu olay foto-iletkenlik olarak adlandırılır ve iletkenlik için verilen denklem (2.34) yeniden düzenlenerek denklem (2.35) elde edilir.

$$\sigma_{ph} = (n + \Delta n)q\mu_n + (p + \Delta p)q\mu_p = \sigma + \Delta\sigma \quad (2.35)$$

Burada Δn ve Δp fazlalık elektron ve hol yoğunluğudur. Oluşum ve rekombinasyon oranı eşit olduğu durumda süreklilik eşitliği

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = G - \frac{\Delta n}{\tau_n} = 0 \text{ ve } \frac{\Delta p}{\Delta t} = G - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0 \quad (2.36)$$

denklem (2.36) gibi elektron ve holler için yazılabilir. Bu denklemler yardımı ile iletkenlikteki değişim

$$\Delta \sigma = qG(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \quad (2.37)$$

denklem (2.37) ile verilir. Böylece bir ışık kaynağı ile uyarılmış yarıiletkende meydana gelen iletkenlik değişimi foto-oluşmuş yük taşıyıcılarının oluşum oranı, mobilitesi ve yaşam süresiyle doğru orantılı olacaktır.

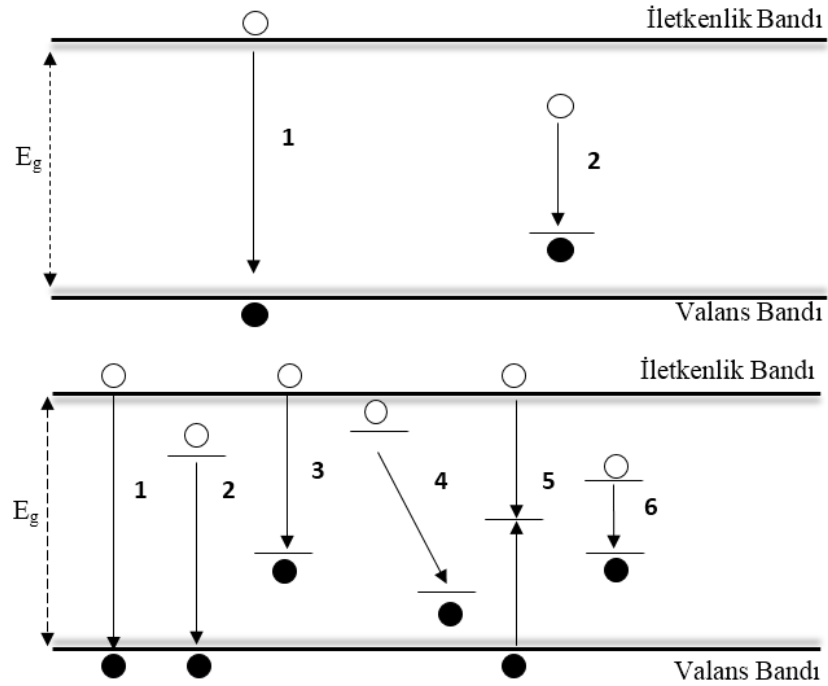
2.10. Elektrolüminesans

Lüminesans, uyarılmış seviyelerden düşük enerji seviyesine geçiş sonucu oluşan elektromanyetik radyasyon yayılımı olarak tanımlanır. Lüminesans olayı yarıiletken veya yalıtkan malzemelerde gözlenebilir. Malzemeye verilen ısı, ışık veya elektrik alanla elektronlar tuzaklardan çıkar ve lüminesans merkezlerine ulaşır. Bu süreç sonucunda merkezlerdeki yeniden birleşmeler sayesinde bir ışımaya meydana gelir. Elektrolüminesans (EL) dış elektrik alan uygulanan yarıiletken malzemelerin elektromanyetik ışıınım yayması sonucu gerçekleşen olaydır. Elektronlar ve boşlukların birleşimi sonucunda ve genellikle yarıiletkenlerde meydana gelmektedir. İlk elektrolüminesans olayı 1907 yılında H.J. Round tarafından silikon karbür (SiC) bileşiğinde gözlenmiştir. Bu çalışmada SiC dedektörden akım geçirildiğinde sarı renkte bir ışık gözlenmiştir (Round 1907).

Genel olarak EL olayı üç ana sürece bağlıdır:

- a) elektrik enerjisi sağlama
- b) uyarılma süreci
- c) ışık oluşum mekanizmasıdır.

Şekil 2.21’de asal kristalin kendisinden yayınlanan ve yalnızca kristalin kendi bant yapısına bağlı karakteristik iki ışımalı geçiş şematik olarak gösterilmiştir. 1 numaralı geçişteki mekanizma iletkenlik bandındaki elektronların valans bandındaki boşluklarla rekombinasyona uğraması sonucu oluşmaktadır. Bu geçişler banddan banda geçişler olarak adlandırılır. Birçok yarıiletkende oda sıcaklığında görülen bu ışımanın şiddeti, düşük sıcaklıklarda iletkenlik bandının üstündeki serbest elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı düşmektedir. 2 numaralı geçiş ise dış uyarma ile oluşan serbest elektron ve boşlukların yasak enerji aralığında Coulomb etkileşmesi neticesinde birbirlerine bağlanması ile meydana gelir. Böyle elektron boşluk çiftleri serbest eksiton olarak adlandırılır. Toplam yük sıfır olduğundan serbest eksitonların kristal yapıda iletkenliğe katkısı yoktur. Bu eksitonların genellikle yaşam süreleri çok kısadır ve bu kısa sürede birleşme neticesinde elektrolüminesans meydana gelir.



Şekil 2.21. Asal ve asal olmayan yarıiletkende ışımalı rekombinasyon süreçleri

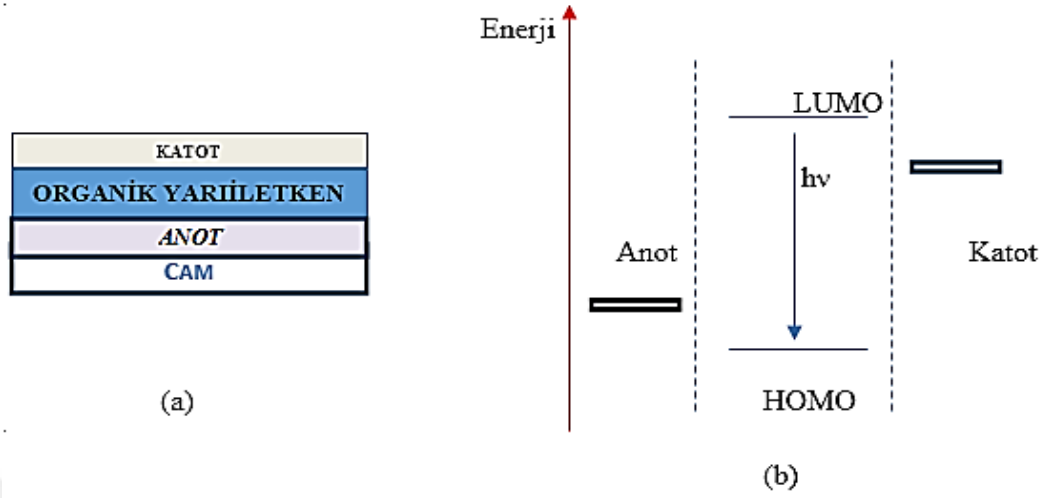
Asal olmayan lüminesans kristal yapıda bulunan kirlilik atomlarının, yapısal kusurların veya yapıya katılanan geçiş elementlerinin yapmış oldukları elektronik geçişlerin sonucunda meydana gelen lüminesans olarak tanımlanır. Bu şekilde meydana gelebilecek geçişler Şekil 2.21’de verilmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

1. İletkenlik bandı-Valans bandı geçişleri (e-h): Bu geçiş iletkenlik bandında bulunan serbest bir elektronun valans bandına geçerek bir hol ile rekombinasyona uğraması ile sonuçlanır. Bu geçişlerde uyarılma sonucu oluşan elektron-hole çiftleri şekilde görülen geçiş yoluyla bir emisyon oluşturup, tekrar birleşirler.
2. Donor-Valans bandı geçişleri (D^0d): Bu geçiş serbest boşlukların bir donör seviyesindeki elektronla rekombinasyona uğraması sonucu gerçekleşir. Bu mekanizma eksitonik özelliğe sahip olup, boşluğun donör tarafından lokalize edilmesinden dolayı bağlı eksiton olarak adlandırılır.
3. İletkenlik bandı-Akseptör geçişleri (eA^0): Bu geçişler, donör-valans bandı geçişlerine benzer olarak iletkenlik bandındaki serbest elektronun bir akseptör seviyesi tarafından tuzaklanması ile gerçekleşir. Yine eksitonik özellik gösteren bu geçiş elektronun akseptör tarafından lokalize edilmesinden dolayı bağlı eksiton olarak adlandırılır.
4. Sığ donör-Sığ akseptör geçişleri (D^0A^0): Uyarılmış elektronların ve boşlukların değişik tuzak seviyeleri tarafından yakalanmaları olasıdır. Dolayısıyla, tuzaklanmış elektron ve boşluğun rekombinasyona uğraması sonucu donör-akseptör geçişi meydana gelir ve genellikle donör akseptör çifti olarak adlandırılır.
5. Derin tuzak yardımıyla oluşan geçişler: Bu geçişler valans veya iletkenlik bandındaki serbest taşıyıcıların yasak enerji aralığındaki tuzak seviyeleri aracılığıyla yaptıkları geçişlerdir. Derin tuzak yardımıyla olan geçişlerin geçiş enerjileri düşük enerji bölgesine karşılık gelir.
6. Derin donör- Derin akseptör yardımıyla olan geçişler: Bu geçişler, kristalin yasak enerji aralığında bulunan derin donör üzerindeki elektronların derin akseptörler tarafından rekombinasyona uğramaları sonucunda meydana gelmektedir.

2.11. PLED Yapısı ve Çalışma Prensibi

OLED ve PLED'ler son yıllarda önemli ölçüde aygıt performans gelişimi göstermiştir. Bu gelişmelerle, OLED'lerin güç verimi akkor lambaların güç verimini (12-17 lm/W) aşmış ve son aygıt tasarımları ile floresans lambaların güç verimini (40-70 lm/W) yakalamıştır (Tyan 2011). Küçük moleküllü (SM) organik materyallerin kaplama yöntemi (OLED'ler için) vakum gerektirdiğinden çok daha pahalı ve zahmetli bir fabrikasyon içerir. Diğer taraftan, daha düşük verimlerine rağmen, PLED'lerin fabrikasyonu için yüksek vakum gerektiren termal buharlaştırmaya gerek duyulmaması, geniş yüzeylere kolayca uygulanabilmesi, esnek yüzeyler ile uyumlu oluşu, daha az materyal israfı ve katkılama seviyesinin daha iyi kontrolü gibi önemli avantajlarından dolayı özel bir ilgiye sahiptir. Buna ek olarak, tek tabaka ışık yayan aygıt yapısı (single-polymer), hem güç veriminin artırılması hem de çoklu tabakalı aygıt yapılarında karşılaşılan problemlerin minimuma indirilmesi açısından avantaj sağlamaktadır.

Şekil 2.22'de bir PLED aygıt ve enerji seviye yapısı şematik olarak verilmiştir. Burada enerji ekseninin tepe noktası vakum seviyesi olup, serbest bir elektronun enerjisini temsil eder. Zayıf bağlı elektronların elektronik seviyeleri bu eksenin yukarı kısmını, çok yüksek elektron alınganlığına sahip seviyeler ise eksenin aşağı kısmını temsil etmektedir. Diyagramda elektrotlara ait metal iş fonksiyonu için Fermi seviyesi kalın çizgi ile gösterilmiştir. Organik materyaller ise en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) ve en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) olmak üzere iki enerji seviyesini temsil eden çizgilerle tanımlanmıştır.

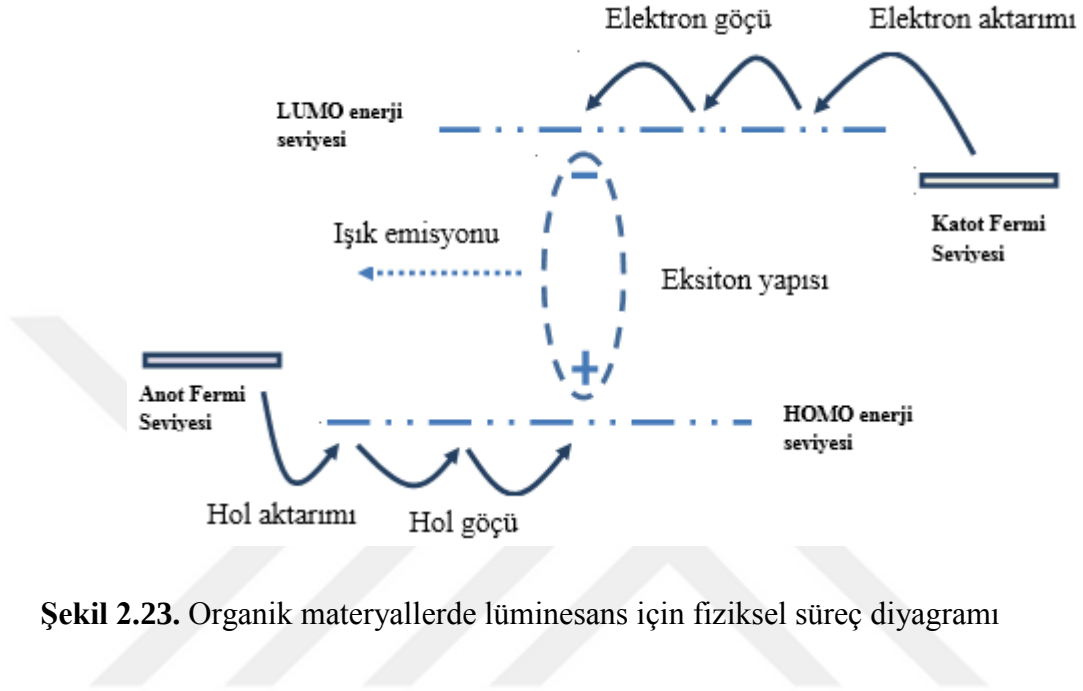


Şekil 2.22. (a) PLED için basit bir aygıt yapısının dikey kesiti. (b) PLED için basit bir aygıt yapısının enerji diyagramı

Genellikle organik tabanlı LED aygıtlarda şeffaf anot elektrot olarak İndiyum Kalay Oksit (ITO) ve katot olarak Ca, Mg, Al veya Ag gibi metaller kullanılmaktadır. Anot elektrot olarak kullanılan tabaka aygıt performansı açısından optimum optik ve elektriksel özelliklere sahip olmak zorundadır. Bu gerek şartı sağlayan ITO maliyetli olup, aygıt fabrikasyonunda önemli parametreler arasında yer alan fabrikasyon maliyetini olumsuz etkilemekte ve ticarileşme yolunda bir engel olarak varlığını sürdürmektedir.

Organik tabanlı ışık yayıcı aktif tabakalar elektrokimyasal prosesler ile sentezlenen yük aktarım ve ışık yayıcı materyallerden oluşur (Dini 2005). Bu tabakalar çözelti tabanlı ve buharlaştırma tabanlı kaplama süreçlerinden biri ya da her ikisi kullanılarak oluşturulabilir. Bu tabakalarda küçük moleküllü organik materyaller (SM-OLED) veya polimer tabanlı materyaller (PLED) kullanılabilir. Küçük molekül ile polimerler arasında elektronik ve optik özellikler açısından pek fazla bir fark olmamasına rağmen aygıt üretim prosesinde ikisi arasında çok önemli bir fark vardır. Küçük molekül için buharlaştırma yöntemiyle kaplama ve polimer için çözeltiden kaplama teknikleri kullanılmalıdır. Çözeltiden kaplama yönteminde polimer çok daha çabuk bozulabilirken işleme ve kaplama kolaylığı avantajı vardır. Buharlaştırma yöntemi vakum gerektirdiğinden çok daha pahalı ve zahmetli bir fabrikasyon içerir. Bu açıdan tercih edilen materyaller ve

fabrikasyon metodu tabakaların tipine ve sayısına bağlıdır ve bu tabakalar aygıtın karakteristik özelliklerini belirlemektedir.



Şekil 2.23. Organik materyallerde lüminesans için fiziksel süreç diyagramı

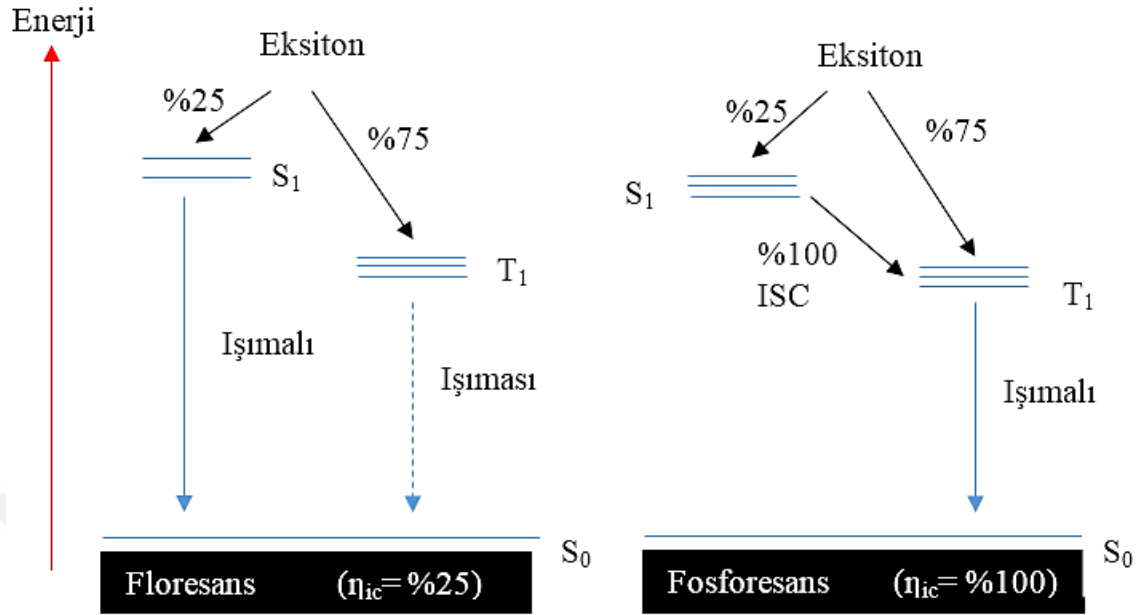
Bir OLED aygıt fiziği, tek organik tabakanın kullanıldığı en basit aygıt yapısı örneğiyle daha iyi anlaşılır olacaktır. Böyle bir aygıt yapısının çalışma prensibi Şekil 2.23’de verilmiştir. Düz beslem altında, organik materyalin LUMO enerji seviyesi içine katottan elektronlar enjekte olurken, HOMO enerji seviyesi içine anottan holler enjekte olmaktadır. Böylece, elektronlar üst elektrotun Fermi seviyesi ve organik materyalin LUMO enerji seviyesi arasındaki enerji bariyerini, holler de anot Fermi seviyesi ve organik materyalin HOMO enerji seviyesi arasındaki enerji bariyerini aşması gerekir. Taşıyıcılar enjekte olduktan sonra karşı elektrota doğru molekülden moleküle atlamak suretiyle (hopping process) dış elektrik alan vasıtasıyla sürüklenirler (Bredas *et al.* 2002). Bu karşılıklı sürüklenme sürecinde eğer bir elektron ve bir hol buluşursa, bir moleküler uyarılmış seviyede bir fotonun meydana geldiği ışımalı rekombinasyon prosesi ile birleşebilirler.

Özetle, organik materyallerde ışık emisyon süreci 5 ana adımdan meydana gelir. Bunlar sırasıyla;

1. Yük aktarımı
2. Yük göçü
3. Eksiton yapısı
4. Işıık emisyonu
5. Aygıttan fotonun çıkışıdır.

Optimum OLED aygıt performansı elde etmek her bir adımın maksimum verimle işıemesiyle mümkündür.

Organik materyallerde yükler, singlet ve triplet durumların yapısıyla tanımlandıkları spinlerine bağlıdır. Elektron ve hol $1/2$ spinli olup iki tip eksiton oluşturabilirler. Bu eksitonlar, “singlet” olarak adlandırılan sıfır spin durumu ya da “triplet” olarak adlandırılan 1 spin durumuna karşılık gelir. Diğer bir deyişle, bir molekülün bir çift elektronundan birinin daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılması sonucu bir singlet ya da bir triplet uyarılmış hal meydana gelir. Singlet uyarılmış halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumdadır. Ancak triplet uyarılmış halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş ve paralel durumdadır. Genelde bu seviyeler farklı ışımalı ve ışımasız oranlara sahiptir. Spin istatistiksel olarak triplet durum için üç mümkün spin eşlenimi mevcuttur ve ortalama olarak yapılanmış eksitonların %75’ini kapsarken, geri kalan %25 singlet durumda yapılanmış eksitonlardır (Liang *et al.* 2014).



Şekil 2.24. Elektriksel uyarım altında organik moleküllerin singlet ve triplet uyarılmış seviyelerdeki nüfusun şematik gösterimi

Düşük singlet kesri floresans yayıcı moleküller üzerine temelli OLED'lerde %25'lik iç kuantum verimiyle sınırlı olacağından aygıt verimi azalacaktır (Şekil 2.24). OLED'lerin verimi, fosforesans yayıcı moleküllerin gelişimi sonucu önemli ölçüde artmıştır. Bu materyaller, moleküler merkezde iridyum veya paladyum gibi bir ağır metal atomu içeren organometalik (en az bir metal-karbon bağı içeren bileşikler) komplekslerdir (Hoa *et al.* 2014). Bu ağır metal kullanımının oluşturduğu etki, spin-orbital çiftlenimini çok fazla arttırarak molekülün triplet portunda ışımali geçişleri mümkün hale getirmesidir. Bir molekülde yüksek verime sahip triplet durumun oluşumu, ağır metal etkisi olan singlet ve triplet portlar arasında sistem içi geçiş (ISC) oranının çok fazla artması demektir. Böylece, elektriksel uyarım altında oluşan singlet eksitonların kesri ışımali rekombinasyondan önce etkin bir biçimde triplet durumlara dönüşürler. ISC değeri çeşitli fosforesans sistemlerde 1'e yakındır. Böylece, OLED'lerde fosforesans materyaller iç elektrolüminesans verimini neredeyse %100 yapabilirler.

Bir elektrolüminesans aygıt için ışıma verimi,

$$\eta = \left(\frac{eV_{\text{foton}}}{V_{\text{aygit}}} \right) \cdot \text{EQE} \quad (2.38)$$

denklem (2.38) ile verilir (Ronda 2008). Burada ilk terim, elektron volt (eV) cinsinden yayınlanan fotonların ortalama enerjisinin uygulanan aygıt voltajına oranıdır. Organik materyallerin düşük elektriksel iletkenliğinden dolayı aygıtta yük aktarımı ve sürüklenmesi için yüksek elektrik alana (yüksek uygulama voltajı) ihtiyaç duyulur ve bu yüzden düşük çalışma voltajı için organik tabakaların kalınlığı birkaç yüz nm ile sınırlanmıştır.

İkinci terim dış kuantum verimi (External Quantum Efficiency (EQE)) olup, dış çevreye yayılmış foton sayısının aygıtta enjekte olmuş elektronların sayısına oranı olarak ifade edilir. EQE için genel bir eşitlik denklem (2.39)'da verilmiştir.

$$\text{EQE} = (\eta_{\text{rekombinasyon}}) \cdot (\eta_{\text{fotoluminesans}}) \cdot (\eta_{\text{çıkan}}) \quad (2.39)$$

Burada $\eta_{\text{rekombinasyon}}$, aygıt içerisinde bir emisyon seviyesi yada eksiton yapısı olan belli konumlarda bulunan elektronların ve hollerin bir fonksiyonudur. Bu terimin değeri sürüklenen ancak çift oluşturmada karşı elektrota vararak yok olan elektronların ve hollerin sayısı ile orantılı olarak azalır ($\eta_{\text{rekombinasyon}} \leq 1$). Diğer terim $\eta_{\text{fotoluminesans}}$, eksiton seviyesinin fotoluminesans verimidir. Bu terim aslında eksitonun termal olarak relaks olabileceğini ve bunun sonucunda ışımalı bir rekombinasyondan ziyade ısı üretebileceğini söyler. Bu terimi içeren bir kayıptan kaçınmak için ışımalı süreçlerin (k_{rad}) ışımasız süreçlerden (k_{nr}) çok büyük olması gerekir. Bu terim ışımalı ve ışımasız süreçler cinsinden,

$$\eta_{\text{fotoluminesans}} = \frac{k_{\text{ışımalı}}}{k_{\text{ışımalı}} + k_{\text{ışımasız}}} \quad (\eta_{\text{fotoluminesans}} \leq 1) \quad (2.40)$$

denklem (2.40) ile verilmektedir. Organik materyallerde bu terim karakteristik olarak spin bağımlıdır. Şekil 2.25’de çoklu spin seviyelerinin varlığında meydana gelebilecek süreçler gösterilmiştir. Eksiton seviyesinin fotoluminesans verimi tüm süreçler üzerinden,

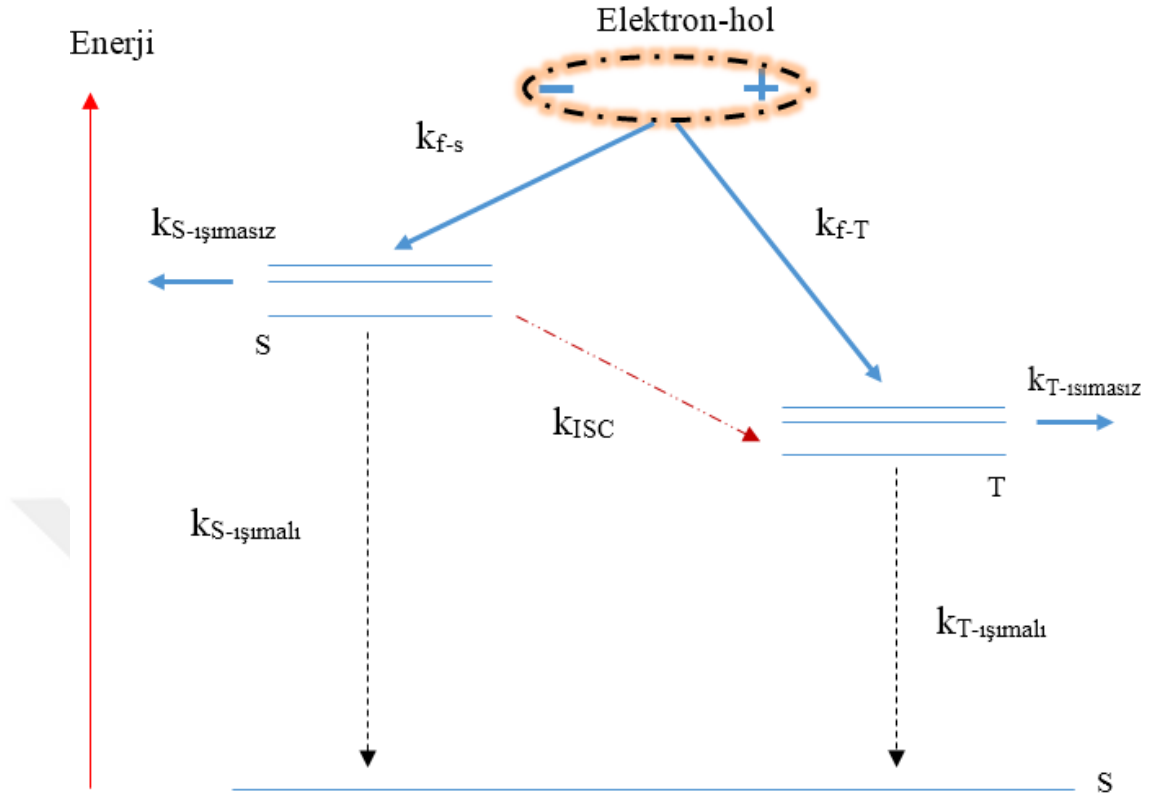
$$\eta_{\text{fotoluminesans}} = f_s \left[\frac{k_{S-\text{ışmalı}}}{k_{S-\text{ışmalı}} + k_{S-\text{ışmasız}}} \right] + (1 - f_s) \left[\frac{k_{T-\text{ışmalı}}}{k_{T-\text{ışmalı}} + k_{T-\text{ışmasız}}} \right] \quad (2.41)$$

denklem (2.41) ile genelleştirilebilir. Burada ilk terim singlet emisyon ve ikinci terim ise triplet emisyonla ilişkilidir. f_s singletlerin yapı fonksiyonu olup açık ifadesi,

$$f_s = \left[\frac{k_{f-S}}{k_{f-S} + 3k_{f-T}} \right] \cdot (1 - \Phi_{ISC}) \quad (2.42)$$

denklem (2.42) ile verilmektedir. Bu ifadede k_{f-S} ve k_{f-T} sırasıyla başlangıçta ayrılan elektron hol çiftinden singlet (S1) ve triplet (T1) eksitonların oluşum oranıdır. Diğer terim Φ_{ISC} , sistemler arası geçiş kuantum verimi olup ilk başta yapılanmış ve T1 durumlara ışımasız dönüşmüş S1 durumlarının kesrini temsil eder. Φ_{ISC} aşağıda verilen Denklem (2.43) ile tanımlanır.

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_{S-\text{ışmalı}} + k_{S-\text{ışmasız}} + k_{ISC}} \quad (2.43)$$

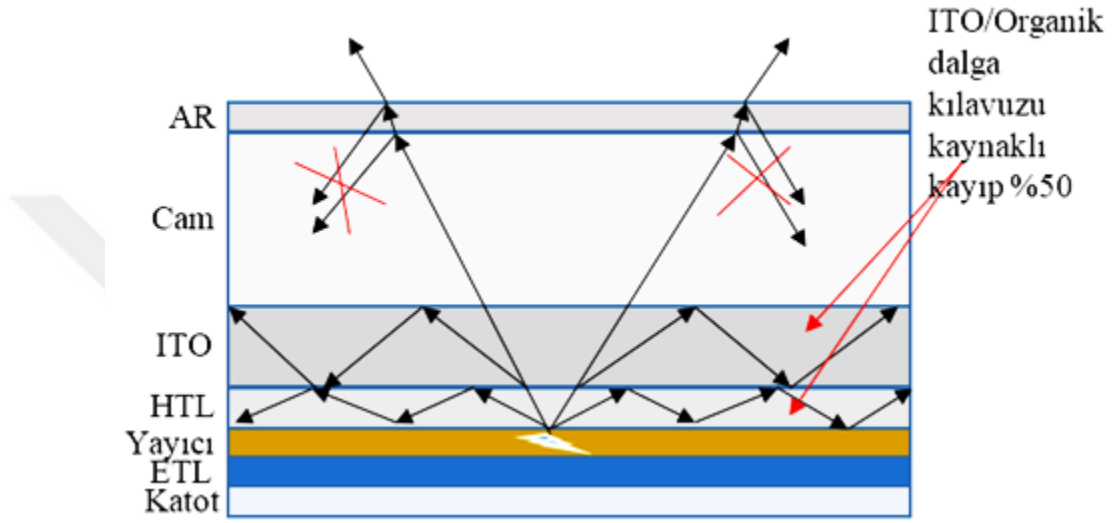


Şekil 2.25. Organik materyallerde yük rekombinasyon sürecinin enerji seviyeleri ve kinetiğinin diyagramı

Çoğu floresan organik materyallerde spin ve uzay serbestlik dereceleri arasındaki eşleşme küçüktür ve Φ_{isc} neredeyse sıfırdır. Denklem (2.42)'de paydada yazılan 3 çarpanı yukarıda belirtildiği gibi spin istatistiğinden gelir ve singletler için bir tane spin eşleniminin olduğunu, tripletler için 3 spin eşleniminin olduğunu ifade eder.

Singletler ve tripletler arasındaki fark çok önemlidir. Organik yayıcı moleküllerin temel durumu (ground state) singlet spine sahiptir ve singlet uyarılmış durumlardan ışımalı emisyon spin izinlidir. Ancak triplet uyarılmış durumlardan emisyon yapısal olarak spin yasaklıdır. Birçok organik materyalde, singlet geçişler k_{S-rad} için 10^{-9} s mertebesinde belirli değerlere sahiptir. Aksine k_{T-rad} için bu değer 10^{-1} s mertebesinde. Bundan dolayı bu materyaller için oda sıcaklığında yalnızca singlet emisyon gözlemlenir.

Dış kuantum veriminde son terim olan $\eta_{\text{çıkan}}$, yüksek kırılma indisine ($n=1,5-2,0$) sahip polimer tabakalardan aygıt içinde meydana gelen ışığın çıkış verimidir. Çıkış veriminin artırılması amacıyla birçok tasarım geliştirilmiştir. Bu tasarımlardan biri Şekil 2.26'da örnek amaçlı verilmiştir (Mazzeo 2010).



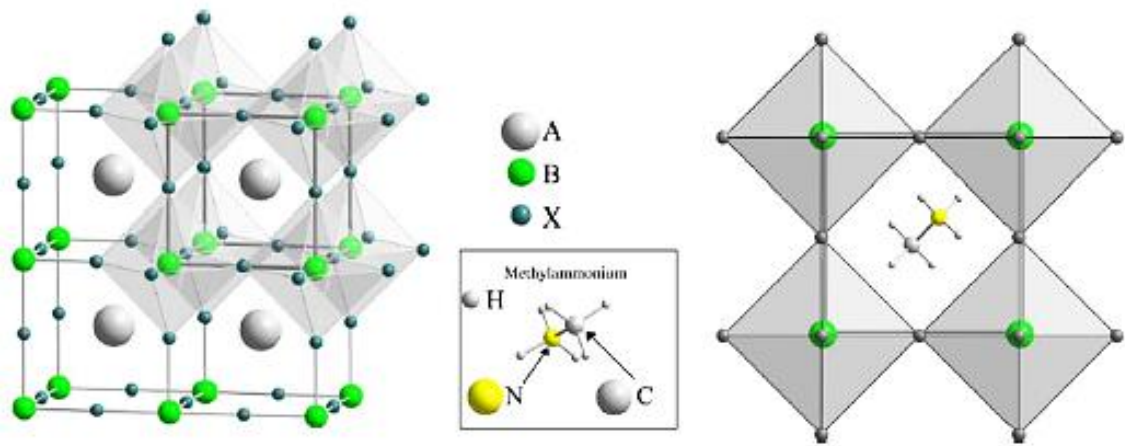
Şekil 2.26. Dalgı kılavuzu için anti-yansıtıcı (AR) kaplama kullanılmış bir aygıt dikey kesitinin şematik gösterimi

2.12. Hibrit Perovskit Güneş Hücreleri

Optoelektronik aygıtlarda perovskitlerin kullanımı yeni değildir (Chondroudis *et al.* 1999). Ancak, hibrit perovskit soğurucu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, X: I, Br ya da Cl) tabanlı güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimi son 6 yıl içerisinde %3,9'dan %20'ye olağanüstü bir şekilde yükselmiştir (Zhou *et al.* 2014). Bu tip hücrelerde iyi performansın ideal yapının tek bir tipi için sınırlı olmayışı çok önemli bir avantajdır. Bu yüzden, mezoskopik (makroskopikten küçük mikroskopikten büyük anlamında bağıl olarak ölçeklenmiş delikler içeren) ve düzlemsel (planar) heteroeklem (PHJ) güneş hücresi mimarilerinin her ikisinde de yüksek verim elde edilebilmektedir. Bu ilgi çekici gelişmeler hibrit perovskit materyallerin avantaj sayılabilecek elektriksel ve optik özelliklerinin bir sonucudur.

2.12.1. Hibrit perovskit materyallerin temel özellikleri

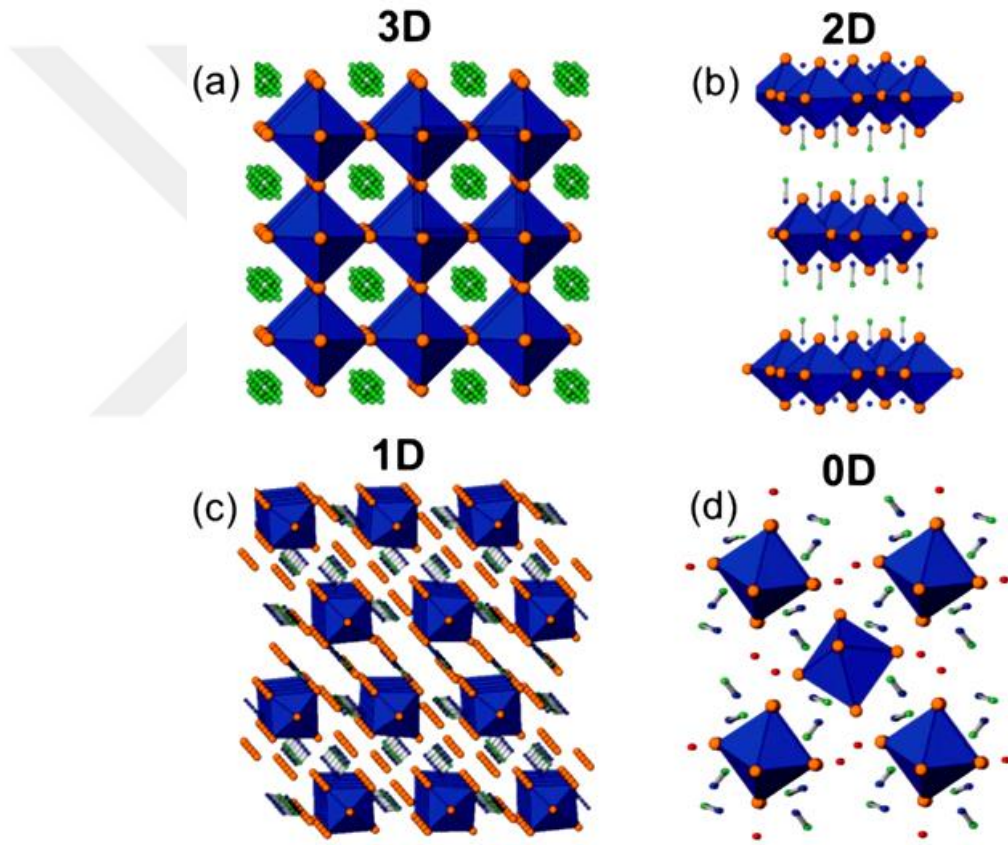
Yaygın olarak 3D perovskit materyalin kimyasal bileşiği ABX_3 olarak yazılır ve A, B ve X farklı atomlar ya da kimyasal gruplardır (Karlin *et al.* 2007; Stoumpos *et al.* 2013; Baikie *et al.* 2013). Hibrit perovskitlerde A organik molekülü ($CH_3NH_3^+$ (MA) ya da $CH(NH_2)_2^+$ (FA)), B metal atomu (Pb veya Sn) ve X halojen (I, Br ve Cl) grubunu temsil eder. Bu üç grubun kübik örgülerinin bir kombinasyonu perovskit hücrenin ilkel hücresini meydana getirir. 3D perovskit kristal yapısı Şekil 2.27’de verilmiştir. Görüldüğü gibi atom B hücre merkezinde olup, B ile X atomunun altılı koordinatlanması ile oktahedral (sekiz yüzlü) yapı oluşmuştur. BX_6 oktahedral paylaşılan köşe X ile birbirlerine bağlıdır. Sekiz oktahedral birbiriyle bağlandıklarında bir basit kübik örgü oluşur (ortalarında bir oktahedral aralığı meydana gelir) ve kristal yapı kararlılığı korunması için A ile doludur. Genelde atom B ve atom X arasında polar kovalent etkileşim vardır ve kararlı bir oktahedral yapı oluşur (Umebayashi *et al.* 2003; Yin *et al.* 2014). Böylece birbirine bağlı BX_6 oktahedral, perovskit kristalin iskeletidir ve A iskeletin sağlamlığı için katkıda bulunur.



Şekil 2.27. ABX_3 perovskit birim hücresi (Borriello *et al.* 2008)

En yakın iki komşu oktahedral yalnızca bir köşeyi ortak kullandıklarından dolayı genellikle bükülme ve dönme meydana gelebilir (Ishida *et al.* 1997; Kawamura *et al.* 2002). Bir kübik yapıda B-X-B açısı 180° ’dir. Bükülme ya da dönme meydana geldiğinde

bu açı 180° 'den daha küçük olur. Bunun sonucu olarak perovskit örgü simetrisi düşük simetriye dönüşür. Böylece, perovskit materyalde kristal örgü faz geçişi meydana gelir. Simetri düşük sıcaklıkta bozulduğu zaman, kristal yapıda periyodikliği yansıtmak için daha geniş bir kristal hücre gereklidir. Birbirine bağlı oktahedral araları A tarafından işgal ettiğinden A için boyut sınırlaması vardır. Eğer A çok büyük veya küçük ise ciddi bükülmeler meydana gelecektir. Ayrıca, Şekil 2.28'de verildiği gibi A atomu çok büyük ise köşe bağlantılı örgüde kopma meydana gelecektir.

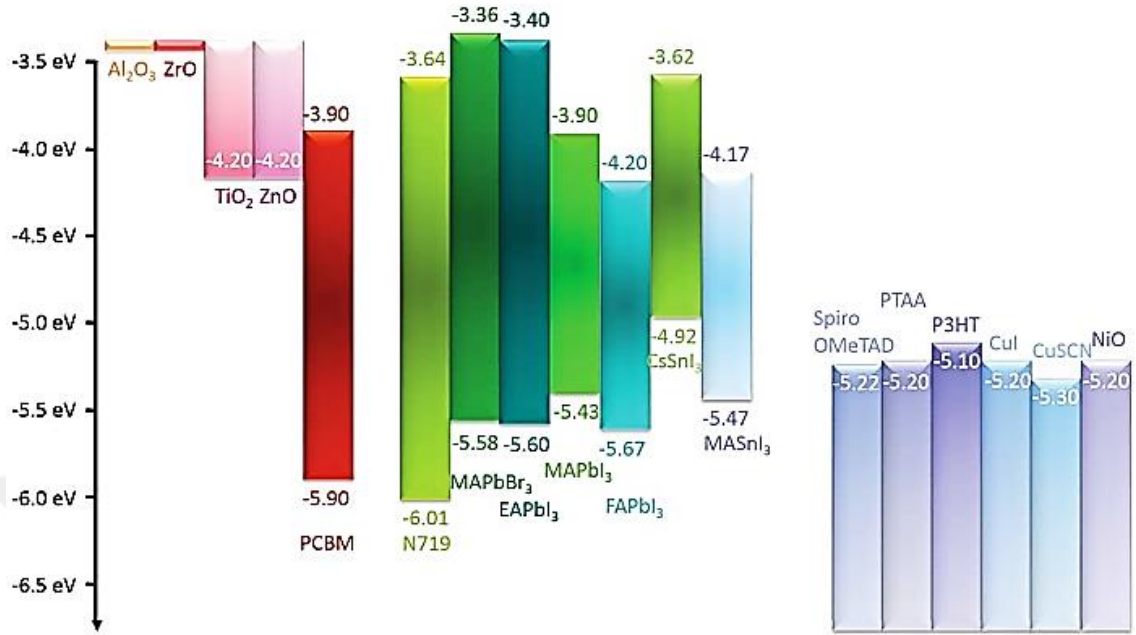


Şekil 2.28. 0D, 1D, 2D, 3D perovskit kristal yapısı (Sum *et al.* 2014)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit ince filmin optik soğurma özelliği incelenmiş ve geleneksel fotovoltaiik materyaller olan GaAs, CdTe ve CIGS ince filmler gibi yüksek soğurma katsayısına (10^4 - 10^5 cm^{-1}) ve keskin ön set band aralığı kenarına sahip olduğu belirlenmiştir (Wolf *et al.* 2014). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'ün bant aralığı, UV fotoelektron, UV-vis ve foton – elektron verimi (IPCE) spektrumunları kullanılarak 1,55 eV civarında olduğu

belirlenmiştir (Kim *et al.* 2012). Bununla birlikte, 1,55 eV civarında bir band aralığı mükemmel optik soğurma için yeterli olmasada değiştirilebilir band aralığı özelliği daha uzun dalga boylarını da içine alan genişletilmiş soğurma spektrumu sunar.

İlk yaklaşım, organik katyon MA'nın bir başka organik katyon ile yer değiştirmesidir. ABX_3 kristalinde farklı A organik katyonlar band aralığını değiştirebilir. Çünkü farklı A organik katyonların B-X-B bağ uzunluğu ve açısını valans bandı maksimumunu etkilemeden değiştirdiği rapor edilmiştir (Geng *et al.* 2014). Örneğin; MA yerine FA organik katyon varlığında soğurma dalgaboyunu 40 nm genişleten 0,07 eV'luk bir band aralığı düşüşü (1,47 eV) belirlenmiştir (Stoumpos *et al.* 2013). Bir diğer yaklaşım ise B-X bağlarının direk değişimidir. Örneğin; $CH_3NH_3PbI_3$ kristali içinde $Pb^{(+2)}$ yerine $Sn^{(+2)}$ varlığında bant aralığı 1,55 eV'dan 1,17 eV'a düşmektedir (Hao *et al.* 2014). Böylece çeşitli Pb/Sn oranı ile bant aralığı 1,55 eV ve 1,17 eV arasında ayarlanabilir. Dahası, ABX_3 kristal örgüde B-X bağlarının direkt değişimi valance band maksimumunu (VBM) ve iletkenlik bandı minimumunu (CBM) etkiler. $CH_3NH_3PbI_3$ 'de VBM Pb 6s ve 5p orbitallerinin s-antibağ seviyeleriyle, CBM ise Pb 6s ve 5s orbitallerinin s- antibağ seviyeleriyle meydana geldiği rapor edilmiştir (Umebayashi *et al.* 2003). Ayrıca, B-X bağında farklı halojenürlerin de band aralığında değişime sebep olacağı açıktır. Şekil 2.29'da hibrit perovskit güneş hücrelerinde kullanılan organik ve inorganik yarıiletkenlere ait enerji band diyagramı verilmiştir (Hao *et al.* 2014).



Şekil 2.29. Bazı organik ve inorganik yarıiletkenlere ait enerji band diyagramı (Gao *et al.* 2014)

Pb metali yerine Sn varlığında elde edilen dar band aralığına rağmen Pb tabanlı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ gibi perovskit ince filmlerin soğurma katsayısının Sn içerikli perovskit ince filmlerden daha büyük olduğu belirlenmiştir (Stoumpos *et al.* 2013). Pb ve Sn tabanlı perovskit materyallerin her ikisi de band aralığı ve soğurma özellikleri dikkate alındığında yüksek verimli perovskit güneş hücresi için umut vaat edicidir.

Fotovoltaik materyallerin önemli optik özelliklerden biri de fotoluminesans (PL) özelliğidir. Çünkü bant aralığı, kimyasal saflık ve yük ayrımını içeren bilgi sağlamaktadır. Yarıiletken materyaller foton soğurduğu zaman elektronik uyarım meydana gelir ve böylece bu uyarımlar temel seviyeye geri dönüşle relaks olurlar. Işımalı relakslaşmaya PL denir. Katı ince filmlere benzeyen hibrit perovskit filmler için PL ölçümlerinin dikkatli yapılması gerekir. Çünkü yayınlanmış ışığın açısal dağılımı, materyalin kırılma indisine ve film içinde yayıcı dipollerin yönelimine büyük ölçüde duyarlıdır (Greenham *et al.* 1994). Minimum açısal dağılım için bütünleştirici bir küre, katı bir filmin tam PL verimini almak için kullanılır (Greenham *et al.* 1995). Ancak geleneksel bir ölçüm,

karşılaştırmalı çalışma ya da göreceli PL verimlilik için kullanılabilir. Pb içerikli $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 'ün PL pikleri 750 nm – 800 nm aralığında gözlenmiştir (Stoumpos *et al.* 2013). Ayrıca, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 'e ait PL piki 180 nm kızılötesine kayma göstermiş ve Pb içerikli eşleriyle karşılaştırıldığında daha yayvan PL pikine sahip olduğu rapor edilmiştir (Noel *et al.* 2014).

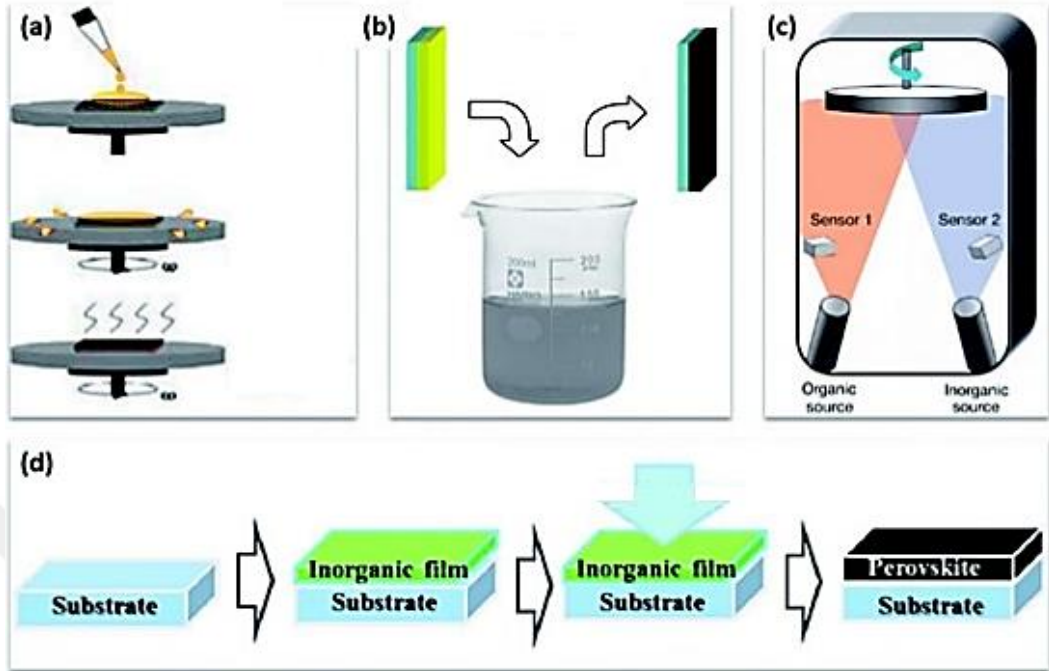
PL sönümlenme ölçümleri, yük ayrımını incelemede hızlı ve kolay bir yoldur. Perovskit, bir elektron alıcı (n – tipi söndürücü) veya hol alıcı (p – tipi söndürücü) ile kontaklandığı zaman, PL şiddeti elektron ya da hol enjeksiyonu ile yük ayrımından dolayı azalır. Elektron alıcı PCBM ve hol alıcı spiro-OMeTAD kontaklanmış her iki durumdaki perovskit materyallerde PL şiddetinin belirgin bir biçimde azaldığı gözlenmiş ve bu sönümlenme elektron-hol ayrımına atfedilmiştir (Xing *et al.* 2013; Stranks *et al.* 2013). Ayrıca hol aktarm tabakası olarak spiro-OMeTAD ve PTAA kullanıldığı durumda PL sönümlenme derecesi karşılaştırmalı çalışılmıştır (Heo *et al.* 2013). Bu çalışmada PTAA ince film varlığında perovskit ince filmlerin PL şiddetinin daha güçlü sönümlendiği belirlenmiş ve bu sonuç PTAA ince filmin etkin hol aktarım tabakası olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Diğer taraftan, NiO, MoO_3 ve CuSCN gibi inorganik p-tipi yarıiletken ince filmlerin varlığında da yük ayrımının iyi olduğu belirlenmiştir (Subbiah *et al.* 2014).

Katıhal perovskit güneş hücreleri üzerine empedans spektroskopisi çalışmaları, yük taşıyıcı aktarımı, rekombinasyon ve difüzyon uzunluğunu anlamak için kullanışlıdır. Düzlemsel ve mezoskopik perovskit güneş hücre yapıları için empedans ölçümleri göstermiştir ki bu aygıt yapılarında yük iletimi aynı ancak rekombinasyon direnci düzlemsel hücre için daha büyüktür (Subbiah *et al.* 2014). Ayrıca, düzlemsel hücre yapısı üzerinden yük taşıyıcı difüzyon uzunluğu hesaplanmış ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ince film yük taşıyıcı difüzyon uzunluğunun $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'e göre daha büyük olduğu rapor edilmiştir (Gonzalez *et al.* 2014).

2.12.2. Hibrit perovskit ince film kaplama yöntemleri

İki ana başlatıcı bileşenden oluşan bir hibrit perovskit film morfolojisi, biriktirme metoduna bağlıdır (çözelti tabanlı ya da vakum tabanlı). Başlatıcılar eş zamanlı ya da birbirinden bağımsız biriktirilebilir. Bu değişimlerin kombinasyonu, hibrit perovskit materyaller için ince film biriktirme tekniklerinin bir çeşitliliğini meydana getirir. Genelde sınırlamasız, bileşim modifikasyonsuz ya da değişimsiz kristalleşme prosesi olan tek çözeltiden biriktirme metodu, kontrol edilemeyen kristalleşme meydana getirir ve sonuçta morfolojik çeşitlilik ile bir aygıt performans spektrumuna sebep olunur. Tek çözeltiden biriktirme yaklaşımında metal-halojenür (PbI_2 veya SnCl_2 gibi) ve organo-halojenür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) veya $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (MACl) gibi) karışımın belli bir oranı yaygın bir çözücüde çözülür ve altlık üzerine spin kaplama ile kaplanır (Kim *et al.* 2012). Bu yaklaşım çok maliyet avantajlı ve uygulama için basit ve açıktır. Buna rağmen, bu metot kullanılarak hazırlanmış düzlemsel aygıtların verimleri genellikle sınırlıdır. Çünkü çözücü buharlaşmasının sebep olduğu dağınık kristalleşme ve metal katyonlar ile halojenür iyonları arasındaki güçlü iyonik etkileşme zayıf film oluşumuna (boşluk içeren tam kaplanmamış yüzey) sebep olmaktadır (Chiang *et al.* 2014).

Aşamalı (iki adımlı) çözeltiden biriktirme metodu daha çok kontrol edilmiş perovskit kristalleşme ihtimali sunar (Eperon *et al.* 2014). Bu yaklaşımda, ilk önce metal-halojenür mp-TiO_2 iskele üzerine kaplanır ve organo-halojenür başlatıcı çözeltisine maruz bırakıldığında perovskit filme dönüşüm gerçekleşir. Diğer taraftan, dönüşüm bir ince film altlık üzerine kaplama durumunda daha uzun sürer ve yaklaşık 45 dakikadır. Böyle bir süreçte organo-halojenür'ün metal-halojenür ince film içine difüze olması gerekir. Böyle bir perovskit kristalleşme, her iki başlatıcı arasında çekirdekleşme ve reaksiyon oranından bağımsız bir şekilde ayarlanabildiğinden daha rahat kontrol edilebilir. Ek bir ısı uygulaması (tavlama), çözücü kalıntılarını yok etmek için uygulanır ve daha iyi tamamlanmış dönüşüm sağlar. Bu metot, tekrar üretilebilir yüksek verimli mezoskopik perovskit güneş hücresini mümkün kılar (Sun *et al.* 2014).



Şekil 2.30. Dört ana perovskit ince film biriktirme metodu

(a) tek adımlı çözelti tabanlı, (b) iki adımlı çözelti tabanlı, (c) eşzamanlı buharlaştırma tabanlı, (d) buhar yardımcı çözelti tabanlı (Gao *et al.* 2014)

Vakum tabanlı kaplama metodu çözelti tabanlı kaplama metodunda mevcut sınırlamalar için potansiyel çözümler sunar. Liu *et al.* karışık halojenür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) perovskit ince film hazırlamak için çift kaynaklı buharlaştırma metodu kullanmışlardır (Liu *et al.* 2013). Bu metot ile elde edilen ince filmler geniş skala aralığında çok yüksek homojenliğe sahiptir. Bunun sonucu olarak, buharlaştırma metodu ile hazırlanmış hibrit perovskit ince film tabanlı güneş hücreleri %15 civarı PCE değerine sahiptir (çözelti tabanlı eşdeğer hücreler %9 PCE değerine sahiptir). Ancak, tek adımda ikili buharlaştırma metodu iki başlatıcının birikme oranlarının eşzamanlı kontrolünden dolayı zordur ve aksi halde istenmeyen film özellikleri meydana gelir. Bu yaklaşıma alternatif olarak, aşamalı buharlaştırma metodu Hu *et al.* tarafından uygulanmıştır (Hu *et al.* 2014). Çift tabakalı film PbI_2 ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 'nin sıralı biriktirilmesiyle hazırlanmış ve daha sonra perovskit dönüşüm sürecinin tamamlanması için termal tavlama uygulanmıştır.

Chen *et al.*, çözelti ve buhar tabanlı yaklaşımları birleştirerek buhar yardımcı çözelti metodu (VASP) ile hibrit bir yaklaşım sunmuştur (Chen *et al.* 2013). Bu yaklaşım

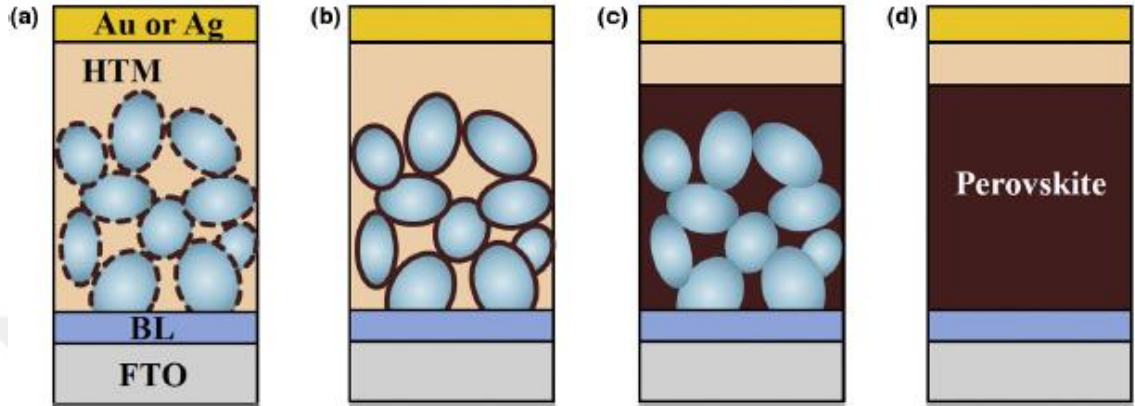
kullanılarak hazırlanan düzlemsel mimarili güneş hücrelerinden %12,1 gibi umut vaat edici verim elde edilmiştir. Bu yaklaşımda, ilk olarak PbI_2 ince film spin kaplama metodu ile hazırlanmış ve sonrasında yüksek sıcaklıkta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ buharı ile zengin kapalı bir hazneye bırakılmıştır. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ buharı kapalı kap içinde ısıtılan öncü toz ile üretilmiştir. Bu metod diğer iki adımlı çözeltiden kaplama yaklaşımına benzer olmasına rağmen daha iyi kontrol edilmiş $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ difüzyonu ile termodinamik olarak daha kararlı perovskit filmler elde edilmiştir.

2.12.3. Hibrit perovskit güneş hücresi mimarisi

Perovskit güneş hücrelerinin aygıt performansı, materyallerin seçimi, materyaller için biriktirme metodu ve aygıtta farklı tabakalar arasındaki uyumlulukla belirlenmiş aygıt mimarisine sıkıca bağlıdır. Hibrit perovskit güneş hücreleri mezoskopik ve düzlemsel olmak üzere iki ana mimaride hazırlanmaktadır.

Şu ana kadar çalışılmış mezoskopik perovskit güneş hücreleri için aktif iskele olarak TiO_2 nano parçacıklar en yaygın biçimde kullanılmış materyallerdir. Perovskit güneş hücreleri için örnek mimariler Şekil 2.31’de verilmiştir. Halen, yüksek aygıt performanslı perovskit güneş hücreleri elde etmek için bir iskele varlığının ön şart olup olmadığı tartışılmaktadır. Ancak, çoğu rapor perovskit güneş hücrelerinin veriminin TiO_2 iskele tabaka kalınlığına güçlülce bağlı olduğunu belirtmektedir. $0.6\ \mu\text{m}$ ’den $1.5\ \mu\text{m}$ aralığında mp- TiO_2 (2 nm ile 50 nm arasında yarıçapa sahip oyuk içeren TiO_2) tabakalı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ güneş hücreleri araştırmasıyla Kim *et al.* yalnızca mikron altı kalınlığa gerek olduğunu belirlemiştir (Kim *et al.* 2012). Ayrıca, oyuk dolum kesrinin yüksek biçimde TiO_2 iskele kalınlığına bağlı olduğunu bulmuştur. Biriktirme için perovskit başlatıcı çözeltilerin belli konsantrasyonları kullanıldığı zaman, optimum mp- TiO_2 tabaka kalınlığı konsantrasyona bağlı olarak değişim gösterir. Genelde, yüksek konsantrasyonlu bir perovskit başlatıcı çözeltisi daha ince mp- TiO_2 tabakadaki oyukları tamamıyla doldurabilir. Hesaplamalar da göstermiştir ki, yüksek aygıt performansı için perovskit başlatıcı çözeltinin yüksek konsantrasyonu (%40wt) durumunda, ince mp- TiO_2 (~300 nm) tabaka gereklidir. Tamamen perovskit kaplanmış TiO_2 yüzeyi, yüksek aygıt performansı demektir. Ayrıca,

TiO₂ ve hol aktarım materyali (HTM) arasındaki rekombinasyon, TiO₂ yüzeyini tamamen örtmüş perovskit varlığıyla minimum olabilir.



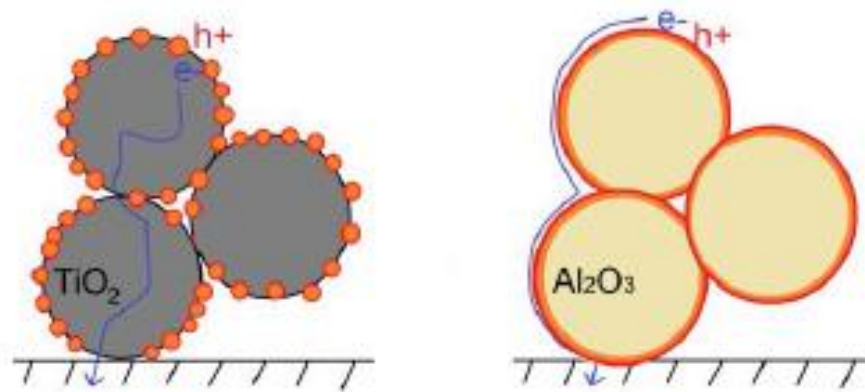
Şekil 2.31. Perovskit güneş hücresine ait farklı mimarilerin şematik gösterimi (a), (b) ve (c) mezoskopik aktif veya pasif iskeleli yapı, (d) düzensel yapı (Park 2015)

TiO₂ nano parçacık ve TiO₂ nano kristal yanı sıra diğer biçimlerde (nano çubuk, nano tel, nano fiber, nano tüp, nano koni, vb.) ve benzer n-tipi materyallerden (ZnO gibi) yapılmış mezoskopik iskeleli güneş hücreleri uygulamaları mevcuttur ve verimli elektron toplayıcı olarak kullanılabilirler (Bi and Boschloo *et al.* 2013).

Aktif iskeleler, hibrit perovskit ile birlikte Kurşun Sülfür (PbS) gibi kuantum noktalarla (QDs) donatılabilir ve bu görünür bölgeden kızılötesi bölgeye duyarlılıkla sonuçlanır (Etgar *et al.* 2014). Kuantum noktalar yalnızca foton kullanımını arttırmaz, aynı zamanda perovskitten TiO₂'ye yük aktarımına yardımcı olur. Yarıiletken QD'lara ek olarak, C₆₀-SAM, grafen ve onların bileşimleri de perovskit ile aktif iskele arasında gelişmiş yük aktarımı için ara yüzey tabaka olarak kullanılmaktadır (Abrusci *et al.* 2013). TiO₂-grafen kullanılarak hazırlanmış güneş hücrelerinden %15,6 PCE değeri elde edilmiştir. Böylece, aktif iskele için materyal seçimi ve bileşeni yüksek verimli güneş hücreleri açısından önemlidir.

Pasif iskeleli mezoskopik perovskit güneş hücrelerinin ana avantajlarından biri onların düşük sıcaklık ($\leq 150^{\circ}\text{C}$) çözelti proseslenebilir olmalarıdır. Ball *et al.*, Al₂O₃ film yapısı

için 150°C’de kademeli sinterlenmiş bağlayıcısız Al₂O₃ nano parçacıklar ile çözeltiden biriktirme metodu kullanarak iskele hazırlama için düşük sıcaklık yaklaşımı rapor etmişlerdir (Ball *et al.* 2013). Düşük sıcaklık proseslenmiş Al₂O₃ iskele üzerine hazırlanmış CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskit hücreler %12,3 PCE, 1,02 V_{oc}, 18 mA/cm² Jsc ve 0,67 FF performansı göstermiştir. Ayrıca, Al₂O₃ iskelenin varlığı, elektrotlar arasında akım sızıntısını engellemek için tampon tabaka olarak davranabilmektedir. Bu çalışma, güneş hücrelerinde perovskit’in çok fonksiyonlu rolünü (ışık soğurma, yük oluşturma ve ambipolar elektron ve hol aktarımı) açıkça göstermiştir. Bir diğer çalışmada Wojciechowski *et al.*, bu mezoskopik perovskit güneş hücrelerinde tüm tabakaların 150 °C’den daha düşük proses sıcaklığıyla (daha yüksek kristallenmiş TiO₂ yoğun tabaka için) elde edilebileceğini göstermişlerdir (Wojciechowski *et al.* 2014). Bu gelişme, mezoskopik perovskit güneş hücresinin maliyet avantajlı ve esnek altlıklara uyumlu olduğunu göstermiştir. Al₂O₃ yanı sıra, ZrO₂ nano parçacıklar mezo-tabaka oluşturmak için kullanılmış ve %10,8 PCE değeri elde edilmiştir (Bi and Moon *et al.* 2013). Hwang *et al.* SiO₂ nano parçacıkların iskele tabakası olarak kullanılacağını göstermişlerdir (Hwang *et al.* 2014). Bu çalışmada optimum boyutu 50 nm civarında olan nano parçacıklar ile en iyi filtreleme elde etmiş ve TiO₂ nano parçacıklı aygıtlardan daha fazla olan açık devre voltajı (V_{oc}=1,05V) ile %11,5 PCE değeri gözlenmiştir.



Şekil 2.32. Aktif (TiO₂) ve pasif (Al₂O₃) iskele kullanılan aygıtlarda elektron aktarım mekanizmasını (Campina 2014)

Kim *et al.* empedans spektroskopisi ölçümlerinden pasif iskele (ZrO_2) üzerine perovskit güneş hücrelerinin ince film güneş hücresine benzer davrandığını rapor etmişlerdir (ışık soğurucunun aynı zamanda ambipolar elektron ve hol aktarıcılar gibi çalışması) (Kim *et al.* 2013). Bu durum aktif iskele (TiO_2) üzerine kurulu perovskit güneş hücrelerinin tersidir ve mezoskopik boya duyarlı güneş hücresi (DSSC) ile ince film güneş hücrelerinin arasında bir karakteristik gösterir. Pasif iskele ile üretilmiş mezoskopik perovskit güneş hücrelerinin bir diğer özelliği, aktif iskele rakiplerinde gözlenen fotovoltaj kaybının olmamasıdır. Lee *et al.*'in raporundaki gibi TiO_2 ve Al_2O_3 kullanılarak oluşturulmuş perovskit aygıtların karşılaştırılmasında sırasıyla, V_{oc} değerleri 0,8 V ve 0,98 V olarak gözlenmiştir (Lee *et al.* 2012). Fotovoltajdaki farklılık oksidin “kimyasal kapasitesindeki” değişime atfedilmiştir ve temelde yük depolama kapasitesiyle bağlantılıdır. Al_2O_3 tabanlı $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ güneş hücrelerinin çalışma mekanizmasının daha iyi anlaşılması için araştırmalar yapılmış (Edri *et al.* 2014) ve hibrit perovskit güneş hücrelerinde mezoskopik Al_2O_3 tabakanın sadece bir iskele olarak davrandığı direkt olarak kanıtlanmıştır.

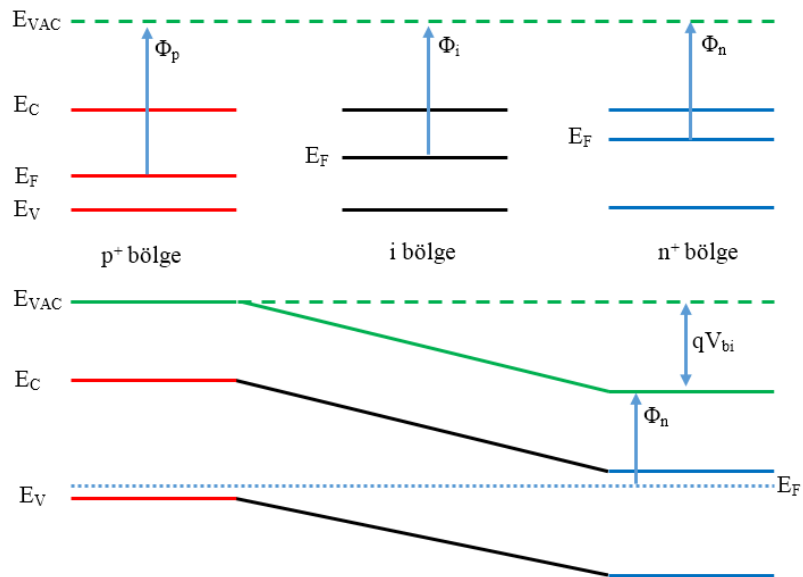
Düzlemsel heteroeklem (PHJ), hibrit perovskit güneş hücrelerinin düşük sıcaklık proseslenebilirliği için katkıda bulunur ve polyethylene terephthalate (PET) üzerine esnek güneş hücreleri fabrikasyonunu büyük ölçüde mümkün kılar. Düşük sıcaklık proseslenebilirliğin avantajıyla, düzlemsel perovskit aygıtlar tandem güneş hücrelerine üst ve/veya alt hücre olarak bütünleştirilebilir. Ayrıca, iskelesiz düzlemsel mimari hibrit perovskitlerin biriktirme metodlarında çok yönlülük sunar. PHJ güneş hücrelerinin diğer özelliği, onların basit ve çok yönlü hazırlanmasından dolayı yeni materyallerin verim doğrulama ve geliştirme için kullanımına izin vermesidir. Düzlemsel mimari PIN yapılı diyot mimarisi içerir ve uyarıcı foton giriş yönüne göre “p-i-n” veya “n-i-p” olarak tasarlanabilirler.

PIN diyotlar adlandırıldıkları gibi bir p-tipi bölge, asal bölge ve n-tipi bölgeden oluşan bir diyot çeşididir. Böyle bir diyotta omik kontak elde edebilmek için p ve n tipi bölgeler aşırı katkılanmış olmalıdır (p^+ ve n^+). p^+ ve n^+ bölgeler arasında kalan asal bölge genellikle az katkılanmış n-tipi veya p-tipi bir yarıiletken (n^- ve p^-). Asal bölgenin

varlığı p-n eklemi PIN diyot yapar (Şekil 2.33) ve sonuçta p-n eklem ile karşılaştırıldığında daha zayıf doğrultma karakteristiğine sahiptir. Ancak, PIN diyotlar hızlı anahtarlama, sinyal zayıflatma, yüksek voltaj güç elektronigi uygulamaları, ışığa duyarlı detektörler (foto-dedektör) ve güneş hücreleri gibi kullanım alanına sahip çok yönlü bir diyot yapısıdır. Genel olarak PIN diyotlarda p ve n bölgeleri arasındaki büyük potansiyel engelden dolayı karanlık akım değeri düşüktür (Şekil 2.34). Ayrıca, asal bölgedeki güçlü elektrik alandan dolayı yük taşıyıcı kaybı az olacak şekilde verimli foto-akım elde edilebilir. Bu elektrik alan aynı zamanda kısa sürüklenme zamanına sahip hızlı sürüklenme tepkisi meydana getirir. Asal bölgenin geniş olmasından dolayı böyle bir diyot küçük kapasitans değerine sahiptir.



Şekil 2.33. PIN diyot ve çevrim sembolüne ait şematik gösterim



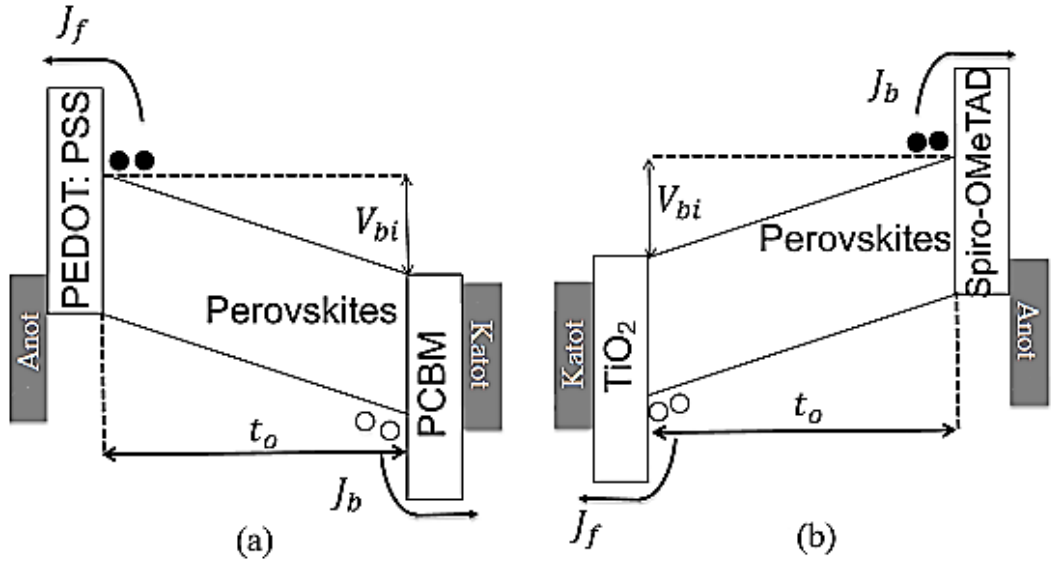
Şekil 2.34. p, i ve n yarıiletkenlerin ve denge durumunda p-i-n ekleminin enerji band yapısına ait şematik gösterim

Bir PIN diyotta p^+ ve n^+ bölgelerin katkı yoğunluğu asal bölgedeki istemsiz katkı yoğunluğundan çok büyük olacağından deplasyon bölgesi p ve n bölgede ihmal edilebilir küçüklükte var olurken asal bölge deplasyon bölgesini oluşturacaktır. Böylece yeterince az katkılı durumda asal bölge kalınlığı uzay yükü bölgesi kalınlığı olacaktır. Ayrıca, PIN diyotlarda aynı katkı seviyesine sahip p - n eklemine benzer yerleşik elektriksel alan oluşur ancak bu elektriksel alan daha geniş bir bölgede meydana geldiğinden çok daha büyüktür (Şekil 2.34).

Bu diyot yapısı genellikle azınlık taşıyıcı difüzyon uzunluğu kısa olan materyaller kullanıldığında tercih edilir. P ve n tabakalarda foto-üretilmiş taşıyıcılar fotoakıma katkıda bulunmazken i bölgede meydana gelen taşıyıcılar elektrik alan yardımıyla elektrotlara ulaşabilirler. Bu yüzden asal bölgedeki taşıyıcıların yaşam süreleri katkılı bölgelerdekine kıyasla daha uzundur. PIN yapıyı aygıt üretiminde karşılaşılabilecek en önemli problemler;

- i) Asal bölgenin iletkenliği zayıf olduğunda seri direncin artması
- ii) Düz beslem altında asal bölgede rekombinasyon ihtimalinin yüksek oluşu
- iii) Yüklenmiş kirliliklerin asal bölgedeki elektriksel alanı zayıflatması olarak özetlenebilir.

PIN yapıya sahip bir güneş hücresinde ışık penceresi olarak kullanılacak tarafta yer alan n^+ veya p^+ bölgenin olabildiğince saydam bir tabaka olması gerekir. Böylece, asal tabakanın yasak enerji aralığından daha büyük enerjili fotonlar pencere üzerine düştüklerinde fotonların büyük bir kısmı asal bölgede soğurulacaktır. Genel bir perovskit soğurucu tabaka (asal bölge) içeren güneş hücresinde asal bölge kalınlığı 300 nm ile 500 nm arasında bir kalınlığa sahiptir. PIN yapıda p ve n bölgeler sırasıyla hol aktarım tabakası (HTL) ve elektron aktarım tabakası (ETL) olarak görev yapar. Aygıt üzerine yeterli enerjiye sahip fotonlar düştüğü zaman soğurucu tabakada elektron-hol çiftleri meydana gelir. Büyük dielektrik sabitine sahip perovskit soğurucular foto-üretilmiş elektron-hol çiftlerinin hızlı bir biçimde serbest yük taşıyıcısı olarak ayrılmasına katkıda bulunur (Sun *et al.* 2015).



Şekil 2.35. (a) “p-i-n” ve (b) “n-i-p” tipi düzlemsel perovskit güneş hücrelerinin enerji diyagramı (Sun *et al.* 2015)

“n-i-p” düzlemsel mimari, yaygın kullanılması ve mezoskopik perovskit aygıtların özelliklerini fazlasıyla taşımasından dolayı “geleneksel n-i-p hücreler” olarak adlandırılmaktadır. Temelde bir n-tipi elektron aktarım tabakası, bir şeffaf iletken altlık üzerine biriktirilir ve devamında sırasıyla hibrit perovskit soğurucu tabaka, p-tipi hol aktarım tabakası ve metal kontak kaplanır. Mezoskobik aygıtlardan ana farkı, iskeleli yapıdan ziyade tek bir yoğun n-tipi metal-oksit tabaka kullanılmasıdır. Böyle konfigürasyonlu düzlemsel perovskit güneş hücrelerinde mezoskopik rakipleriyle karşılaştırıldıklarında daha yüksek verim elde edilebilir (Lee *et al.* 2012; Zhou *et al.* 2014; Liu *et al.* 2014).

Verimli perovskit güneş hücreleri için mp-TiO₂ (~300 nm) tabaka sıkça rapor edilmektedir. Ancak, yüksek verim açısından çok daha az gözenekli ve daha ince bir tabakanın bu mp-TiO₂ tabaka ile yer değiştirmesinin çok önemli olmadığı görülmüştür (Burschka *et al.* 2013; Ryu *et al.* 2014). Böylece, Dar *et al.* mp-iskele yerine (001) yönelimli TiO₂ nano plakaların kullanıldığı perovskit güneş hücrelerinde %12,3 PCE değeri elde etmişlerdir (Dar *et al.* 2014).

TiO₂ yanında diğ er n-tipi metal-oksitler (ZnO gibi), çeşitli mezoskopik perovskit aygıtlara uygulanmış ve düzlemsel güneş hücrelerinde de yer edinmiştir (Kumar *et al.* 2013). TiO₂ ile yapılan bir karşılaştırma, daha iyi elektron mobilitesinden dolayı, daha iyi bir elektron aktarım tabakası (ETL) materyali olarak ZnO’yu gösterir (Sun *et al.* 2014). Düzlemsel mimaride kullanılan ZnO nano parçacıklar da termal işlem gerektirmeyen Zn(O₂CCH₃)₂ başlatıcının hidrolizi ile hazırlanabilir ve iletken bir altlık üzerine biriktirilerek kullanılabilir. II-VI (ZnO, CdSe gibi) nano parçacıkların perovskit güneş hücrelerinde ETL olarak kullanılabileceği mevcut çalışmalar ile gösterilmiştir (Yang *et al.* 2016).

Organik moleküller, DSSC ve mezoskopik perovskit güneş hücrelerinin her ikisi içinde HTL olarak sıkl a kullanılmaktadır. Spiro-OMeTAD, yüksek verimli aygıtlar elde edilebilir geleneksel düzlemsel perovskit güneş hücreleri için HTL olarak en popüler tercihtir (Liu *et al.* 2013). Ayrıca, HTL olarak P3HT kullanılarak elde edilmiş düzlemsel perovskit güneş hücreleri mevcuttur. Bu  alışmalar, polythiophene türevleri gibi yarıkristal polimerlerin enerji ve elektronik olarak perovskit materyaller ile uyumlu olduğunu göstermiş ve spiro-OMeTAD gibi p-tipi organik HTL’lere alternatif sunmuştur.

Diğ er taraftan, Pedot:PSS tabakanın direkt şeffaf iletken altlık üzerine kaplanmasıyla p-tipi iletken polimer (Pedot:PSS) ve bir n-tipi fullerene türevi (PC₆₁BM) arasına sandvi lenmiş olarak çözelti proseslenebilen hibrit perovskit tabanlı “p-i-n” mimarisi geliştirilmiştir (Jeng *et al.* 2013; Sun *et al.* 2014). İlk materyal seçimi perovskit’in iyi p-tipi özelliğe sahip olduğu varsayılarak yapılmış ve bu organik güneş hücrelerinde p-n heteroeklem kavramının aşırı derecede etkisinde kalmıştır (Li *et al.* 2012).

Ters düzlemsel hibrit perovskit güneş hücrelerinde kullanılan HTL’ler; PEDOT:PSS (Lim *et al.* 2014), polythiophene (PT) (Yan *et al.* 2014), spiro-OMeTAD (Polander *et al.* 2014), grafen oksit (GO) (Wu *et al.* 2014), NiO (Zhu *et al.* 2014), V₂O₅ (Docampo *et al.* 2013) ve CuSCN (Subbiah *et al.* 2014) olarak sıralanabilir. Ters düzlemsel mimari için en yaygın kullanılan HTM’lerden biri PEDOT:PSS olmasına rağmen iş fonksiyonu iyonomerlerinin oranına bağlı olduğundan (~4,9eV-5,2eV) perovskit materyallerin (~5,3

eV) valans bant maksimumu (VBM) ile çok iyi uyumlu değildir. Lim *et al.* polimer çözelti içine perflorinatlı iyonomer (PFI) katkılayarak PEDOT:PSS iş fonksiyonun ayarlanabileceğini rapor etmişlerdir (Lim *et al.* 2014). Bu katkılama sonucu PEDOT: PSS yüzeyinde PFI zengince bulunur ve sonuç olarak daha derin bir iş fonksiyonu meydana gelir. PFI ara yüzey mühendisliği ile aygıt verimi, PFI katkısız aygıtından %40 daha büyük bir değere ulaşmıştır.

Elektrokimyasal olarak polimerizasyon yapılmış PT film, PHJ güneş hücrelerinde HTM olarak kullanılmış ve perovskit materyalin VBM ile uyumlu HOMO seviyesine (-5,2 eV) sahip olduğu rapor edilmiştir (Yan *et al.* 2014). Sonuçlar, performans ve PT film kalınlığı arasında güçlü bir bağ olduğunu göstermiştir. Bunun sebebi, artan kalınlık PT iletkenliğinde iyileşmeye sebep olurken artan optik soğurma perovskit tabakanın daha az foton soğurmasına sebep olmaktadır.

GO, PEDOT: PSS'e bir diğer alternatiftir. Wu *et al.* tarafından rapor edildiği gibi GO HTL varlığında materyaller arası yük transferinin uygunluğu anlamına gelen ve film kalınlığına bağlı olan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ fotoluminesans sönümlenmesi meydana gelmiştir (Wu *et al.* 2014). Dahası, farklı yüzey kimyasından dolayı GO üzerine kaplanan hibrit perovskit filmler homojen ve iyileşmiş pürüzlülük ile PEDOT:PSS üzerine hazırlanmış filmlerle kıyaslandığında daha kaliteli morfolojiye sahiptir. Sonuç olarak, GO HTL kullanımı hibrit perovskit güneş hücrelerinde verimi arttırabilir potansiyele sahiptir.

Diğer taraftan, hibrit perovskit güneş hücrelerinde uzun süreli çalışma kararlılığını bozabilen yüksek hidroskobik (nem çeken) özelliğinden dolayı PEDOT:PSS'e alternatif HTL materyallerin belirlenmesi önemlidir. Bu açıdan, inorganik metal oksitlerin atmosferik şartlarda kararlı yapıya sahip olmaları ideal HTL seçimi için dikkat çekici bir özelliktir. İlk kez NiO HTL tabakalı ters düzlemsel hibrit perovskit güneş hücreleri Decampo *et al.* tarafından rapor edilmiştir (Decampo *et al.* 2013). Ancak, bu HTL seçimiyle hazırlanan güneş hücrelerinde yüksek verim elde edilememiş ve bu başarısızlık zayıf perovskit film oluşumu ile zayıf yüzey örtme kapasitesine atfedilmiştir. Bu çalışma

temelli yapılan iyileştirmeler ile NiO HTL tabakalı hibrit perovskit güneş hücrelerinde %10 gibi yüksek PCE elde edilmiştir.

Fullerene (C_{60}) ve onun türevleri ters düzlemsel perovskit güneş hücrelerinde elektron aktarım tabakası (ETL) olarak en yaygın kullanılan n-tipi organik materyaldir. Fullerene türevlerinden en yaygın kullanılanlardan biri olan $PC_{61}BM$ 'nin etkin bir biçimde fotolüminesans sönmemesiyle, etkin yük transferini mümkün kılmıştır (Sun *et al.* 2014). Ancak, perovskit yığın filmlerde oluşmuş foto üretilmiş eksitonların ayrımı için gerekli olan heteroeklem yapısının Fullerene varlığında gerekli olup olmadığı, ya da Fullerene'nin perovskit'de oluşmuş yük taşıyıcıları için sadece bir yük ayrımı ve aktarımı tabakası olarak çalışıp çalışmadığı tartışılırdır.

ZnO gibi n-tipi metal oksitler de “p-i-n” aygıt yapısına sahip düzlemsel hibrit perovskit güneş hücrelerinde test edilmiştir. You *et al.* ZnO nano parçacıkların ETL olarak kullanıldığı perovskit güneş hücreleri rapor etmişlerdir. Bu çalışmada %11,5 PCE değeri elde edilmiştir (You *et al.* 2014). Literatür incelendiğinde, ZnO ince filmlerin ETL olarak kullanıldığı hibrit perovskit hücrelerde elde edilen verim genellikle %11 civarındadır. 2016 yılında rapor edilen bir diğer çalışmada ise Al:ZnO ince filmlerin katot elektrot ve ETL olarak performansı incelenmiş ve %12,6 rekor verim elde edilmiştir (Zhao *et al.* 2016).

2.13. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler genel olarak iki grupta sınıflandırılır; bunlardan ilki periyodik tablonun IV. grubunda bulunan elementel yarıiletkenlerdir. En iyi bilinen elementel yarıiletkenler Si ve Ge'dir. Bu yarıiletkenler aynı atomlardan oluştuğu için elementel yarıiletkenler olarak adlandırılır. Diğerleri ise III-V ve II-VI grup elementlerinin sentezlenmesi ile oluşan bileşik yarıiletken malzemelerdir. Periyodik cetvelin III (Al, Ga, In) ve V (P, As, N) grup elementlerinin sentezlenmesiyle GaAs, InP ve GaN gibi III-V bileşik yarıiletkenler elde edilir. Diğer taraftan, II. (Zn, Cd) ve VI. (O, S, Se) grup elementlerin sentezlenmesiyle de

ZnO, ZnSe, ZnS, CdO ve CdSe gibi II-VI bileşik yarıiletkenler elde edilmektedir (Rahman 2014).

2.13.1. Katkısız yarıiletkenler

Bir yarıiletkende kirlilik kaynaklı elektron ve hollerin sayısı termal uyarım ile oluşmuş elektron ve hollerin sayısına göre ihmal edilecek kadar az ise böyle bir yarıiletken asal (katkısız) yarıiletken olarak adlandırılır. Böyle bir yarıiletkende, mutlak sıfır sıcaklığında ($T=-273$ K) elektronların valans bandını işgal etme ihtimali 1'dir. Serbest elektronların iletkenlik bandında bulunma ihtimali ise 0'dır. Serbest elektron ve hol yoğunluğu sıcaklık arttıkça kopmuş valans bağlarının sayısıyla orantılı olarak artacaktır. Böylece, uyarılmış elektronlar geride bir hol bırakarak iletkenlik bandına geçeceğinden, asal yarıiletkenlerde iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu, valans bandındaki hol yoğunluğuna eşittir. Böyle bir yarıiletkende birim hacim başına iletkenlik bandındaki elektronların sayısı ve valans bandındaki hollerin sayısı, hal yoğunluğu ve dağılım fonksiyonu kullanılarak ifade edilir.

E enerjisi iletkenlik bandının üst enerji seviyesi, hal yoğunluğu $4\pi(2m/h^2)^{3/2}E^{1/2}$ ve Fermi-Dırac dağılım fonksiyonu $1/(1+e^{(E-E_F)/kT})$ olmak üzere,

$$n=2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c-E_F}{kT}\right)=N_c \exp\left(-\frac{E_c-E_F}{kT}\right) \quad (2.44)$$

$$p=2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F-E_v}{kT}\right)=N_v \exp\left(\frac{E_F-E_v}{kT}\right) \quad (2.45)$$

denklemleri hal yoğunluğu ve dağılım fonksiyonu çarpımından elde edilir. Burada, n ve p sırasıyla iletkenlik bandındaki elektron sayısı ve valans bandındaki hollerin sayısıdır. N_c ve N_v sırasıyla iletkenlik ve valans bandındaki hal yoğunluğudur.

Asal yarıiletken içerisindeki taşıyıcı yoğunluğu,

$$np = N_v N_c e^{\frac{E_v - E_c}{kT}} = N_v N_c e^{\frac{E_g}{kT}} = n_i^2 \quad (2.46)$$

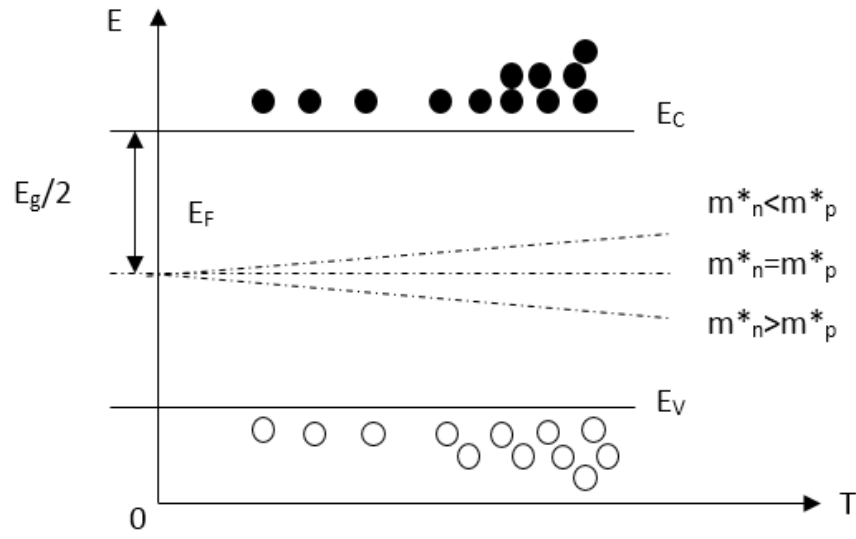
denklemini ile elde edilir. Böyle bir yarıiletken için Fermi seviyesinin yeri, asal yarıiletkenler için $p=n$ olacağından Denklem (2.44) ve (2.45) eşitlenerek E_F 'ye göre çözümünden elde edilir.

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \quad (2.47)$$

Asal yarıiletkenler için ikinci terim çok küçük olacağından ($N_v/N_c \sim 1$) Fermi seviyesinin yeri band aralığının ortasına yakın konumlanmış olacaktır. Ayrıca yine denklem (2.44) ve (2.45) eşitlenerek çözümlenmesiyle katkısız yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yeri sıcaklık, elektron etkin kütlesi ve hole etkin kütlesine bağlılığı denklem (2.48)'de verildiği gibi ilişkilendirilebilir.

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right) \quad (2.48)$$

Böylece, mutlak sıfırda Fermi seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasına ($E_F = E_g/2$) yerleşmektedir. Sıcaklık arttıkça Fermi seviyesi iletkenlik bandına ($m_n^* < m_p^*$ için) veya valans bandına ($m_n^* > m_p^*$ için) yaklaşacağı açıktır. Eşit etkin kütle durumunda ($m_n^* = m_p^*$) Fermi seviyesi, sıcaklıktan bağımsız olarak yasak enerji aralığının ortasında kalmaktadır (Şekil 2.36).



Şekil 2.36. Asıl yarıiletkenin Fermi seviyesinin sıcaklıkla değişimi

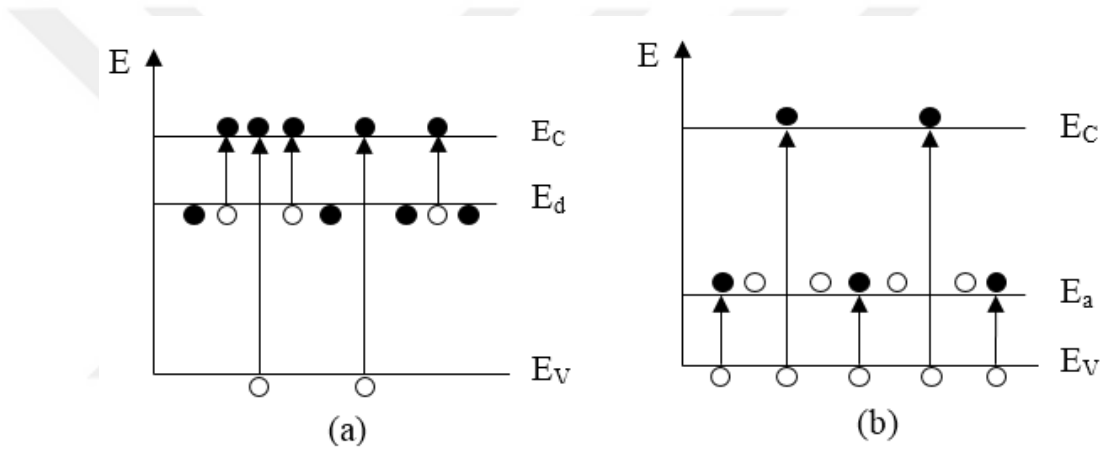
Şekil 2.36'ya göre yarıiletkenin yasak enerji aralığı sıcaklığa bağlı değişim göstermemektedir. Gerçekte, sıcaklık arttıkça yarıiletkenin örgü parametresi büyümekte ve bu nedenle yasak enerji aralığı sıcaklıkla değişmektedir. Yarıiletkenlerin çoğunda, sıcaklık arttıkça yasak enerji aralığı lineer olarak küçülmektedir (Caferov 1998).

2.13.2. Katkılı yarıiletkenler

Bir yarıiletkenin kirlilik kaynaklı elektron ve hollerin sayısı ihmal edilemeyecek yoğunlukta ise böyle bir yarıiletken katkı yarıiletken olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerin çoğunluğunun oda sıcaklığında iletkenlikleri katkı atomlarıyla değişim gösterir.

Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomları verici ve alıcı olarak davranırlar. Verici olarak davranan katkı atomu pozitif yüklüdür, yani bir elektronunu kaybetmiştir. Elektron verebilen bu tür katkı atomlarına donör (verici) denir. İletkenliği donör katkısıyla karakterize olunan yarıiletken n-tipi yarıiletken denir. N-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar, azınlık yük taşıyıcıları ise hollerdir. Donör tipli katkı, yarıiletkenin yasak enerji aralığında izinli bir seviyenin (E_d) oluşmasına yol açar (Şekil 2.37 (a)). Bu enerji seviyesi iletkenlik bandının biraz aşağısına yerleşmektedir. Alıcı

durumda ise katkı atomu negatif yüklüdür, yani komşu atomlarla kovalent bağı tamamlayabilmek için bir elektron almış ve geride bir boşluk oluşmasına sebep olmuştur. Bu yüzden bu tür katkı atomları akseptör (alıcı) olarak adlandırılırlar. İletkenliği akseptör tipli katkıyla karakterize olunan yarıiletken ise p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. p-tipi yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcıları deşiklerdir ve azınlık yük taşıyıcıları elektronlardır. Akseptör tipli katkı, yarıiletkenin yasak enerji aralığında (valans bandının maksimumunun üstünde) bir enerji seviyesi (E_a) oluşturur (Şekil 2.37 (b)). Donor ve akseptör atomlarının iyonlaşma süreci Şekil 2.37’de küçük oklarla gösterilmiştir.



Şekil 2.37. (a) Donor ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları

n-tipi katkılı bir yarıiletken için tamamen iyonize durumda çoğunluk taşıyıcısı olan elektronların yoğunluğu $n=N_D$ ile ifade edilir ve burada N_D donor yoğunluğudur. Termal dengede $np=n_i^2$ eşitliği katkılı yarıiletkenler için geçerli olacağından, azınlık taşıyıcılar olan hol yoğunluğu için $p=n_i^2/N_D$ yazılabilir ve Fermi seviyesi için

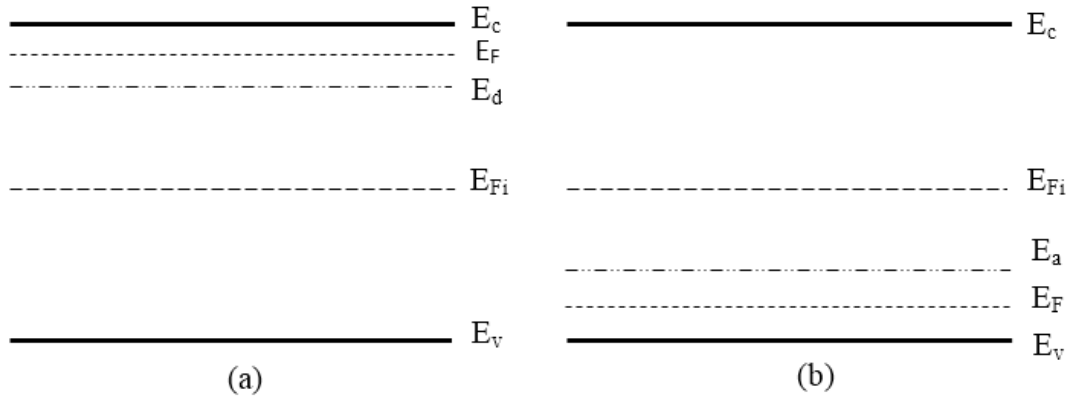
$$E_c - E_F = kT \ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right) \quad (2.49)$$

denklemini elde edilir. Fermi seviyesinin yeri donor yoğunluğu ile kontrol edilebilir ve iletkenlik bandının tabanına yakındır.

Benzer bir yaklaşımla p-tipi yarıiletkenler için tamamen iyonize durumda çoğunluk taşıyıcıları olan hollerin yoğunluğu $p=N_A$ ile ifade edilir ve burada N_A akseptör yoğunluğudur. Azınlık taşıyıcı olan elektronların yoğunluğu için $n=n_i/N_A$ ile verilir. Fermi seviyesinin yeri için

$$E_F - E_v = kT \ln\left(\frac{N_v}{N_A}\right) \quad (2.50)$$

denklemleri elde edilir. Böyle bir yarıiletken için Fermi seviyesi valans bandı yakınında olup yeri akseptör katkı yoğunluğu ile kontrol edilebilir. Şekil 2.38’de n ve p- tipi yarıiletkenler için Fermi seviyesinin yeri enerji bant diyagramında verilmiştir.



Şekil 2.38. (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenler için T=0 K’de enerji-bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri

Yarıiletkenlerde Fermi seviyesinin pozisyonunun iki önemli sonucu vardır;

- i) Yarıiletken-metal ara yüzeyinde oluşmuş bir kontağın varlığında veya yokluğunda her zaman metal Fermi seviyesi iş fonksiyonu ile birliktedir.
- ii) Bir yarıiletkende Fermi seviyesinin pozisyonu iletkenlik tipinin bir ölçüsüdür.

Böylece bir yarıiletkende Fermi seviyesinin enerji pozisyonu denge şartı altında izinli enerji seviyelerinde çiftlenmiş elektron ve hol yoğunluğu arasındaki dengeyi temsil eder.

Bir yarıiletken üzerine ışık düşürüldüğünde veya bir beslem uygulandığında Fermi seviyesi kavramı artık kullanılamaz. Çünkü ışıkla uyarılmış bir yarıiletkende iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu artacak ve Fermi seviyesi yer değiştirecektir. Bu durum valans bandında değişen hol yoğunluğu ile de meydana gelebilir. Sonuç olarak iki ayrı Fermi seviyesi sözde (quasi) Fermi seviyesi olarak adlandırılır ve denge dışı şartlar altında

$$E_{FN} = E_C + kT \ln(n/N_C) \quad (2.51)$$

$$E_{FP} = E_V + kT \ln(N_C/p) \quad (2.52)$$

denklemleri ile verilir. Burada E_{FN} ve E_{FP} sözde Fermi seviyesi olarak adlandırılır ve yarıiletkende aynı anda elektronların ve hollerin denge durumu ile ilişkilidir. Ayrıca, n iletkenlik bandında elektron p ise valans bandındaki hol yoğunluğunu temsil etmektedir.

2.14. Saydam İletken Oksitler

Saydam iletken oksit (TCO) ince filmler, yüksek elektrik iletkenliğine ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde (400 nm-750 nm) optik geçirgenliğe sahip oksitli veya oksit içermeyen ikili ya da üçlü bileşik yarıiletken ince film olarak tanımlanabilir. Günümüzde saydam iletken ince filmler, sıvı kristal ekran (LCD), ışık yayan diyot (LED) ve fotovoltaik teknolojisi gibi ileri teknolojilerde saydam iletken elektrot olarak kullanılabilirliğinden dolayı sıklıkla tercih edilmektedir.

İlk saydam iletken ince film Badeker tarafından 1907 yılında rapor edilmiştir ve bu çalışmada Kadmiyum oksit (CdO) ince filmlerin termal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir (Badeker 1907). Termal olarak oksitlenmiş Cd ince filminden elde edilmiş ilk saydam yarıiletkenin rapor edilmesinin ardından birçok araştırmacı farklı ince film biriktirme teknikleri ile CdO yarıiletkenin özelliklerini araştırmaya devam etmiştir (Eze 2005; Kul *et al.* 2007; Terasako *et al.* 2014). Ancak Cd elementinin toksik açıdan civa

(Hg) kadar zararlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden yüksek yük taşıyıcı (elektron) devingenliğine (mobilité) sahip olmasına rağmen ticarileşememiş ve günümüzde tercih edilmemektedir. CdO saydam iletken oksit ince filmin rapor edilmesinden sonraki süreçte kalay oksit (SnO), indiyum oksit (IO) ve çinko oksit (ZnO) gibi metal oksit bileşikler birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca, metal oksit bileşiklerin farklı metal elementlerle katılanması sonucu elektrik ve optik özelliklerin iyileştirildiği kalay katkılı indiyum oksit (ITO), flor katkılı indiyum oksit (FTO) ve bu iki önemli saydam iletken ince filme en yakın alternatif malzeme olan alüminyum katkılı ZnO (AZO) gibi katkılı metal oksit yarıiletkenler yoğun olarak çalışılmıştır.

Katkılı ve katkısız tüm metal oksitlerin teknolojik uygulamalara müsaade edebilmesi için sahip olması gereken temel elektrik ve optik özellikler,

- i. $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 'den daha küçük elektriksel öz direnç
- ii. geniş yasak enerji aralığı ($\geq 3 \text{ eV}$)
- iii. yüksek optik geçirgenlik ($\geq 80\%$)
- iv. 500 nm'den daha az film kalınlığı
- v. homojen ve birkaç nanometre mertebesinde yüzey pürüzlülüğü

olarak beş ana başlıkta özetlenebilir. Bununla birlikte, ideal bir saydam iletkenin üretim maliyetinin düşük ve çevre açısından zararsız olması gerekir.

Çizelge 2.1. Önemli TCO'lar ve katkı elementleri

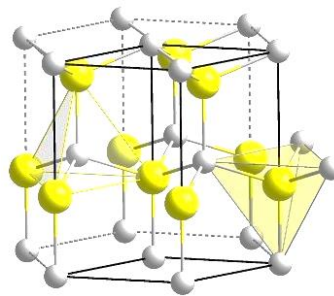
TCO ince film	Katkı
CdO	In, Sn
SnO₂	Sb, F, As, Nb, Ta
In₂O₃	Sn, W, Zr, F, Ge, Nb, Mg
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H

Günümüzde ticarileşmiş ve birçok teknolojik uygulamada kullanılan ITO ince filmler, 1950’li yılların sonlarından itibaren çalışılmaya başlanmıştır. 1980’li yıllarda In_2O_3 ve SnO_2 kullanılarak elde edilen ITO ince filmlerin ticarileşme süreci başlamıştır. Bugün cam altlıklar üzerine büyütülen ve birçok optoelektronik aygıtta altlık ve elektrot olarak kullanılan ITO ince filmler genel olarak 120 nm civarında film kalınlığına, $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ mertebesinde öz direnç, %85 optik geçirgenliğe ve yaklaşık 2 nm yüzey pürüzlülüğüne sahip olarak üretilmektedir. ITO bu özellikleri ile saydam iletken oksitlerin minimum standartlarını belirlemiştir. ITO iletken oksit filmlerin sahip olduğu elektrik ve optik özelliklerin teknolojik uygulamalar için son derece uyumlu olmasına rağmen In elementinin zehirli ve rezervinin az oluşu, aygıt üretim maliyeti ve çevresel açıdan bir dezavantajdır.

2.15. Çinko Oksit’in Genel Özellikleri

Çinko oksit (ZnO), oda sıcaklığında 3,37 eV enerji değerinde direkt yasak enerji bant aralığına, 60 meV değerinde yüksek eksiton bağlanma enerjisine ve radyasyona karşı yüksek kararlılığa sahip II-VI grubu bir yarıiletkenidir (Baltakesmez *et al.* 2011).

ZnO , doğadaki rezervi açısından “mineral zinkit” olarak bol miktarda bulunan bir materyaldir. ZnO bileşiği, hekzagonal yapıda kristalleşir ve ZnO birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu, birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir. II-VI bileşiklerinin çoğu “kübik”, “zinc blende” ya da “hekzagonal wurtzite” kristal yapısına sahiptir.



Şekil 2.39. Çinko oksit’in hekzagonal wurtzite kristal yapısı (Fu *et al.* 2010)

Çizelge 2.2. ZnO ince filmin 300 K'deki bazı elektrik, optik ve kristal yapı parametreleri (Kamerski 1980)

Parametre	Değer
a_0	0,32495 nm
b_0	0,52069 nm
a_0/b_0	1,602(hekzagonal yapı için 1,633)
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime Noktası	1975 °C
Termal İletkenlik	0,6-1,2 (ohm cm) ⁻¹
Dielektrik Sabiti	8,656 F/m
Kırılma İndisi	2,37
Enerji Bant Aralığı	3,37 eV
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Özdirenç	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ Ωcm
Kristal Yapı	Wurtzite

ZnO'nun GaN gibi geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlere göre sahip olduğu avantajlardan en önemlisi, eksiton bağlanma enerjisinin (60 meV) diğer geniş bant aralıklı yarıiletkenlerinkinden yaklaşık üç kat büyük olmasıdır (Çizelge 2.3). Bu özelliğiyle ZnO, oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda dahi verimli eksitonik davranış sergileyebilmektedir (Tüzemen *et al.* 2002).

Çizelge 2.3. Geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin bazı temel özellikleri (Tüzemen *et al.* 2007)

Yarıiletken	Kristal Yapı	Eg (eV)	Eksiton bağlanma enerjisi (eV)
ZnO	Wurtzite	3,37	60
GaN	Wurtzite	3,4	21
ZnSe	Zinc-Blende	2,7	20
ZnS	Wurtzite	3,7	36
SnO ₂	Tetragonal	3,6	32,76

ZnO ince filmler asal kusurlar olarak adlandırılan; oksijen boşlukları ve kristal örgü arasındaki boşluklarda bulunan çinko arayer atomlarının sebep olduğu sıg donör seviyelerinden dolayı n-tipi iletkenliğe sahiptir. ZnO ince filmlerde, oksijen fazlalığı ihtiva eden büyütme ortamında V_{Zn} gibi akseptör kusurlarının, çinko fazlalığı ihtiva eden büyütme ortamında ise V_o , Zn_i gibi donör kusurlarının bol olduğu belirlenmiştir (Tüzemen *et al.* 2002). P-tipi ZnO ince filmler, elektriksel aygıtlar için yapılan uygulamalar açısından oldukça önem taşımaktadır. Güvenilir bir p-tipi ZnO ince filmin üretilmesi ZnO optoelektronik aygıtların gelişimini oldukça hızlandıracaktır. P-tipi ZnO'nun katkılanarak elde edilebileceği gibi doğal kusurların kontrolüyle de elde edilmesi mümkündür. Tüzemen *et al.* tarafından katkı malzemesi kullanılmadan oksijence zengin büyütme ortamında ZnO ince filmlerin iletkenlik tipinin değiştirilebileceği belirtilmiştir. Bu çalışma sonucu, oksijence zengin büyütme ortamında O_i , V_{Zn} ve O_{Zn} gibi akseptör tipi kusurların yüksek konsantrasyonunun varlığı deneysel sonuçlarla gösterilmiştir. Böyle bir durumda akseptör tipi kusur konsantrasyonu tarafından donör kusurlarının oluşumu engellenir. Yani oksijen fazlalığı donör durumlarının oluşumunu engelleyerek p-tipi iletkenliğe sebep olur (Tüzemen *et al.* 2001). Ayrıca ZnO kristali içindeki kirlilik atomları veya diğer katkıların küçük bir oranı elektriksel özelliklerin ve yapıyla ilgili diğer özelliklerin önemli ölçüde değişmesine sebep olacaktır. Alüminyum, galyum, indiyum ve kalay gibi elementlerle katkılamanın ZnO filmlerin elektriksel özellikleri üzerindeki önemli etkileri rapor edilmiştir (Lee and Park 2003; Arredondo *et al.* 2005; Hong 2006; Tüzemen *et al.* 2007; Gür *et al.* 2009). ZnO filmleri katkılamak onların sadece elektriksel özelliklerini etkilemez, aynı zamanda kararlılıklarını da artırır. N-tipi katkılamada Al, Ga, In gibi III. grup elementleri ve Cl, I gibi VII. grup elementleri kullanılabilir.

N-tipi katkılama p-tipi katkılamaya kıyasla daha kolaydır. Çünkü p-tipi katkı, düşük enerjili asal kusurlar (Zn_i , V_o) ya da asal olmayan kusurlar (H) tarafından engellenir. P-tipi katkılama için Li, Na gibi I. grup elementleri ve N, P gibi V. grup elementleri kullanılabilir. I. grup elementleri, V. grup elementlerine kıyasla daha sıg akseptör seviyeleri oluşturduğundan daha iyi p-tipi katkılamaya imkân vermektedir. Ancak, I. grup elementleri daha küçük atomik yarıçapa sahip olduklarından örgüye yerleşmek yerine

arayer durumlarına daha meyillidir. Bu eğilimleri donör gibi davranmalarına neden olabileceğinden bu istenmeyen bir durumdur. Ayrıca Na ve K için bağ uzunluğu Zn-O bağ uzunluğundan (1,93 Å) daha büyük olduğundan doğal kusurların artmasına sebep olur. Bu durumlar p-tipi ZnO elde etme zorluğunun temelini oluşturur ve optoelektronik uygulamalar için önem arz eder (Özgür *et al.* 2005).

ITO optoelektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, ana dezavantajı indiyum kaynak malzemesinin pahalı olmasıdır. ZnO, indiyum-tin oksit ile kıyaslandığında zehirli olmaması, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve dış etkilere karşı dirençli oluşu gibi özellikleriyle avantaj sağlamaktadır. Ayrıca ZnO filmlerin, 0,4–2 µm dalgaboyu aralığında şeffaf özellik göstermesi ve optoelektronik uygulamalar için tercih edilen direk bant yapısına sahip olması da diğer avantajıdır. Bant yapılarının şekline göre yarıiletkenler direk ve indirek geçişli olarak iki sınıfa ayrılır. Bir yarıiletkenin direk veya indirek bant aralığına sahip olması optik özelliklerini belirler ve optoelektronik uygulamalar için kullanılabilirlik konusunda bilgi verir.

Eg enerjisine sahip foton, direk geçişli yarıiletkenlerde kolaylıkla elektron-hol çifti oluşturabilir. Ancak, indirekt geçişli yarıiletkenlerde, elektron-hol çifti oluşturmak için Eg enerjisine sahip foton elektronun momentumunu değiştirecektir. Bu durumda elektron sadece enerji kazanmak için fotonla etkileşmeyecek, aynı zamanda momentum kazanmak (ya da kaybetmek) için kristal titreşimi (fonon) ile de etkileşecektir. Dolayısıyla rekombinasyon (elektron-boşluk çiftleri foton oluşturup yok olması) için direk geçişli yarıiletkenler daha uygundur. Bundan dolayı, LED ve LASER gibi optoelektronik aygıt fabrikasyonunda ZnO ve diğer direk geçişli yarıiletkenlerin kullanması uygundur.

2.16. Alüminyum Katkılı Çinko Oksit

AZO şeffaf iletken ince film, elektromanyetik dalga spektrumunun görünür ışık bölgesinde (400 nm-800 nm) yüksek optik geçirgenliği, yüksek elektriksel iletkenliği, hidrojen plazmaya karşı kararlı yapısı ve ucuz oluşu gibi optoelektronik uygulamalarda gerek ve yeter şartları sağlayan en önemli TCO'lardan biridir. Bu özellikleri ile

optoelektronik uygulamalarda sıkça kullanılan ITO şeffaf iletken ince filme alternatif olabilecek en çok umut vaat eden ikili bileşik yarıiletkenlerdir.

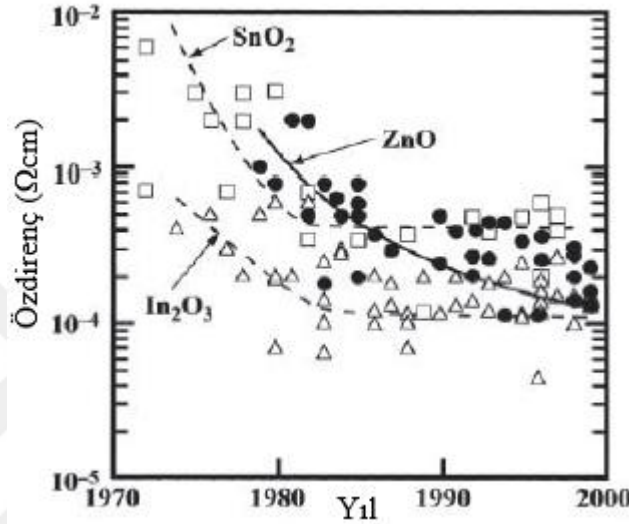
Çizelge 2.4’de verilen katkı ve ince filmlerin elektriksel özellikleri dikkate alındığında Al katkılı ZnO filmlerin ITO ince filmler ile karşılaştırılabilir olduğu açıktır. Bir diğer katkı olan Ga ile elde edilmiş ince filmlerinde umut vaat edici olduğu görülmektedir. Ancak, maliyet açısından Ga katkılı ZnO hedef materyallerin Al katkılı olanlara kıyasla yüksek fiyatlı oluşu bir dezavantajdır.

Çizelge 2.4. Katkılanmış ZnO ince filmler için katkı türü, katkı yüzdesi, öz direnç ve taşıyıcı konsantrasyonu değerleri (Minami *et al.* 2000)

Katkı	Katkı yüzdesi (%)	Öz direnç ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	Taşıyıcı konsantrasyonu (10^{20}cm^{-3})
Al	1,6-3,2	1,3	15,0
Ga	1,7-6,1	1,2	14,5
B	4,6	2,0	5,4
Y	2,2	7,9	5,8
Ln	1,2	8,1	3,9
Sc	2,5	3,1	6,7
Si	8,0	4,8	8,8
Ge	1,6	7,4	8,8
Ti	2,0	5,6	6,2
Zr	5,4	5,2	5,5
Hf	4,1	5,5	3,5
F	0,5	4,0	5,0

İlk rapor edilmiş şeffaf iletken oksit ince film olan CdO, 1907 yılında Badeker tarafından çalışılmıştır (Badeker 1907). CdO ince filmler yüksek elektron mobilitesine sahip olmasına rağmen zehirli olması nedeniyle ticarileşememiş ve günümüzde kullanılmamaktadır. 1934 ve 1954 yılında sırasıyla kalay oksit (TO) ve indiyum oksit

(IO) şeffaf iletken oksitler, buharlaştırılmış metal filmin oksitlenmesi yöntemiyle çalışılmaya başlanmıştır. 1950’li yılları takip eden ve farklı büyütme yöntemleri ile gerek elektrik gerekse optik özelliklerin geliştirildiği çalışmalarla günümüzde kalay katkılı indiyum oksit ince filmler birçok ticari uygulamanın yapı taşı haline gelmiştir.



Şekil 2.40. En önemli üç şeffaf iletken oksit için yıllara bağlı öz direnç gelişim grafiği (Miami 2000)

Teknolojik uygulamalar açısından gerek şartları sağlayan TCO’lardan en önemlileri olan SnO_2 , In_2O_3 ve ZnO ince filmlerin öz direnç değerlerinin yıllara göre iyileşme eğrilerini içeren grafik Şekil 2.40’da verilmiştir. Eğriler dikkatlice incelendiğinde ZnO hariç diğer TCO’ların öz direnç değerlerinin limit değere ulaştığı söylenebilir (Bright 2008). Bununla birlikte, tekrar üretilebilirlik, geniş yüzeylere uygulanabilirlik veya fiyat açısından teknolojik uygulamalar için uyumlu olmayan $10^{-5} \Omega\text{cm}$ öz dirence sahip ITO ve ZnO ince filmler rapor edilmiştir (Bright 2008). Özellikle 1990’lı yıllarda başlanmış olan rf saçtırma yöntemi ile AZO şeffaf iletken oksit ince film araştırma ve geliştirme çalışmaları günümüzde halen yoğun olarak devam etmektedir.

Yung *et al.* RF saçtırma metodu ile %0-10 atomik oranda Al_2O_3 içeren ZnO ince filmler büyüttmüşlerdir (Yung *et al.* 1991). Yapılan deneysel çalışma sonucunda, $3,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ile $1,1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ arasında değişen öz dirence ve elektromanyetik spektrumun görünür

bölgesinde minimum %80 optik geçirgenliğe sahip AZO filmler elde edilmiştir. Igasaki ve Saito, (1120) yönelimli safır altlıklar üzerine 200°C altlık sıcaklığında AZO ince filmler büyütmüşlerdir (Igasaki and Saito 1991). Yapılan deneyde, RF gücüne bağlı olarak büyüme oranının (0,7-27,4 nm) AZO ince filmlerin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen ince filmlerin (002) yönelimli tek kristal büyüdüğü ve $1,4-3,0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ öz dirence sahip olduğu bildirilmiştir. Bu sonuçlar ışığında yakın gelecekte ZnO:Al ince filmlerin ITO ince filmlere alternatif olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır.

Ellmer ve Wendt, güneş hücrelerinde pencere tabaka olarak kullanılmak üzere rf saçırma yöntemini kullanarak AZO ince filmler büyütmüşlerdir (Ellmer and Wendt 1997). İnce filmler Zn:Al metal hedef kullanılarak büyütülmüştür. Bu çalışma sonucunda elde edilen AZO filmlerin azalan oksijen basıncına bağlı olarak minimum $7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ öz dirence sahip olduğu rapor edilmiştir. Ancak, yapılan çalışmada oksijen basıncının azalması filmlerin optik geçirgenliklerinin azalması ile sonuçlandığından hem optik hem de elektrik özellikler açısından aygıt fabrikasyonunda kullanıma uygun değildir. Malinovska *et al.*, ince film kalınlığının ve RF gücünün hazırlanan AZO ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir (Malinovska *et al.* 1997). Rapor edilen sonuçlara göre, yalnızca 300 nm'den az kalınlığa sahip filmlerin elektriksel özelliklerinin RF gücüne ve kalınlığa bağlı olduğu bildirilmiştir. Yapılan bu çalışmada elde edilen en kaliteli filmlerin %90 optik geçirgenliğe ve $10^{-3} \Omega\text{cm}$ mertebesinde öz dirence sahip olduğu belirtilmiştir. Martinez *et al.* farklı hedef materyaller (Zn/Al, ZnO:Al, ZnO:Al₂O₃) kullanarak altlık sıcaklığının AZO ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır (Martinez *et al.* 1997). Bu çalışmada, her bir hedef materyal ve optimum altlık sıcaklığı için en iyi öz direnç değerleri sırasıyla, 380°C'de $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 200°C'de $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ve 200°C'de $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ olarak rapor edilmiştir. Tüm ince filmlerin optik geçirgenliği %80-90 mertebesinde dir. ZnO:Al₂O₃ hedef kullanılarak büyütülen AZO ince filmler elektrot olarak güneş hücrelerinde kullanılmıştır. Oda sıcaklığında biriktirilmiş AZO ince filmin kullanıldığı güneş hücresinden en yüksek hücre verimi (%6,8) elde edilmiştir. Oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda büyütülen AZO

ince filmlerin kullanıldığı aygıtlarda sıcaklıkla orantılı olarak verim düşüşü gözlenmiştir. Bu sonuç, sıcaklık etkisi ile ince film tabakalarının birbiri içine difüzyonuna atfedilmiştir.

Tominaga *et al.* ZnO:Al ve Zn hedef materyal kullanarak çoklu tabakalı AZO/ZnO:O_v ince film çalışmışlardır (Tominaga *et al.* 1998). Bu çalışmada, elde edilen AZO/ZnO:O_v çoklu tabakalı ince filmlerin direkt olarak ZnO:Al hedeften büyütülen AZO ince filmlerden daha kaliteli elektriksel ve optik özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuç, ZnO:O_v tabakanın ZnO:Al film için mükemmel bir altlık gibi davranmasından dolayı ZnO:Al filmdeki kusurların azalması ve taşıyıcı konsantrasyonunun artması şeklinde yorumlanmıştır.

Addonizio *et al.*, asal gaz olarak saf Ar gazı yerine belirli oranda hidrojen ihtiva eden Ar gazı kullanarak AZO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve elektriksel özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir (Addonizio *et al.* 1999). Yapılan deneyler sonucunda, uygun oranda hidrojen ihtiva eden saçtırma gazının daha etkin Al katkılama sebepleri olduğu ve bunun sonucu olarak AZO ince filmlerde iletkenliğin iyileştiği gözlenmiştir. Ayrıca, taşıyıcı konsantrasyonunun Al/Zn oranına bağlı olmayıp örgü konumlarında yerleşmiş Al katkı atomlarına bağlı olduğunu doğrulanmıştır.

Haug *et al.* AZO ince filmlerin RF güç yoğunluğuna bağlı olarak ısıl kararlılığının değişimini incelemişlerdir (Haug *et al.* 2001). Yapılan deneyde, ZnO:Al katkılı hedef materyal ve asal gaz ile birlikte %5 O₂ gazı kullanılmıştır. Farklı altlık sıcaklığı ve RF güç yoğunluğu kullanılarak AZO ince filmler büyütülmüş ve tavlama yapılmıştır. 1,3 W/cm², 2,6 W/cm², 3,9 W/cm² ve 5,2 W/cm² güç yoğunluğu (hedef çapı 10 cm) ile büyütülen AZO ince filmler, düşük ve yüksek güç yoğunluğu durumunda düşük öz direnç ve zayıf termal kararlılık göstermiştir. Bunun aksine, orta güç yoğunluğunda elde edilen filmlerin termal olarak yüksek kararlılığa sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu durum düşük ve yüksek güç yoğunluğu kullanılarak elde edilen filmlerin iletkenliklerinin baskın olarak donör tipi kusurlar temelli olduğuna ve tavlama sonrası bu kusurların kaybolmasına atfedilmiştir.

Song ve Neuhaus, n-Si altlık üzerine AZO ince film büyütürken AZO ince film ve ZnO:Al/n-Si heteroeklemin yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir (Song and Neuhaus 2002). Elde edilen AZO ince filmlerin yüksek kristal kalitesine sahip olduğu bildirilmiştir. 50-150 W aralığında farklı RF gücü kullanılarak büyütülen AZO filmlerin 3,31-3,45 eV aralığında bant aralığı değerlerine sahip olduğu ve artan RF gücü ile orantılı olarak değiştiği bildirilmiştir. Ayrıca, RF gücü ile orantılı olarak daha etkin Al katkılama sonucu iletkenliğin iyileştiği gözlenmiştir. Song ve Aberle, bir diğer çalışmada altlık sıcaklığı (250°C) ve RF gücünü (100 W) sabit tutarak Ar gaz basıncının AZO ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir (Song and Aberle 2002). Deneyler, 0,2 Pa, 1,0 Pa ve 3,2 Pa Ar gaz basıncı altında tekrarlanmıştır. X-ışını kırınımı ölçümleri sonucu, AZO ince filmlerin (002) baskın yönelimlerinin Ar gaz basıncından bağımsız olduğu bildirilmiştir. Aksine, optik bant genişliğinin 3,35-3,61 eV aralığında gaz basıncıyla değiştiği ve Thornton'un kristal yapı zone modeliyle uyumlu olduğu görülmüştür. Jayaraj *et al.*, amorf Si altlık üzerine AZO ince film büyütmüşler ve altlık ile hedef arasındaki mesafenin ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir (Jayaraj *et al.* 2002). Elde edilen sonuçlara göre altlık ve hedef arasındaki mesafe 1,5 cm iken en yüksek iletkenlik elde edilmiştir (2200 S/cm). Ayrıca, ince filmin elektriksel iletkenliğinin altlık sıcaklığı ve altlık-hedef pozisyonuna sıkıca bağlı olduğu bildirilmiştir. En uygun şartlar altında $4,5 \times 10^{-4}$ Ω cm özdirenç ve %85 optik geçirgenliğe sahip AZO ince filmler elde edilmiştir.

Agashe *et al.* RF, DC ve MF saçtırma yöntemi kullanarak farklı biriktirme şartları altında yüksek iletken ve şeffaf AZO ince filmler elde etmişlerdir (Agashe *et al.* 2003). RF saçtırma yönteminde seramik hedef kullanılmıştır. Al katkı konsantrasyonunun %0.5 ile %4 aralığında değişen durumları için büyütülen ince filmler $3-5 \times 10^{-4}$ Ω cm aralığında özdirenç göstermiştir. Katkı konsantrasyonu %0,5'e doğru azaldıkça taşıyıcı mobilitelerinin $44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'nin üzerine çıktığı bildirilmiştir. Jeong *et al.* Al(OH)₃'ün farklı miktarını içeren ZnO hedefler kullanarak cam altlıklar üzerine AZO ince film biriktirmişlerdir (Jeong *et al.* 2003). İnce filmlerin karakteristikleri üzerine etkisini incelemek için hedef-altlık mesafesi (D_{ts}), biriktirme süresi ve altlık sıcaklığı gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen en düşük özdirenç $9,8 \times 10^{-4}$ Ω cm, kütlece %4

$\text{Al}(\text{OH})_3$ katkılı hedefin kullanıldığı ve hedef-altlık mesafesinin 45 mm olduğu şartlar altında büyütülen AZO ince filmde gözlenmiştir. Ayrıca, Jeong *et al.* aynı yıl yaptıkları bir diğer çalışmada bu çalışma sonuçlarını kullanarak yalnızca altlık sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Altlık sıcaklığı ile orantılı olarak öz direncin arttığı belirtilmiştir. Das *et al.*, Addonizio *et al.*'in çalışmasındaki gibi asal gaz olarak $\text{Ar}+\text{H}_2$ karışımı kullanmış ve Jeong *et al.*'in çalışma sonucunun aksine 100°C 'de 300°C 'ye yükselen farklı altlık sıcaklığı ile iletkenliğin arttığı bildirilmiştir (Das *et al.* 2003). En düşük öz direnç $4,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ve en yüksek optik geçirgenlik görünür bölgede %90 olarak verilmiştir. $\text{Ar}+\text{H}_2$ ortamında yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ve düşük öz dirence rağmen kristal büyüklüğünün azaldığı gözlenmiştir.

Lin *et al.* aşırı katkılanmış $\text{ZnO}:\text{Al}$ hedef kullanarak film kalınlığının ince film karakteristiği üzerine etkisini incelemişlerdir. 20 nm'de 300 nm'ye artan kalınlıklara sahip ince filmlerde kalınlıkla orantılı olarak kristalleşmenin iyileştiği bildirilmiştir (Lin *et al.* 2004). 80 nm kalınlığa sahip AZO ince filmler için en düşük öz direnç $6,54 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ olarak verilmiştir. Shin *et al.* RF saçtırma tekniğini kullanarak gözenekli silisyum üzerine AZO ince filmler büyütmüşlerdir (Shin *et al.* 2004). Büyütülen ince filmlerin elektriksel özelliklerinin RF gücünden nasıl etkilendiği incelenmiş ve 150 W RF kaynak gücü ile elde edilen AZO filmlerin tanecik büyüklüğünün ve iletkenliğinin en iyi olduğu bildirilmiştir.

Oh *et al.*, ZnO ve Al hedef materyal kullanarak eşzamanlı saçtırma ile AZO ince film büyütme çalışmaları yapmışlardır (Oh *et al.* 2005). Altlık olarak cam kullanılan bu çalışmada elde edilen AZO ince filmler büyütme sonrası hidrojen atmosferinde tavlansarak elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Oda sıcaklığında büyütülen ince filmler 300°C 'de 10 ile 20 dakika arasında değişen farklı sürelerde tavlansmıştır. Tavlama sonrası filmlerin kristal yapısında belirgin bir değişim gözlenmezken öz direnç değerleri $4,8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 'den $8,3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ değerine iyileşmiştir. Gelişen elektriksel özellikler, uygulanan hidrojen tavlama işlemiyle tanecik sınırları yüzeylerinde negatif yüklenmiş oksijen türlerinin desorpsiyonuna atfedilmiştir. Yoo *et al.* %2,5 Al_2O_3 katkılı ZnO hedef materyal kullanarak farklı Ar basıncı (0,004-1,33 Pa) ve altlık sıcaklıklarında (25 - 400°C)

AZO ince filmler büyütmüşlerdir (Yoo *et al.* 2005). 0.27 Pa Ar basıncı ve 300°C altlık sıcaklığında elde edilen ince filmlerin, $1,9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ öz direnç ve %85 optik geçirgenlik özellikleriyle ITO ile karşılaştırılabilir şeffaf iletken oksit oldukları belirtilmiştir.

Yim *et al.* (0001) yönelimine sahip safır altlıklar üzerine AZO ince film büyütürerek yaptıkları çalışmada O_2/Ar akış oranı için en uygun değeri belirlemişlerdir (Yim *et al.* 2006). Elde edilen ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri dikkate alındığında en uygun akış oranının 0,5 olduğu rapor edilmiştir. Park *et al.* %2 Al katkılı ZnO hedef materyalden saçtırma ile farklı altlık sıcaklıklarında AZO ince filmler büyütmüşlerdir (Park *et al.* 2006). Oda sıcaklığından 500°C'ye yükselen farklı altlık sıcaklıklarında biriktirilmiş ince filmler, artan altlık sıcaklığıyla orantılı olarak $8,046 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 'den $1,297 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 'ye iyileşen öz direnç sergilemiştir. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde (400 nm-800 nm) %90 optik geçirgenliğe sahip bu ince filmlerin OLED uygulamalarında şeffaf elektrot olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Lin *et al.* Gd katkılanmış ve katkılanmamış AZO ince filmler biriktirmişlerdir (Lin *et al.* 2007). Elde edilen ince filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Gd katkılanmış ince filmler $8,4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ öz dirence sahipken, katkılanmamış AZO ince filmler $10,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ öz dirence sahip olduğu bildirilmiştir. Jeong *et al.* farklı Al_2O_3 katkılı hedef materyaller kullanarak oda sıcaklığında cam altlıklar üzerine AZO ince filmler büyütmüşlerdir (Jeong *et al.* 2007). En uygun optik ve elektriksel özelliklere sahip ince filmlerin %4 Al_2O_3 katkılı hedef materyal ve 4,5 cm hedef-altlık mesafesi şartları altında elde edildiği bildirilmiştir. En kaliteli ince filmler 16 m Ωcm öz dirence ve %85 optik geçirgenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Elde edilen en kaliteli AZO ince filmler OLED fabrikasyonunda şeffaf elektrot olarak kullanılmış ve %0,3 umut vaat edici aygıt verimi elde edilmiştir.

Lin *et al.*, önce yapılan çalışmalardan farklı olarak ZnO ince filmleri kütlece %1,7 Sc katkılı Al ile katkılanmışlardır (Lin *et al.* 2008). Bu çalışmada, ZnO ve Sc katkılı Al hedef materyal kullanılmıştır. ZnO hedef (RF gücü) ve Al:Sc hedef (DC gücü) kullanılarak eşzamanlı saçtırma ile biriktirme yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen

ince filmler görünür ışık bölgesinde %80 optik geçirgenliğe sahipken filmlerin özdirençleri katkılanmamış için $1,76 \Omega\text{cm}$ ve Al:Sc katkılanmış için en düşük $0,6 \Omega\text{cm}$ olarak rapor edilmiştir.

Wang *et al.*, alüminyum katkılı ZnO filmleri esnek altlık üzerine büyütürken esnek aygıt fabrikasyonunda kullanılabilirliğini araştırmışlardır (Wang *et al.* 2009). Teflon türevi olan TPT şeffaf malzeme altlık olarak kullanılmıştır. TPT altlığın maksimum 100°C 'ye kadar dayanıklı olması nedeniyle ince filmler 25 , 60 ve 100°C altlık sıcaklığında biriktirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda ince filmlerin özdirenci, sırasıyla altlık sıcaklığına bağlı olarak $3,03 \times 10^{-1}$, $1,48 \times 10^{-1}$ ve $3,69 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ olarak bildirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin optik geçirgenlik değeri ise görünür bölgede %80 olarak rapor edilmiştir. Benzer bir çalışmada, Fernandez *et al.*, polimer altlıklar üzerine 100°C altlık sıcaklığında AZO ince filmler büyütmüşlerdir (Fernandez *et al.* 2009). Yapılan deneyler sonucunda, 125 W RF gücü, $0,2 \text{ Pa}$ Ar basıncı ve 100°C altlık sıcaklığının en uygun büyütme parametreleri olduğu bildirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin görünür bölgede optik geçirgenlikleri %80'e yakın ve özdirençleri $1,1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ olarak rapor edilmiştir. Bu sonuçlar ile polimer altlık üzerine büyütülen AZO ince filmlerin cam altlık üzerine büyütülenler ile karşılaştırılabilir olduğu vurgulanmıştır.

Cho *et al.*, RF saçırma tekniği ile büyütülen AZO ince filmlerin optik ve elektriksel özellikleri üzerine ani tavlamanın etkisini incelemişlerdir (Cho *et al.* 2010). Tavlama işlemi 300°C ile 500°C arasında farklı sıcaklıklarda ve oksijen ortamında yapılmıştır. Tavlama sıcaklığına 100°C adımlarla çıkmış ve tavlama süresi 1 dakika olarak bildirilmiştir. Tavlama sonrası ince filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Kristal tanecik büyüklüğü yaklaşık iki katına çıkmış (37 nm), özdirenç değeri $5,1 \times 10^{-3}$ 'den $2,2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 'ye düşmüş ve optik geçirgenlik %85'den %94'e yükselmiştir. Kim *et al.* kütlece %1 Al_2O_3 katkılı ZnO hedef materyal ve asal gaz olarak Ar/ CF_4/H_2 karışımı kullanarak hidrojen ve flor ile katkılanmış AZO ince filmlerin özelliklerini incelemişlerdir (Kim *et al.* 2010). Aynı zamanda, Ar/ CF_4/H_2 gaz karışımını ince filmlerin tavlama atmosferi olarak kullanmışlardır. Elde edilen ince filmlerin

tavlama öncesi en düşük öz direnç değeri $3,9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ iken tavlama sonrası $2,9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ olarak bildirilmiştir.

Teehan *et al.* 100 W RF gücü altında eş zamanlı RF saçtırma ile ZnO:Al ve In hedeften farklı atomik oranlarda (0-%10) AZO:In ince filmler büyütmüşler ve elektriksel özelliklerini incelenmişlerdir (Teehan *et al.* 2011). In katkılı ince filmlerin maksimum $5,88 \times 10^2 \text{ S/cm}$ iletkenliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. Wang *et al.*, oda sıcaklığından 300°C 'ye değişen farklı altlık sıcaklıklarında büyüttükleri AZO ince filmlere H_2 plazma uygulayarak etkisini incelemiştir (Wang *et al.* 2011). Yapılan yapısal, elektriksel ve optik değerlendirme sonucunda kristal tanecik büyüklüğünün, yüzey pürüzlülüğünün, optik geçirgenliğin ve bant aralığının arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, ince filmlerin öz direnç değerlerinde de iyileşme gözlenmiştir. En kaliteli ince filmin öz direnci ve optik geçirgenliği sırasıyla, $1,02 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ve %85 olarak bildirilmiştir.

Crupi *et al.*, kademeli olarak AZO/Ag/AZO çoklu tabakaya sahip ince filmler büyütmüşlerdir (Crupi *et al.* 2012). Ag tabaka 3 nm ile 19 nm arasında değişen kalınlıklarda olup toplam kalınlık 50-70 nm arasında sınırlandırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda Ag tabaka kalınlığı ile orantılı olarak tabaka direncinin azaldığı gözlenmiştir. Ag tabaka kalınlığının varlığı 550 nm'den daha büyük dalga boylarında optik geçirgenliği zayıflatmıştır. En uygun kalınlıklar kullanılarak elde edilen film için $1,8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ (Ag tabakasız $5,5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$) öz direnç rapor edilmiştir. Hwang *et al.*, RF saçtırma tekniği ile büyüttükleri AZO ince filmlerin N_2 atmosferinde tavlama etkisini incelemiştir (Hwang *et al.* 2012). Büyütülen filmler tavlama öncesi $9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ öz dirence sahip iken tavlama sonrası $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ değerine iyileşmiştir. Aynı zamanda, ince filmlerin bant aralığında artış ve %90 optik geçirgenlik elde edilmiştir. Wei *et al.*, Al katkılamanın ZnO ince filmlerin iş fonksiyonuna etkisini incelemiştir (Wei *et al.* 2012). İnce filmlerin iş fonksiyonları teorik olarak yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ve deneysel olarak I-V-T karakterinin analizi ile belirlenmiştir. DFT'ye göre ZnO ve AZO ince filmlerin iş fonksiyonları sırasıyla, 5,076 eV ve 4,978 eV olarak hesaplanmıştır. I-V-T analizi ile bu değerler 4,71 eV ve 4,62 eV olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucu, ZnO ince filmlere Al katkılamanın iş fonksiyonunu 0,09 eV düşürdüğü rapor edilmiştir.

Chu *et al.* tarafından AZO/Au/AZO üç tabakalı ince film yaklaşımı araştırılmış ve çok düşük özdirençli şeffaf elektrot uygulamaları için öngörülmüştür (Chu *et al.* 2014). 5-20 nm arasında değişen Au tabakası optik geçirgenliği oldukça zayıflatmıştır. Buna rağmen, 20 nm Au kalınlığı için $1,01 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ özdirenç rapor edilmiştir. Öngörülen en uygun özellikler, yapısal olarak 30 nm/8 nm/30 nm kalınlıklarına sahip ince filmlerde özdirenç $9,73 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ ve optik geçirgenlik %86 olarak bildirilmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Giriş

Bu bölüm, tez kapsamında çalışılmış alternatif saydam iletken AZO elektrotların, polimer aktif tabakalı ışık yayan diyotların (PLED) ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ hibrit perovskit güneş hücrelerinin üretilmesi sürecinde ihtiyaç duyulmuş materyaller, cihazlar, yöntemler ve kullanım süreçleri ile ilgili temel bilgileri kapsamaktadır.

AZO ince filmleri optimize etme çalışmaları; altlığın hazırlanması, ince filmlerin büyütme parametrelerine bağlı elde edilişi ve karakterizasyon süreçlerini kapsamaktadır. Diğer taraftan, polimer tabanlı diyot ve hibrit perovskit güneş hücresi üretimi için ITO ve AZO altlıkların hazırlığı, polimer çözeltilerinin hazırlanması, perovskit başlatıcı çözeltinin hazırlanması, HTL ve ETL olarak PEDOT:PSS ve PCBM çözeltilerinin hazırlanması, ince filmlerin optimize edilmesi, aygıt üretimi ve karakterizasyonu süreçleri detayları ile birlikte verildi. Referans olarak kullanılacak ITO altlık üzerine optimize edilmiş ITO/PEDOT:PSS/Perovskit/PCBM/Al güneş hücresi, ITO/PEDOT:PSS/polimer/LiF/Al PLED ve aynı mimarinin kullanıldığı AZO tabanlı aygıtların performans parametrelerinin ölçümünde kullanılan cihaz ve tekniklere de bu bölümde yer verilmiştir.

İnce film kaplama ve aygıt fabrikasyonu çalışmaları Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Nano-aygıt Üretimi ve Karakterizasyon Laboratuvarı bünyesinde kurulmuş sınıf 1000 (ISO 6) temiz oda ortamında gerçekleştirilmiştir. Böyle bir ortam atmosferi sınırlandırılmış μm boyutlu parçacık sayısı ($0,1 \mu\text{m}$ boyutlu parçacık yoğunluğu $10^6/\text{m}^3$) ve kontrollü sıcaklık ve nem değerlerine sahiptir. Dolayısıyla, kontrollü bir ortam deneysel çalışmalarda kirlilik tabanlı problemlerin minimize edilmesi ve tekrarlanabilir çalışmaların gerçekleştirilmesi için önemli bir parametredir. Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği temiz oda Şekil 3.1’de verilmiştir. Ayrıca, ince filmlerin yapısal ve

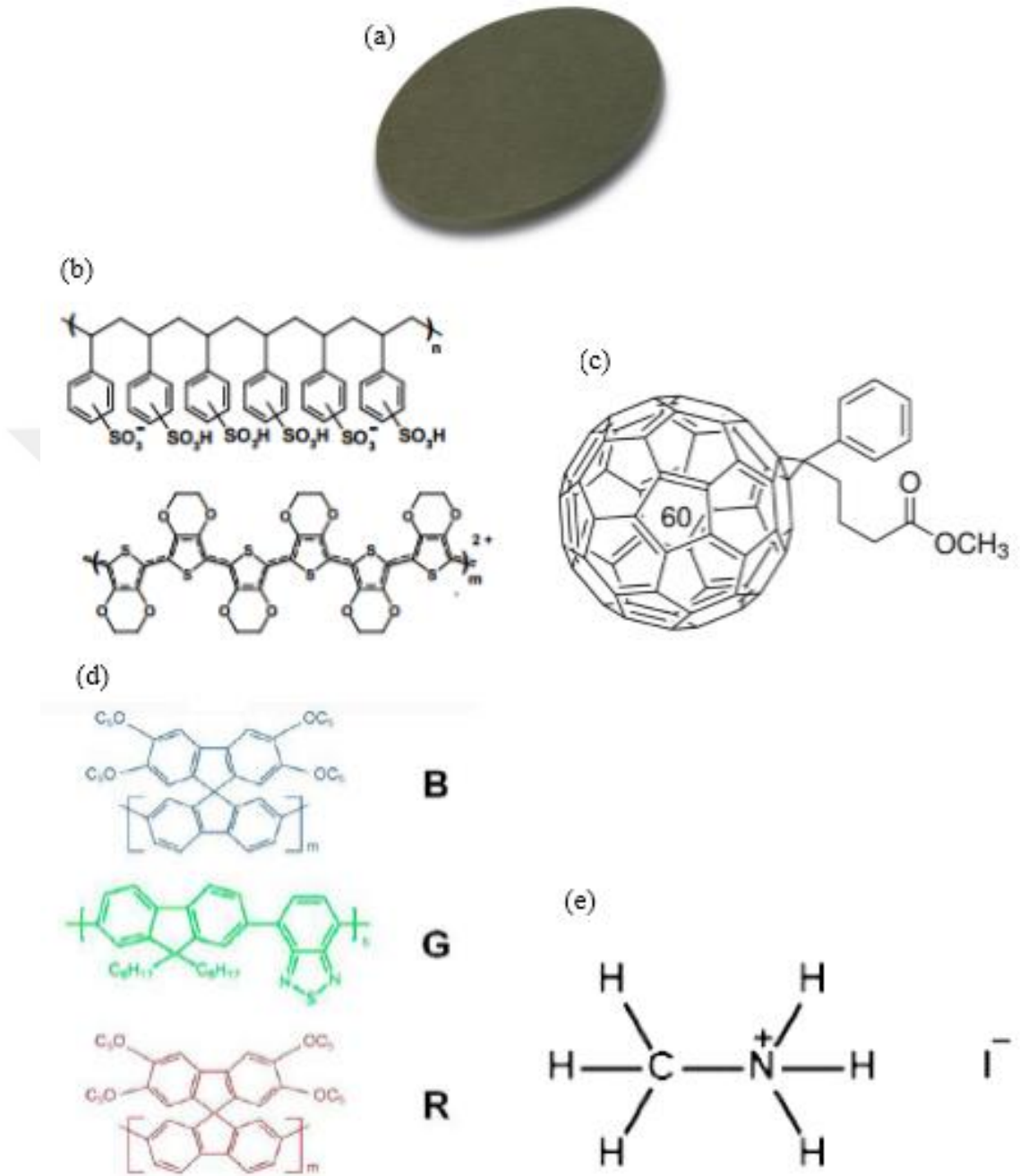
optik karakterizasyon ölçümleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) aracılığıyla gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Nanoaygıt Üretimi ve Karakterizasyon Laboratuvarı bünyesinde kurulmuş sınıf 1000 (ISO 6) temiz oda

3.2. Kullanılan Materyaller

AZO ince filmler, RF saçtırma metodu ile büyütülmüştür. Bu metodun kullanıldığı büyütme işlemlerinde hedef materyal, büyütülmek istenen bileşiğin uygun molaritede bileşiklerinin sinterlenmesi ile elde edilir. Bu çalışmada, AZO hedef materyal Kurt J. Lesker şirketinden satın alınmıştır. Satın alınan AZO hedef materyal, %99,99 saflıkta ve homojen olarak kütlece %2 Al_2O_3 katkılanmış ZnO 'dur. Hedef materyal, 2,5 cm yarıçap ve 0,6 cm kalınlığa sahiptir.



Şekil 3.2. (a) AZO hedef materyal, (b) PEDOT:PSS, (c) PCBM, (d) mavi (B), yeşil (Y) ve kırmızı (R) SBF-polimer (Cho *et al.* 2013) ve (e) Metilamonyumiyodür kimyasal yapısı

Tüm AZO ince film büyütme çalışmalarında asal gaz olarak %99,999 saflıkta Ar gazı kullanıldı. AZO ince filmler, optoelektronik uygulamalarda şeffaf pencere tabakası olarak

kullanılabilmesi için cam altlıklar üzerine büyütüldü. Kullanılan cam altlıklar, ticari olarak satın alınabilen 2,5 cm/7,5 cm ölçülere sahip mikroskop analiz camıdır (Lam).

Güneş hücresi üretiminde altlık ve anot elektrot olarak satın alınmış cam/ITO ve optimize edilmiş cam/AZO saydam iletken oksit ince filmler kullanıldı. ITO altlıklar Delta Technologies şirketinden satın alındı ve 12 Ω/sq tabaka direncine, %85 optik geçirgenliğe, 160 nm film kalınlığına ve yaklaşık $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ öz dirence sahiptir. Satın alınan ITO için iş fonksiyonu 4,7 eV'dur. Aygıt yapısında HTL olarak kullanılan PEDOT:PSS (p-tipi organik yarıiletken), Heraeus şirketinden Clevios PH 500 kodlu ürün olarak satın alındı. Ürün özellikleri; PEDOT ve PSS karışım oranı 1:2,5wt., elektriksel iletkenlik $3 \times 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, PH değeri 1,5-2,5, yoğunluğu 1g/cm^3 ve kaynama sıcaklığı yaklaşık 100°C 'dir. PEDOT:PSS için iş fonksiyonu değeri 4,8 eV ile 5,1 eV aralığındadır. ETL olarak kullanılacak PCBM n-tipi organik malzeme Sigma-Aldrich şirketinden satın alındı ve ürün kodu 684430-1G'dir. Ürün özellikleri; 3,7 eV LUMO ve 6,1 HOMO enerji seviyeleri, $0,21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ elektron mobilitesi, $810,88 \text{ g/mol}$ moleküler kütle ve >%99 kimyasal saflığa sahiptir.

PLED fabrikasyonunda aktif tabakada spiro-biflourene (SBF) kopolimerler kullanıldı. Materyaller Merk şirketinden satın alındı ve materyaller Livilux™ SPB-02T Spiro-copolymer, Livilux™ SPG-01T Spiro-copolymer ve Livilux™ SPR-001 Spiro-copolymer kodlu ürünlerdir. PLED fabrikasyonunda yukarıda verilen ITO ve PEDOT:PSS ürünler kullanıldı.

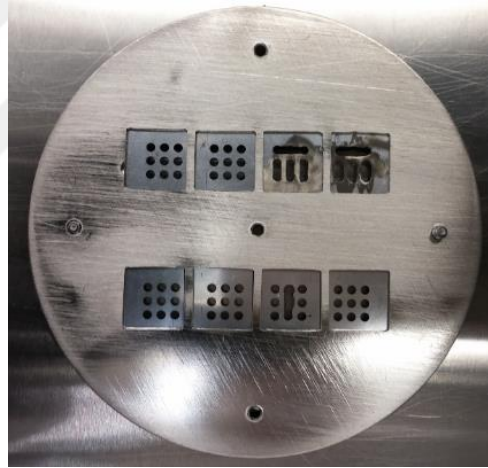
Organik perovskit başlatıcı çözelti için Metilamonyumiyodür (MAI) ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) ve kurşun klorür (PbCl_2) tuzları sırasıyla DYESOL ve Sigma şirketlerinden satın alındı. Ürün kodları sırasıyla MS10100 ve 203572'dir. Satın alınan kimyasal tuzlara kullanılmadan önce herhangi bir temizleme prosedürü uygulanmamıştır.

Çözücü ve temizleyici kimyasallar olan dimetilformamid (DMF)(>%99,8), dimetilsülfoksit (DMSO)(>%99,9), decon 90 deterjan, aseton ve propanol alkol (IPA) Sigma-Aldrich şirketinden satın alındı.

Altlıkların temizlenme sürecinde kullanılan deiyonize su için Purelab option-Q marka temizleme sistemi ve 18,2 M Ω cm değerinden yüksek özdirence sahip kritik uygulamalar için uygun deiyonize su kullanıldı.

3.3. AZO İnce Filmlerin Büyütülmesi Öncesi Hazırlıklar

Cam altlık olarak kullanılacak Lam altlık Şekil 3.3’de verilmiş kontak maskesine uygun olarak 1,25 cm/1,25 cm boyutlarında kesildi. Bu işlemten sonra cam altlıklara aşağıda verilen temizleme prosedürü uygulandı ve RF ince film büyütme sistemine ait altlık tutucuya yerleştirildi.



Şekil 3.3. Aygıt üretiminde kullanılan kontak maskesine ait bir fotoğraf

Cam altlık temizleme işlemi;

- i. Ultrasonik banyoda Aseton içerisinde 15 dk. bekletildi.
- ii. Deiyonize su ile yıkandı ve N₂ gazı ile kurutuldu.
- iii. %10 NaOH çözeltisi hazırlandı.
- iv. Çözelti 55° C kadar ısıtıldı.
- v. Camlar NaOH çözeltisi içerisinde 3 dk. bekletildi.
- vi. Ultrasonik banyoda deiyonize su içerisinde 15 dk. bekletildi.
- vii. N₂ gazı ile kurutuldu.

3.4. AZO'nun RF Saçtırma Yöntemi İle Büyütülmesi

Şekil 3.4'de AZO ince filmlerin büyütüldüğü RF saçtırma sistemine ve büyütme kabinine ait bir fotoğraf verilmiştir. RF ince film büyütme sistemi, vakum, ince film kalınlığı, altlık sıcaklığı, gaz akış oranı ve RF gücü kontrol ünitelerine sahiptir. Hedef materyal ve altlık birbirine paralel ve aralarındaki mesafe 6 cm'dir. Kabin içi sıvı azot ünitesi ile vakum esnasında su buharının ünite üzerine hapsedilmesi ve yüksek vakum değerlerine (10^{-7} Torr) kolaylıkla inilebilmesi mümkündür. Altlık sıcaklığı 25°C ile 300°C arasında ayarlanabilmektedir. Hedef materyal yüzeyinde meydana gelebilecek oksitlenme veya kirliliklerin yok edilmesi için ince filmler büyütölmeye başlamadan önce plazma oluşturuldu ve 5 dk. bekletildi. AZO ince filmlerin elektrot olarak kullanımını mümkün kılan optimize çalışmaları için büyütme basıncı, büyütme sıcaklığı, RF gücü ve ince film kalınlığı parametreleri belirli aralıkta değiştirildi ve karakterize edildi. Aşağıda çalışma süreci hakkında bilgi verilmiştir.



Şekil 3.4. RF saçtırma yöntemi ile ince film büyütme sistemine ait fotoğraf

Basınca bağlı büyütme için dakikada santimetreküp (sccm) Ar gaz akış oranı değiştirilerek büyütme tekrarlandı. Bu aşamada Ar akış oranı hariç tüm büyütme parametreleri sabit tutuldu. Büyütme parametreleri; büyütme basıncı 2×10^{-6} Torr, altlık sıcaklığı 300°C, RF gücü 120 W ve hedef-altlık mesafesi 6 cm'dir. Ar gaz akış oranı için 15 sccm, 30 sccm, 50 sccm ve 100 sccm oranları kullanıldı. Ar gaz akış oranına bağlı olarak gaz basıncı sırasıyla 1,8 mTorr, 2,7 mTorr, 3,6 mTorr ve 4,6 mTorr olduğu belirlendi.

Sıcaklığa bağlı büyütme bir önceki basınca bağlı büyütme sonucuna göre planlandı. Bu aşamada da altlık sıcaklığı hariç diğer parametreler sabit tutuldu. Büyütme parametreleri; vakum değeri 2×10^{-6} Torr, Ar gaz basıncı 1,8 mTorr, RF gücü 120W ve hedef-altlık mesafesi 6 cm'dir. Sıcaklığa bağlı büyütme de altlık sıcaklığı sırasıyla 100°C, 150°C, 200°C, 250°C ve 300°C olarak ayarlandı.

RF gücüne bağlı büyütme basınç ve altlık sıcaklığının optimum değeri dikkate alınarak yapıldı. Sabit tutulan büyütme parametreleri; büyütme basıncı 2×10^{-6} Torr, Ar gaz basıncı 1,8 mTorr, altlık sıcaklığı 300°C ve hedef-altlık mesafesi 6 cm olarak ayarlandı. RF gücü 45W, 60 W, 75 W, 90 W, 120 W ve 150 W değerine ayarlanarak büyütme yapıldı.

İnce film kalınlığına bağlı büyütme son aşama olarak gerçekleştirildi ve optimize edilmiş büyütme parametreleri kullanıldı. Bu aşamada ince film kalınlığı ortalama olarak 200 nm, 300 nm, 400 nm ve 500 nm hedeflenerek yapıldı. Bu aşamada kullanılan büyütme parametreleri; vakum değeri 2×10^{-6} Torr, Ar gaz basıncı 1,8 mTorr, altlık sıcaklığı 300°C, RF gücü 120 W ve hedef-altlık mesafesi 6 cm'dir.

Diğer taraftan, en iyi büyütme parametrelerinin belirlendiği çalışmalar sabit altlık tutucu kullanılarak gerçekleştirildi. Büyütme esnasında altlığın döndürülmesi en iyi büyütme parametrelerinde ayrıca incelendi. Bu aşamada AZO ince filmlerin yalnızca öz direnç değerleri üzerinden değerlendirme yapıldı.

3.5. Organik İçerikli Perovskit Başlatıcı ve Polimer Çözeltisi Hazırlanması

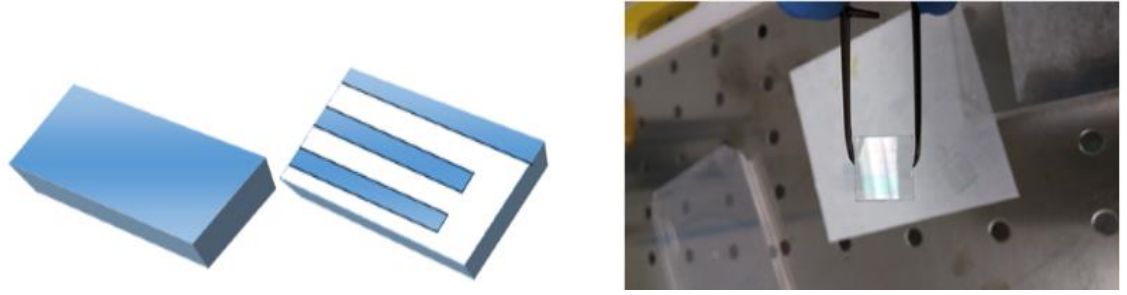
Hibrit perovskit ince filmlerin kaplanmasında Metilamonyümiyodür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) ve kurşun klorür (PbCl_2) tuzları kullanılarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ karışık halojenür çözeltisi hazırlandı. Çözelti 3:1 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbCl}_2$) mol oranında Dimetilformamid (DMF) içerisinde çözünerek elde edildi. Hazırlanan çözelti için ilk olarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ tuzu DMF içerisinde çözünmüştür. Bu sıralama DMF içerisinde çözünürlüğü zayıf olan PbCl_2 tuzunun daha iyi çözünmesi için daha uygundur. İlk çözünmenin ardından çözelti 70°C 'de bir gün boyunca karıştırıcıya bırakıldı. Daha sonra oda sıcaklığında $45\ \mu\text{m}$ teflon filtre ile süzüldü ve ince film kaplamaları için bu haliyle kullanıldı.

PLED aygıtlar için polimer çözeltiler Livilux™ SPB-02T Spiro-kopolimer, Livilux™ SPG-01T Spiro-kopolimer ve Livilux™ SPR-001 Spiro-kopolimer materyaller kloroform (CHCl_3) organik çözücüsü içerisinde çözülerek hazırlandı. Çözeltiler için $15\ \text{mg}/1\ \text{ml}$ konsantrasyonu kullanıldı. Hazırlanan çözeltiler bir gün karıştırıcıda bekletildi ve kullanılmadan önce $45\ \mu\text{m}$ teflon filtre ile süzüldü.

3.6. ITO ve AZO Altlıkların Temizlenmesi

Güneş hücresi fabrikasyonunda kullanılan ITO ve AZO altlıklar aşağıda verilen temizleme işlemi kullanılarak mümkün kirliliklerden arındırıldı. Ayrıca, PLED fabrikasyonunda piksel yaklaşımı kullanıldı ve bunun için $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:3) çözeltisinde 1 saat bekletilerek altlıklar piksel örneklendirildi. Yapılan örnekleme Şekil 3.5'de verilmiştir.

- i. 30 dk Decon deterjan içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi.
- ii. DI suda durulandı ve N_2 gazı ile kurutuldu.
- iii. 30 dk Aseton içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi.
- iv. DI suda durulandı ve N_2 gazı ile kurutuldu.
- v. 30 dk Propanal içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi.
- vi. DI suda durulandı ve N_2 gazı ile kurutuldu.



Şekil 3.5. 1,25 cm/ 1,25 cm ölçülerinde kesilmiş ITO ve AZO altlıkların sırasıyla örneklelenmemiş ve örneklelenmiş şematik gösterimi ve piksel örneklelenmiş AZO elektrot

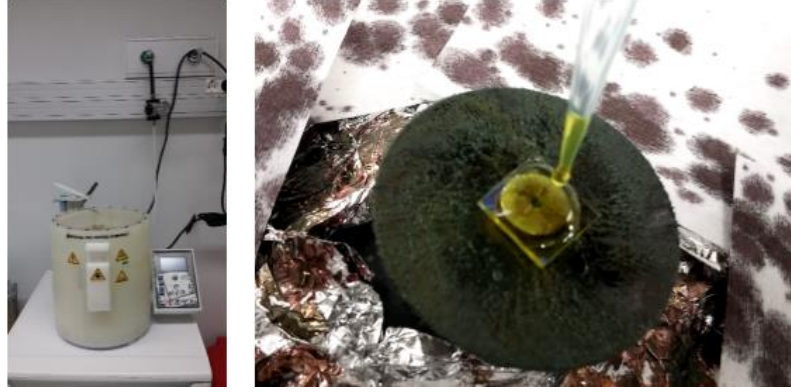
3.7. PEDOT:PSS ve PCBM Çözeltilerinin Hazırlanması

Satın alınmış PEDOT:PSS çözeltisi kullanılmadan önce kullanılacak miktar belirlenerek ayrı bir amber şişeye 45 µm teflon filtre ile süzülerek dolduruldu. Daha sonra satın alınan şirketin optimum sonuç alınabilmesi için önerdiği %5 oranında DMSO eklendi. Son olarak hazırlanan çözelti bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıcıya bırakıldı.

Yine satın alınmış olan PCBM organik tuz klorobenzen (C_6H_5Cl) organik çözücü ile 20 mg/ 1 ml konsantrasyonda çözünerek hazırlandı. Hazırlanan çözelti 50°C’de bir saat karıştırıldı. Oda sıcaklığında çözelti 45 µm teflon filtre ile süzülerek kullanıldı.

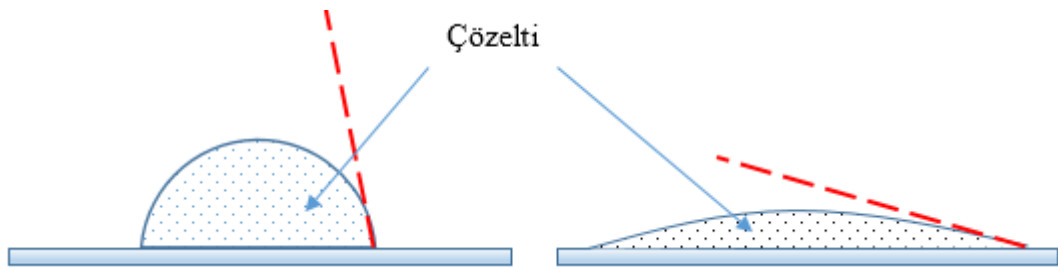
3.8. Organik Tabanlı İnce Filmlerin Spin Kaplama Yöntemi İle Kaplanması

Aygıt fabrikasyonunda kullanılan HTL tabaka PEDOT:PSS sulu çözeltisi kaplama işlemleri laboratuvar ortamında Şekil 3.6’da verilen spin kaplama ünitesi ile gerçekleştirildi. Yapılan kaplama işlemleri tabaka optimizasyonu için 2000 rpm ile 8000 rpm arası spin hızı, 100°C ile 200°C arası tavlama sıcaklığı ve 5 dk. ile 60 dk. arası tavlama süresi için tekrarlandı. Elde edilen PEDOT:PSS HTL tabaka optimizasyonu güneş hücresi ve PLED fabrikasyonunun her ikisi içinde kullanıldı.



Şekil 3.6. PEDOT:PSS kaplamalarında kullanılan spin kaplama ünitesi (sol) ve glovebox içerisinde organik kaplamalarda kullanılan spin kaplama işlemine (sağ) ait fotoğraflar

PEDOT:PSS tabakaların en iyi kaplama şartları 4000 rpm kaplama hızı (~50 nm film kalınlığı), 120°C tavlama sıcaklığı ve 25 dk. tavlama süresi olarak belirlendi. PEDOT:PSS optimum kaplama parametreleri kullanılarak ITO ve AZO altlıklar üzerine kaplama işlemi yapıldı. Bu aşamada ITO ve AZO ince film yüzey enerjisi ve suya karşı tepki özellikleri farklı olduğundan kaplama hızı ve yaklaşımı farklılık göstermiştir. ZnO ince film yüzeylerinin hidrofobik özelliğinden dolayı AZO ince film üzerine PEDOT:PSS filmler daha yüksek hızda ve dinamik kaplama yaklaşımı ile elde edildi. AZO ince film üzerine PEDOT:PSS kaplama için 6000 rpm spin hızı (~50 nm) kullanıldı.

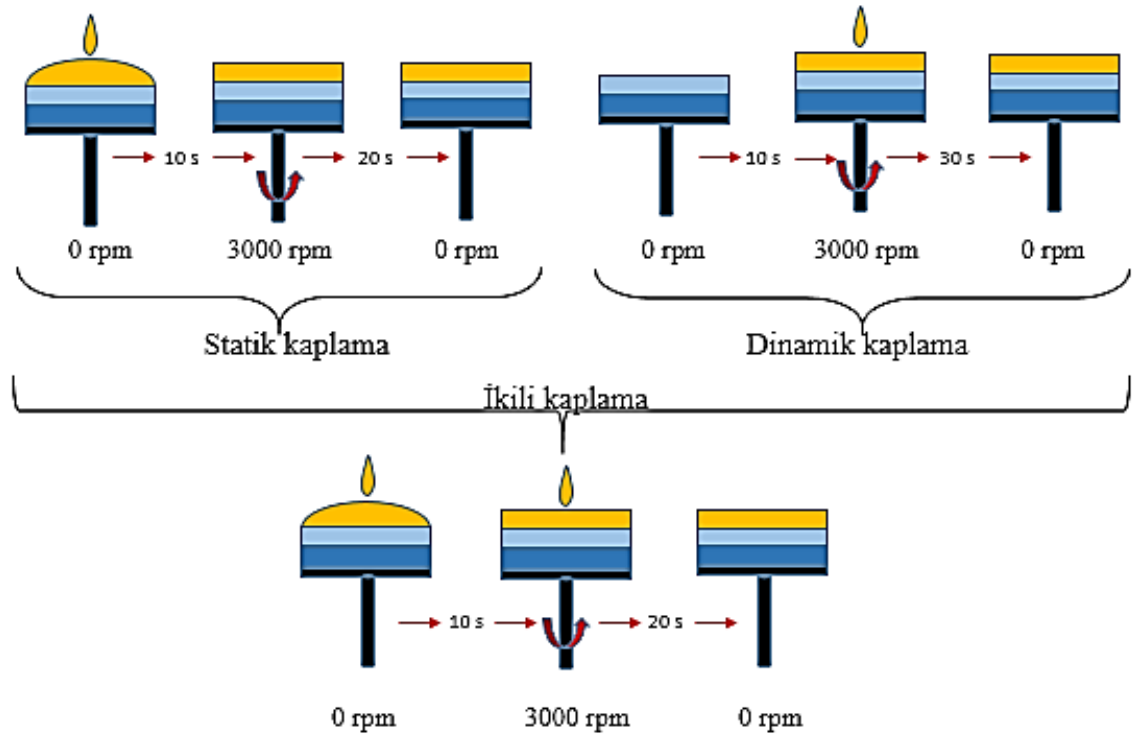


Şekil 3.7. (sol) Hidrofobik (suyu iten) ve (sağ) hidrofilik (suyu çeken) yüzey için şematik gösterim

Hazırlama süreci sonrası elde edilen hibrit perovskit başlatıcı çözeltisi Şekil 3.6'da görüldüğü gibi PEDOT:PSS kaplanmış ITO ve AZO altlıklar üzerine kaplandı. Bu aşamada hibrit perovskit ince filmlerin tek çözeltiden kaplama yaklaşımında karşılaşılan

morfolojik kusurların iyileştirilmesi için statik, dinamik ve bu tez kapsamında ilk kez rapor edilmiş statik ve dinamik kaplamanın birleştirildiği “tek çözeltiden ikili kaplama” (dual single solution coating) yaklaşımı kullanıldı. Tek çözeltiden ikili kaplama yaklaşımı altlık ve çözeltinin oda sıcaklığında ve sırasıyla 70°C ve 90°C sıcaklığa sahip olduğu durumda tekrarlanarak en iyi morfoloji belirlendi.

Tek çözeltiden ikili kaplama yaklaşımında ilk önce çözelti altlık üzerine dökülerek kaplama başlatıldı (statik kaplama) ve daha sonra kaplama devam ederken çözelti tekrar dökülerek (dinamik kaplama) sonlandırıldı. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları Şekil 3.8’de şematik olarak verilmiştir. Kaplama işlemi sonrası ince filmler 90°C’de iki saat boyunca tavlandı. Bu süreç, çözücü kimyasalın (DMF) çözeltiden uzaklaştırılması ve kristalleşmenin meydana gelmesi için gereklidir.



Şekil 3.8. Statik, dinamik ve ikili tek çözeltiden spin kaplama yaklaşımlarına ait şematik gösterim

Güneş hücrelerinde ETL tabaka olarak kullanılan PCBM ince filmler 2000 rpm spin hızında dinamik kaplama yaklaşımı ile elde edildi. Elde edilen filmler 50°C’de 30 dk. tavlandı.

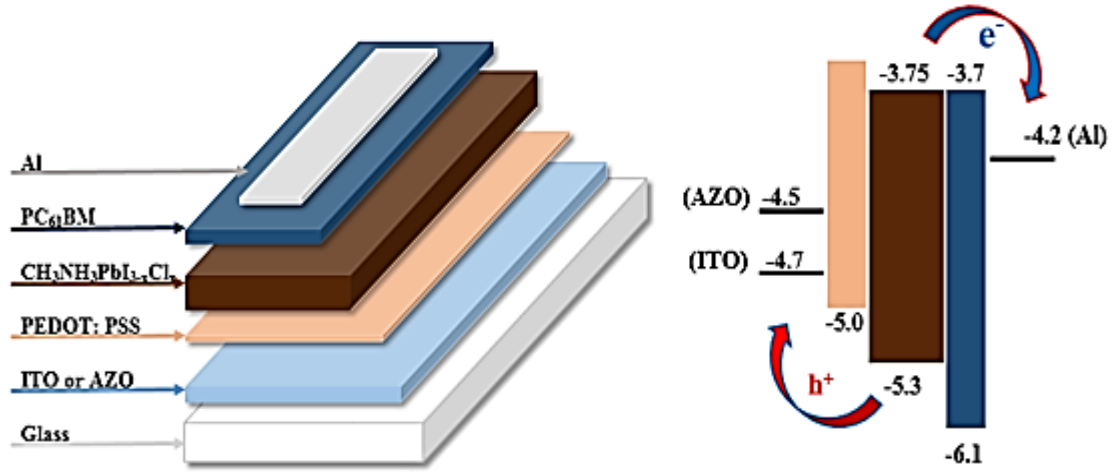
PLED fabrikasyonu için hazırlanan polimer çözeltiler dinamik kaplama yaklaşımı ile PEDOT:PSS kaplanmış ITO ve AZO altlıklar üzerine kaplandı. Bu aşamada kullanılan ITO ve AZO altlıklar yukarıda değinildiği gibi piksel yaklaşımı için örneklenmiş altlıklardır. 1000 rpm ile 3000 rpm arası farklı spin hızlarında polimer tabakalar kaplandı ve en uygun ince film kalınlığı belirlendi. 2000 rpm spin hızında en iyi aygıt performansı elde edildi. Kplama sürecinden hemen sonra filmler 70°C’de 30 dk. tavlandı.

3.9. Katot Elektrotun Kaplanması

Hibrit perovskit aktif tabakalı güneş hücresi fabrikasyon aşamasında son işlem olan Al katot kontaklar pozitif basınçlı Ar gaz ortamına sahip kabin (glovebox) ile bütünleşmiş termal buharlaştırma ünitesinde yapıldı. Yapılan kontak buharlaştırma denemeleri büyüme oranı üzerinden gerçekleştirildi. En iyi büyüme oranı 1 Å/s olarak belirlendi. PLED aygıtların son fabrikasyon aşaması olarak LiF enjeksiyon tabakası ve Al katot elektrot buharlaştırılması yapıldı. Yapılan denemelerde LiF tabakanın 1 Å/s büyüme oranı ile en iyi sonuç elde edildi. Yaklaşık 1 nm LiF ve 100 nm Al katot elektrot kalınlığı kullanıldı.

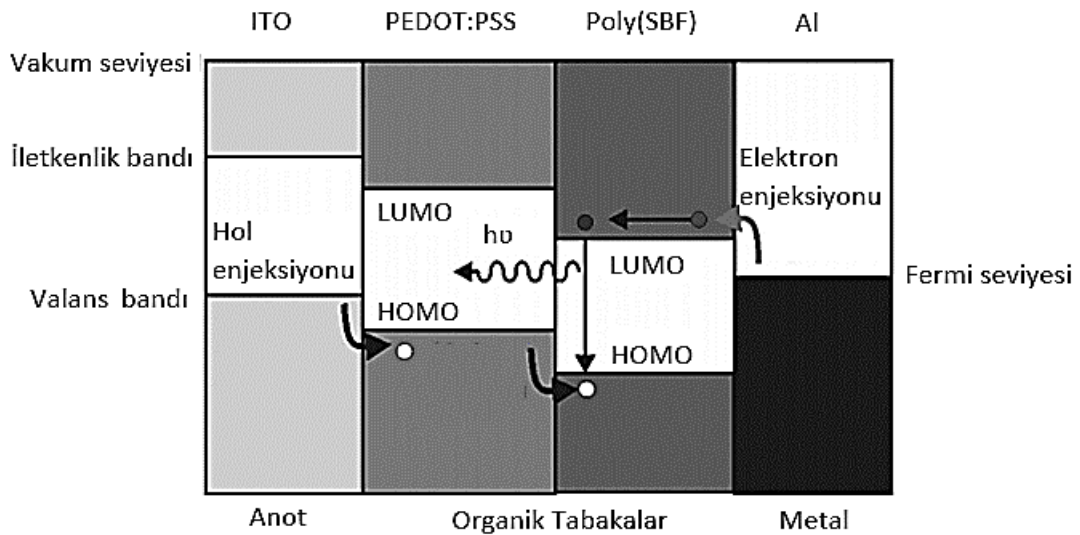
3.10. Kullanılan Aygıt Mimarisi

Hibrit perovskit aktif tabakalı güneş hücrelerinin fabrikasyonunda p-i-n diyot yapısı kullandı. Şekil 3.9’da aygıt yapısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.9. Perovskit güneş hücresi mimarisine ait şematik gösterim

PLED aygıt yapısı Şekil 3.9’da verilen hücre yapısına benzer olup perovskit tabaka yerine SBF-kopolimer ve PCBM ETL tabakası yerine LiF enjeksiyon tabakası kullanılmıştır. Burada LiF enjeksiyon tabakası elektronların aktif tabakaya geçişi için uygun bir enerji basamağı görevinin yanında Al katot elektrotun aktif tabakaya aşırı nüfus ederek kısa devre oluşturmasını engelleme görevini de üstlenmektedir.



Şekil 3.10. PLED’lere ait elektronik band yapısı ve çalışma prensibi

3.11. Kullanılan Karakterizasyon Cihazları ve Metotlar

Şeffaf iletken oksit pencere tabakası olarak kullanılacak AZO ince filmlerin istenen başlıca özellikleri düşük elektriksel öz direnç ve yüksek optik geçirgenliktir. Bundan dolayı, elde edilen AZO ince filmlerin kalitesi ve optoelektronik uygulamalar için uygunluğu yapısal, elektriksel ve optik ölçümler kullanılarak karakterize edildi. Bununla birlikte perovskit ve polimer aktif tabakaların yapısal, morfolojik ve optik özellikleri ilk dikkat edilmesi gereken özelliklerdir. Bu amaçla ilgili kaplama teknikleri ile elde edilen ince filmler yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin değerlendirilmesi için aşağıda verilen cihaz ve metotlar kullanılarak gerçekleştirildi.

3.11.1. Yapısal ve morfolojik karakterizasyon

İnce filmlerin kristal yapısının incelenmesi, büyütme parametrelerine bağlı olarak nasıl değiştiği ve hangi parametrelerde kristal yapının en uygun olduğunun belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri alınmıştır.

Bu çalışmada kullanılan XRD ölçüm sistemi $\lambda_{K\alpha} = 1,54059 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip x-ışını temellidir. Elde edilen XRD spektrumu kullanılarak AZO ince filmlerin kristal yönelimleri ve ilgili kırınım piklerinin şiddetleri değerlendirildi. Ayrıca, baskın pik dikkate alınarak Maksimum Pik Yarı Genişliği (FWHM) değeri hesaplandı. Scherrer eşitliği kullanılarak ortalama kristal tanecik büyüklüğü hesaplandı (Denklem (3.1)).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada, λ x-ışını dalga boyu, β FWHM değeri ve θ baskın pik kırınım açısıdır.

Morfolojik analizler DAYTAM aracılığı ile SEM ve AFM cihazları kullanılarak yapıldı. Kullanılan cihazlar sırasıyla Zeiss marka Sigma 300 modeli ve Hitachi 5100N'dir. SEM

cihazı kullanılarak enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (EDX) analizi yapıldı. Analiz ölçümü çizgi analizi olarak alındı.

Diğer taraftan, perovskit ince filmlerin bileşik yapısında bulunan kimyasal bağlar Bruker marka VERTEX 70v modeli Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR) kullanılarak analiz edildi.

3.11.2. Optik Karakterizasyon

AZO ve organik tabanlı ince filmlerin elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde soğurma karakterinin değerlendirilmesinde, yasak enerji aralığının (E_g) belirlenmesinde ve optik geçirgenlik yüzdesinin ölçümünde Perkin-Elmer Lambda 2S UV-Visible spektrometre kullanıldı. Spektrometre 190–1100 nm aralığında ölçüm için uygundur. Ölçümler genellikle 325 nm ile 1000 nm arasında yapıldı. İnce filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek amacı ile önce ince filmlerin kalınlığı belirlendi ve soğurma verileri Denklem (3.2) kullanılarak soğurma katsayısına dönüştürüldü.

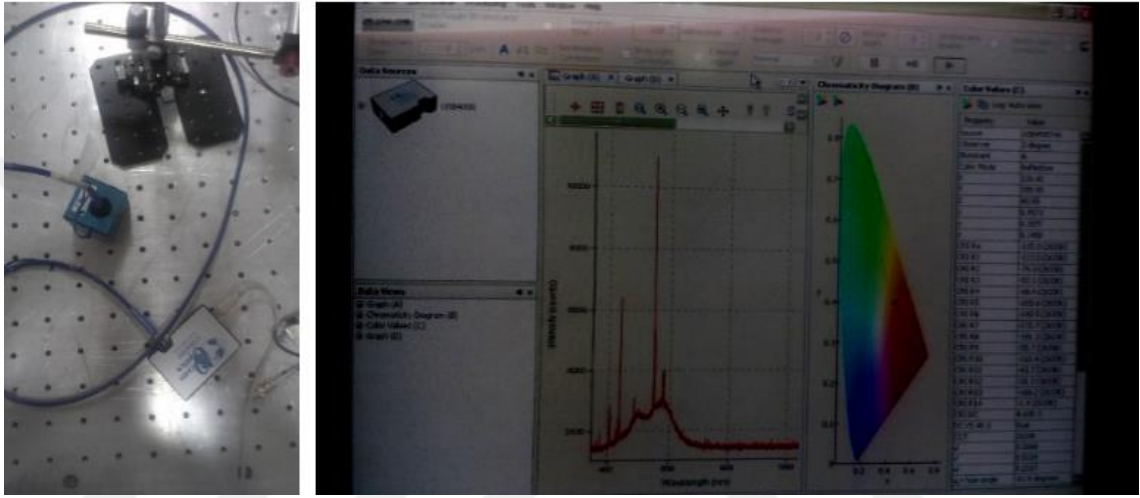
$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha t)}{(1 - R^2) \exp(-2\alpha t)} = \exp(-A) \quad (3.2)$$

Burada R yansıtma katsayısı, T optik geçirgenlik, A soğurma, α soğurma katsayısı ve t ise ince film kalınlığıdır. Elde edilen soğurma katsayısının karesine karşı enerji grafiğinden ince film bant aralığı enerji değeri belirlenmiştir (Denklem 3.3).

$$(\alpha h\nu) = A(E_g - h\nu)^{1/2} \quad (3.3)$$

İnce filmlerin kalınlığı KLA Tencor marka dokunarak taramalı profilometre cihazı kullanılarak belirlendi.

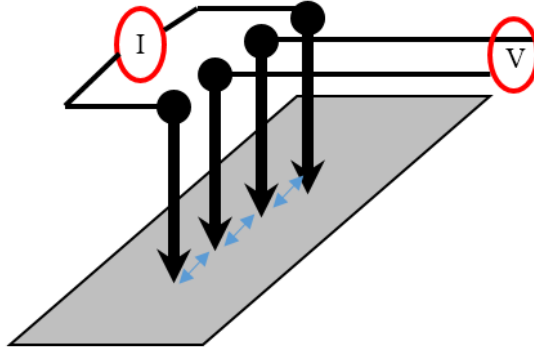
PLED elektrolüminesans ölçümleri için Oeans Optics USB400 spektrometre kullanıldı. Spektrometre kullanılarak 250 nm ile 1000 nm aralığında dalga boyuna sahip elektrolüminesans ölçümleri kolaylıkla alınabilmektedir. Aynı zamanda renk koordinatları ve renk sıcaklık değeri sistem aracılığı ile belirlenebilmektedir. Şekil 3.11’de sistem ve veri ekranına ait örnek fotoğraf verilmiştir.



Şekil 3.11. Oeans Optics usb400 Spektrometre ve örnek bir ölçüm fotoğrafı

3.11.3. Elektriksel Karakterizasyon

AZO ince filmlerin öz direnç değerlerinin belirlenmesi için dört noktadan ölçüm tekniği kullanıldı. Bu tekniğe göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, öz direnci ölçülecek olan numunenin yüzeyine yerleştirilir. Dıştaki uçlara akım uygulanır, iki nokta arasındaki numune direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesi meydana gelir ve içteki iki uç arasında gerilim farkı ölçülür.



Şekil 3.12. Dört nokta prob ölçüm sisteminin şematik gösterimi

Ohm yasasına göre potansiyel (V) ve akım (I) arasındaki ilişki $V=IR$ ile verilir.

$$R_{sh} (\Omega / sq) = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (3.4)$$

$$\rho (\Omega cm) = (R_{sh}).(t) \quad (3.5)$$

Uçlar yardımı ile ölçülen V ve I değerleri Denklem (3.4)'de yerine konularak numunenin tabaka direnci belirlendi. Bu eşitlikte $\pi/\ln 2$ çarpanı uç kalınlığı ve aralarındaki mesafeye bağlı bir sabittir. Standart sistemlerde bu değer 4,53 olarak kabul edilir. Belirlenen tabaka direnci ile numune kalınlığının çarpımından öz direnç değeri belirlendi (Denklem (3.5)).

AZO ince filmlerin kalınlığına bağlı güneş hücresi performans analizleri için Hall ölçüm tekniği ile yük taşıyıcıların mobilitesi, yoğunluğu ve ince film iletkenlik tipi belirlendi. Hesaplamalar aşağıda verilen denklemler kullanılarak yapıldı.

Burada R_{sh} değeri ince film tabaka direncidir. İnce film kalınlığı ile çarpılarak öz direnç değeri hesaplandı. Denklem (3.6) kullanılarak taşıyıcı yoğunluğu (n) üzerinden tabaka taşıyıcı yoğunluğu (n_s) belirlendi. Daha sonra, denklem (3.7) kullanılarak taşıyıcı mobilitesi belirlendi. Burada q elektron yükünün büyüklüğü olup değeri $1,6 \times 10^{-19}$ C'dir.

$$n(\text{cm}^{-3}) = n_s / t \quad (3.6)$$

$$\mu(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}) = 1 / qn_s R_{sh} \quad (3.7)$$

Hibrit perovskit aktif tabakalı güneş hücreleri üretim aşamasından sonra Şekil 3.13’de verilen kapaklı prob istasyonu ile glovebox içerisinde akım-gerilim (I-V) ölçümleri yapıldı ve aygıt performans parametreleri olan kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}) ve doluluk faktörü (FF) belirlendi. Kullanılan güneş simülatörü Sciencetech marka SF300 modeli olup ölçümler öncesi silisyum tabanlı referans hücre ile kalibre edilmiştir. Ölçümlerde AM 1,5G 100 mW/cm² ışıyım gücü ve Keithley 2400 güç kaynağı kullanıldı.



Şekil 3.13. Glovebox bütünleşik güneş simülatörü ve prob istasyonu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde ilk olarak RF saçtırma tekniği kullanılarak büyütülen AZO ince filmlerin büyütme parametrelerine bağlı olarak yapısal, elektriksel ve optik özellikleri verildi. Tartışma sonrası belirlenen en uygun büyütme parametreleri kullanılarak amaca uygun AZO ince filmlerin tekrar üretimi test edildi ve sonuçlar ITO ince film özellikleri ile karşılaştırıldı. Daha sonra, hibrit perovskit ince film ve güneş hücresinin optimizasyonunu içeren çalışmalar sunuldu. Hibrit perovskit ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin iyileştirilmesini içeren bu kısımda SEM, XRD, AFM, PL, UV-vis soğurma, FTIR ve kalınlık ölçümlerine yer verildi. Bir sonraki kısımda PLED fabrikasyonunu içeren mavi, yeşil ve kırmızı renkli ışımaya sahip organik diyot üretimi gerçekleştirildi. Son olarak, tez kapsamında üretilmiş AZO altlıkların anot elektrot olarak kullanımı perovskit güneş hücresinde ve PLED’lerde test edildi.

4.2. AZO İnce Filmlerin En Uygun Büyütme Parametreleri

4.2.1. Ar gaz basıncı

Bu aşamada, Ar gaz basıncının ince film özelliklerine etkisi araştırıldı ve gaz basıncı dışında diğer büyütme parametreleri sabit tutuldu. Cam altlıklar büyütme kabinine yerleştirildikten sonra büyütme kabini $\sim 10^{-7}$ Torr basınç değerine vakumlandı. Altlık sıcaklığı sistemin maksimum çıkabildiği 300°C ’ye ayarlandı ve büyütme süresi boyunca sıcaklığı sabit tutuldu. Elde edilen tüm ince filmler, altlık-hedef mesafesi 6 cm ve maksimum 120 W RF gücü uygulanarak büyütüldü. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

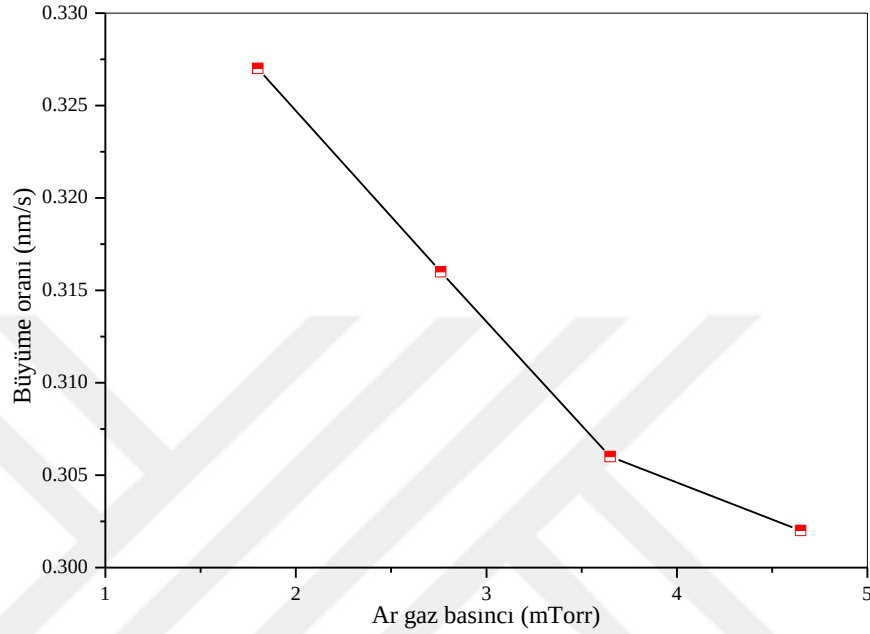
Çizelge 4.1. Ar gaz basıncına bağlı büyütme parametreleri

Numune	Ar gaz basıncı (mTorr)	Ar gaz akışı (sccm)	Büyüme oranı (nm/s)	Film kalınlığı (nm)	Büyütme süresi (s)	Tabaka direnci (R_{sh})(Ω/sq)	Özdirenç ($10^{-4} \Omega cm$)
S1	1,8	15	0,327	190	580	41,6	7,9
S2	2,76	30	0,316	266	840	39,9	10,6
S3	3,65	50	0,306	202	660	54,8	11,1
S4	4,65	100	0,302	290	960	48,1	13,9

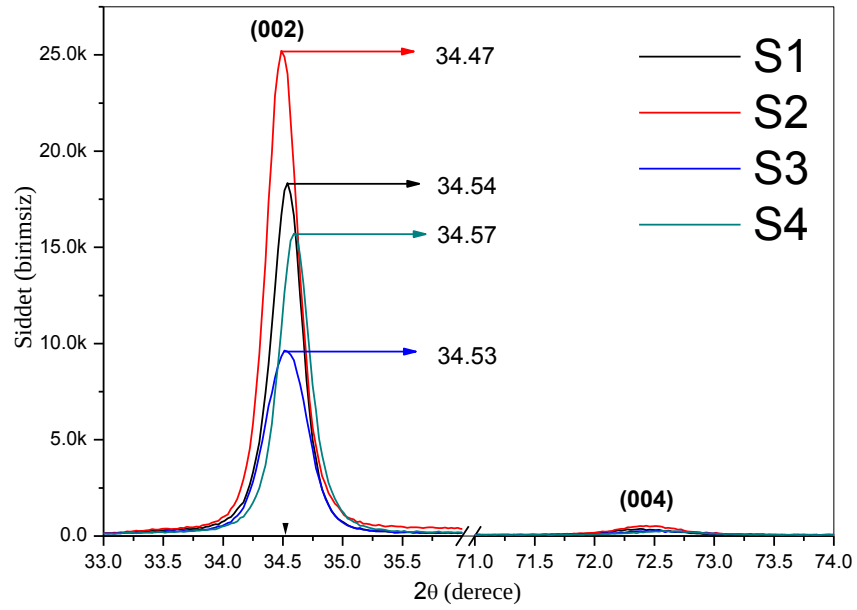
İnce film büyüme oranının Ar gaz basıncına bağlı değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir. Büyütme kabini içerisindeki Ar basıncı gaz iyonlarının miktarı ile orantılıdır. Hedef materyal üzerine çarptırılarak hedeften atom koparma işlemi Ar iyonları ve ortamda mevcut elektronlar ile gerçekleşir. Hedeften kopan atomlar plazma olarak adlandırılan yüksek enerjili türleri ihtiva eden ortamda çoklu çarpışmalar yaparak altlık malzeme üzerine tutunur. Bu çarpışmaların sayısı hedef atomların ortalama serbest yolunu belirler (Duygulu *et al.* 2014). Ar gaz basıncının artması ile ortalama serbest yolun azalacağı açıktır. Bu açıdan artan gaz basıncı ile azalan büyüme oranı beklenen bir sonuçtur.

Elde edilen AZO ince filmlerin Ar gaz basıncına bağlı X-ışını kırınım (XRD) örneği ve kristal tanecik büyüklüğü Şekil 4.2 ve 4.3’de verilmiştir. Tüm ince filmler (002) yönelimli baskın pik ile hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahiptir (JCPDS card no: 036-1451) (Shen *et al.* 2010). Ayrıca, Al veya Al_2O_3 ait kırınım pikleri gözlenmemiştir. Böylece, AZO ince filmlerde Al atomlarının kristal örgüde Zn atomlarının yerine yerleştiği ya da tanecik sınırlarında kristallenmemiş bölge olarak var olduğu söylenebilir. (002) yönelimli en şiddetli pik 2,76 mTorr (30 sccm) gaz basıncı ortamlı büyütmede gözlenmişken en büyük kristal taneciğe sahip ince filmler 1,8 mTorr (15 sccm) gaz basıncı ortamlı büyütme ile elde edilmiştir. Kristal yapı açısından kritik gaz basıncı değeri 3,65 mTorr’dur. Bu basınç değerinin altında ve üstünde kristal yapının iyileştiği görülmektedir. Bunun sebebi, daha düşük basınç ortamında plazmadaki parçacıkların serbest yollarının uzun oluşu nedeniyle biriktirilmiş filmin yüksek adatom mobilitesine sahip olmasıdır (Shi *et al.* 2015; Rahmane *et al.* 2015). Böylece iyileşmiş difüzyon ile kaliteli büyümenin meydana

gelmesi mümkündür. Diğer taraftan, yüksek basınç ortamında büyütülmüş filmlerin daha kalın olmaları sonucu kristal yapıda iyileşme meydana gelmiş olabilir.



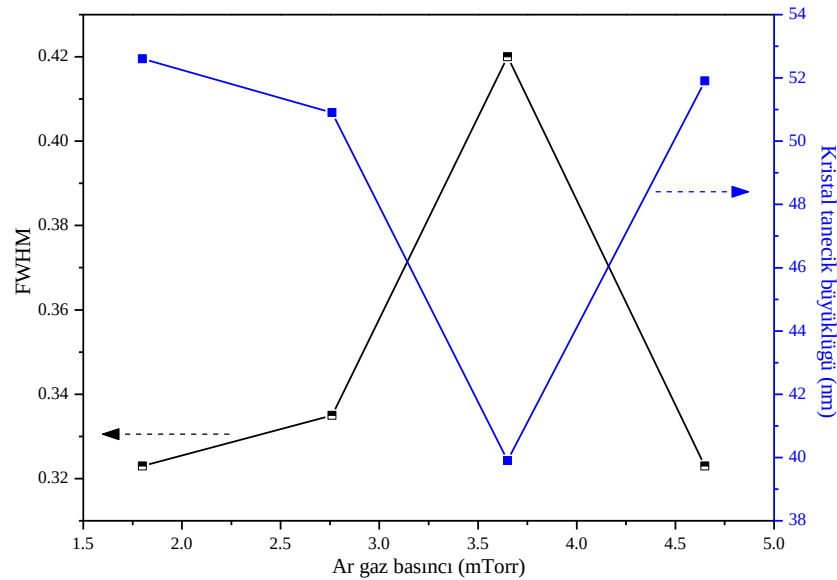
Şekil 4.1. RF saçırma tekniği ile büyütülen AZO ince filmlerin büyüme oranının Ar gaz basıncına bağlı değişimi



Şekil 4.2. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait XRD deseni

Standart ZnO ince filme ait (002) baskın pikin 2θ pozisyonu ($2\theta=34,42^\circ$) (JCPDS card no: 036-1451) dikkate alındığında, elde edilen AZO ince filmlerin pik pozisyonunun daha büyük açı değerlerine kaydığı görülmektedir. AZO ince filmlerin pik pozisyonları Ar gaz basıncıyla orantılı olarak sırasıyla, $34,54^\circ$, $34,47^\circ$, $34,53^\circ$ ve $34,57^\circ$ olduğu belirlendi. Bu değişim Bragg yasası gereği düzlemler arası mesafenin (d) azalması anlamına gelmektedir. Bu azalmanın sebebi, Al^{+3} iyonunun (0,053 nm) Zn^{+2} iyonuna (0,074 nm) göre daha küçük iyonik yarıçapa sahip olmasıdır (Zhang *et al.* 2011). Böylece, kristal örgüde Zn yerine yerleşmiş Al atomları kristal örgüde bir gerilme stresi meydana getirirler.

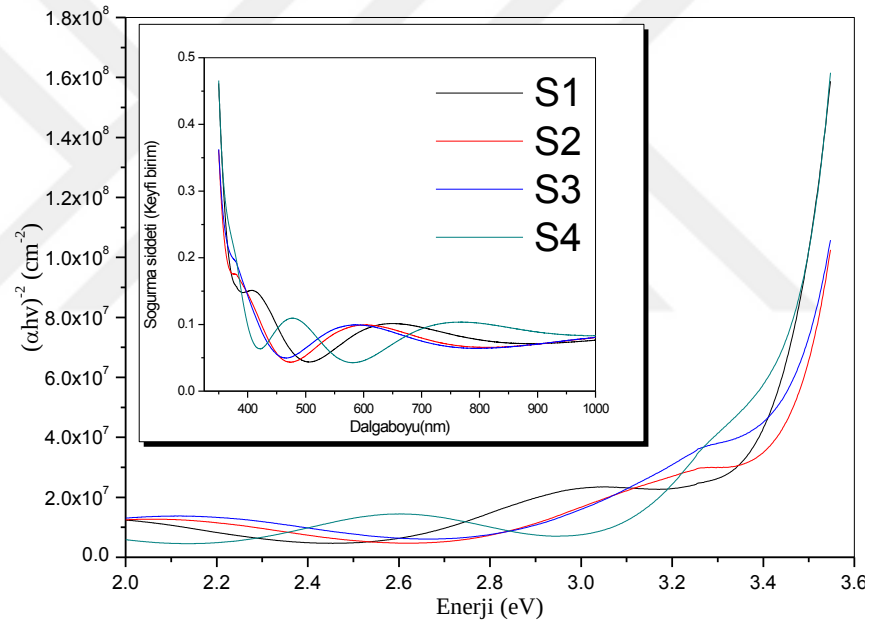
Scherrer denklemi kullanılarak elde edilen kristal tanecik büyüklüğü Ar gaz basıncına bağlı olarak sırasıyla, 52,6 nm, 50,9 nm, 39,9 nm ve 51,9 nm olarak hesaplanmıştır. En küçük FWHM değeri ve en büyük tanecik boyutu 1,8 mTorr (15 sccm) gaz basıncı ortamında büyütülen AZO ince filmlerde elde edilmiştir.



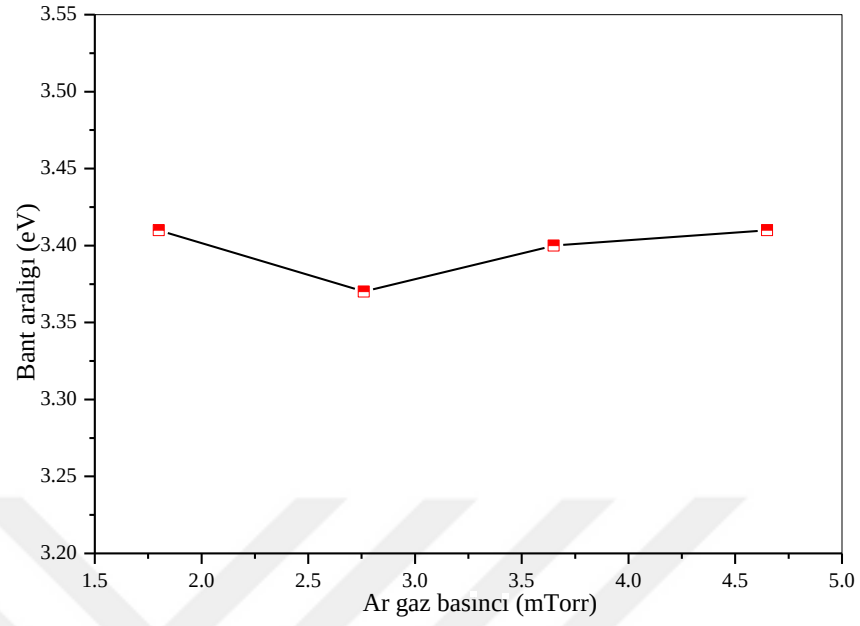
Şekil 4.3. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait gaz basıncına bağlı FWHM ve tanecik büyüklüğü değişimi

Farklı Ar gaz basıncına bağlı büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma ve optik geçirgenlik ölçüm sonuçları Şekil 4.4 ve 4.6'da verilmiştir. Ayrıca, bu sonuçlar

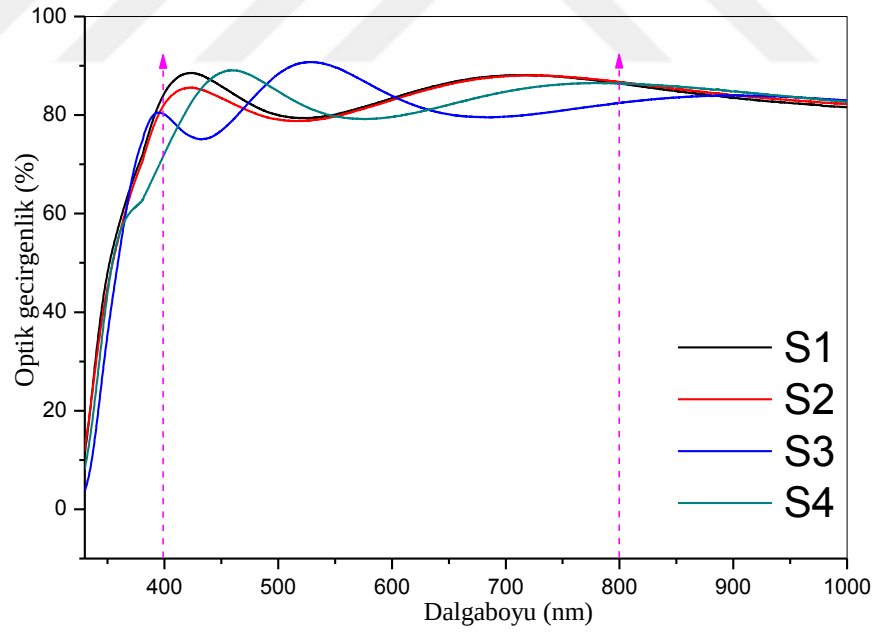
kullanılarak belirlenen bant aralığı değişimi ve 400 nm-800 nm dalga boyu aralığında ortalama optik geçirgenlik değerleri Ar gaz basıncına bağlı olarak Şekil 4.5 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Tüm veriler değerlendirildiğinde Ar gaz basıncının AZO ince filmlerin optik özellikleri üzerine belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Bununla beraber, 1,8 mTorr gaz basıncı ortamında büyütülen ince filmler 3,41 eV bant aralığı enerjisi ve %84 optik geçirgenlik özellikleriyle en uygun optik özelliklere sahip olduğu söylenebilir. Elde edilen numunelerin optoelektronik uygulamalarda pencere tabası olarak kullanımı amaçlandığından optik geçirgenlik verilerinden cam altlığın etkisi (%98 optik geçirgenliğe sahip) çıkarılmamıştır.



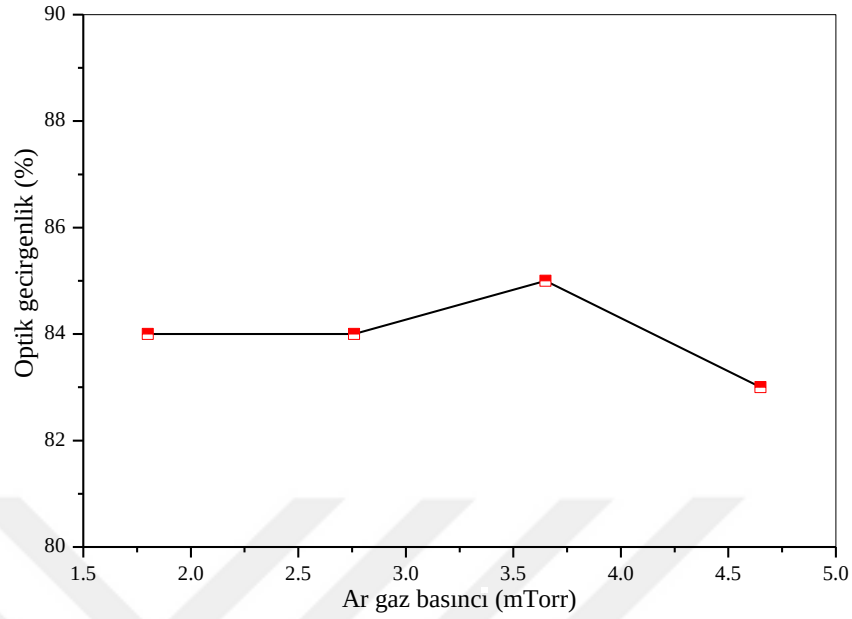
Şekil 4.4. Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma katsayısı



Şekil 4.5. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait gaz basıncına bağlı bant aralığı değişimi



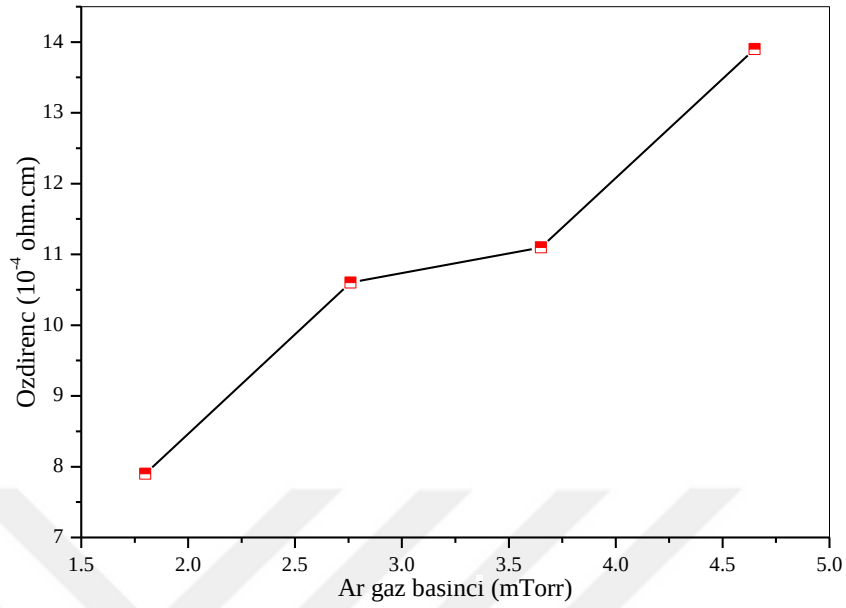
Şekil 4.6. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenliği



Şekil 4.7. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait gaz basıncına bağlı görünür bölgede (400 nm-800 nm) ortalama optik geçirgenlik değişimi

AZO ince filmlerin elektriksel özelliğinin incelenmesi amacıyla özdirenç ölçümleri yapıldı ve Ar basıncına bağlılığını veren değişim grafiği Şekil 4.8’de verilmiştir. Değişim grafiğinden görüldüğü gibi en düşük özdirence sahip ince filmler 1,8 mTorr gaz basıncı ortamında elde edilmiştir. Bilindiği gibi ZnO ince filmlerin elektriksel iletkenliği oksijen boşluğu (V_o) ve çinko arayer (Zn_i) kusurları temellidir (Janotti *et al.* 2009). Bu açıdan, AZO ince filmlerin ZnO ince filmlere (10^{-3} - $10^{-2} \Omega cm$) (Tsuji and Hirohashi 2000) kıyasla daha düşük özdirence sahip olmalarının sebebi bu kusurlara ek olarak Al^{+3} atomlarının Zn örgü konumlarına yerleşmeleri ve böylece serbest taşıyıcı yoğunluğunun artışıdır (Zhou *et al.* 2007). Bu gerçekler dikkate alındığında 1,8 mTorr gaz basıncı ortamında daha etkin katkılamanın olduğu ve daha kaliteli kristal yapıda ince filmlerin büyüdüğü açıktır.

Sonuç olarak, 1,8 mTorr Ar gaz basıncı yapısal, elektriksel ve optik özellikler açısından en uygun AZO ince filmlerin elde edildiği basınç değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Farklı Ar gaz basıncında büyütülen AZO ince filmlere ait gaz basıncına bağlı özdirenç değişimi

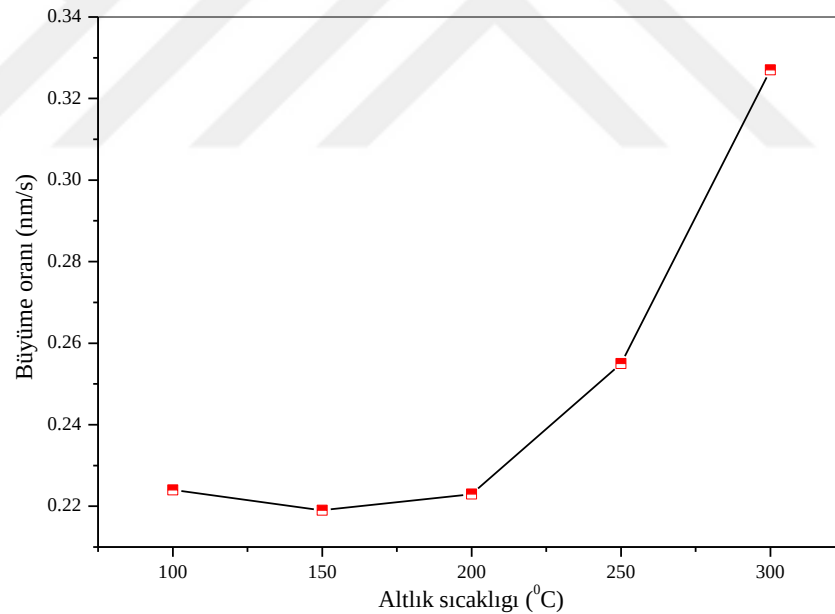
4.2.2. Altlık sıcaklığı

Bu çalışmada, altlık sıcaklığının AZO ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine etkisi incelendi. Bu kısımda altlık sıcaklığı hariç diğer büyütme parametreleri sabit tutulmuştur. Çizelge 4.2’de altlık sıcaklığına bağlı bazı temel parametreler özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. İnce filmlerin altlık sıcaklığına bağlı bazı parametreleri

Numune	Altlık sıcaklığı (°C)	Büyüme oranı (nm/s)	Film kalınlığı (nm)	Büyütme süresi (s)	Tabaka direnci (Ω /sq)	Özdirenç (10^{-4} Ω m)
S5	100	0,224	195	870	140,7	27,4
S6	150	0,219	190	865	92,2	17,5
S7	200	0,223	193	865	62,7	12,1
S8	250	0,255	212	830	42,7	9,1
S9	300	0,327	195	580	41,6	8,1

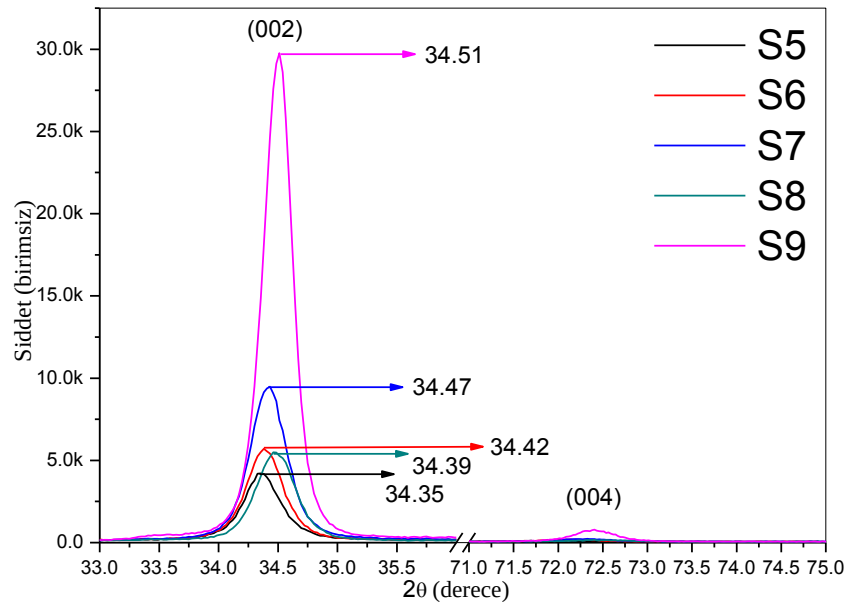
Cam altlıklar büyütme kabinine yerleştirildikten sonra büyütme kabini 2×10^{-6} Torr basınç değerine vakumlanmıştır. Tüm ince filmler 6 cm altlık-hedef mesafesi, 120 W RF gücü ve 15 sccm Ar gaz akış hızı (1,8 mTorr) ile büyütülmüştür. AZO ince filmlerin altlık sıcaklığına bağlı olarak büyüme oranının değişimi Şekil 4.9’da verilmiştir. Artan altlık sıcaklığının ince film büyüme oranında artışa sebep olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artması altlık üzerine tutunmuş atomların altlık yüzeyinde kinetik enerji kazanmaları ile sonuçlanır (Sudersena *et al.* 1989). Böylece atomik mobilitede bir artış meydana gelir. Bu artış, artan altlık sıcaklığına bağlı olarak soğurulmuş atomların (altlık üzerine biriktirilen) artan yüzey difüzyonuna sebep olur. Bunun sonucu olarak da daha etkin bir birikmenin meydana geleceği açıktır. Özellikle 250°C ve 300°C altlık sıcaklıklarında bu etkinin belirginleştiği görülmektedir. Ayrıca, artan altlık sıcaklığı ile birlikte artan metal çözünürlüğü de katkıda bulunmuş olabilir (Ghorannevis *et al.* 2015).



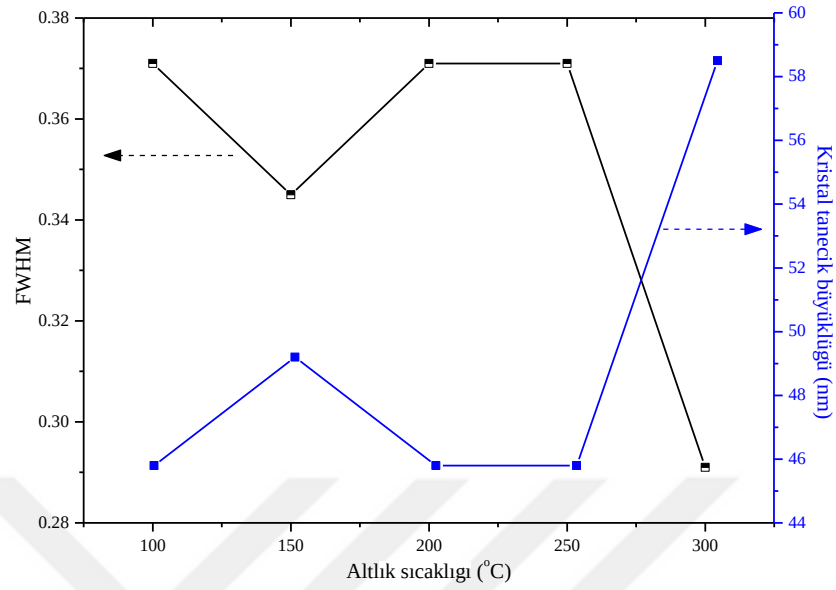
Şekil 4.9. RF saçırma tekniği ile büyütülen AZO ince filmlerin büyüme oranının altlık sıcaklığına bağlı değişimi

Farklı altlık sıcaklığında büyütülen AZO ince filmlere ait XRD örneği Şekil 4.10’da verilmiştir. Tüm altlık sıcaklığında elde edilmiş AZO ince filmlerin (002) baskın kırınım pikine sahip olduğu gözlenmiştir. Buna ek olarak, metalik Zn veya Al_2O_3 karakteristik pikleri gözlenmemiştir. Dolayısıyla, büyütülen tüm ince filmlerin hegzagonal wurtzite

kristal yapıya sahip olduğu söylenebilir. Yapılan ince film büyütmelerinde artan altlık sıcaklığıyla orantılı olarak gelişen kristal yapı açıkça görülmektedir. Bir önceki paragrafta tartışıldığı gibi altlık sıcaklığı ile artan yüzey difüzyonu ve böylece azalan yapı kusurları, ince filmlerde iyileşen kristalleşme ile sonuçlanmıştır. Ayrıca, standart ZnO ince filme ait (002) yönelimli baskın pik kırınım açısı ($34,42^\circ$) ile karşılaştırıldığında, 300°C altlık sıcaklığında büyütülmüş AZO ince filme ait baskın pik kırınım açısı (sırasıyla, $34,35^\circ$, $34,39^\circ$, $34,42^\circ$, $34,47^\circ$ ve $34,51^\circ$) belirgin bir biçimde kaymıştır. Daha önceden de belirtildiği gibi bu kayma etkin Al katkılamanın bir sonucudur (Park *et al.* 2006). Diğer taraftan, baskın pik şiddeti dikkate alınırsa kalınlıkları birbirine yakın olan tüm filmler içerisinde yine 300°C altlık sıcaklığında büyütülen ince filmin diğer filmlere göre daha kaliteli kristal yapıya sahip olduğu açıktır. Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış kristal tanecik büyüklüğü, elde edilen ince filmlerin kristal kalitesinin değerlendirilmesinde bir diğer parametredir. Şekil 4.11’de verildiği gibi 300°C altlık sıcaklığında büyütülen AZO ince filme ait 58,5 nm kristal tanecik büyüklüğü, bu altlık sıcaklığında elde edilen ince filmlerin en kaliteli kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

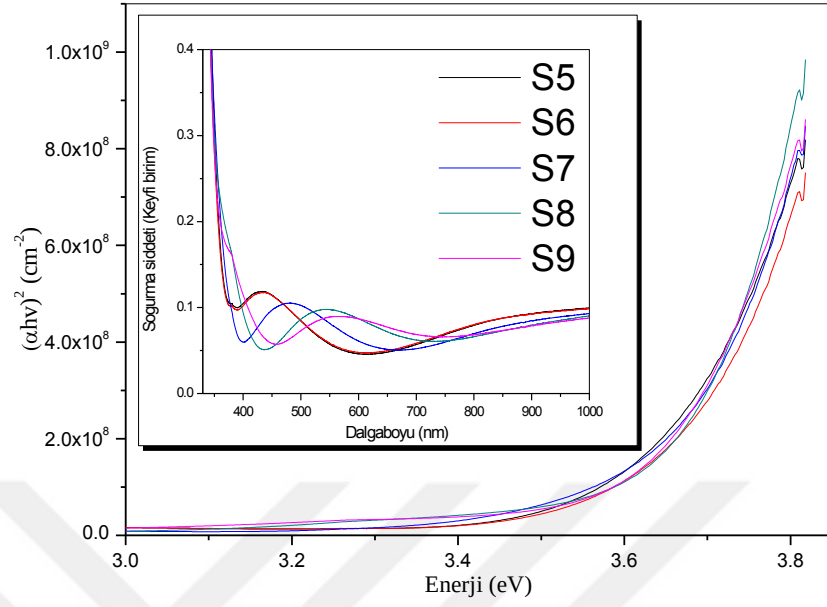


Şekil 4.10. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait XRD deseni

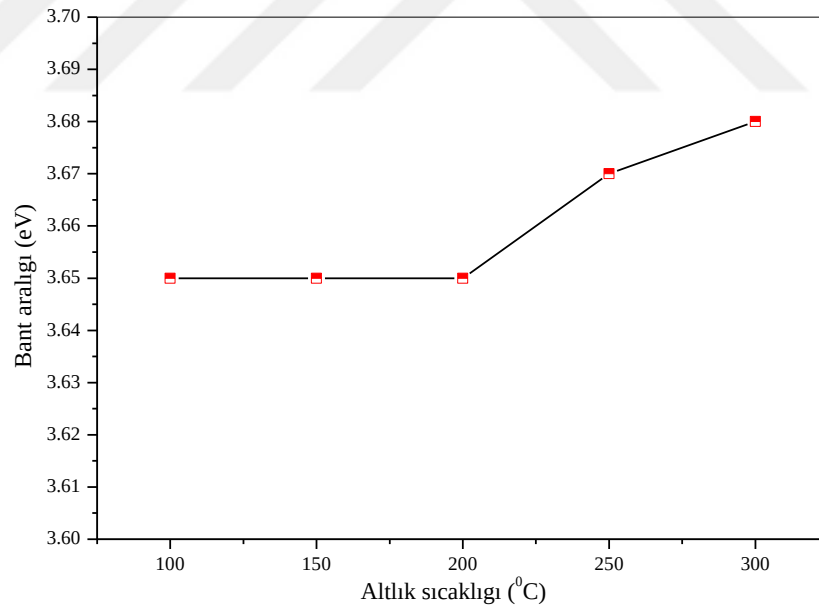


Şekil 4.11. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait altlık sıcaklığına bağlı FWHM ve tanecik büyüklüğü değişimi

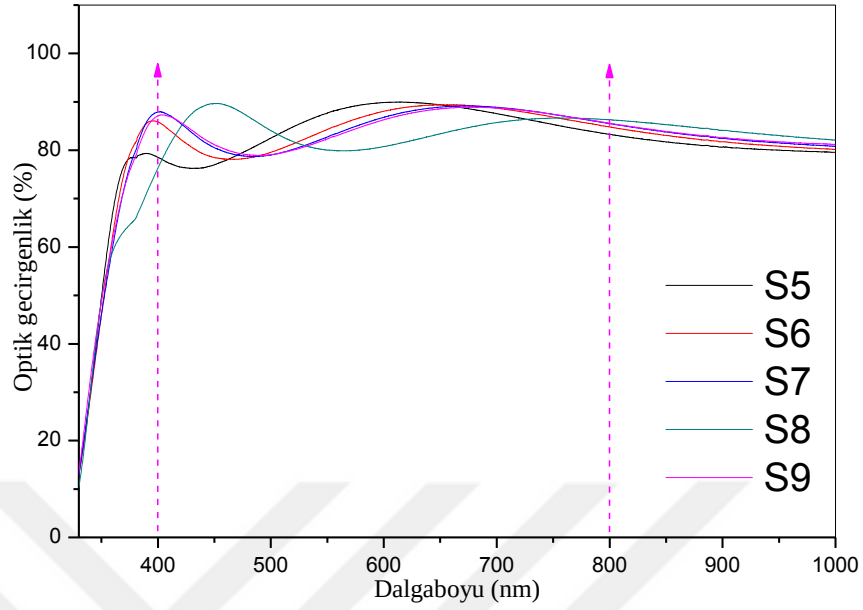
Altlık sıcaklığına bağlı olarak büyütülen AZO ince filmlere ait optik soğurma ve band aralığı değişimi Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Yasak enerji bant aralığı (3,68 eV) ve 400 nm-800 nm dalga boyu aralığında optik geçirgenlik değerleri (%85,5) (Şekil 4.14 ve 4.15) ile 300°C altlık sıcaklığında elde edilen ince filmlerin uygulamalar için en uygun ince filmler olduğu belirlendi. Kristal yapıya etkisinde olduğu gibi altlık sıcaklığı, 200°C’den sonraki sıcaklıklarda optik özellikleri belirgin bir biçimde etkilemiştir. Yine bu etkiler özellikle 300°C altlık sıcaklığında daha etkin Al katkılama ile iletkenlik bandında serbest taşıyıcı nüfusunda meydana gelen artışın bir sonucudur.



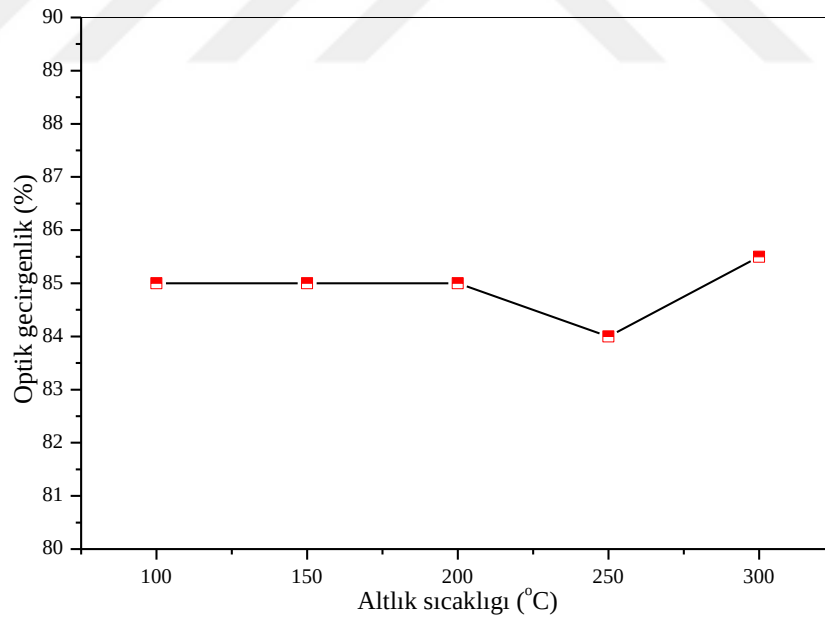
Şekil 4.12. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma katsayısı



Şekil 4.13. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait altlık sıcaklığına bağlı bant aralığı değişimi



Şekil 4.14. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenliği

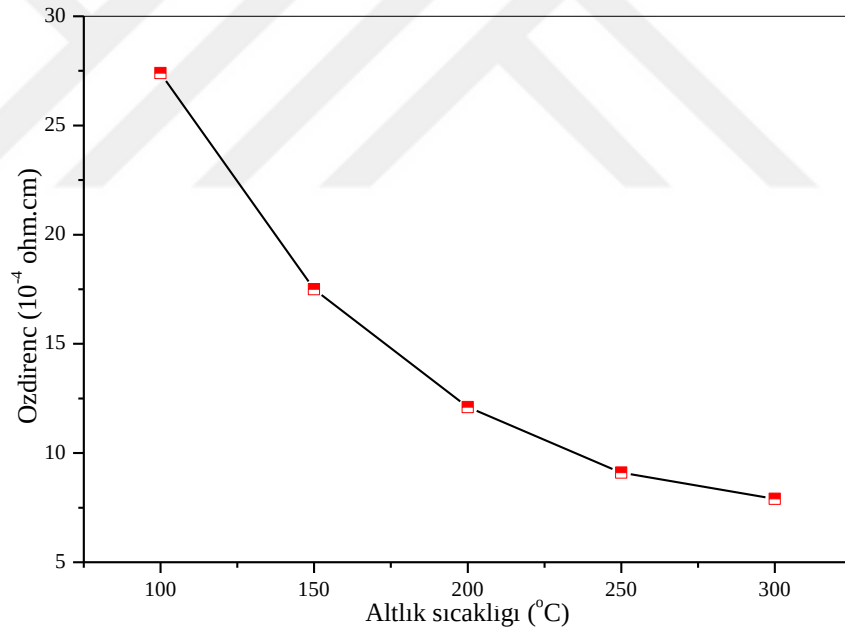


Şekil 4.15. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin altlık sıcaklığına bağlı görünür bölge (400 nm-800 nm) ortalama optik geçirgenliği

Altlık sıcaklığının artışı ile orantılı olarak gerek kristal yapıda gerekse optik özelliklerdeki iyileşmenin bir sonucu olarak elektriksel iletkenlikte meydana gelen

iyileşme beklenen bir sonuçtur. Daha önceden tartışıldığı gibi altlık sıcaklığı ile artan Al katkılama oranı serbest taşıyıcı konsantrasyonunda belirgin bir artışa sebep olmuştur. Dahası, artan altlık sıcaklığına bağlı artan kristal tanecik büyüklüğü ile azalan tanecik sınırı kusurları, serbest taşıyıcıların saçılmasında bir azalma ile sonuçlanır (Kumar *et al.* 2013). Tüm bu etkilerin sonucu olarak elektriksel iletkenliği belirleyen serbest taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesinde meydana gelebilecek iyileşmeler Şekil 4.16'da da görüldüğü gibi öz dirençte belirgin bir düşüşe sebep olmuştur.

Sonuç olarak, şeffaf iletken oksit pencere tabakası uygulamaları için büyütülen AZO ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri açısından en uygun altlık sıcaklığının 300°C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.16. Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlere ait altlık sıcaklığına bağlı öz direnç değişimi

4.2.3. RF saçtırma gücü

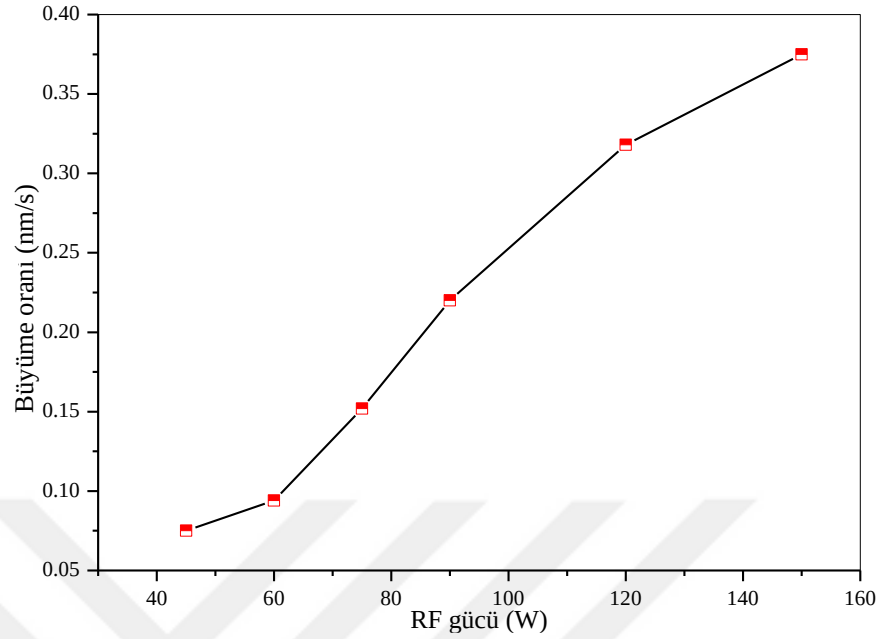
Bu çalışmada, hedef materyale uygulanan RF saçtırma gücünün AZO ince filmlerin elektrik ve optik özellikleri üzerine etkisi incelendi. Bundan dolayı, RF gücü hariç diğer

büyütme parametreleri sabit tutulmuştur. Cam altlıklar büyütme kabineye yerleştirildikten sonra büyütme kabini 2×10^{-6} Torr basınç değerine vakumlandı. İnce film büyütmelerinde, 6 cm altlık-hedef mesafesi, 300°C altlık sıcaklığı ve 15 sccm Ar gaz akış hızı (1,8 mTorr) büyütme parametreleri kullanıldı. Büyütme sisteminde kullanılan soğutma sisteminin çok yüksek sıcaklıklar için uygun olmaması nedeniyle maksimum 150 W RF gücü uygulanabildi (Daha yüksek RF gücü uygulanması aşırı ısınmaya sebep olacağından gerek hedef materyalin çatlamasına gerekse mıknatısların zarar görmesine sebep olabilir). Elde edilen veriler Çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. İnce filmlerin RF saçırma gücüne bağlı bazı parametreleri

Numune	RF gücü (W)	Büyüme oranı (nm/s)	Film kalınlığı (nm)	Büyütme süresi (s)	Tabaka direnci (Rsh)(Ω/sq)	Özdirenç ($10^{-4} \Omega\text{m}$)
S10	45	0,075	225	3000	63,8	14,3
S11	60	0,094	198	2100	53,9	10,6
S12	75	0,152	229	1500	57,1	13,1
S13	90	0,220	231	1050	42,5	9,8
S14	120	0,318	207	650	38,0	7,8
S15	150	0,375	225	600	38,9	8,7

AZO ince filmlerin büyüme oranının RF gücüne bağlı değişimi Şekil. 4.17’de verilmiştir. Saçırma gücüne bağlı olarak biriktirilen AZO ince filmlerin büyüme oranının artan güç ile orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç, artan güç ile orantılı olarak daha yüksek enerjili bombardımana maruz kalan hedeften daha yoğun atom koparıldığı anlamına gelmektedir (Song *et al.* 2008; Wu *et al.* 2013).

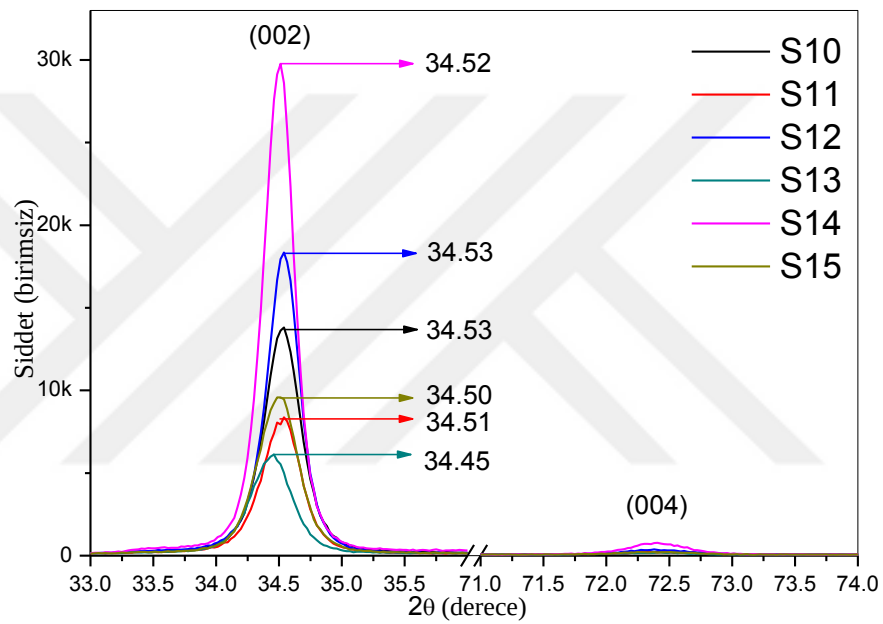


Şekil 4.17. RF saçtırma tekniği ile büyütülen AZO ince filmlerin büyüme oranının RF gücüne bağlı değişimi

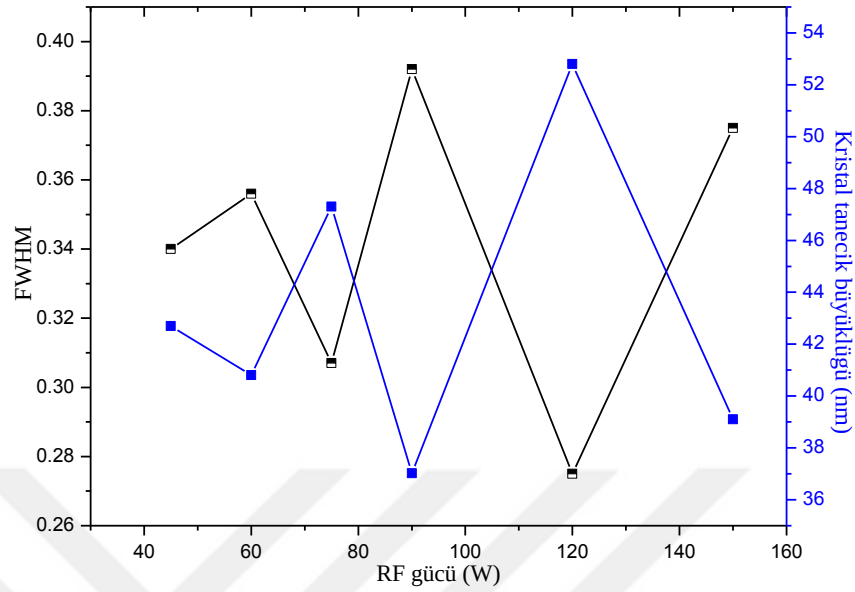
Saçtırma gücünün ince filmlerin kristal yapısında meydana getirdiği etkinin incelenmesi amacıyla XRD ölçüm sonuçları Şekil 4.18’de verilmiştir. RF saçtırma tekniği ile büyütülen ince filmlerde altlık sıcaklığı ve RF gücü arasında belirli bir uyum olması gerekmektedir. RF saçtırma tekniğinde ince film yapısal büyüme modeline (Thornton Model) göre yüksek altlık sıcaklığı-düşük RF gücü veya yüksek RF gücü-düşük altlık sıcaklığında büyütülecek ince filmlerde yapısal ve elektriksel özelliklerde kararsızlığa sebep olacaktır (Mbarek *et al.* 2010). XRD örneğinde, farklı saçtırma gücü uygulanarak elde edilen tüm ince filmlerin (002) yönelimli baskın pike sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, kirlilik kırınım piki gözlenmemiş olup, tüm ince filmlerin hegzagonal wurtzite yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Diğer taraftan, uygulanan farklı saçtırma gücü ince filmlerin baskın pik kırınım açısı ve pik şiddetinde değişime sebep olmuştur. İnce filmlerin kristal yapısında, 120 W saçtırma gücüne kadar iyileşme gözlenmiş ve daha yüksek güç uygulamalarında gerileme meydana gelmiştir. Bu güç değerinin altındaki güç değerlerinde verimli çekirdeklenme ve büyümenin olmadığı, üstündeki güç değerlerinde ise yüksek enerjili saçtırılmış atomların

film yüzeyine zarar vererek zayıf kristallenmeye sebep olduğu söylenebilir. Ayrıca, yüksek güçlerde sınırlanmış yüzey difüzyon enerjisi de kusurlu bir yapı oluşumuna sebep olmaktadır. Böylece, en kaliteli kristal yapıya sahip olan AZO ince filmler 120 W saçtırma gücü ile elde edilmiştir. Bu sonucu destekleyen bir diğer gerçek, en büyük kristal tanecik çapına (52,8 nm) sahip ince filmler 120 W saçtırma gücü uygulandığında elde edilmiş olmasıdır (Şekil 4.19).



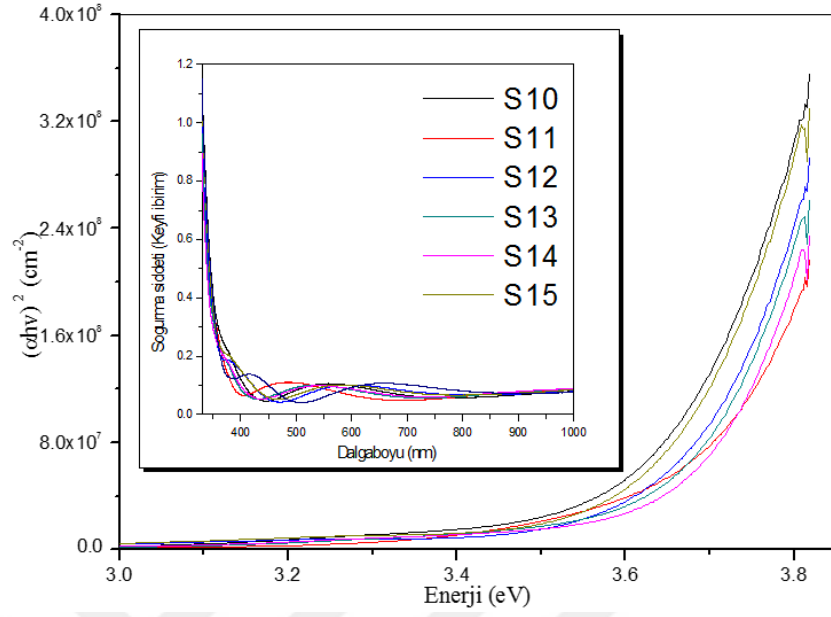
Şekil 4.18. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlere ait XRD deseni



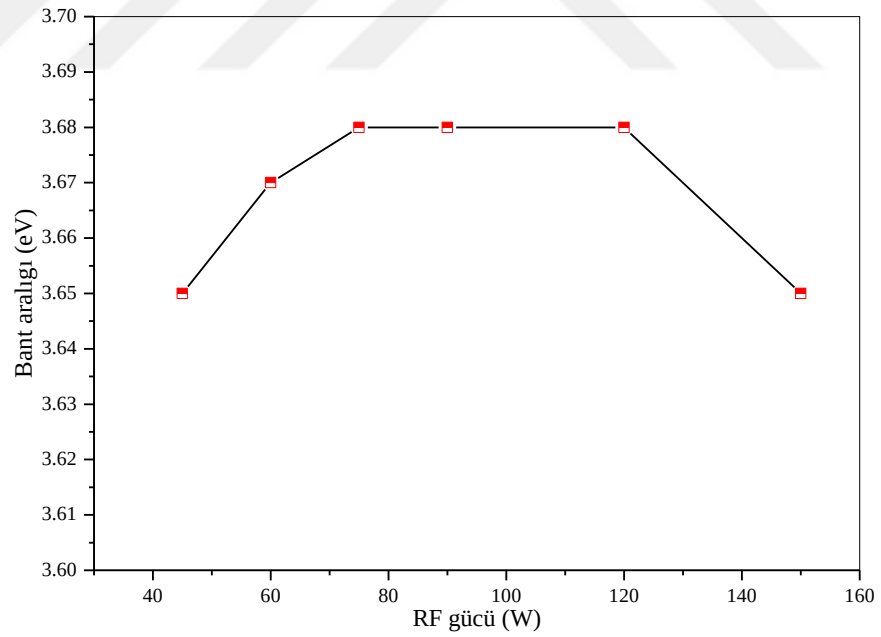
Şekil 4.19. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlerin RF gücüne bağlı FWHM ve tanecik büyüklüğü değişimi

Farklı RF saçtırma gücü uygulanarak büyütülmüş AZO ince filmlere ait optik karakterizasyon sonuçları Şekil 4.20 ve 4.22’de verilmiştir. Şekil 4.21 ve 4.23 dikkatlice incelendiğinde RF saçtırma gücünün optik özellikler üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, 60 W ve 120 W sınırları arasında daha geniş bant aralığı (3,68 eV) ve yüksek optik geçirgenlik elde edilmiştir. 120 W sınırlı band aralığındaki artış etkin katkılama ile orantılı taşıyıcı konsantrasyonunda meydana gelen artışın bir yansıması olup Burstein-Moss etkisi olarak adlandırılmaktadır (Kim *et al.* 2010). Böylece, $\Delta E_g = (\hbar^2 / 2m_*) (3\pi^2 n)^{2/3}$ denklemine göre artan taşıyıcı konsantrasyonu band aralığı değerine bir artış olarak yansıyacaktır. Özellikle Al, Ga ve In gibi III. Grup elementleri ile katkılamalarda yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ile ZnO band aralığında belirgin artışlar gözlenmektedir (Alauddin *et al.* 2010).

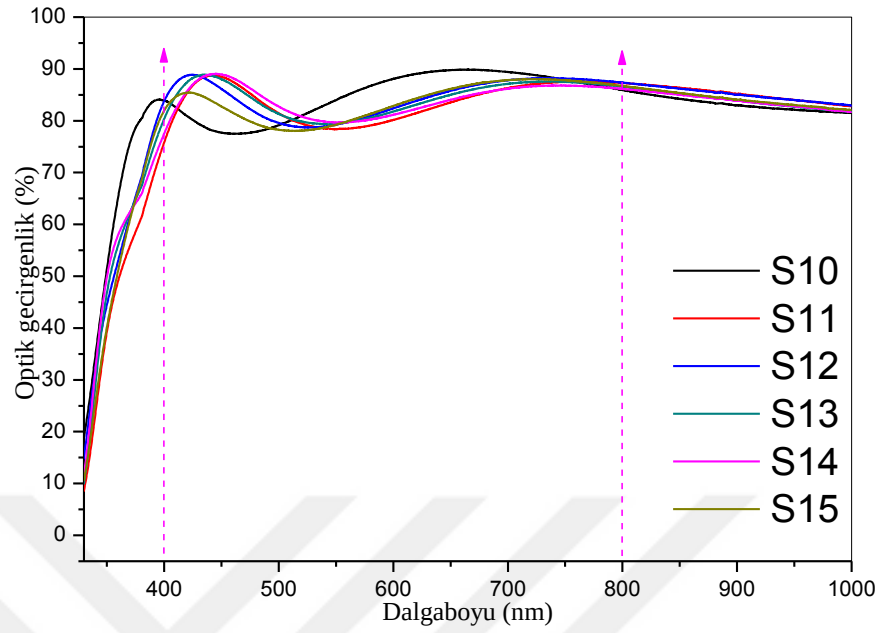
Sonuç olarak, RF saçtırma gücüne bağlı olarak daha önceki tartışmaları dikkate alarak, uygulamalarda kullanılabilirlik açısından 120 W saçtırma gücü uygulanarak büyütülmüş ince filmlerin en uygun olduğu söylenebilir.



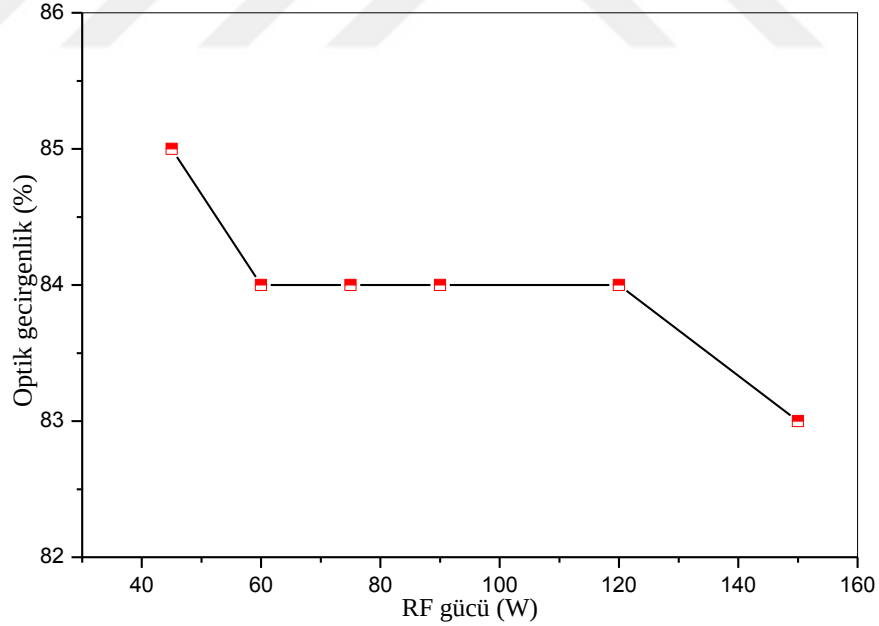
Şekil 4.20. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma katsayısı



Şekil 4.21. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlere ait RF gücüne bağlı bant aralığı değişimi



Şekil 4.22. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenliği

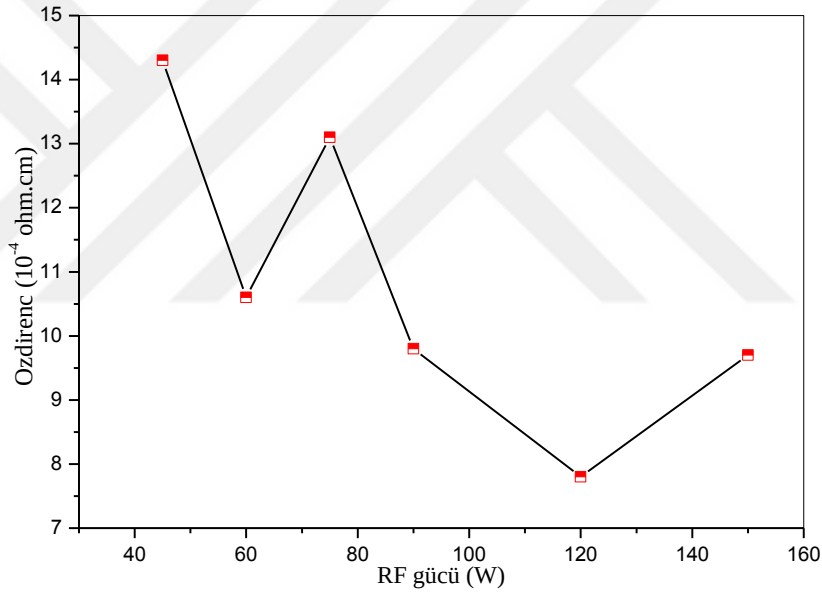


Şekil 4.23. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlerin altlık sıcaklığına bağlı görünür bölge (400 nm-800 nm) ortalama optik geçirgenliği

Saçtırma gücüne bağlı olarak yapılan büyültmeler sonucunda yapısal ve optik özellikler açısından en uygun güç değerinin 120 W olduğu söylenmişti. Şekil 4.24, 120 W saçtırma

gücünün elektriksel iletkenlik için de en uygun değer olduğunu göstermekte ve daha önceki tartışmaları kanıtlar niteliktedir. Artan RF gücü ile azalan öz direnç, güce bağlı olarak iyileşen kristal yapı, etkin Al katkılama ve stokiyo metride bir sapmanın sonucudur. Ancak, belirli bir güç değerinin (120 W) üzerinde güç uygulamaları kristal yapıda bozulmalara sebep olduğundan elektriksel iletkenlikte bir düşüş gözlenmiştir.

Sonuç olarak, kristal yapı, elektriksel ve optik özellikleri açısından optoelektronik uygulamalar için en uygun AZO ince filmlerin 120 W RF saçırma gücü kullanılarak elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 4.24. Farklı RF gücü uygulanarak büyütülen AZO ince filmlerin RF gücüne bağlı öz direnç değişimi

4.2.4. Film kalınlığı

Film kalınlığının ince film karakteristiği üzerine etkisinin incelendiği bu aşamada tüm büyütme parametreleri sahip tutuldu ve ince filmler farklı kalınlıklarda büyütüldü. Cam altlıklar büyütme kabine yerleştirildikten sonra büyütme kabini 2×10^{-6} Torr basınç değerine vakumlandı. Altlık sıcaklığı 300°C 'ye ayarlandı ve büyütme süresi boyunca sıcaklığı sabit tutuldu. Elde edilen tüm ince filmler, altlık-hedef mesafesi 6 cm, 120 W

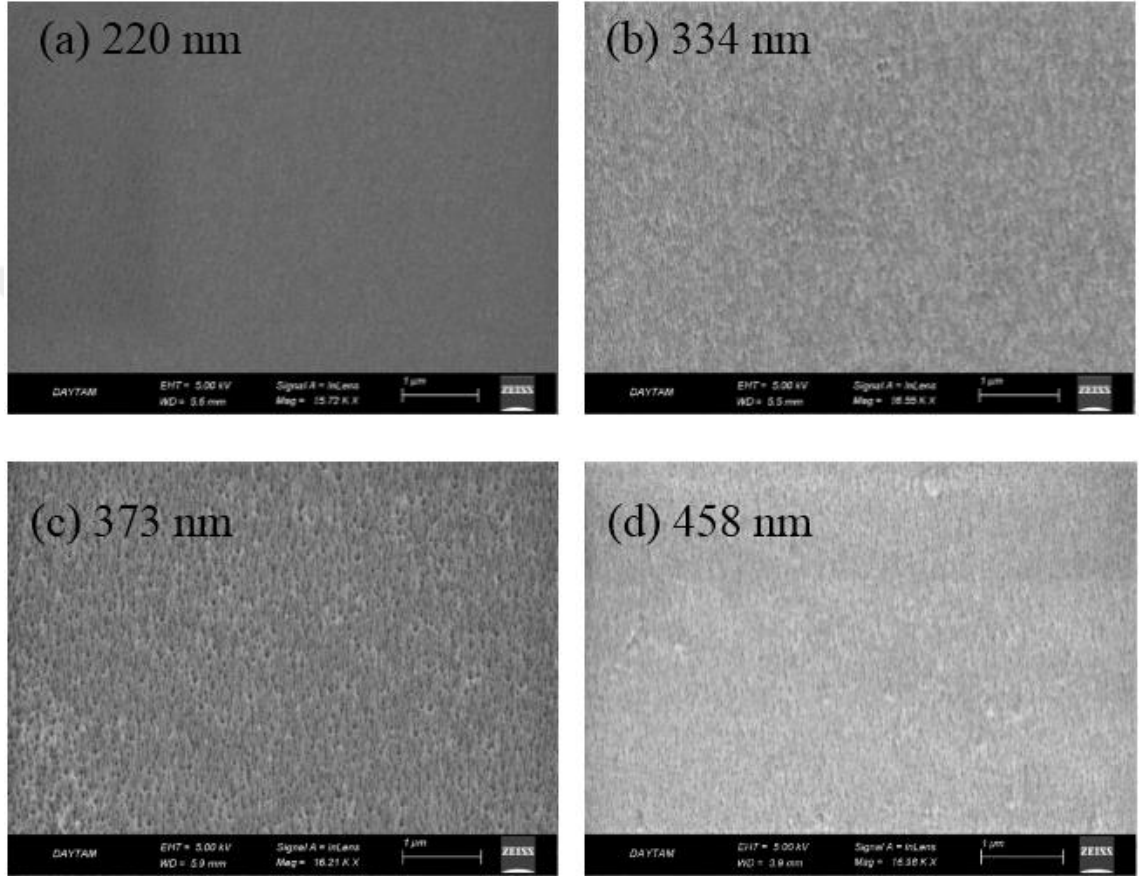
RF gücü ve 15 sccm gaz akışı (1,8 mTorr) kullanılarak büyütüldü. Film kalınlığına bağlı bazı temel parametreler Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. İnce filmlerin kalınlığa bağlı bazı parametreleri

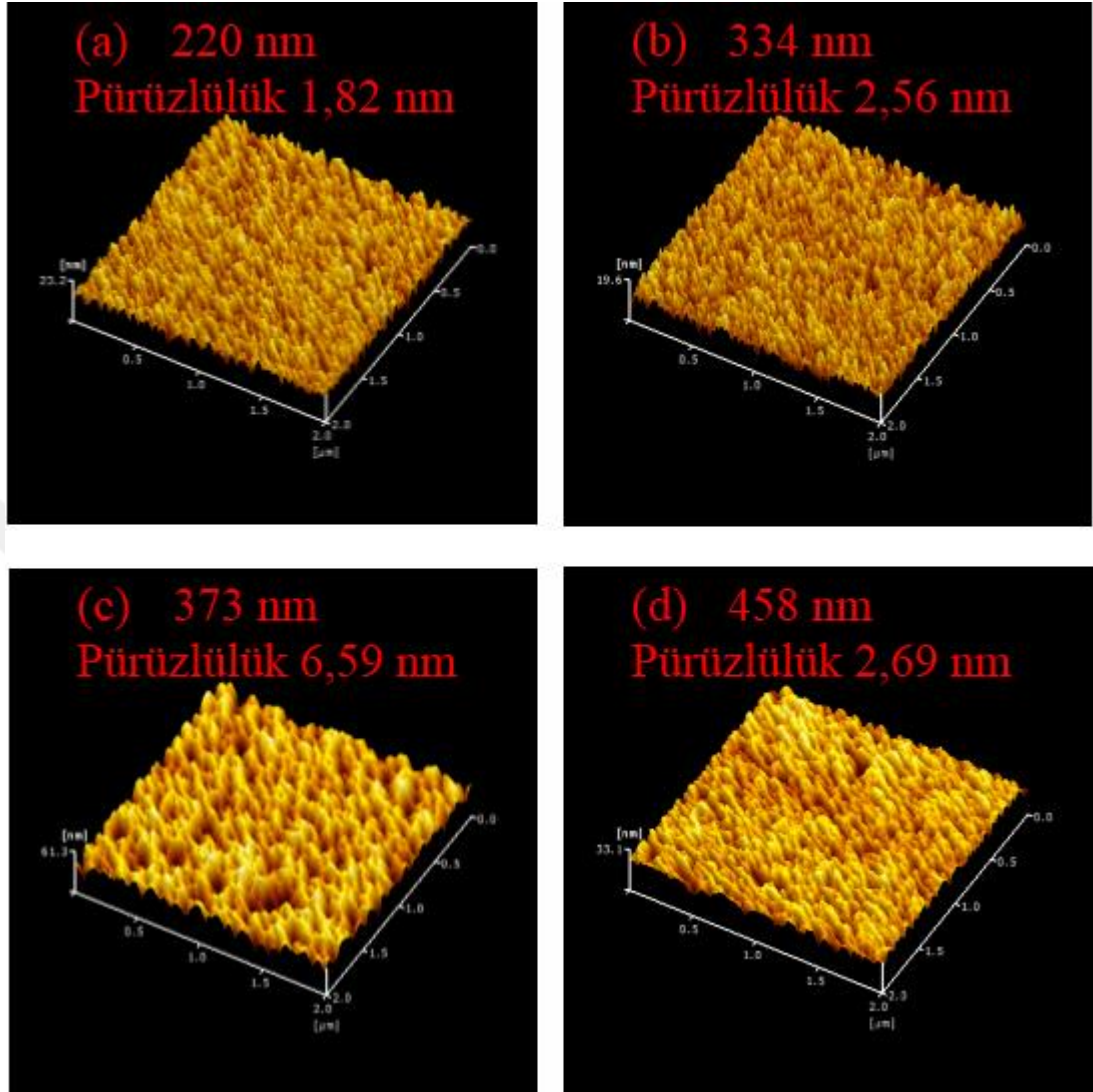
Numune	Büyüme oranı (nm/s)	Film kalınlığı (nm)	Büyütme süresi (s)	Tabaka direnci (R_{sh})(Ω/sq)	Özdirenç ($10^{-4} \Omega m$)
S16	0,261	220	840	27,7	6,1
S17	0,253	334	1320	24,4	8,1
S18	0,259	373	1440	22,2	8,2
S19	0,263	458	1740	14,7	6,7
S20	0,242	580	2400	12,2	7,0

AZO ince filmler sırasıyla 220 nm, 334 nm, 373 nm, 458 nm ve 580 nm kalınlıklarda büyütüldü. İnce filmlere ait SEM, AFM ve EDAX ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27’de verilmiştir. SEM ve AFM sonuçları 373 nm kalınlığa doğru artışla orantılı oyuklu bir morfolojinin belirginleştiğini ve bununla orantılı olarak yüzey pürüzlülüğünde de belirgin bir artışın olduğunu göstermiştir. 373 nm kalınlıktan daha büyük kalınlıkta morfolojinin iyileştiği görülebilir. Bununla birlikte, 220 nm kalınlığındaki AZO ince filmin SEM ve AFM görüntüleri diğerleriyle karşılaştırıldığında en uygun kalınlığın 200 nm civarı olduğu söylenebilir. Dahası, EDAX sonuçları 373 nm kalınlığa kadar artan kalınlıkla orantılı olarak Al katkı oranının %1,75’den %1,85’e arttığını ve 458 nm’de tekrar %1,75’e gerilediğini göstermiştir. Bununla birlikte yine 373 nm kalınlığa kadar %Zn oranı artış gösterirken %O değeri benzer oranda azalma göstermiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.28’de verilen Hall ölçüm sonuçları ile oldukça uyumlu olup özdirençte, taşıyıcı mobilitesinde ve taşıyıcı konsantrasyonunda meydana gelen değişimi net bir şekilde izah etmektedir. 373 nm kalınlığa kadar meydana gelen Al ve Zn artışı taşıyıcı konsantrasyonunda belirgin bir artışa sebep olmuştur. Daha kalın filmde EDAX sonucuyla uyumlu olarak taşıyıcı konsantrasyonunda düşüş meydana gelmiştir. Diğer taraftan, taşıyıcı konsantrasyonu ile ters orantılı olarak mobilitede 373 nm kalınlığa kadar bir azalma gözlenmiş ve daha kalın filmde mobilitede iyileşme meydana gelmiştir. Bu değişim Şekil 4.25 ve 4.26’da gözlenen morfolojik değişime atfedilebilir. Artan pürüzlülük ve oyuklu morfoloji artan taşıyıcı konsantrasyonu ile birleştiğinde taşıyıcı

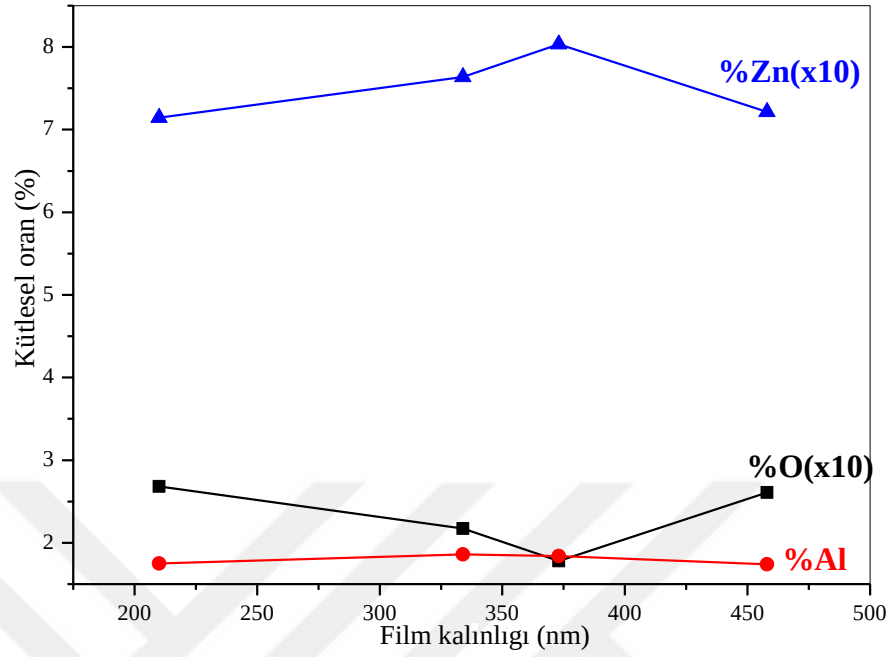
saçılmalarına sebep olacağından mobilitede bir düşüş meydana gelmesi muhtemeldir. Benzer sonuçlar dört nokta prob yöntemi ile belirlenen öz direnç değişiminde de gözlenmiştir (Şekil 4.35).



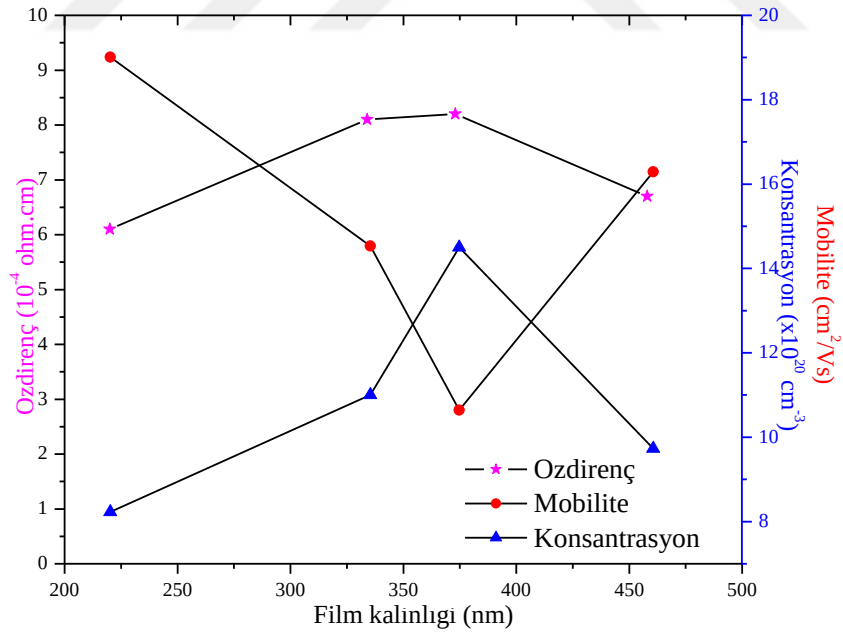
Şekil 4.25. Farklı kalınlıkta AZO ince filmlere ait SEM görüntüsü



Şekil 4.26. Farklı kalınlıkta AZO ince filmlere ait AFM görüntüsü

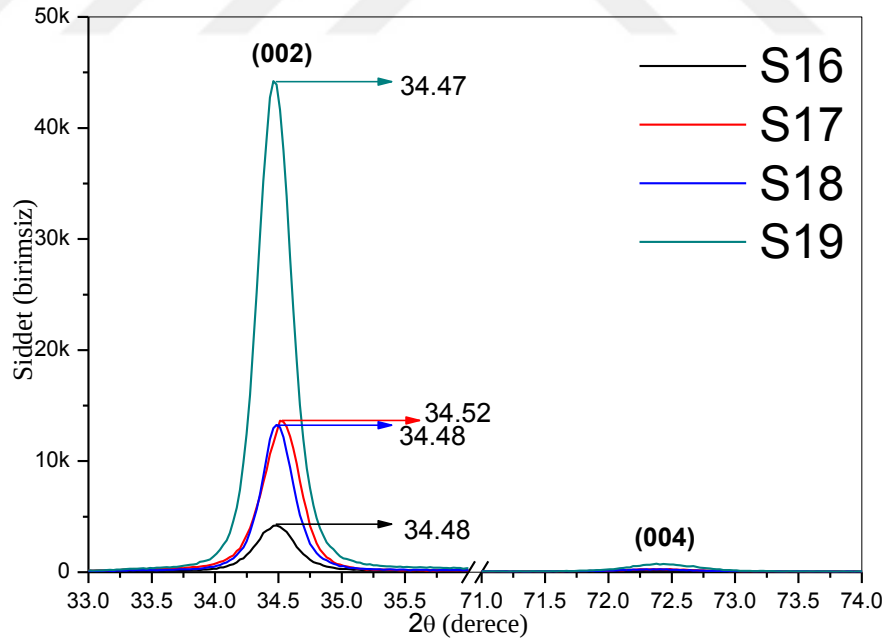


Şekil 4.27. Kalınlığa bağlı AZO ince filmlere ait kütleli element oranları (EDAX)

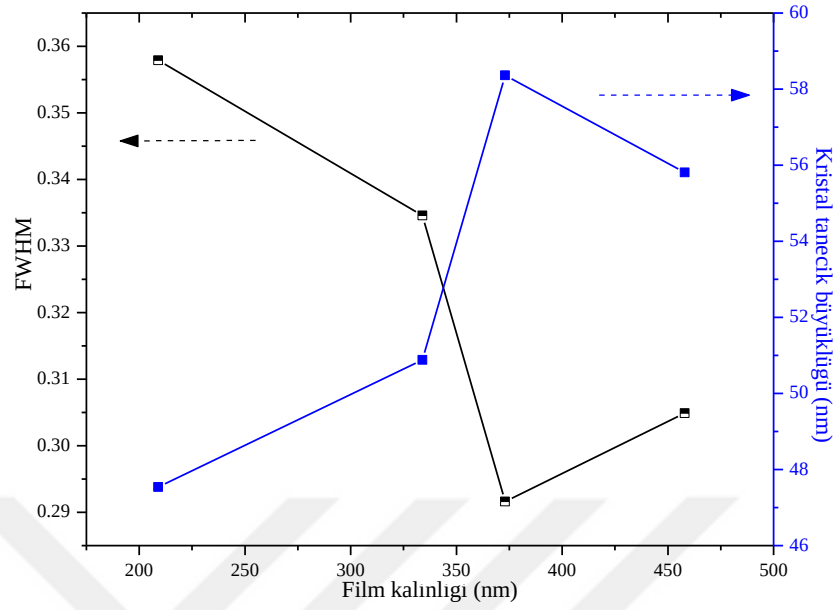


Şekil 4.28. AZO ince filmlerin kalınlığa bağlı özdirenç, mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu değişimi

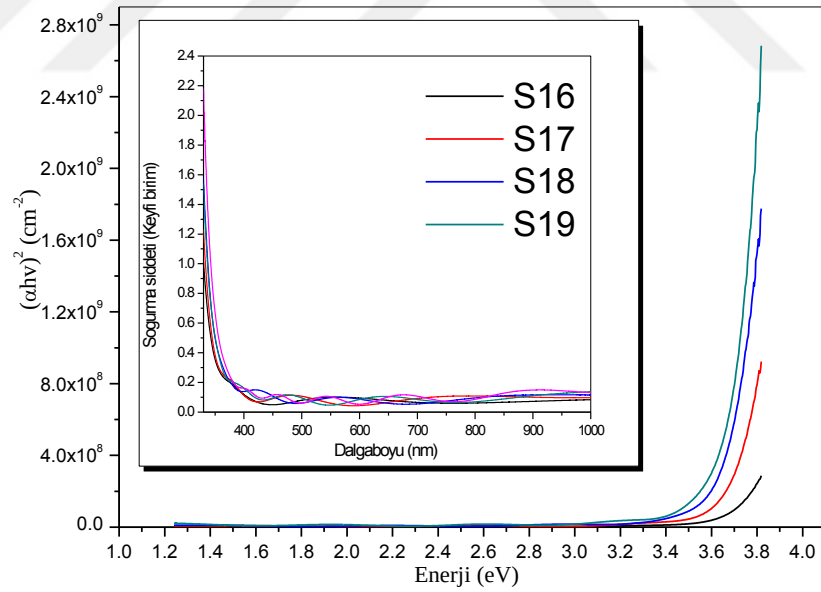
Farklı kalınlıklarda büyütölmüş AZO ince filmlere ait XRD örneği aşağıda verilmiştir. şekil 4.29'da ince film kalınlığı ile orantılı olarak (002) baskın kırınım pik şiddetinin arttığı görölmektedir. Bununla birlikte, 373 nm ince film kalınlığına kadar artan kırınım pik şiddeti ve tanecik büyüklüğü kristal yapının ince film kalınlığıyla iyileştiğini göstermektedir. Ancak şekil 4.30'da verildiği gibi 458 nm ve daha büyük kalınlıklarda pik şiddetine ek olarak FWHM değerinde de artmanın olduğu görölmektedir. (002) baskın kırınım pik açısı incelendiğinde 373 nm kalınlığa kadar artan kırınım açısı ($34,52^\circ$), 458 nm kalınlığında $34,45^\circ$ 'ye kaymıştır. Bu durum, 373 nm kalınlığa kadar kristal yapıda meydana gelen gerilme stresinin 458 nm ve daha büyük kalınlıklarda relaks olmasına atfedilebilir (Chauhan *et al.* 2014). Böylece, relaks olan kristal örgüde meydana gelecek yapı kusurları kristal tanecik büyüklüğünde bir azalmaya sebep olabilir. Belirlenmiş en uygun büyütme parametreleri ile büyütölen AZO ince filmler için 400 nm ince film kalınlığının kritik kalınlık olduğu ve 400 nm'den daha ince film kalınlığının kullanılması gerektiği söylenebilir.



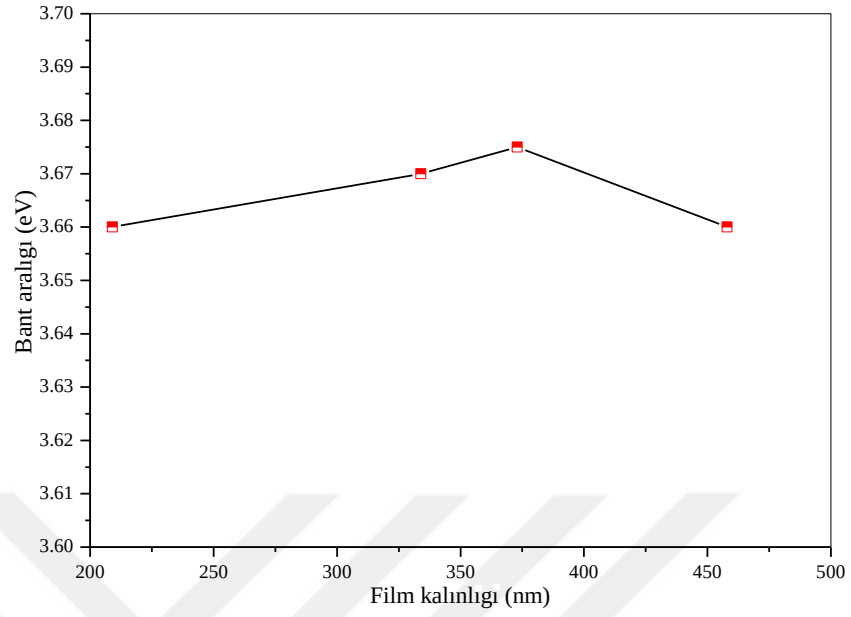
şekil 4.29. Farklı kalınlıkta büyütölen AZO ince filmlere ait XRD deseni



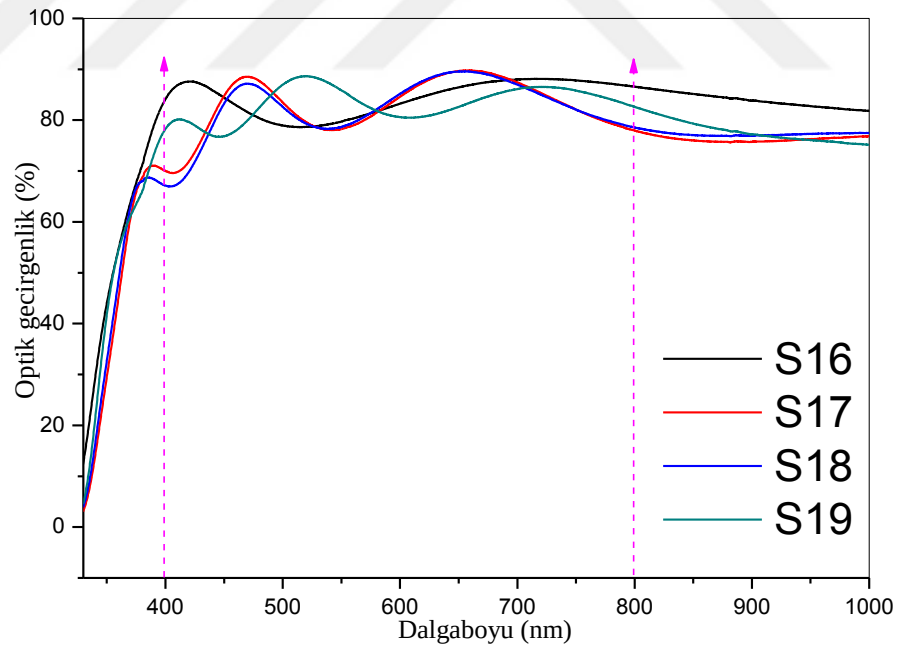
Şekil 4.30. Farklı kalınlıkta büyütülen AZO ince filmlere ait kalınlığa bağlı FWHM ve tanecik büyüklüğü değişimi



Şekil 4.31. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlere ait soğurma katsayısı



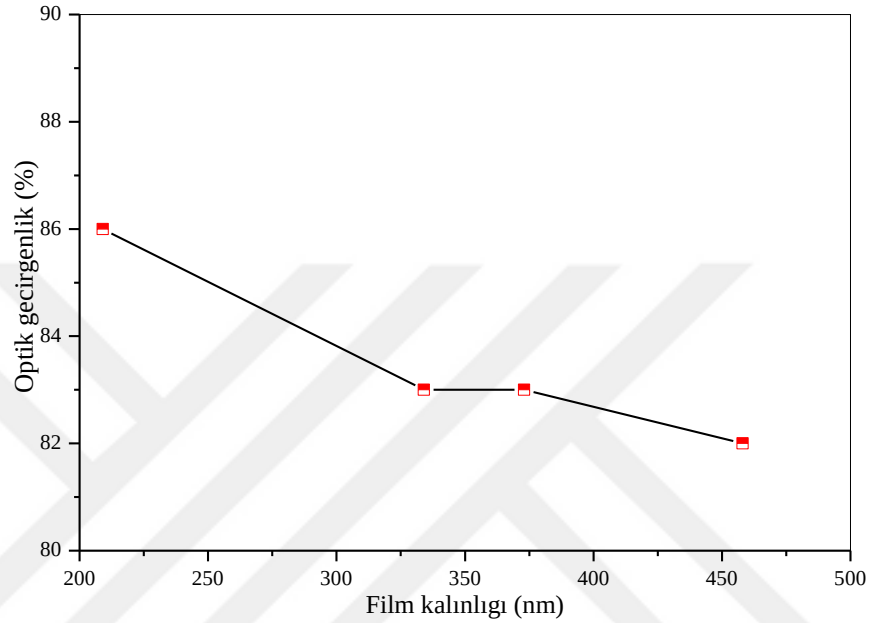
Şekil 4.32. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlere ait kalınlığa bağlı bant aralığı değişimi



Şekil 4.33. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenliği

AZO ince filmlerin kalınlığının optik soğurma ve band aralığı üzerine belirgin bir etkisinin olmaması beklenen sonuçtur ve Şekil 4.31 ve 4.32'de önemsenecek bir

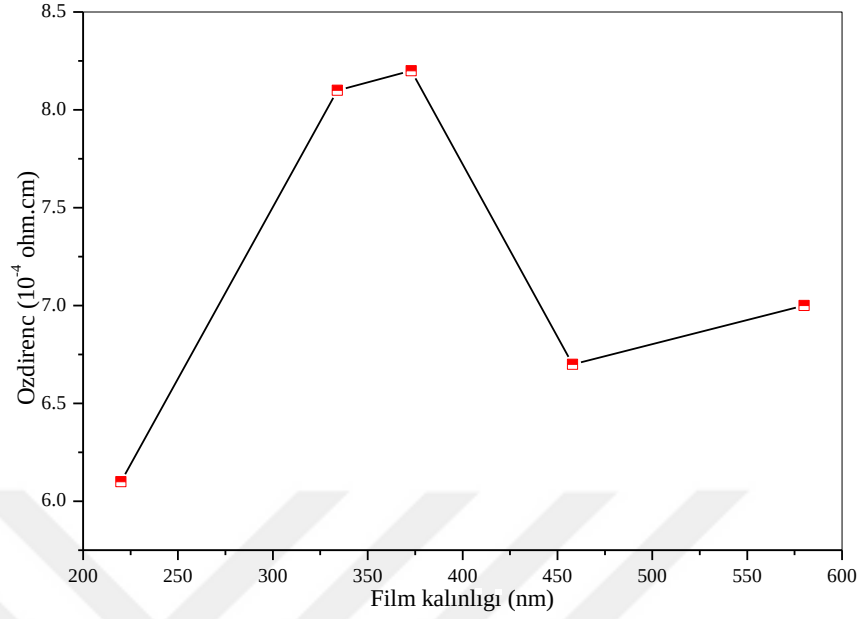
değişimin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, Şekil 4.33 ve 4.34’de görüldüğü gibi optik geçirgenlik artan kalınlık ile %5 civarında zayıflamıştır. Optik özellikler açısından en uygun kalınlığın yine 400 nm’nin altındaki kalınlıklar olduğu açıktır.



Şekil 4.34. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlerin kalınlığa bağlı görünür bölge (400 nm-800 nm) ortalama optik geçirgenliği

İnce filmlerin kalınlığına bağlı Hall ölçümlerine ek olarak AZO ince filmlerin dört nokta prob yöntemi ile ölçülmüş öz direnç değerleri Şekil 4.35’de verilmiştir. 373 nm kalınlığa kadar artan film kalınlığı ile elektriksel iletkenliğin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.35’de görüldüğü gibi en küçük öz direnç 220 nm kalınlığa sahip AZO ince filme aittir. 334 nm ve 373 nm kalınlığa sahip ince filmlerin kristal kalitesinin daha iyi olmasına rağmen elektriksel iletkenliği azalmıştır. Böylece, iyileşen kristal yapıya rağmen azalan taşıyıcı konsantrasyonu ile bu kalınlıkların elektriksel özellikler açısından uygun olmadığı söylenebilir.

Sonuç olarak, 200 nm civarı kalınlığın AZO ince filmlerin kristal yapı, elektriksel ve optik özellikleri açısından en uygun kalınlık olduğu söylenebilir.



Şekil 4.35. Farklı kalınlıklarda büyütülen AZO ince filmlerin kalınlığa bağlı özdirenç değişimi

4.2.5. En uygun büyütme parametrelerinde büyütülmüş AZO ince filmler

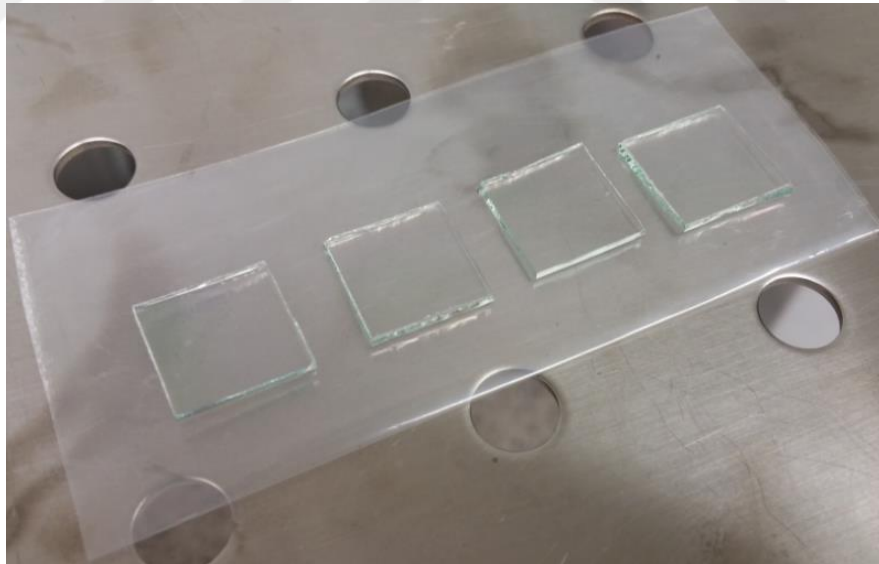
Yukarıda büyütme parametrelerinin AZO ince filmlerin kristal yapı, elektriksel ve optik özellikleri üzerine etkileri sistematik olarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler sonucunda, 1,8 mTorr (15 sccm) Ar gaz basıncı, 300°C altlık sıcaklığı, 120 W RF saçırma gücü ve 200 nm civarı ince film kalınlığı parametrelerinin kaliteli AZO ince film büyütülebilmesi için en uygun değerler olduğu belirlenmiştir. Bu parametrelere ek olarak altlık dönme hızının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada yalnızca özdirenç ölçümleri üzerinden bir değerlendirme yapılmış ve 5 tur/dk (rpm) dönme hızında iyileşme gözlenmiştir.

Sonuç olarak tüm bu büyütme parametrelerinde büyütülmüş filmlere ait elektriksel ve optik özellikler aşağıdaki Çizelge 4.5’de verilmiştir. Elde edilmiş elektriksel ve optik özellikler, en uygun büyütme parametreleri kullanılarak elde edilmiş AZO ince filmlerin optoelektronik uygulamalarda kullanılabilirliğini göstermesinin yanı sıra ITO ince filmler

ile kıyaslanabilir olduğunu da göstermiştir (Çizelge 4.5). Şekil 4.36'da AZO ince film kaplı cam altlıklara ait bir fotoğraf verilmiştir.

Çizelge 4.5. ITO ve en uygun büyütme parametreleri ile elde edilmiş AZO ince filmlerin karşılaştırmalı elektriksel ve optik özellikleri

Özellik	AZO	ITO
Kalınlık (nm)	203	90-120
Özdirenç ($10^{-4} \Omega\text{cm}$)	4,2	1-2
İş fonksiyonu (eV)	4,4-4,7	4,7
Tabaka direnci (Ω/sq)	21	8-15
Optik geçirgenlik (%)	86	90
Fiyat	Ucuz	Pahalı
Zehirlilik	Hayır	Evet



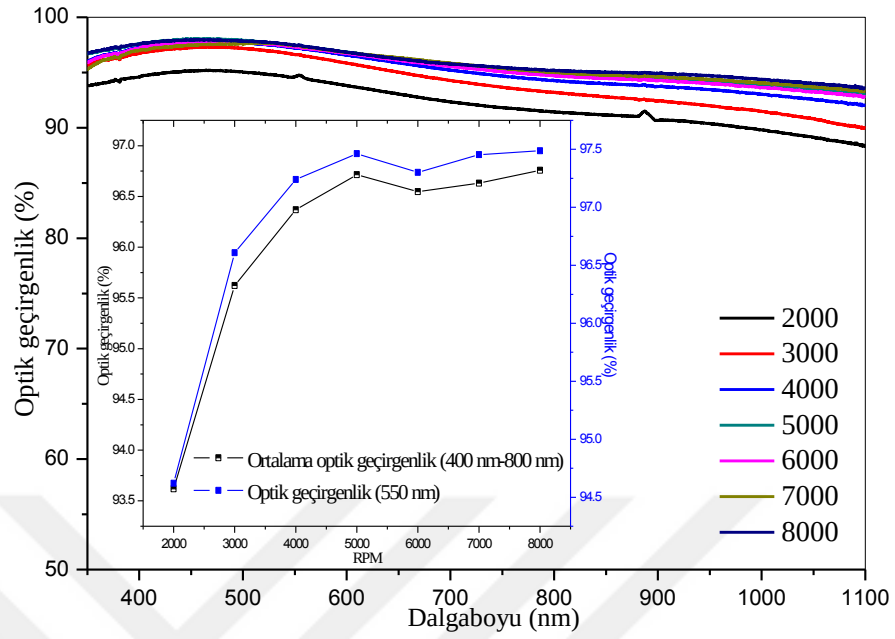
Şekil 4.36. En uygun büyütme parametreleri ile elde edilmiş cam/AZO ince filmlere ait fotoğraf (1,25 cm x 1,25 cm)

4.3. Hibrit Perovskit Güneş Hücresi Üretimi

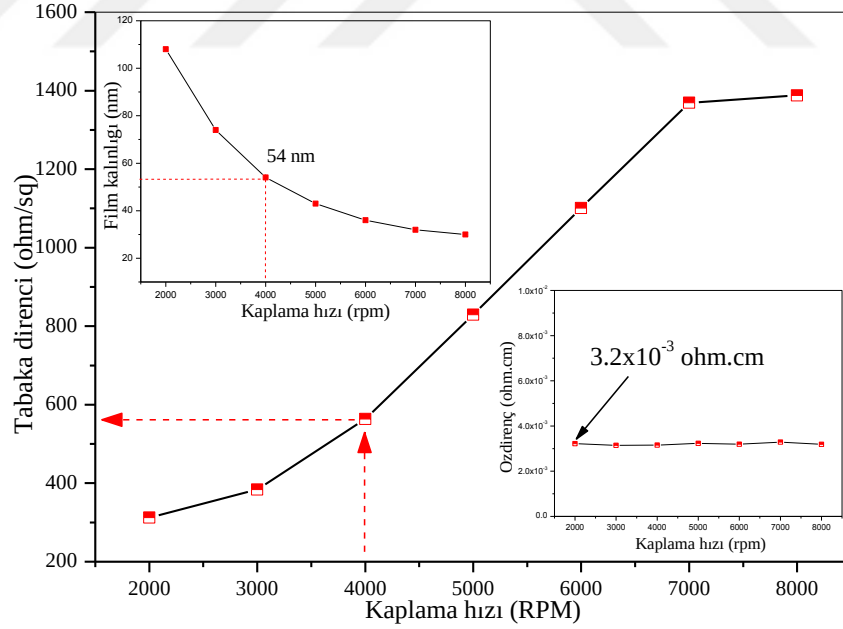
Aygıt fabrikasyonunun ilk adımı olan altlık temizleme aşaması için daha önce belirtilen ITO altlık temizleme prosedürü uygulandı. Daha sonra fabrikasyonu gerçekleştirilmek istenen güneş hücresi ve ışık yayan diyotlarda aygıt verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri olan yük aktarımının iyileştirilmesi amacıyla hol aktarım tabakası (HTL) olarak kullanılan PEDOT: PSS ince film tabakasının en uygun kaplama şartları belirlendi. Bu aşamada kaplama hızı, tavlama sıcaklığı ve tavlama süresine bağlı olarak tabaka direncinde meydana gelen değişim incelendi.

Gerek güneş hücresinde meydana gelen eksitonların elektrotlara çekilme aşamasında gerekse PLED aygıtlarda uygulanan voltaj altında aktif tabakada meydana gelecek ışımalı rekombinasyonun verimliliği, tabakalar arası arayüzeyin ve her bir ince film tabakanın kalitesine bağlı olduğu bilinmektedir. Şekil 4.37’de verildiği gibi farklı spin hızlarının p-tipi yarıiletken PEDOT: PSS ince filmlerin optik özellikleri üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Benzer olarak, PEDOT: PSS ince filmlerin tavlama sıcaklığı ve süresi gibi diğer kaplama parametrelerinin de optik özellikler üzerine önemsizmeyecek kadar küçük değişimlere sebep olduğu gözlenmiştir. Bunun aksine, kaplama hızı hariç diğer kaplama parametrelerinin öz direnç üzerine belirgin etkilerinin olduğu gözlemlendi. Şekil 4.38’de kaplama hızına bağlı farklı kalınlıklara sahip PEDOT: PSS ince filmlerin tabaka direnci, film kalınlığı ve öz direnç değerleri verilmiştir. PEDOT: PSS hol aktarım tabakasının perovskit güneş hücrelerinde en uygun kalınlığı 50 nm civarı olup genellikle bu kalınlık değerleri rapor edilmektedir (Chen *et al.* 2015). 4000 rpm kaplama hızında ince film kalınlığının 54 nm olduğu belirlenmiştir.

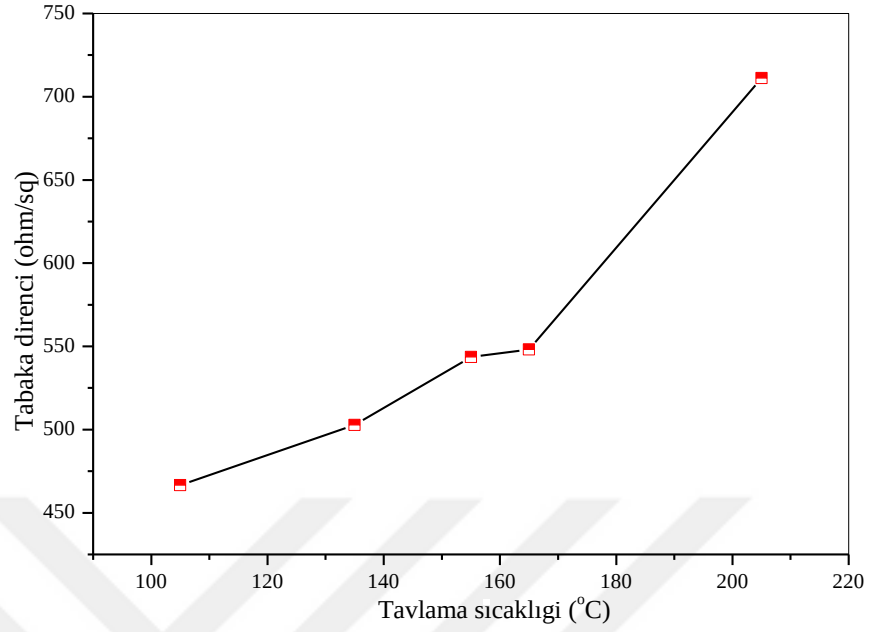
Şekil 4.39 ve 4.40’da verilen grafiklerde tavlama sıcaklığı ve tavlama süresinin öz direnç değişimi gösterilmiştir. Bu grafiklerde verilen ince filmler 4000 rpm’de kaplanmış olup kalınlıkları hemen hemen aynıdır. Yapılan değerlendirme sonucunda, PEDOT: PSS ince filmlerin aygıt fabrikasyonu için 110°C civarı tavlama sıcaklığının ve 25 dakika tavlama süresinin en uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, tabaka direncinin 560 Ω/sq , optik geçirgenliğinin %96,5 ve öz direnç değerinin $3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ olduğu belirlenmiştir.



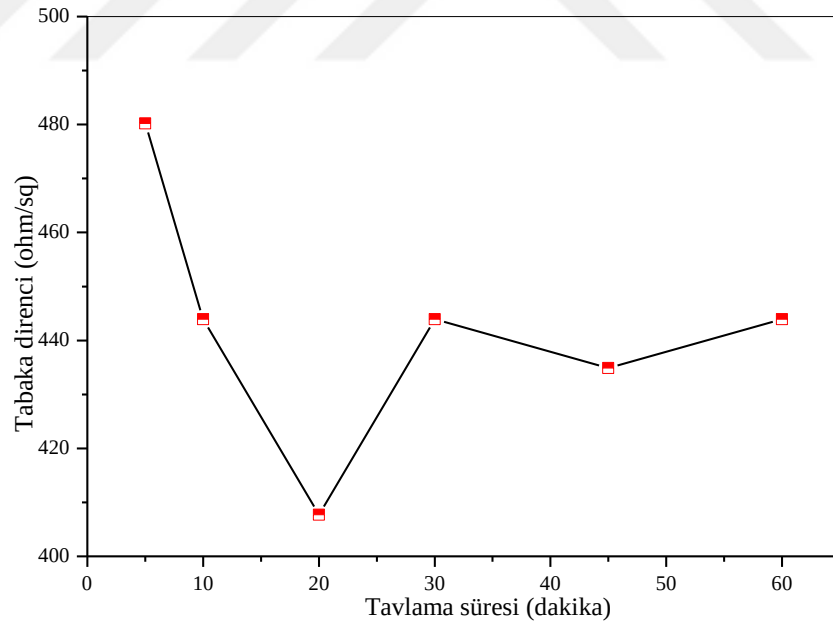
Şekil 4.37. Farklı spin hızlarında kaplanmış PEDOT: PSS ince filmlerin optik geçirgenliği



Şekil 4.38. Farklı spin hızlarında kaplanmış PEDOT: PSS ince filmlere ait tabaka direnci dağılımı



Şekil 4.39. Farklı tavlama sıcaklığı uygulanmış PEDOT: PSS ince filmlere ait tabaka direnci dağılımı



Şekil 4.40. Farklı tavlama sürelerinde hazırlanmış PEDOT: PSS ince filmlere ait tabaka direnci dağılımı

Cam altlıklar üzerine PEDOT: PSS kaplama yapılarak en uygun kaplama ve tavlama şartları belirlendikten sonra aynı şartlar altında ITO altlıklar üzerine PEDOT: PSS ince

film kaplama işlemi yapıldı ve bu altlıklar güneş hücresi fabrikasyonunun en önemli parametrelerinin başında gelen aktif tabakanın optimizasyonu için kullanıldı.

Bir güneş hücresinde aktif tabakanın dar bant aralığına, yüksek soğurma katsayısına, küçük eksiton bağlanma enerjisine, büyük taşıyıcı mobilitesi ve difüzyon uzunluğuna sahip olması gerekir. Karışık halojenür ($\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$) başta olmak üzere hibrit perovskit soğurucu filmler $\sim 1,55$ eV direkt bant aralığı (Lee *et al.* 2012), $\sim 10^5$ cm^{-1} mertebede soğurma katsayısına (Wang *et al.* 2015), ~ 25 meV'luk eksiton bağlanma enerjisine (Galkowski *et al.* 2016), ~ 12 cm^2/Vs taşıyıcı mobilitesine (Motta *et al.* 2015) ve 100 nm'den 1 μm 'ye varan geniş difüzyon uzunluğuna (Stranks *et al.* 2013) sahip olması nedeniyle fotovoltaik uygulamalar için mükemmel sayılabilirler. Elektriksel ve optik özelliklerinin yanı sıra düşük fabrikasyon maliyeti ve düşük fabrikasyon sıcaklığına imkân vermesi gibi ekstra avantajlara sahiptir (Chu *et al.* 2016; Heo *et al.* 2016; Wang *et al.* 2016). Tüm bu avantajların kullanılabilirliği için soğurucu tabakanın optimizasyonuna ek olarak olabildiğince verimli, kolay ve ucuz bir prosesin geliştirilmesi önemlidir.

Hibrit perovskit güneş hücrelerinde aygıt verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri perovskit filmin yüzey morfolojisi ve kalitesidir. Morfolojik ve yapısal yetersizlikler aygıt direncinde (seri ve paralel direnç) uyumsuzluk, zayıf ışık soğurma, kısa taşıyıcı yaşam süresi, taşıyıcı mobilitesinde düşüş ve rekombinasyon gibi istenmeyen durumlar medyana getirir (Salim *et al.* 2015). Örneğin, hibrit perovskit ince filmlerin ilk rapor edildiği tek çözeltiden film kaplama (SSC) metodu halen kullanılmakta ve kolay üretim, düşük maliyet, geniş yüzeye uygulanabilirlik ve kolay anlaşılır bir süreç olarak avantajlıdır. Ancak SSC metodunun perovskit ince filmlerin kalite, morfoloji, alt tabaka yüzeyi örtme oranı ve delikli yapı (pinhole) kontrolünde yetersiz oluşu nedeniyle pek tercih edilmemektedir. Bu problemler genel olarak her iki başlatıcının (MAI ve PbCl tuzlar) aynı polar çözücü içerisinde verimli çözünmemesi veya çözücünün uygun olmayan kaynama noktasından kaynaklanır (Cohen *et al.* 2014; Fan *et al.* 2014). Ayrıca, her bir altlık materyal için değişen ve kontrolsüz yüzey enerjisi, ıslanabilirlik, çekirdeklenme eğilimi ve yüzeyden çözücü ayrılmasından dolayı tamamlanmamış yüzey kaplama veya boşluklar ile çevrelenmiş büyük kristal tanecikleri şeklinde uygun olmayan

morfolojilerle karşılaşılmaktadır (Xue *et al.* 2016). Böylece, SSC metodu ile hazırlanmış hibrit perovskit güneş hücrelerinde genellikle %13 civarı verim elde edilebilmektedir (Chen *et al.* 2015; Li *et al.* 2015; Wang *et al.* 2014; Adam *et al.* 2016). Bu nedenle SSC metodunun uygulama avantajlarını etkilemeden tam yüzey kaplamaya, iyileştirilmiş morfoloji ve yapısal kaliteye imkân tanıyan bir yaklaşım oldukça önemlidir.

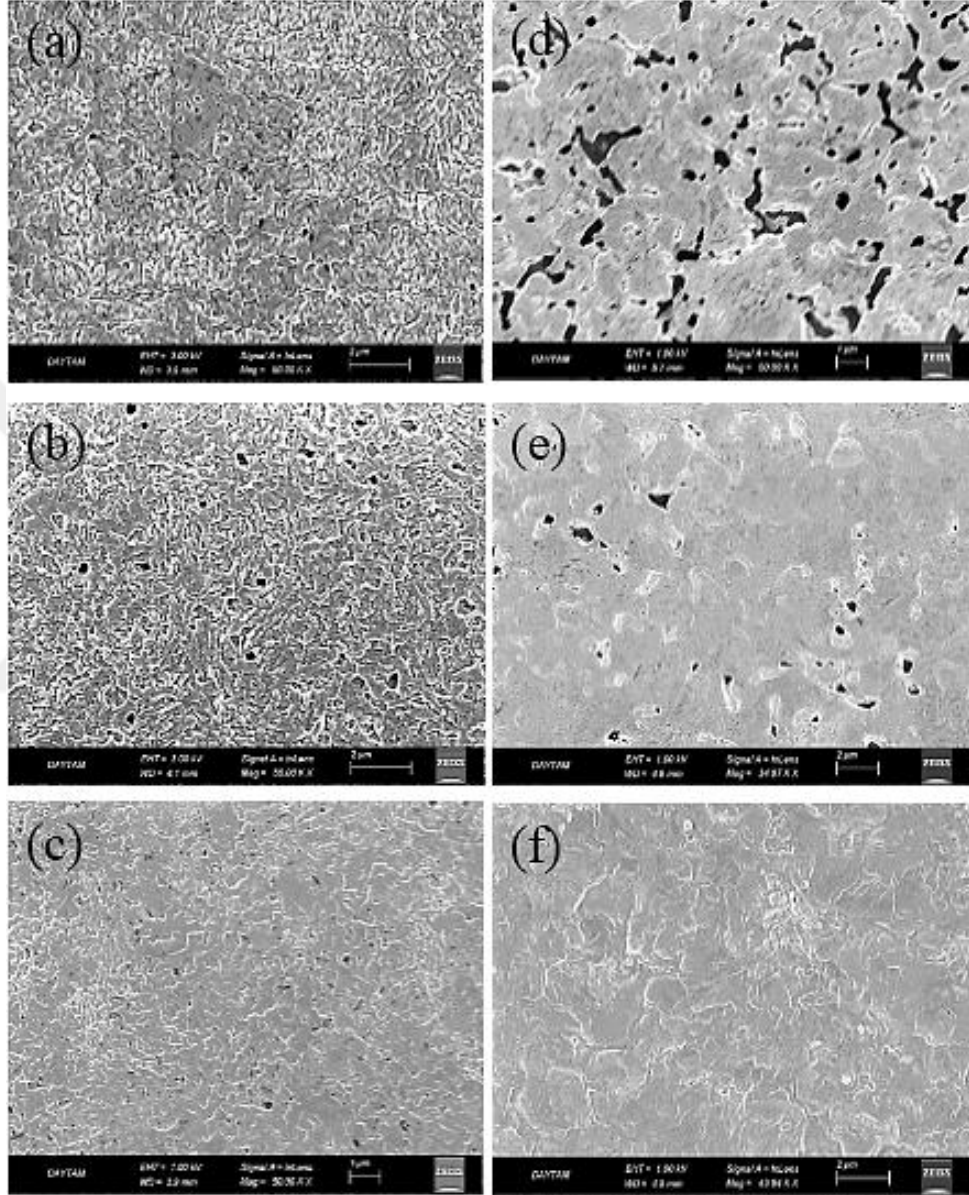
Bu kısımda, yukarıda değinilen problem ve uygun çözüm yaklaşımı için SSC metodu ile kaplama yaklaşımları karşılaştırılmalı çalışılmalar sunulmuştur. Bu yaklaşımlar sırası ile statik SSC yaklaşımı (s-SSC), dinamik SSC yaklaşımı (d-SSC) ve bu iki yaklaşımın birleştirildiği ikili SSC yaklaşımı (D-SSC) olarak adlandırıldı. SSC yaklaşımlarına ek olarak altlık ve çözelti sıcaklığının etkisi de araştırılmıştır. Bu nedenle kaplamalar oda sıcaklığında (RT) ve altlık sıcaklığı 90°C - çözelti sıcaklığı 70°C (H) durumları için tekrarlandı. Tüm perovskit ince film kaplama işlemlerinde 75 µl başlatıcı çözelti kullanıldı (48 µl/cm²) ve 3000 rpm kaplama hızı tercih edildi.

Hibrit perovskit ince filmlerde kaplama yaklaşımının ince filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi değerlendirilmeden önce film kalınlığına etkisi incelenmiştir. Yapılacak değerlendirmelerin film kalınlığından bağımsız olması elde edilecek verilerin güvenilirliği açısından önemlidir. Bu amaçla tüm yaklaşımlar kullanılarak elde edilen perovskit ince filmlerin kalınlık ölçümleri yapıldı. Ölçüm sonuçları söz konusu kaplama yaklaşımlarının film kalınlığı üzerine önemsenmeyecek kadar etkili olduğu görülmüştür. Örneğin, altlık ve çözeltinin sıcak olduğu durumda (H) yapılan kaplamalarda film kalınlıkları 320 nm s-SSC, 309 nm d-SSC ve 313 nm D-SSC olarak belirlendi. Diğer taraftan, oda sıcaklığında (RT) altlık ve çözelti kullanılan kaplamalarda kalınlık değerleri 330 nm s-SSC, 320 nm d-SSC ve 315 nm D-SSC olarak belirlendi. Ancak, film kalınlığına belirgin bir etkisinin olmadığı görülen kaplama yaklaşımı, kaplama esnasında ve sonrasında film renginde renk değişimine sebep olmuştur. Kaplama sonrası s-SSC yaklaşımı ile hazırlanan filmlerde renk sarıdan kahverengiye dönüşmüştür. d-SSC ile hazırlanan filmler ise koyu sarı renkli olarak oluşmuştur. Ancak perovskit filmler D-SSC yaklaşımı ile kaplandığı zaman renk değişimi gözlenmemiş ve parlak sarı renkte elde edilmiştir. Tavlama işlemine maruz bırakılan ince filmlerde D-SSC yaklaşımı ile elde

edilen filmlerin rengi aşamalı olarak parlak sarıdan koyu kahverengiye dönmüş ve parlak bir yüzey elde edilmiştir. Ancak diğer yaklaşımlar ile hazırlanan filmlerin rengi tekrar sarıya dönmüş ve sonra kahverengi puslu bir film meydana gelmiştir. Bu farklı dönüşüm seyri D-SSC yaklaşımı ile elde edilen filmlerde tavlama öncesi ve esnasında daha homojen çözücü buharlaşmasının olduğu ve kararlı bir kristallenme sürecine atfedilebilir. Ayrıca bu gözle görülür değişim, kaplama yaklaşımının film morfolojisinde belirgin bir iyileşmenin belirtileri olarak kabul edilebilir. Bu amaçla tüm kaplama yaklaşımları kullanılarak hazırlanmış perovskit ince filmlerin SEM görüntüleri alındı. Şekil 4.41’de kaplama yaklaşımının film morfolojisi üzerine belirgin bir etkisinin olduğu açıkça görülmektedir.

Tek çözeltilerin kullanıldığı kaplamalarda (s-SSC ve d-SSC) kaplama parametrelerinin ve koşulların her birinin çekirdeklenme ve kristalleşme süreçlerinde ana parametre gibi davranmasından dolayı perovskit ince filmler zayıf ve homojen olmayan tanecik dağılımı ve yüzey örtme oranına sahip olmaktadır (Diao *et al.* 2014; Eperon *et al.* 2014; Gao *et al.* 2015; Bae *et al.* 2015; Zheng *et al.* 2015). Oda sıcaklığında s-SSC yaklaşımı ile hazırlanmış perovskit ince filmin üniform olmayan yüzey morfolojisine sahip olduğu ve çoğunlukla küçük boyutlu tanecikler ile boşlukların olduğu Şekil 4.41 (a)’da görülmektedir. Şekil 4.41 dikkatlice incelendiğinde deliklerin (pinholes) tanecik sınırlarında yerleştiği söylenebilir. Bununla birlikte, delikler genellikle küçük boyutlu tanecikleri çevrelemişken daha büyük boyutlu tanecikler boşlukların çevresinde oluşmuştur. Diğer taraftan, Şekil 4.141 (b)’de görüldüğü gibi d-SSC yaklaşımı ile hazırlanan ince film s-SSC ile hazırlananla karşılaştırıldığında daha fazla ve geniş boşluklar içermektedir. Ayrıca, film morfolojisi tanecikli bir yapıda değil rastgele üst üste binmiş tabakalı bir yapıya sahiptir. Film morfolojisindeki bu değişim başlatıcı çözeltilerin kaplama esnasında ve sonrasında farklı çekirdeklenme eğiliminden ve ayrıca, ıslanabilirlik ve adezyon kuvvet ile doğrudan ilişkili olan çözelti ve altlık yüzeyi arasında değişen kontak kinetiğinden kaynaklanmaktadır. Örnek olarak, s-SSC yaklaşımında çekirdeklenme kaplama öncesi başlamış olabilir ve kaplama esnasında çekirdeklenme etkisiyle kristalleşebilir (Heo *et al.* 2014). Ancak d-SSC yaklaşımı ile hazırlanan filmlerde çekirdeklenme ve kristalleşmenin eş zamanlı kaplama esnasında meydana

geldiği açıktır (Lv *et al.* 2015). Böylece, deliklerin çekirdek kenarlarında meydana geldiği ve boşlukların ise çekirdeklenme kenarı olarak görev yaptığı söylenebilir.



Şekil 4.41. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin SEM görüntüleri

(a) RT/s-SCC, (b) RT/d-SSC, (c) RT/D-SSC, (d) H/s-SSC, (e) H/d-SSC, (f) H/D-SSC

Şekil 4.41 (c), D-SSC yaklaşımı ile hazırlanmış perovskit ince filme ait SEM görüntüsüdür. Bu görüntü D-SSC ile hazırlanan filmlerde daha üniform bir yapının ve az morfolojik kusurun var olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, D-SSC yaklaşımının s-SSC

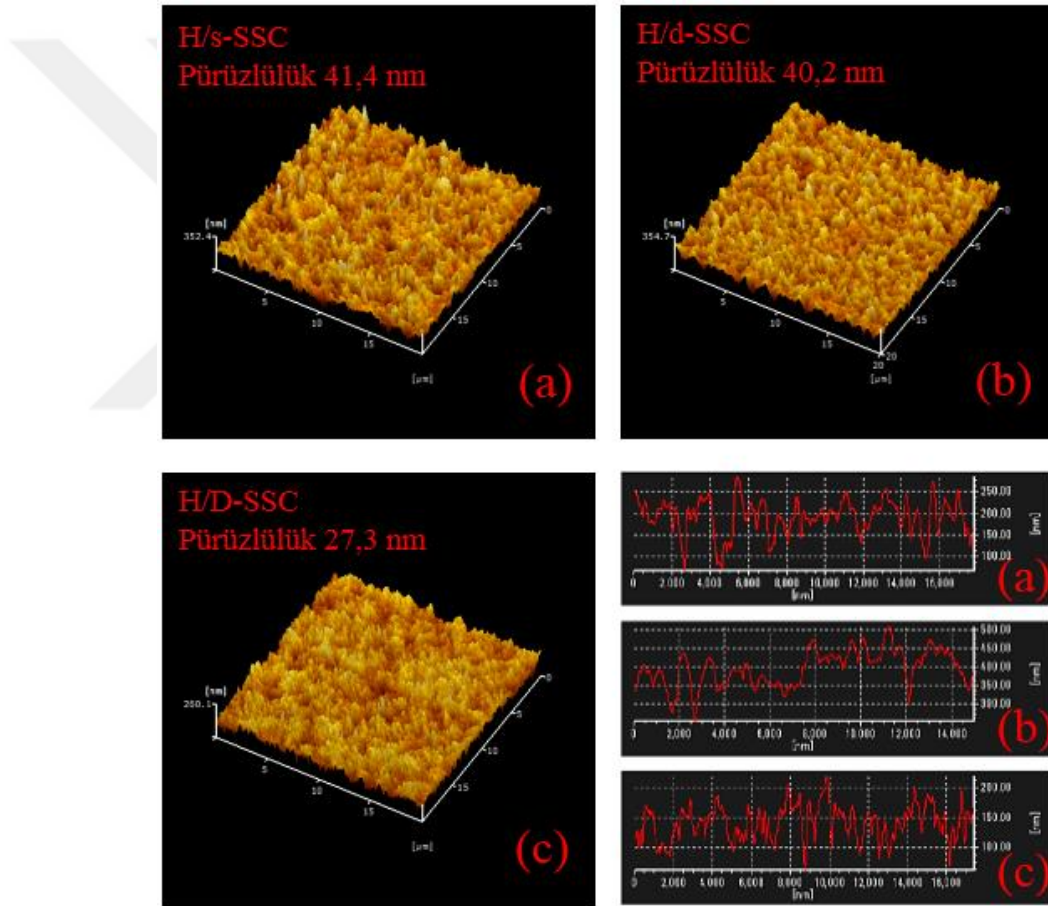
ve d-SSC yaklaşımlarının avantajlarını birleştirdiği ve böylece daha uygun bir ıslanabilirlik ve çekirdekleşme meydana getirdiği söylenebilir. Dolayısıyla, s-SSC aşamasında altlık yüzey enerjisi ve çekirdekleşmiş perovskit başlatıcı türler ile dizayn edilmiş bir platform meydana gelirken, d-SSC aşamasında morfolojik kusurların minimum olacağı üniform ve daha sıkı (taneciklerin veya tabakaların bütünleşmiş olduğu) bir yapı meydana geldiği söylenebilir. Diğer bir deyişle,deşik ve boşlukların oluşumu s-SSC ve d-SSC yaklaşımlarının birlikte kullanılması ile azaltılabilir veya yok edilebilir.

RT durumunda elde edilen morfolojik gelişmelere ek olarak ısıtılmış çözelti ve altlıkların kullanıldığı durumda (H) daha belirgin değişimler gözlenmiş ve daha kaliteli perovskit ince filmler elde edilmiştir. Şekil 4.41 (d) ve (e)'de H/s-SSC ve H/d-SSC yaklaşımları ile hazırlanan ince filmlerde baskın olarak boşluk kusurlarının olduğu ve bu boşlukların mikron mertebede geniş tanecikleri çevrelediği görülmektedir. Isıtılmış altlık veya çözelti kullanılarak hazırlanmış perovskit ince filmlerde tanecik boyutlarında iyileşmelerin olduğu literatürde rapor edilmiştir (Nie *et al.* 2015) ve bu gelişme çözücünün daha hızlı buharlaşması durumuna atfedilmiştir. Böylece daha geniş tanecikler, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ve PbCl_2 başlatıcı tuzların ısıtılma işlemi ile artan reaksiyon ve çözünürlük derecesine, ısıtılmış altlığın ise çekirdekleşme ve kristallenmeye katkısıyla meydana geldiği söylenebilir. Dolayısıyla, D-SSC yaklaşımı ile statik aşamada yerleşmiş perovskit çekirdek oluşumuyla uygun altlık yüzeyinin meydana geldiği ve dinamik aşamada geniş ve birbirine gömülü yoğun tanecik oluşumunun sağlandığı açıktır.

Şekil 4.42'de H/s-SSC, H/d-SSC ve H/D-SSC yaklaşımları ile hazırlanmış perovskit ince filmlerin AFM görüntüleri verilmiştir. AFM sonuçları da morfolojide belirgin bir iyileşmenin olduğunu göstermektedir. Özellikle yüzey pürüzlülüğü (RMS) 41 nm mertebesinden 27 nm mertebesine gerilemiş ve aygıt fabrikasyonu için daha uygun film yüzeyi elde edilmiştir. Dahası, kaplama ve tavlama esnasında başlatıcı kütle kaybı morfolojik kusurlar kadar kristal faz saflığını bozan önemli bir diğer etkidir. Bundan dolayı s-SSC aşamada elde edilmiş çekirdek tabakası yalnızca uygun bir alt tabaka

meydana getirmeyip aynı zamanda kütle kaybını azaltma veya engelleme aşamasında da katkı sağlayabilir.

Sonuç olarak, SEM görüntüleri dikkate alındığında s-SSC ve d-SSC yaklaşımlarının birlikte kullanılması morfolojik kusurların azaltılması veya yok edilmesine katkı sağladığı ve böylece yalnızca iyileşen morfoloji değil aynı zamanda ince filmin yüzey örtme kapasitesinin de iyileştiği görüldü.



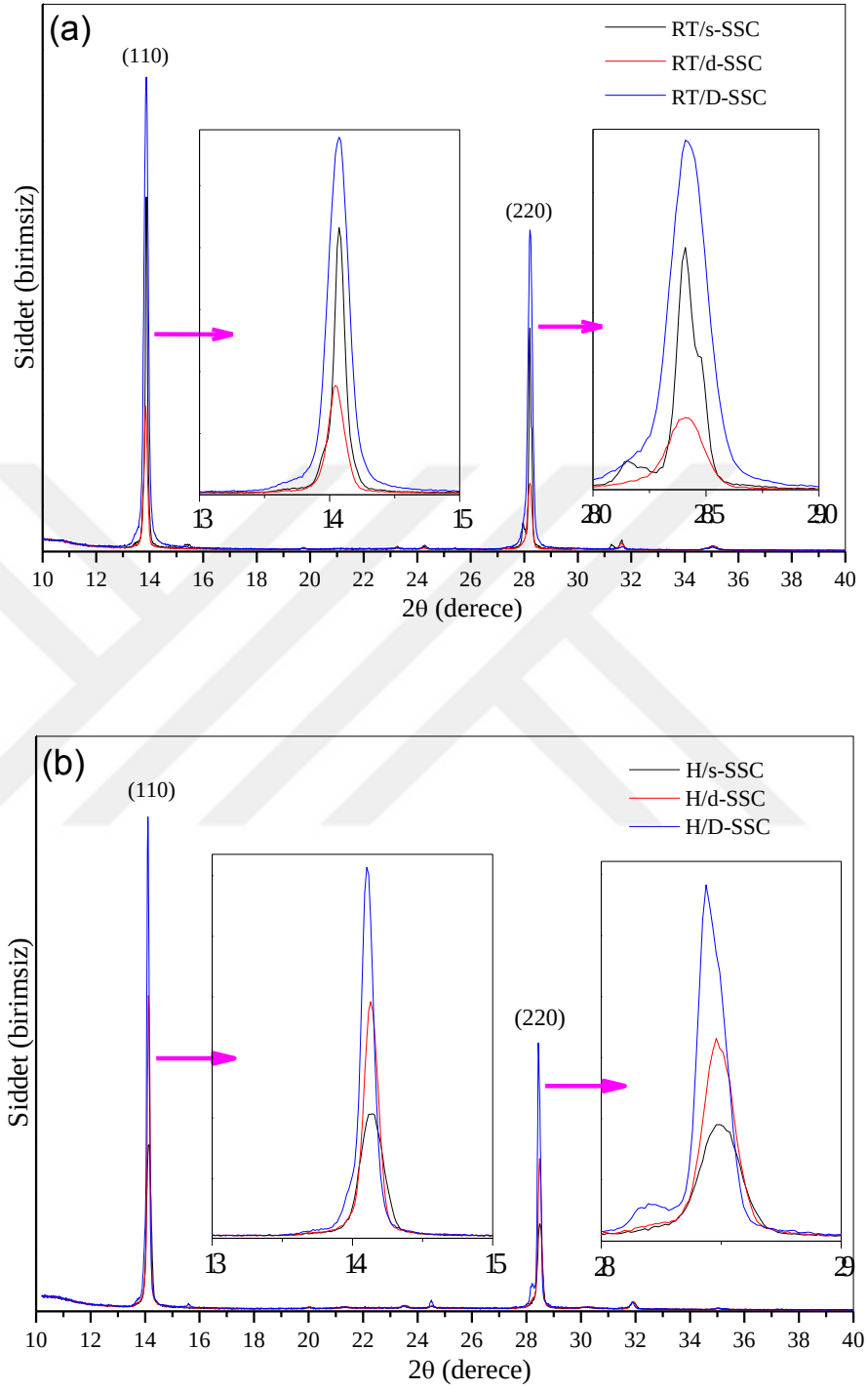
Şekil 4.42. Perovskite ince filmlere ait AFM görüntüleri

Morfolojik iyileşmelerin gözlemlendiği çalışmalara ek olarak SSC yaklaşımlarının perovskit ince film kristal yapı kalitesine etkisinin incelenmesi amacıyla XRD ölçümleri alınmış ve Şekil 4.43 (a) ve (b)'de sırasıyla RT ve H durumları için tavlama sonrası filmlere ait XRD desenleri verilmiştir. Tüm kaplama yaklaşımı ile elde edilmiş ince filmler 14° , 28° ve 32°

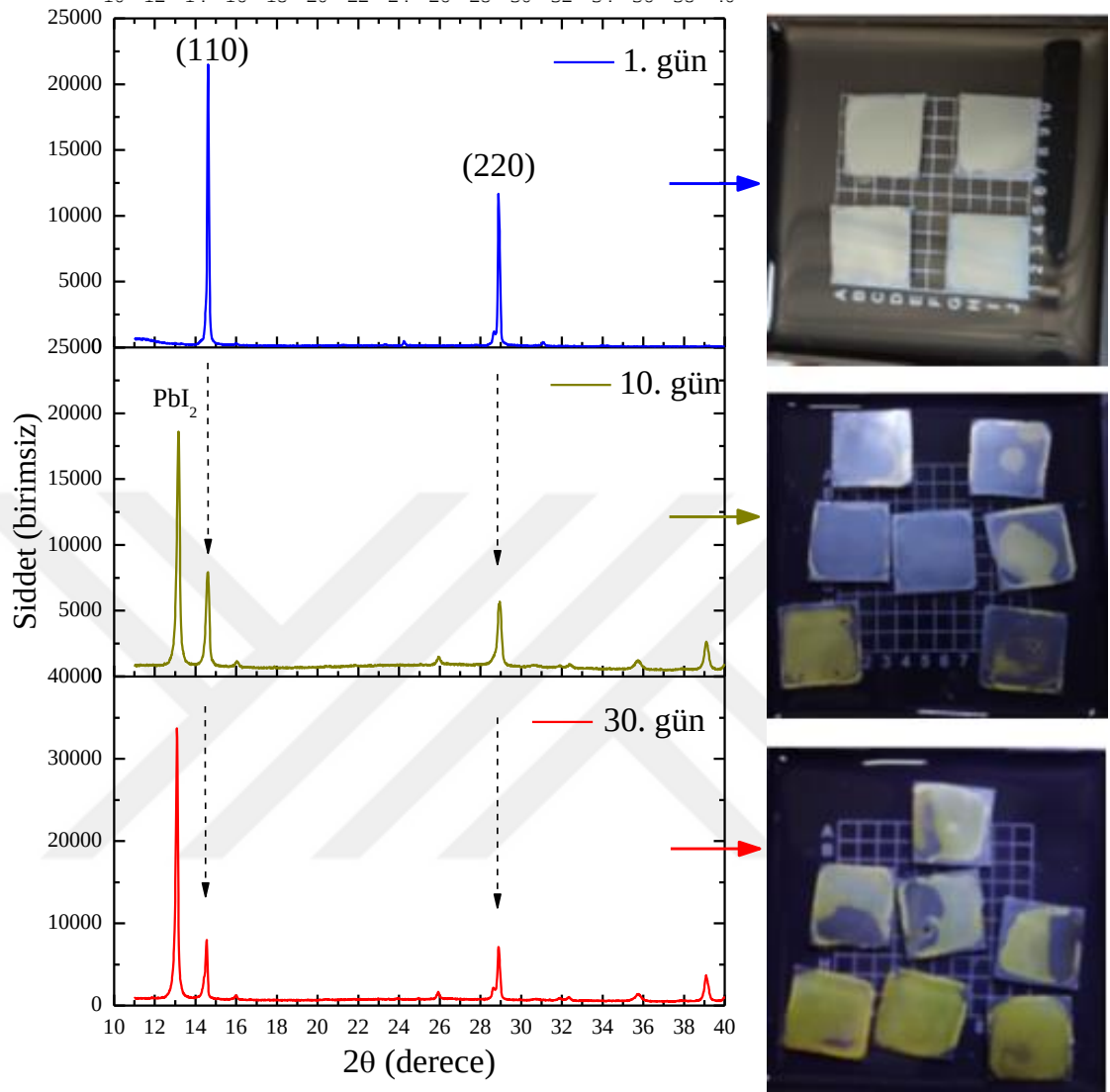
kırınım açısında baskın pikler göstermiştir. Bu pikler literatürde rapor edilmiş birçok farklı metotla elde edilen perovskit ince filmlerin karakteristik kırınım pikleri ile uyum içerisindedir (Liu *et al.* 2013; Zhang *et al.* 2015). Bu pikler sırasıyla [110], [220] ve [310] kristal düzlemleriyle ilişkilidir ve altlığa paralel büyüme yönelimine sahip kaliteli perovskit ince filmlerin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.43 (a) ve (b) incelendiğinde D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan ince filmlerin kırınım piklerin şiddetinde belirgin bir artış görülmektedir. Daha önemlisi H/D-SSC yaklaşımli filmin [110] yönelimli kırınım piki artan şiddetle beraber daha keskin bir hal almıştır. Bu keskinlik ve şiddet artışı faz saflığının yüksek seviyede oluşuna atfedilir (Nie *et al.* 2015; Qing *et al.* 2015). Şekil 4.45’de verilen EDAX sonuçları da kaplama yaklaşımında D-SSC’ye doğru gidildikçe perovskit ince film içerisinde yer değiştirmeye bağlı element dağılımının iyileştiği açıkça görülmektedir. Bu kararlı dağılım kristal yapı içerisinde tek fazlı yerleşmeye atfedilebilir.

Kristal yapıda meydana gelen iyileşme özellikle H durumunda gerçekleştirilen kaplama yaklaşımlarına ait morfolojik iyileşme ile oldukça uyumludur. XRD sonuçları kullanılarak tüm ince filmlerin [110] baskın yönelimli kırınım piki için FWHM değeri belirlenmiştir. RT/s-SSC yaklaşımından RT/D-SSC yaklaşımına doğru ince film FWHM değerleri sırasıyla 0,112, 0,151 ve 0,183 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen FWHM değerleri belirgin bir artışın olduğunu göstermektedir. Bu değişim D-SSC yaklaşımına doğru ince film içerisinde artan stresin bir yansıması olarak kabul edilebilir. Aksine, H/s-SSC yaklaşımından H/D-SSC yaklaşımına doğru ince filmlerin FWHM değerleri morfolojik iyileşmelerle uyumlu bir şekilde azalma göstermiştir ve bu değerler sırasıyla 0,203, 0,125 ve 0,104 olarak belirlenmiştir. Bu azalış kristal yapıda ve tanecik boyutunda meydana gelen iyileşmelere atfedilebilir.

Diğer taraftan, [220] yönelimli kırınım piki dikkate alındığında tüm ince filmler için FWHM değerlerinde artışın olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum tüm kaplama yaklaşımlarında s-SSC’den D-SSC’ye doğru [220] yöneliminde stres oluşumunun meydana geldiğini göstermektedir.

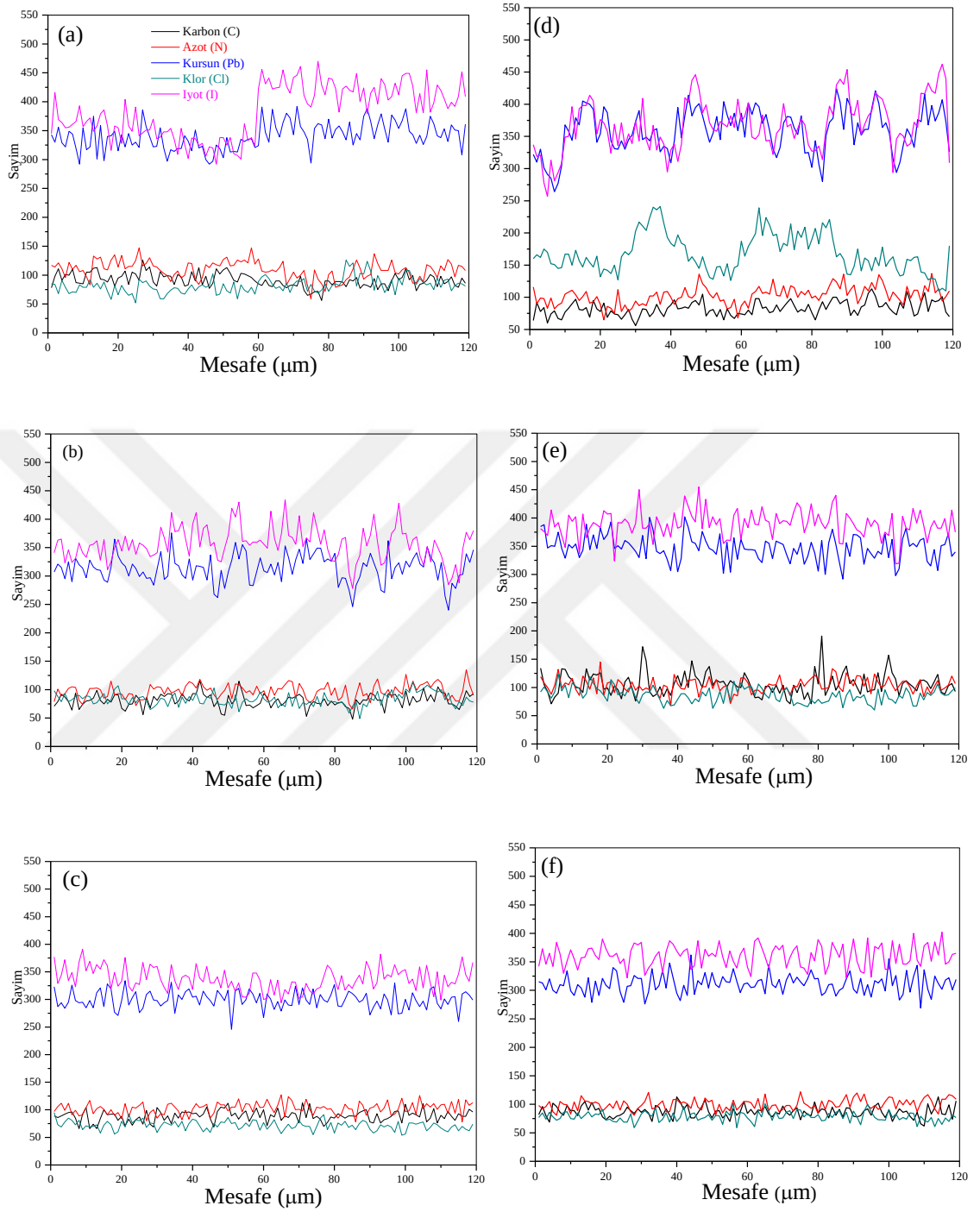


Şekil 4.43. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin XRD desenleri



Şekil 4.44. H/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanmış perovskit ince filmlerin ~%50 nem oranına sahip atmosferik ortamda bekletilme süresine bağlı kristal yapı ve görünüm değişimi

Organik ince filmlerde olduğu gibi hibrit perovskit ince filmler de atmosferik ortamlarda kolayca deforme olabilmektedir. Şekil 4.44’de H/D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış filmlerin deformasyon sürecine ait XRD ölçüm sonuçları ve ince filmlere ait fotoğraflar verilmiştir. Perovskit ince filmler için 30 günlük atmosferik deformasyon süresi azımsanmayacak bir zaman aralığı olup yapısal kalitenin bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

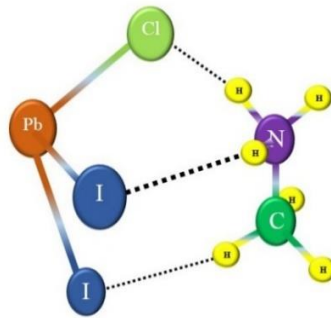


Şekil 4.45. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin EDAX analizi

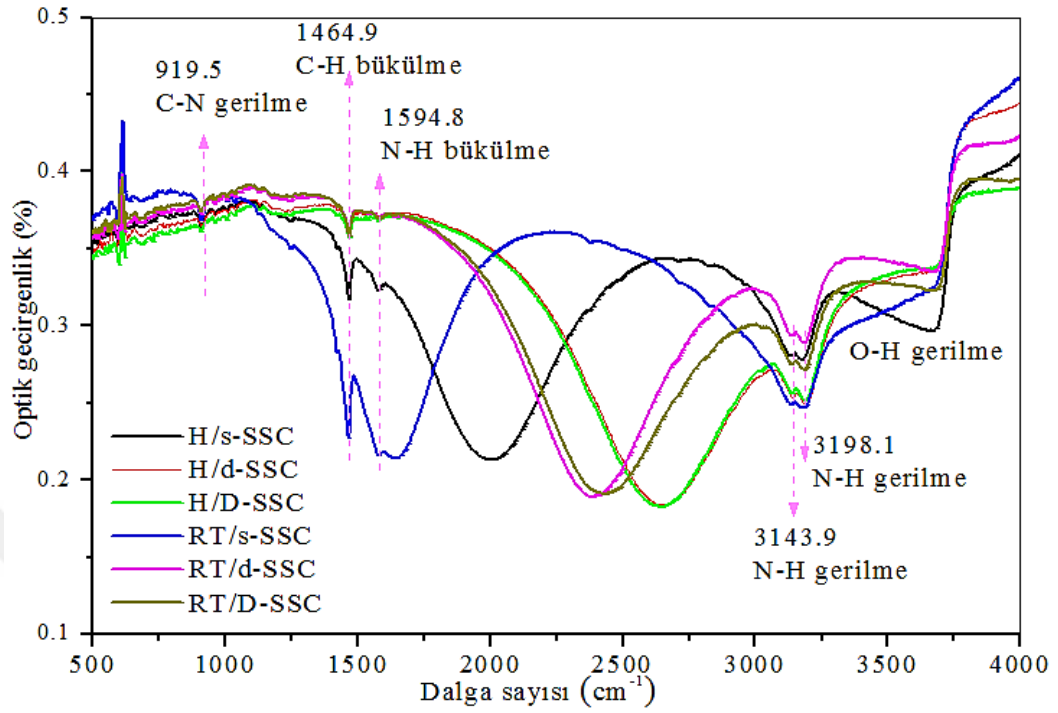
(a) RT/s-SCC, (b) RT/d-SSC, (c) RT/D-SSC, (d) H/s-SSC, (e) H/d-SSC, (f) H/D-SSC

Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizine ait optik geçirgenlik spektrumu Şekil 4.47’de verilmiştir. Spektrumda görüldüğü gibi tüm ince filmler 919,5, 1464,9, 1594,8, 3143,9, 3198,1 ve 3670 cm^{-1} ’de soğurma piki vermiştir. Bu pikler sırasıyla, C-N gerilme, C-H bükülme, N-H bükülme, simetrik N-H gerilme, simetrik olmayan N-H gerilme ve OH gerilme salınımlarına ait rezonans piklerine karşılık gelmektedir (Bhatt *et al.* 2015; Choudhury *et al.* 2016; Manshor *et al.* 2016). Zayıf OH titreşim piki ölçümlerin atmosfer şartlarında yapılmasından dolayı ince film yüzeyinde meydana gelen bağlanmalara atfedilebilir.

Diğer taraftan, C-H bükülme ve N-H bükülme pik şiddetinin d-SSC’den D-SSC’ye doğru sönümlendiği görülmektedir. Ancak, 1600 ile 3000 cm^{-1} spektrum aralığında d-SSC’den D-SSC’ye doğru tüm ince filmlerde baskın ve yayvan bir pikin meydana geldiği ve bu piklerin 1643 cm^{-1} ’den 3000 cm^{-1} ’e doğru kaydığı görülmektedir. Bu durumun ince filmlerde meydana gelebilecek bozulmalardan kaynaklanma olasılığına karşın aynı şartlarda yeni numuneler hazırlanmış ve ölçümler tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar bu kaymanın kaplama yaklaşımına bağlı bir değiş olduğunu göstermiştir. Dahası, d-SSC ve D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış ince filmlerin bu yayvan pikleri neredeyse süper pozisyon (üst üste binme) oluşturmuştur. Bu sonuç Bragg yasası gereği PEDOT:PSS/Perovskit arayüzeyinde meydana gelen saçılma sonucu arayüzey kalınlığına atfedilmiş ve D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan ince filmlerde arayüzeyin daha ince olduğu sonucuna varılmıştır.



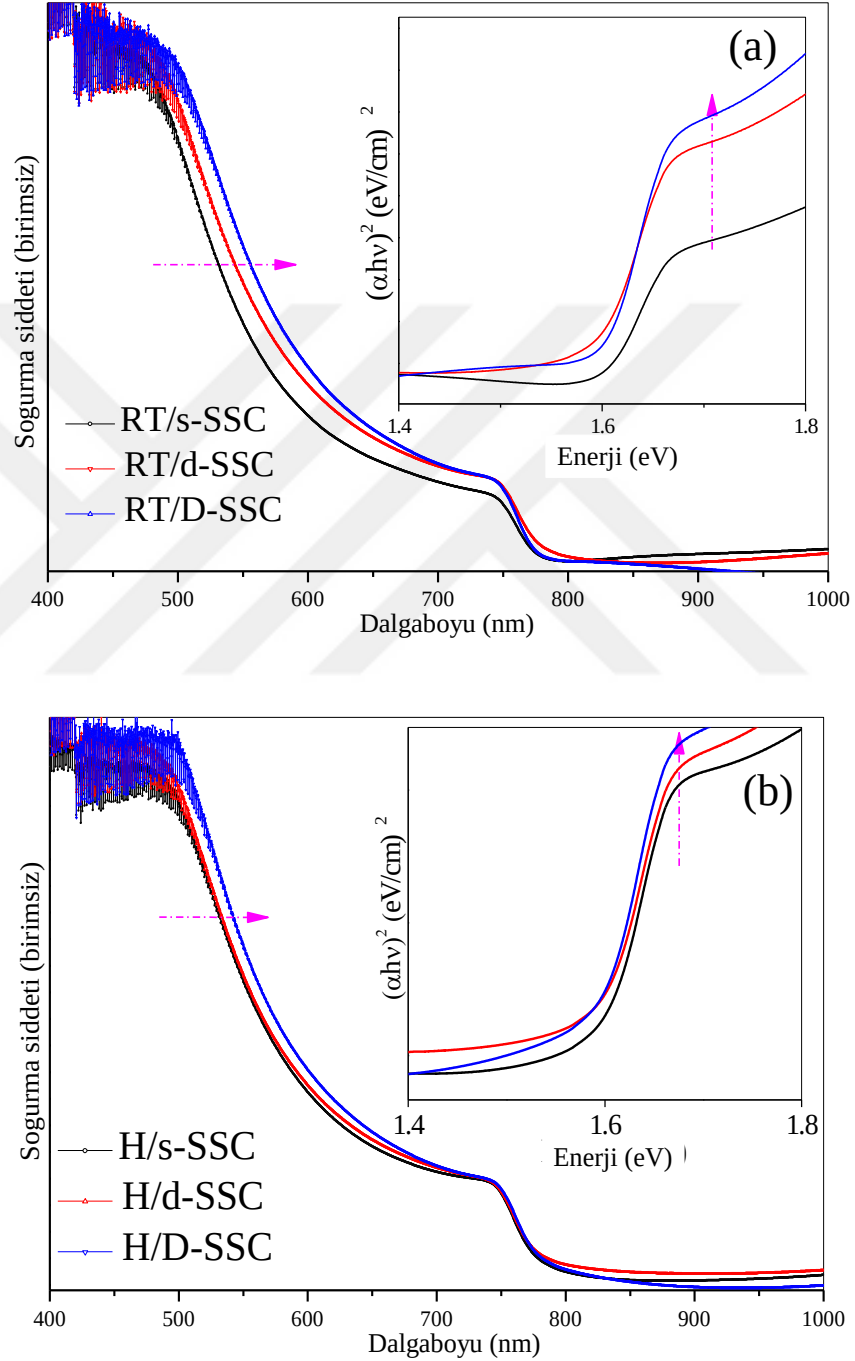
Şekil 4.46. DFT hesaplamalardan elde edilmiş $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ince filmin en iyi bağlanma yapısı (Choudhury *et al.* 2016)



Şekil 4.47. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin FTIR spektrumu

Güneş hücrelerinde kullanılacak soğurucu tabakanın aygıt performansını etkileyen en önemli özelliklerinden biri soğurucunun soğurma spektrum aralığı ve soğurma katsayısıdır. Farklı kaplama yaklaşımlarının bu özellik üzerine etkisini incelemek için tüm perovskit ince filmlerin UV-vis soğurma ölçümleri alınmış ve ince filmlerin optik soğurma davranışları Şekil 4.48’de verilmiştir. Şekil 4.48 (a) ve (b)’de tüm perovskit ince filmlerin benzer optik soğurma karakteristiğine sahip olduğunu ve yaklaşık 775 nm civarında soğurma kıyısına sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.48 (a) ve (b)’de şekil içerisinde verilmiş soğurma katsayısı $(\alpha h\nu)^2$ -enerji $(h\nu)$ grafiğinden ince filmlerin band aralığının (E_g) birbirine yakın olduğu (1,58 eV) ve 10^5 cm^{-1} mertebede soğurma katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen soğurma karakteristiği, band aralığı değeri ve soğurma katsayısı literatürle oldukça uyumlu olup ince filmlerin optik özelliklerinin arzu edilen mertebede olduğu söylenebilir (Kulkarni *et al.* 2014; Kim *et al.* 2015). Ayrıca, film kristal kalitesi için bir ipucu olan PbX_2 kırılma piki XRD örneklerinde gözlenmediği gibi soğurma karakteristiğinde de gözlenmemiştir. Böyle bir pik, 500 nm civarında soğurma eğrisi üzerinde bir omuz piki olarak kendini göstermektedir. Bu ortak

özelliklerin dışında perovskit ince filmlerin kaplama yaklaşımına bağlı optik soğurma performanslarında değişimlerin olduğu gözlenmiştir.



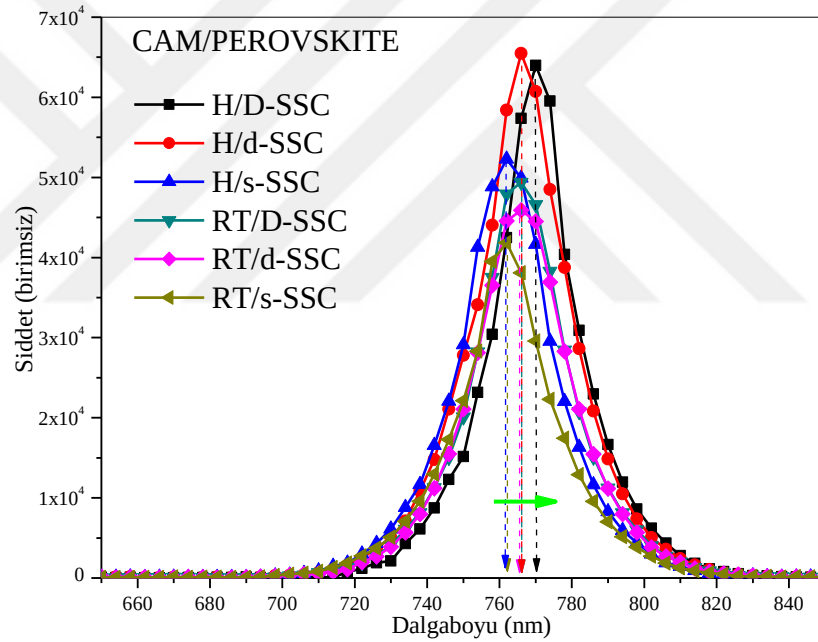
Şekil 4.48. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile elde edilmiş perovskit ince filmlerin soğurma spektrumu

(a) RT/s-SSC, RT/d-SSC, RT/D-SSC, (b) H/s-SSC, H/d-SSC, H/D-SSC

Öncelikle ikili kaplama ile hazırlanan filmlerin soğurma eğrilerinin diğer ince filmlerin soğurma eğrilerini kapsadığı ve böylece soğurma veriminde (gelen foton/soğurulan foton) bir iyileşmenin olduğu rahatlıkla söylenebilir. Diğer taraftan, soğurma kenarının ikili kaplama yaklaşımı ile hazırlanan filmlerde belirgin bir şekilde keskinleştiği ve arttığı görülmektedir. Bu iyileşmeler, morfolojik kusurların iyileşmesinin yanı sıra birbiriyle iç içe geçmiş ve daha büyük kristal taneciklere sahip ince filmin yoğunluğuna atfedilebilir. Shi *et al.* rapor ettikleri çalışmada MAPbX₃ tek kristallerde keskin ve şiddetli soğurma kıyısı gözlemlenmişler ve bu davranışı kristalin sürekli yapısal düzenine atfetmişlerdir (Shi *et al.* 2015). Elde edilen veriler üzerinden soğurma kenarının keskinliği ve şiddetinin ince filmin yüzey özelliklerine, kristal saflığına ve yoğununa bağlı olduğu, soğurma spektrumunda meydana gelen iyileşmenin ise altlığı örtme kapasitesine bağlı olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, morfolojik, yapısal ve optik özelliklerin kaplama yaklaşımıyla değişimleri dikkate alındığında ikili kaplama yaklaşımı ile hazırlanan ince filmlerin daha uygun olduğu açıkça ortaya konmuştur.

HTL ve ETL tabakanın bir veya her ikisi kullanılarak perovskit soğurucu tabaka ile kontak oluşturması sonucu soğurucu tabakada fotoluminesans (PL) şiddet sönümlenmesi meydana gelmektedir (Wang *et al.* 2014; Zhu *et al.* 2016). Verimli bir sönümlenme kontak oluşturulan tabakalar arasındaki arayüzeyde verimli yük aktarımının ve azalmış ışımasız rekombinasyonun sağlandığı anlamına gelir (Docampo *et al.* 2013). Ayrıca, arayüzey kalitesi eksiton bağlanma enerjisini değiştirebilir ve böylece küçük bağlanma enerjisi rekombinasyon olasılığını azaltacağından aygıt kuantum veriminde iyileşmeye sebep olacaktır (Shi and Xu 2015). Bu yüzden, farklı kaplama yaklaşımları kullanılarak cam altlıklar üzerine hazırlanmış perovskit ince filmlerin PL ölçümleri alınmış ve Şekil 4.49'da verilmiştir. Her bir film için elde edilmiş PL spektrumu literatür ile uyumlu olup s-SSC yaklaşımından D-SSC yaklaşımına doğru pik tepesi yaklaşık 5 nm kaymıştır. Bu pik kayması soğurma ölçüm sonuçlarında soğurma kıyısında meydana gelen kayma ile uyumlu olup bant aralığında meydana gelen önemsenmeyecek mertebedeki değişimin bir yansımasıdır. Bu ölçümlere ek olarak ara-yüzey kalitesinin değerlendirilmesi amacıyla HTL olarak kullanılan PEDOT: PSS ince film üzerine perovskit filmler kaplanmış ve tekrar PL ölçümleri alınarak Şekil 4.50 (a)'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde

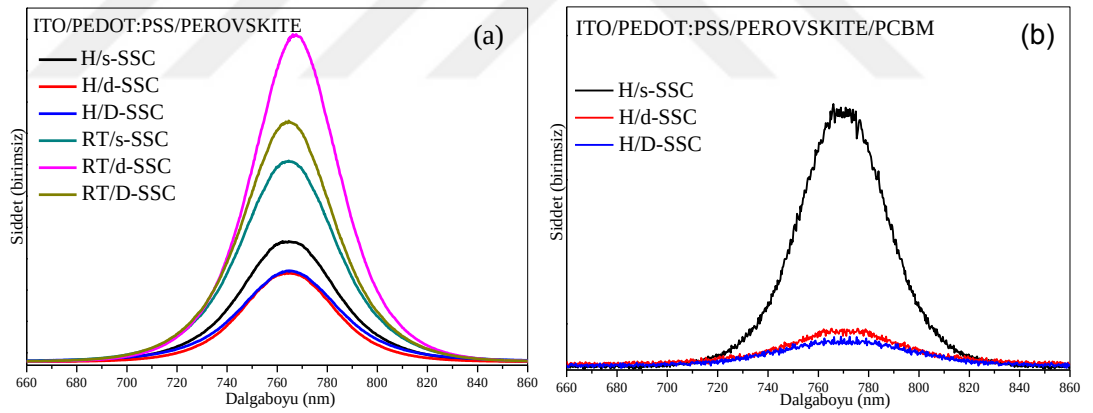
edilen PL spektrumları karşılaştırıldığında belirgin bir sönümlenme gözlenmiştir (Liu *et al.* 2015). Şekil 4.50 (a)'da görüldüğü gibi sıcak kaplama ile hazırlanan tüm filmlerde diğerlerine göre daha şiddetli bir sönümlenme olduğu ve en büyük sönümlenmenin H/D-SSC filmde meydana geldiği görülmektedir. Diğer taraftan RT kaplamalarda en büyük sönümlenme RT/s-SSC yaklaşımı ile hazırlanan filmde gözlenmiştir. Bunun sebebi, RT/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan filmde arayüzey boşluklarının oluştuğu ve böylece kontak alanında meydana gelen azalma ile yük aktarımının zayıflaması olabilir. Dolayısıyla, H/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan ince filmlerin arayüzey kalitesinin en iyi olduğu ve arayüzeyde daha verimli yük aktarımının meydana geldiği söylenebilir.



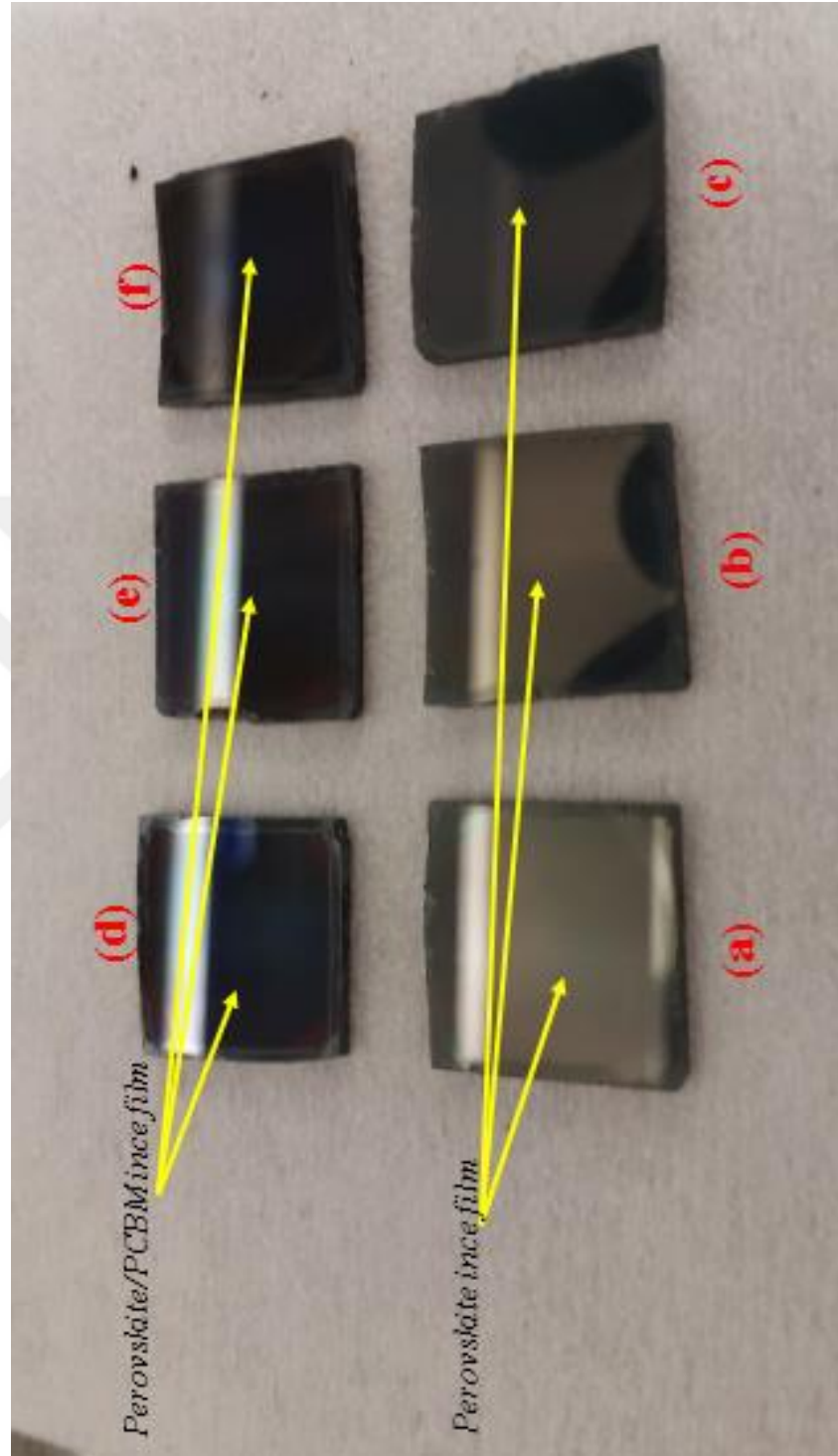
Şekil 4.49. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile cam altlıklar üzerine hazırlanmış perovskit ince filmlerin PL spektrumu

HTL/perovskit arayüzeyi için yapılan PL ölçümlerine ek olarak PEDOT:PSS/perovskit/PCBM ikili arayüzey durumu için de PL ölçümleri alınmıştır. Tek arayüzey durumunda H yaklaşımı kaplama ile en iyi sonuçlar elde edildiğinden ikili arayüzey durumunda PL ölçümler yalnızca H/s-SSC, H/d-SSC ve H/D-SSC ile hazırlanan filmler için yapılmıştır. Elde edilen PL spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.50 (b)'de verilmiştir. PCBM ETL tabakasının varlığında sönümlenme daha da güçlenmiş ve

en büyük sönümlenme yine H/d-SSC ile hazırlanmış perovskit ince filmde gözlenmiştir. Bu sonuç, H/D-SSC ile hazırlanan perovskit ince filmlerde yalnızca HTL arayüzeyinde değil ETL arayüzeyinde de en verimli yük aktarımının meydana geldiğini göstermiştir. Bu durum H/D-SSC yaklaşımı kullanıldığında perovskit ince film kalitesinin yanı sıra PCBM ince film kalitesinin de iyileşmesine sebep olduğunu gösterir. Şekil 4.51’de perovskit ince filmlerin ve bu filmlerin üzerine kaplanmış PCBM ince filmlerin fotoğrafları verilmiştir. Çıplak gözle bakıldığında dahi iyileşmenin püslü yüzeyden parlak ve net yüzey ile sonuçlandığı görülmektedir. Bu iyileşmenin bir diğer kanıtı olarak Şekil 4.52’de bu PCBM ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. H/D-SSC ile hazırlanmış perovskit ince film üzerine kaplanmış PCBM ince filmin en pürüzsüz ve morfolojik olarak kusursuz olduğu açıktır. Dolayısıyla, H/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan perovskit ince filmlerin aygıt oluşturulması için en ideal yapısal ve optik özelliklere sahip olduğu açıktır.

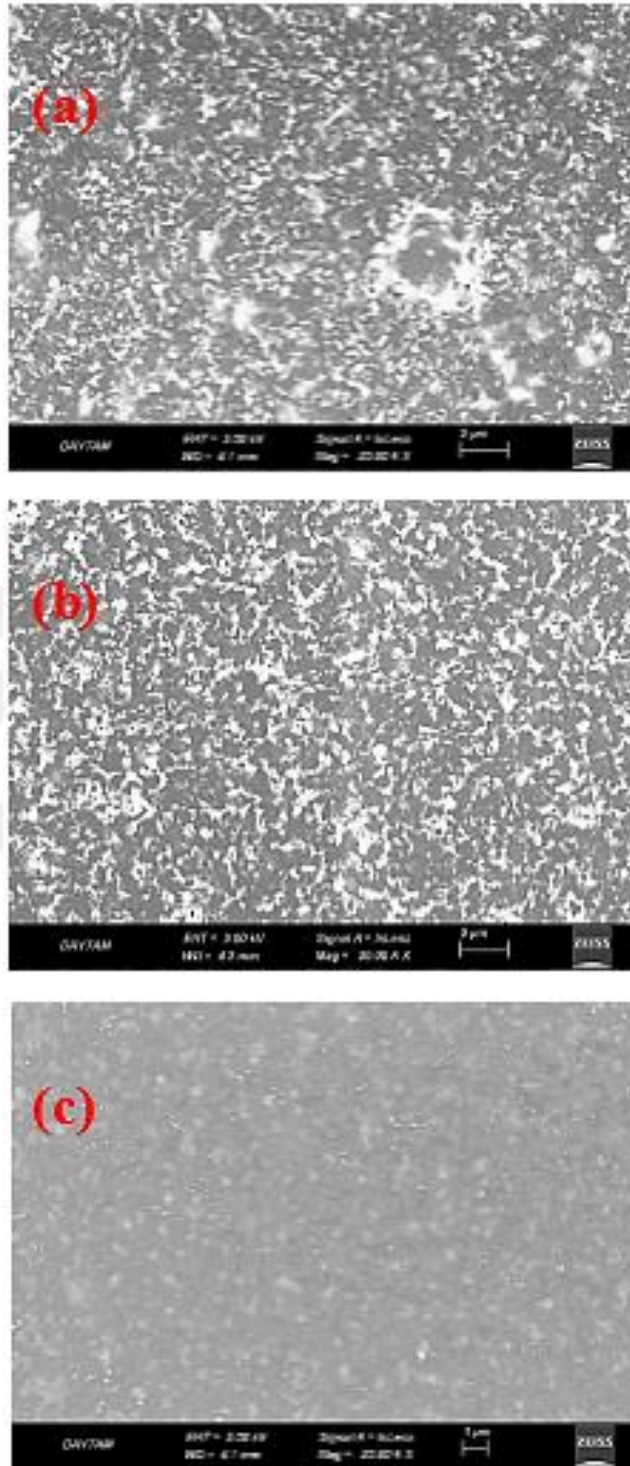


Şekil 4.50. (a) ITO/PEDOT:PSS/Perovskit ince filmlerin PL spektrumu, (b) ITO/PEDOT:PSS/perovskit/PCBM PL spektrumu



Şekil 4.51. Sıcak kaplama yaklaşımı ile hazırlanmış perovskit ve bu filmler üzerine kaplanmış PCBM ince filmlere ait fotoğraf

(a) H/D-SSC, (b) H/d-SSC, (c) H/s-SSC, (d)H/D-SSC perovskit/PCBM, (e)H/d-SSC perovskit/PCBM, (f)H/s-SSC perovskit/PCBM



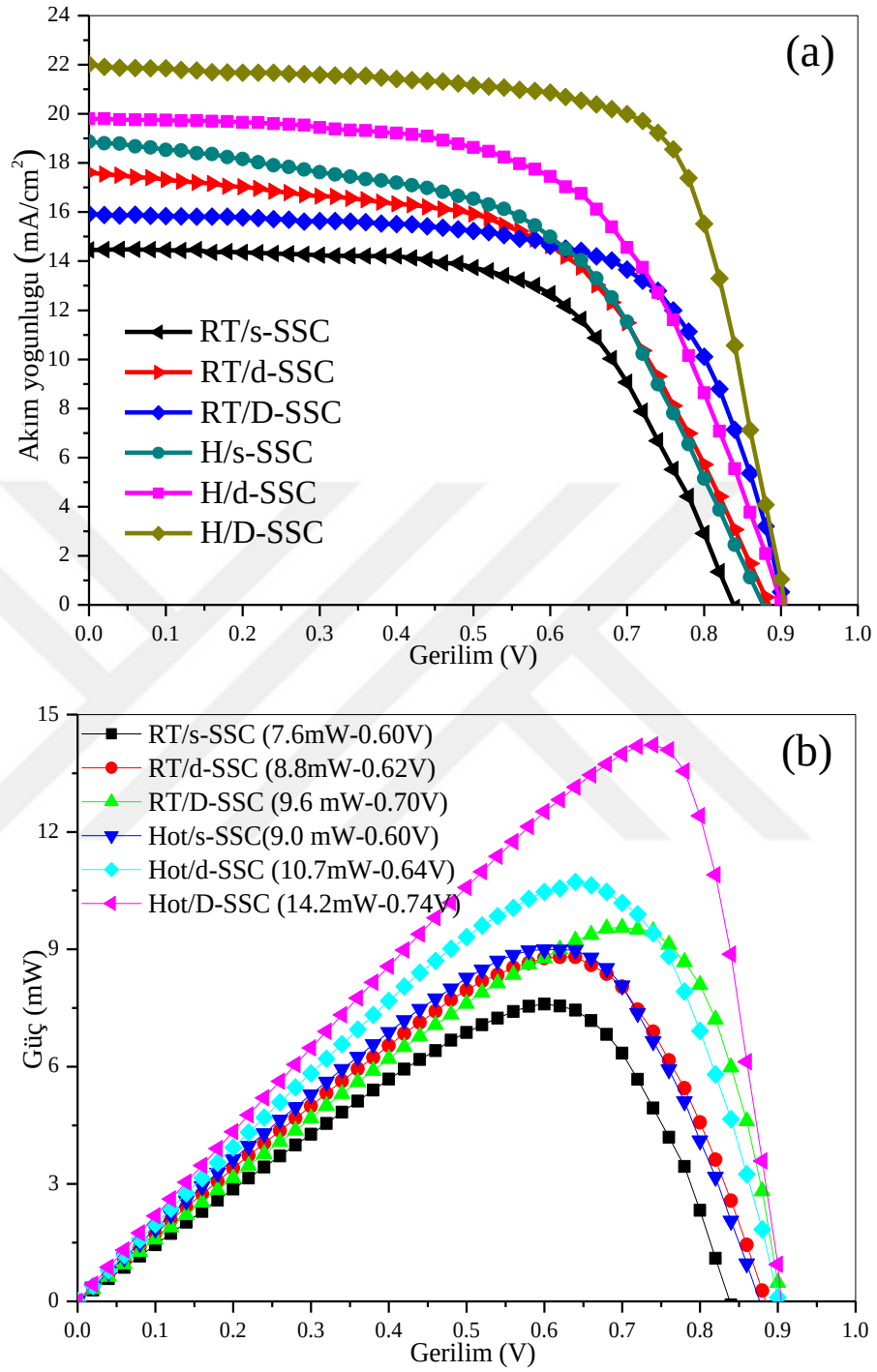
Şekil 4.52. Sıcak kaplama yaklaşımı ile hazırlanmış ITO/PEDOT:PSS/perovskit altlık üzerine kaplanmış PCBM ince filmlere ait SEM görüntüleri
(a) H/s-SSC, (b) H/d-SSC ve (c) H/D-SSC

Tek çözeltiden farklı kaplama yaklaşımları ile hazırlanış hibrit perovskit ince filmlerin morfolojik, yapısal, optik ve arayüzey özelliklerinin incelenmesi ve tartışılması sonrası aygıt performansları incelenmiştir. Çizelge 4.6’da verildiği gibi elde edilen aygıtların J_{sc} (mA/cm^2), V_{oc} (V), FF (%) ve PCE (%) performans parametreleri belirlenmiştir. Güneş hücreleri $0,03 \text{ cm}^2$ yüzey alanına ve ITO/PEDOT:PSS ($\sim 50 \text{ nm}$)/Perovskit ($\sim 320 \text{ nm}$)/PCBM ($\sim 75 \text{ nm}$)/Al (100 nm) mimariye sahiptir. AM 1.5G bir güneş ışığı altında en iyi aygıtlara ait fotovoltaiik J-V karakteristiği Şekil 4.53 (a)’da ve elektriksel güç-gerilim eğrileri Şekil 4.53 (b)’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.6. Hibrit perovskit güneş hücrelerine ait performans parametreleri

SSC yaklaşımı	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	$\eta_{ortalama}$ (%)
RT/s-SSC	14,51	0,84	0,61	7,43	$6,52 \pm 0,96$
RT/d-SSC	17,61	0,87	0,61	9,35	$8,12 \pm 0,92$
RT/D-SSC	15,92	0,90	0,64	9,17	$8,38 \pm 0,71$
H/s-SSC	18,86	0,87	0,59	9,68	$8,82 \pm 0,91$
H/d-SSC	19,79	0,90	0,62	11,1	$10,1 \pm 0,76$
H/D-SSC	22,03	0,91	0,73	14,7	$13,9 \pm 0,63$

RT tabanlı güneş hücreleri perovskit güneş hücreleri için orta seviye sayılabilecek PCE performansı göstermiş olup %9,35 PCE değeri ile RT/d-SSC yaklaşımlı hücrede maksimum değer almıştır. Ancak, en büyük ortalama PCE değeri ve en küçük standart sapma değeri RT/D-SSC yaklaşımlı hücelere aittir. Bu sonuç RT/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan perovskit ince filmlerin tekrar elde edilebilir hücre performansının daha kararlı olduğu anlamına gelmektedir. Diğer taraftan, H tabanlı güneş hücrelerinde elde edilen en küçük verimin dahi RT tabanlı tüm aygıt verimlerinden büyük olduğu açıkça görülmektedir. Dahası, H/D-SSC yaklaşımlı hücre verimi %14,7 PCE değeri ile diğerlerinden oldukça öndedir. Bu sonuç daha önce yapılan tüm tartışmaları doğrular niteliktedir. PCE değerinde ki bu belirgin artış J_{sc} 14,51’den 22,03 mA/cm^2 ’ye, V_{oc} 0,87’den 0,91 V’a ve FF 0,59’dan 0,73’e artacak şekilde tüm parametrelerdeki artışın bir sonucudur.



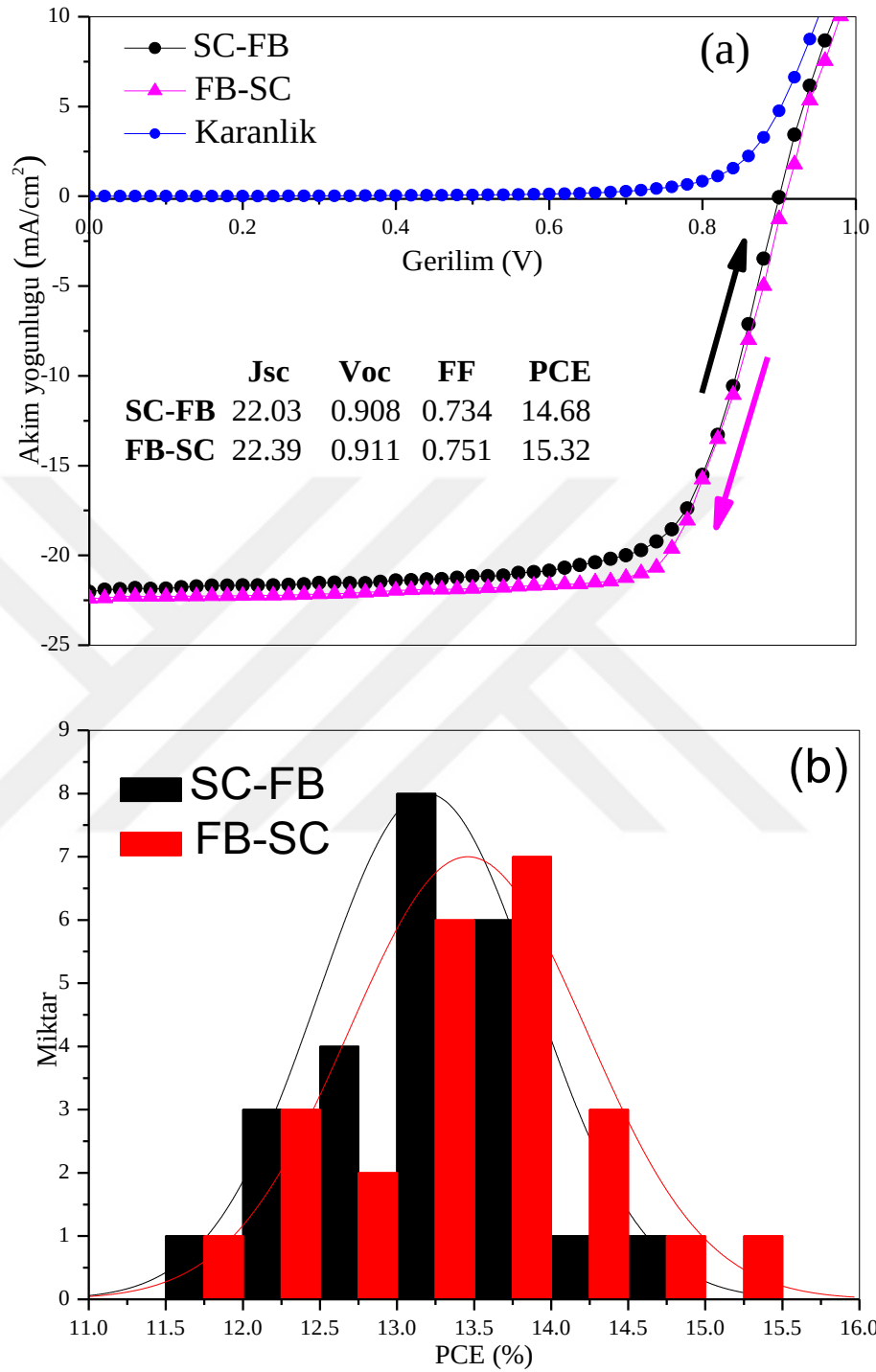
Şekil 4.53. Hibrit perovskit güneş hücrelerine ait; (a) Akım yoğunluğu (J)-Gerilim (V) ve (b) Güç (W)-Gerilim (V) karakteristikleri

Hibrit perovskit güneş hücrelerinde perovskit ince filme ait morfoloji (Salim *et al.* 2015), yük taşıyıcı yaşam süresi (Song *et al.* 2015), yük ayrımı - aktarımı (Chang *et al.* 2016) ve

iyon göçü (Yuan and Huang 2016) özellikleri aygıt performansını direkt etkileyen özelliklerdir. Böylece, RT/s-SSC yaklaşımli güneş hücresinde gözlenen en küçük akım yoğunluğunun sebebi zayıf ışık soğurma ve rekombinasyon merkezi gibi davranabilen tanecik sınırlarının yoğun oluşudur. Diğer taraftan, diğer aygıtlara yakın FF değeri Şekil 4.50 (a) için yapılan değerlendirmeler dikkate alındığında arayüzey kalitesine atfedilebilir. Ancak, H/s-SSC yaklaşımli filmlerde gözlenen delikli yapı ve geniş boşluklar aktarım tabakaları arasında kontak alanları oluşturduğundan küçük FF ve V_{oc} değerlerinin gözlenmesine sebep olmuştur. Dolayısıyla, H/D-SSC yaklaşımli perovskit film ve üzerine kaplanan PCBM tabakanın en uygun özelliklere sahip olması katot elektrot (Al) kalitesini de olumlu etkileyeceği açıktır. Bu iyileşmelerin bir sonucu olarak en büyük performans parametreleri ile en yüksek verim değerinin elde edilmiş olması şaşırtıcı değildir.

Perovskit güneş hücrelerinde PCE değerinin iyileştirilmesi kadar aygıt J-V karakteristiğinde meydana gelen histerezis (gecikme) davranışının da iyileştirilmesi önemlidir. Histerezis davranışı perovskit güneş hücrelerinde ferro-elektrik davranış ve iyon göçü ile meydana gelen kusur temelli rekombinasyon sonucu gözlenmekte olup zayıf ince film kalitesinden kaynaklanmaktadır (Chen *et al.* 2015; Calado *et al.* 2016). Bu davranış, J-V ölçümünün düz ve ters tarama sonucu fotovoltaiik parametrelerde meydana gelen değişimle değerlendirilir. Şekil 4.54 (a)'da H/D-SSC yaklaşımli güneş hücresine ait düz (SC-FB) ve ters (FB-SC) tarama altında J-V karakteristiği verilmiştir. Elde edilen J-V eğrileri neredeyse çakışmaktadır ve çok küçük histerezis davranışı gözlenmiştir.

24 farklı H/D-SSC yaklaşımli perovskit güneş hücrelerine ait düz ve ters tarama altında elde edilen PCE değerine ait histogram Şekil 4.54 (b)'de verilmiştir. Histogram pik değerlerinde %0,5 kayma gözlenmiş olup küçük istatistiki dağılım sergilemiştir. H/D-SSC yaklaşımli üretilen en küçük verimli aygıtın PCE değeri diğer tüm aygıtların PCE değerlerinden daha büyük olup verim ve tekrarlanabilirlik açısından en uygun hücrelerdir.

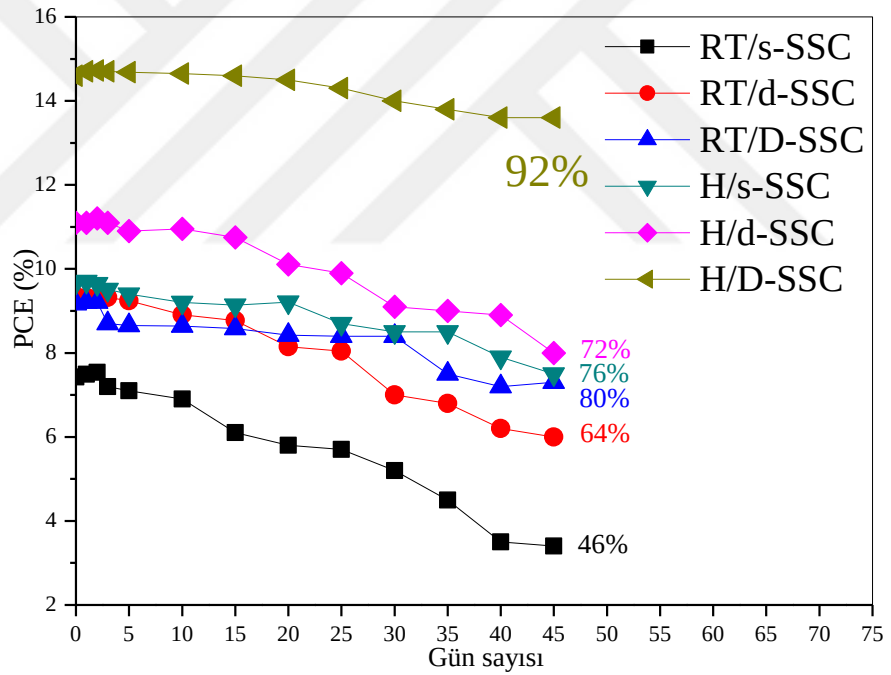


Şekil 4.54. H/D-SSC yaklaşımlı güneş hücresine ait düz ve ters beslem altında; (a) J-V karakteristiği, (b) PCE histogram dağılımı

Verim ve histerezis özelliklerin incelenmesine ek olarak aygıt çalışma kararlılığının incelenmesi için tüm aygıtların 45 gün boyunca belli aralıklarda PCE ölçümleri yapılmış

ve Şekil 4.55’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tüm aygıtlar glovebox içerisinde aynı şartlar altında muhafaza edilmiş olup 45 gün sonrası yapılan ölçümde %92’lik değer ile en kararlı çalışma özelliğini H/D-SSC yaklaşımılı güneş hücresi göstermiştir. Bunun yanında, RT/D-SSC yaklaşımılı güneş hücresi %80’lik PCE değeri ile D-SSC yaklaşımının aygıt çalışma kararlılığını iyileştirdiğini ispatlanmıştır.

Sonuç olarak, H/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan perovskit ince filmlerin morfolojik, yapısal, elektriksel, optik ve aygıt performans özelliklerinin en uygun değerlere sahip olduğu belirlenmiş olup hem kaliteli perovskit ince film kaplama hem de %15 civarı yüksek PCE değerine sahip güneş hücresi üretimi gerçekleştirilmiştir.



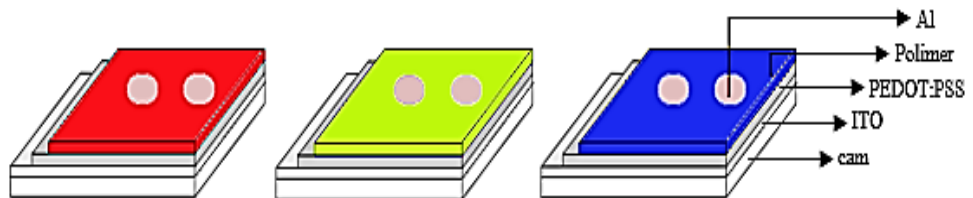
Şekil 4.55. Tek çözeltiden kaplama yaklaşımları ile hazırlanmış hibrit perovskit güneş hücrelerinin zamana bağlı PCE değişim grafiği

4.4. PLED Üretimi

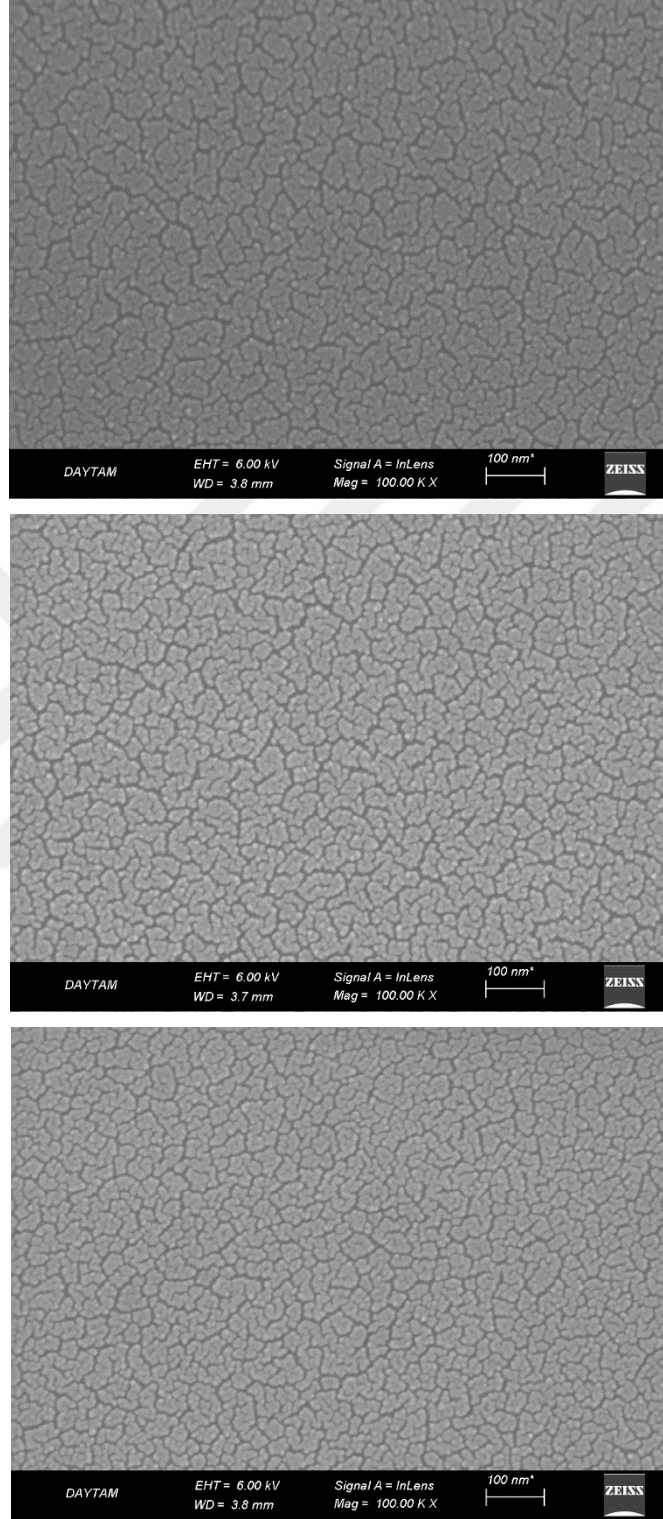
4.4.1. İnce film karakterizasyonu ve nokta kontak PLED üretimi

Bu kısımda Poly(spirobifluorene) (SBF) kopolimerler kullanılarak kırmızı, yeşil ve mavi renkli ışımaya yapan LED fabrikasyonu gerçekleştirilmiş ve PLED'lere ait aygıt yapısı Şekil 4.56'da verilmiştir. Altlık ve anot elektrot olarak kullanılan ITO'nun üzerine hol aktarım tabakası olarak PEDOT:PSS kaplanmıştır. PEDOT:PSS ince filmlerin kaplanması daha önce belirlenen parametreler kullanılarak yapılmış ve film kalınlığı ~50 nm olarak belirlenmiştir. Daha sonra, aktif tabaka olarak kullanılan SBF kopolimerlerin kaplanması için 15 mg/ 1 ml sabit konsantrasyonda çözelti hazırlanmış ve 1000, 2000 ve 3000 rpm değerlerinde kaplama tekrarlanarak film morfolojisi incelenmiştir.

Şekil 4.57'de verilen SEM görüntüleri dikkate alındığında 2000 rpm'de kaplanmış ince filmin yüzey örtme oranı ve morfolojik kusursuzluk açısından en uygun kaplama olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, organik ince filmlerin küçük difüzyon uzunluğuna (<100 nm) sahip olmalarından dolayı film kalınlığı dikkat edilmesi gereken bir diğer parametredir. Bu yüzden, 1000 rpm kaplama hızı ile kaplanmış filmlerin kalın olduğu (~160 nm) ve 3000 rpm'de kaplanan filmlerin ise oldukça ince (~50 nm) olduğu belirlenmiştir. Böylece, morfolojik kusurlarla beraber seri direnç veya kısa devre gibi istenmeyen durumların önlenmesi için 2000 rpm kaplama hızı tercih edildi. 2000 rpm'de kaplanan SBF ince filmlerin kalınlığı ~95 nm olup yük taşıyıcı difüzyon uzunluğu ve morfolojik olarak en uygun filmlerdir.

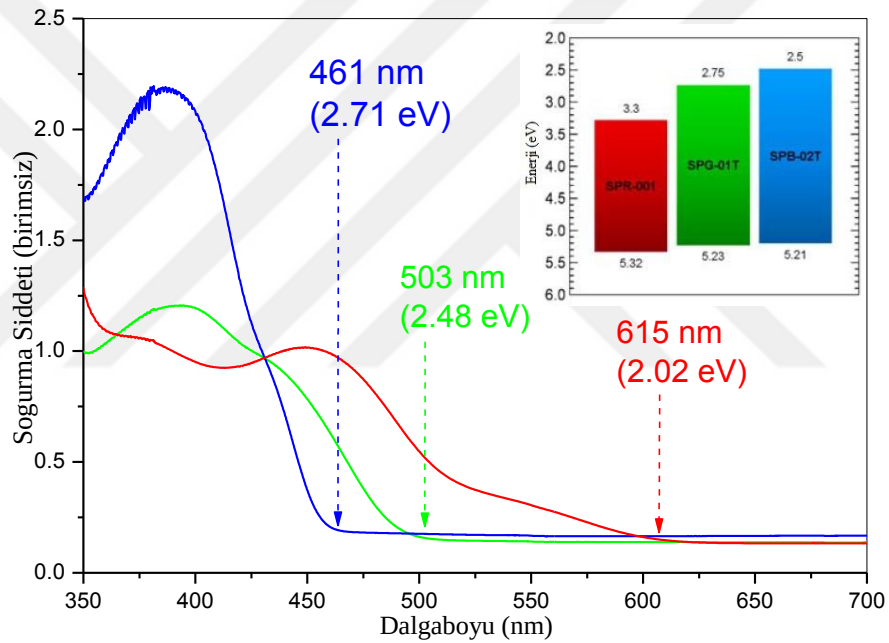


Şekil 4.56. Polimer ışık yayan diyotlara ait aygıt yapısı



Şekil 4.57. Sırası ile 1000 rpm, 2000 rpm ve 3000 rpm değerlerinde kaplanmış filmlerin tavlama sonrası SEM görüntüsü

En uygun kaplama hızı belirlendikten sonra 2000 rpm’de kaplanan ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla UV-vis soğurma ölçümleri alındı. Elde edilen soğurma spektrumunda ITO ve PEDOT:PSS ince filmlerin soğurma etkileri çıkarılmıştır. SBF ince filmlere ait soğurma spektrumu Şekil 4.58’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.58’de görüldüğü gibi SBF-mavi 461 nm, SBF-yeşil 503 nm ve SBF-kırmızı 615 nm dalga boyunda başlayan literatürle uyumlu soğurma kıyısına sahiptir (Lee *et al.* 2012). Polimer materyaller için soğurma kıyısı emisyon dalga boyu hakkında bilgi vermektedir. Aşağıda verilen elektrolüminesans (EL) sonuçları bu yaklaşımı desteklemektedir.

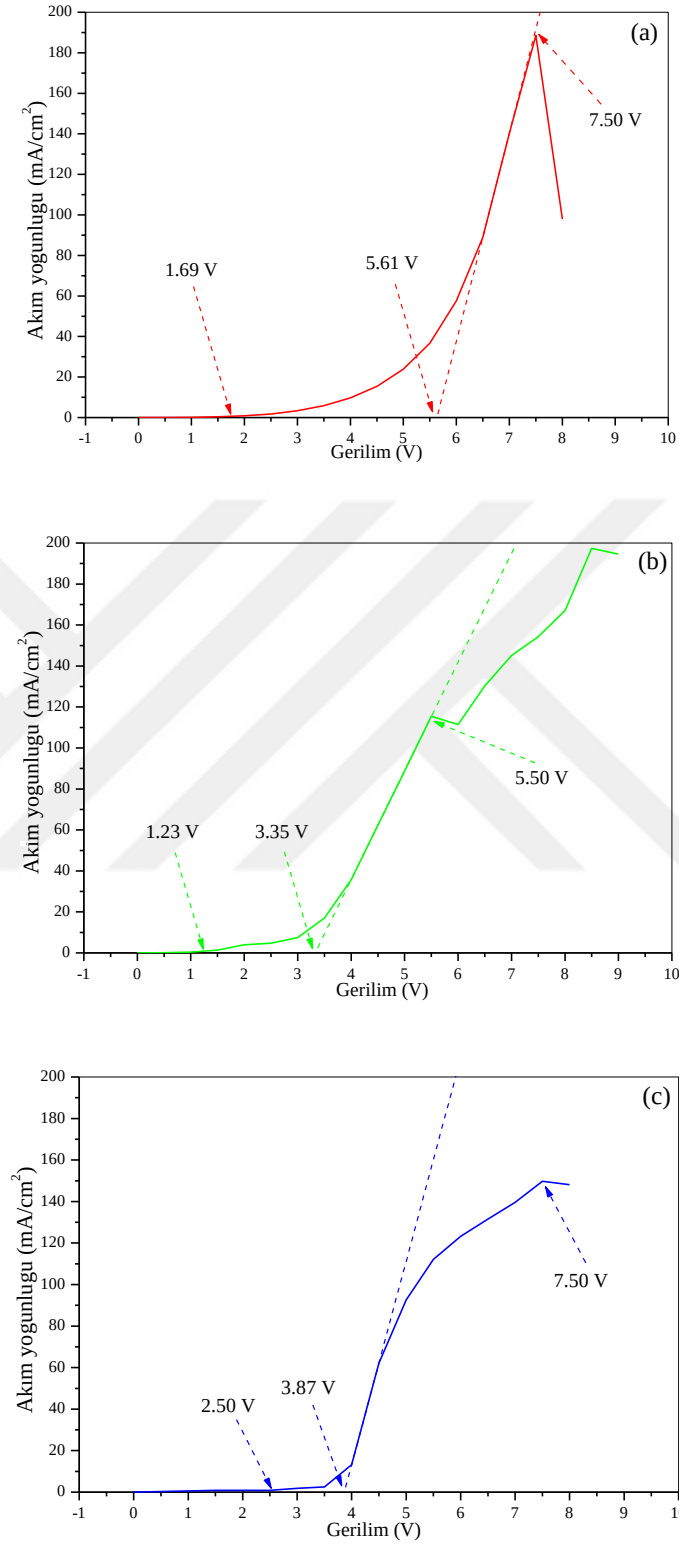


Şekil 4.58. M-mavi, M-yeşil ve M-kırmızı kopolimerlere ait soğurma-dalgaboyu spektrumu

Ayrıca, π - π^* bağlar arası elektronik geçişlerin sonucu olan pik değerleri, SBF-mavi, SBF-yeşil ve SBF-kırmızı için sırasıyla 386 nm, 391 nm ve 381 nm’dir. Çözelti tabanlı organik materyallerin çözücüye göre farklı bağlanma yapısı sergilediği ve katı halde (ince film hali) moleküller arası etkileşim sonucu soğurma ve emisyon piklerinde omuz (shoulder) pikinin oluştuğu rapor edilmiştir (Gong *et al.* 2003). Şekil 4.58’de verilen soğurma spektrumu için bu pik değerleri yine sırasıyla 434 nm, 441 nm ve 462 nm’dir. Böylece, rapor edilmiş çalışmalar dikkate alındığında elde edilen ince filmlerin aygıt üretimine

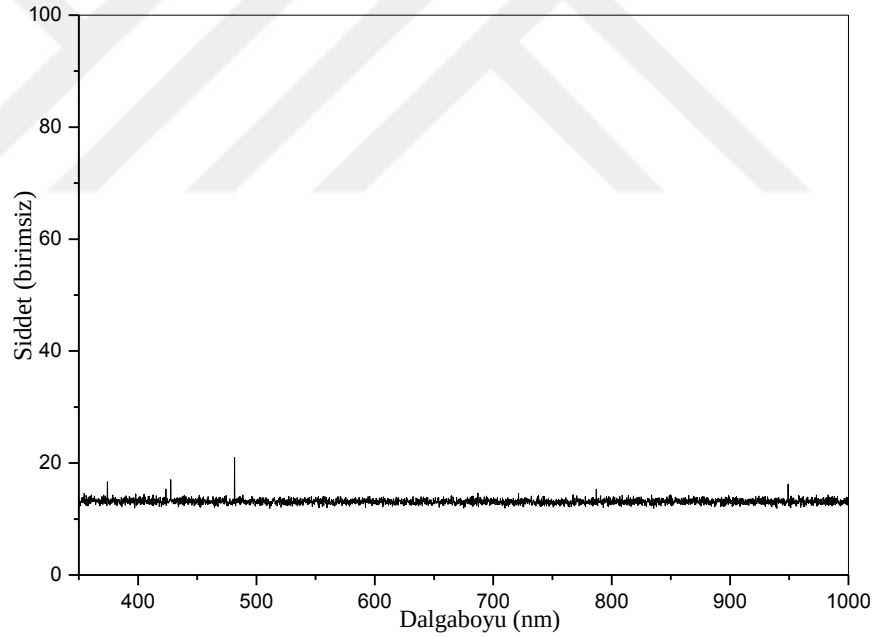
uygun optik özelliklere sahip olduğu söylenebilir. Bir sonraki aşama olan aygıt üretimi için mevcut cam/ITO/PEDOT:PSS/SBF yapısı üzerine katot elektrot olarak Al metal nokta kontaklar termal buharlaştırma yöntemi ile $0,03 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip ($r=0,1 \text{ cm}$) maske kullanılarak buharlaştırıldı.

Elde edilen PLED aygıtlara ait lin-lin akım yoğunluğu (J)-gerilim (V) ölçümleri Şekil 4.59’da verilmiştir. Aygıtlara ait eşik gerilimi SBF-kırmızı, SBF-yeşil ve SBF-mavi için sırasıyla 1,69 V, 1,23 V ve 2,50 V olarak belirlenmiştir. LED uygulamalarında aygıt turn-on gerilimi 1 cd/m^2 mertebesinde parlaklığa ulaşılan gerilim değeri olarak verilmektedir. Parlaklık (cd/A) ve aydınlatma (lm/W) verimi ölçümleri yapılamadığından aygıtlarda turn-on gerilimi gözle görülebilir emisyonun meydana geldiği en küçük gerilim değeri olarak kabul edilmiştir (Ha *et al.* 2013). Bu gerilim değerleri SBF-kırmızı, SBF-yeşil ve SBF-mavi için 3,2 V, 3,5 V ve 4,4 V olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte J-V grafiğinde lineer bölge fit edildiğinde aygıtların minimum çalışma gerilimlerinin 5,61 V, 3,35 V ve 3,87 V olduğu söylenebilir. Bu değerler dikkate alındığında SBF-kırmızı PLED için çalışma geriliminin diğerlerinden yaklaşık iki kat büyük olduğu söylenebilir. Bu durum Şekil 4.61’de görüldüğü gibi aktif emisyon alanının en büyük oluşundan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, Şekil 4.59’da gösterildiği gibi aygıtlarda sırası ile 7,5 V, 5,5 V ve 7,5 V gerilim değerlerinden sonra bozulma meydana gelmiş ve kararlı olmayan bir emisyon alanı gözlenmiştir. Bu istenmeyen durumlar aktif tabakanın morfolojik kusurlarından kaynaklanabileceği gibi aynı zamanda katot elektrotun iyi tutunmaması veya aşırı difüzyonun bir sonucu olabilir. Özellikle SBF-mavi PLED için J-V karakteristiği ve EL fotoğrafı dikkate alındığında, katot elektrot tabanlı problemin hem seri direnç hem de zayıf EL ile sonuçlandığı açıktır.

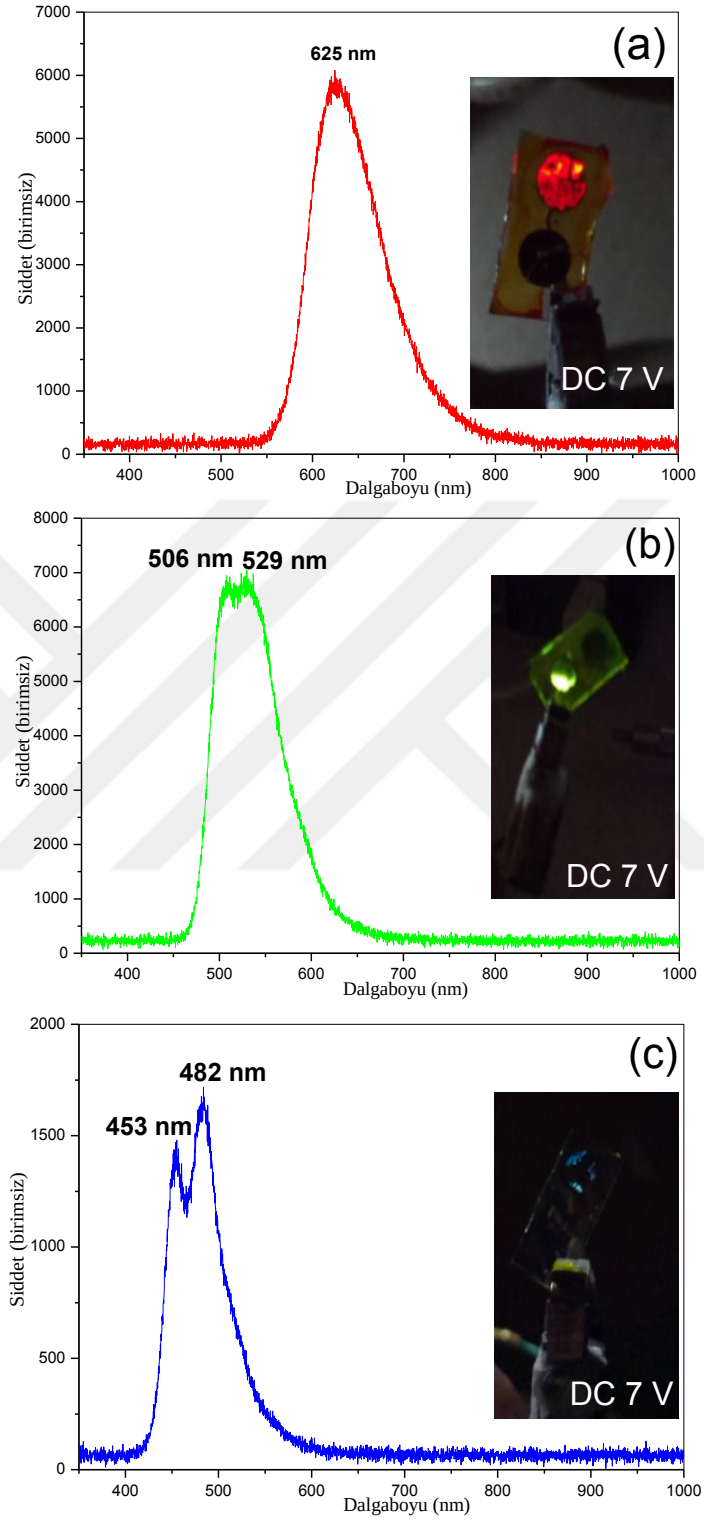


Şekil 4.59. SBF tabanlı PLED'lere ait lin-lin akım yoğunluğu (J)-gerilim (V) karakteristiği
 (a) SBF-kırmızı (b) SBF-yeşil (c) SBF-mavi

Yukarıda J-V karakteristiği verilen SBF tabanlı PLED'lere ait EL spektrumu Şekil 4.61'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.61 (a), (b) ve (c)'de söz konusu aygıtlara ait EL fotoğrafları spektrum içerisine eklenmiştir. Şekil 4.60'da verilen spektrum, ölçüm alınan ortamın EL spektrumu olup aygıt spektrumlarından çıkarılmıştır. SBF-kırmızı, SBF-yeşil ve SBF-mavi kopolimer kullanılarak elde edilen PLED'e ait maksimum emisyon dalga boyu sırasıyla 625 nm, 519 nm ve 453-482 nm'dir. EL dalga boyu değerleri ince filmlerin soğurma kıyısı ve rapor edilmiş çalışmalar ile oldukça uyumludur (Yang *et al.* 2013; Ha *et al.* 2013; Kim *et al.* 2016). SBF-mavi kopolimer aktif tabakalı PLED'e ait EL spektrumunda maksimum emisyon piki (482 nm) ile gözlenen 453 nm dalga boyundaki emisyon piki kopolimerde zincir içi singlet geçişlerine atfedilmektedir (Hong 2007). Maksimum pik π^* - π singlet geçişi iken diğer pik π^* -n singlet geçişinin bir sonucudur.



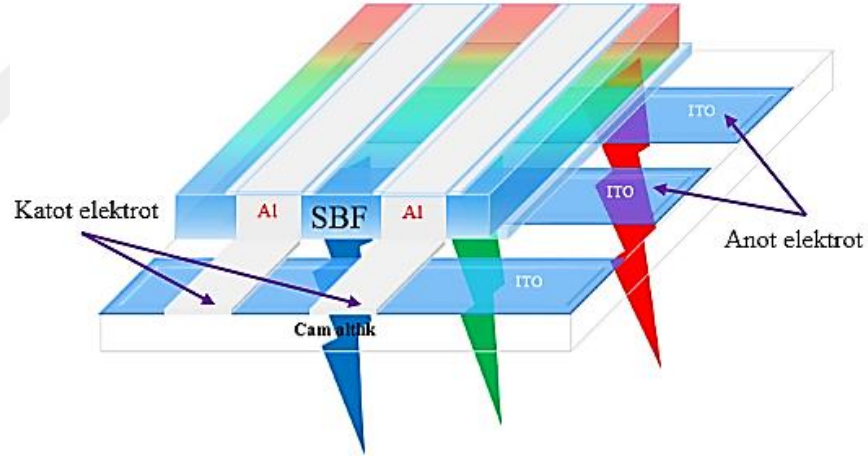
Şekil 4.60. Ölçüm ortamına ait EL spektrumu



Şekil 4.61. Polyfluorene türevleri ile elde edilen aygıtların EL spektrumu
 (a) SBF-kırmızı, (b) SBF-yeşil, (c) SBF-mavi

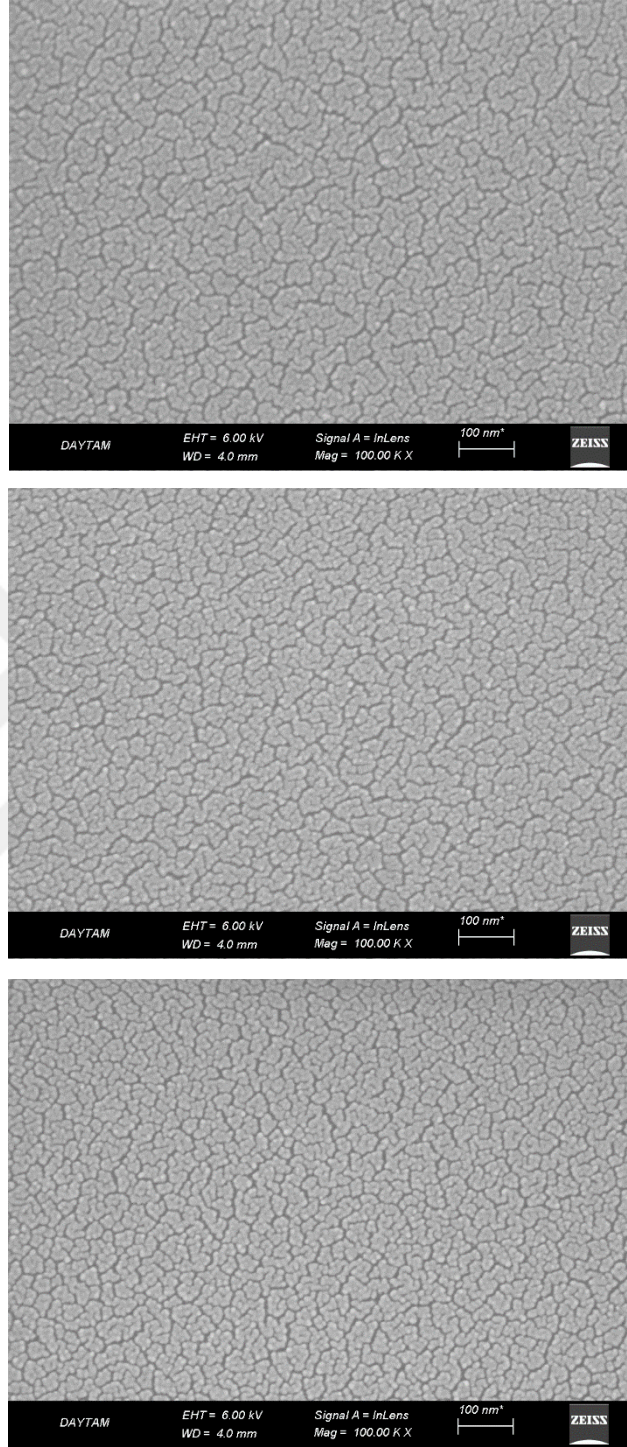
4.4.2. Piksel yaklaşımı PLED üretimi

Piksel yaklaşımı PLED üretimi için ITO altlıkların piksel modellemesi sonrası Şekil 4.62’de verilen aygıt yapısı kullanılmıştır. Bu modellemenin yapılabilmesi için altlıklar 1,25 cm/1,25 cm ölçülerinde kesilmiştir. Kesilen altlıklar asit ortamında zarar görmeyen özel bant ile kapatılmış ve daha sonra aşındırılmak istenen bölgelerden kesilerek bant çıkarılmıştır. Hazırlanan altlıklar seyreltilmiş HCl asit çözeltisinde (%10 HCl) 1 saat bekletilmiştir. Pikseller arasında kısa devre olmaması amacıyla bir multimetre ile test edilmiştir. Fabrikasyon için uygun altlıklar daha önce verilen temizleme prosedürü kullanılarak temizlenmiştir. Aygıt fabrikasyonunda kullanılan her bir tabaka dizilimi ve kalınlıkları nokta kontak kullanılarak hazırlanan PLED’ler ile aynıdır.

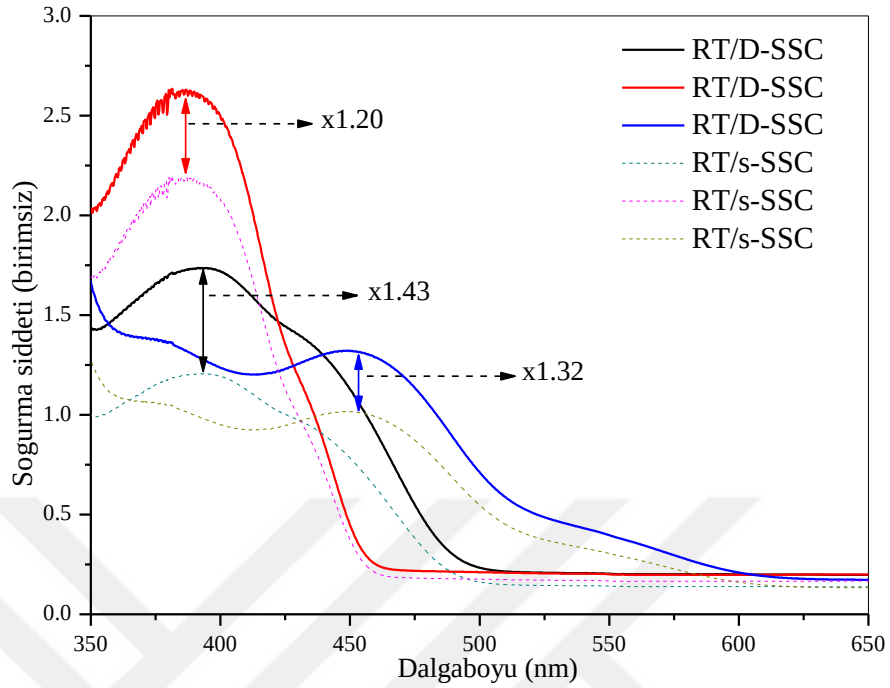


Şekil 4.62. Piksel yaklaşımı ile üretilmiş PLED aygıt yapısı

Piksel yaklaşımı ile hazırlanan PLED’lerde aktif tabaka D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış ve morfolojik etkisi incelenmiştir. Şekil 4.63’de SBF ince filmlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.57’de verilen SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında morfolojinin iyileştiği açıktır. Diğer taraftan, Şekil 4.64’de verilen UV-vis soğurma ölçümlerinde de ince filmlerin soğurma şiddetinde artış gözlenmiş ve bu değişim morfolojide meydana gelen iyileşmeye atfedilmiştir.

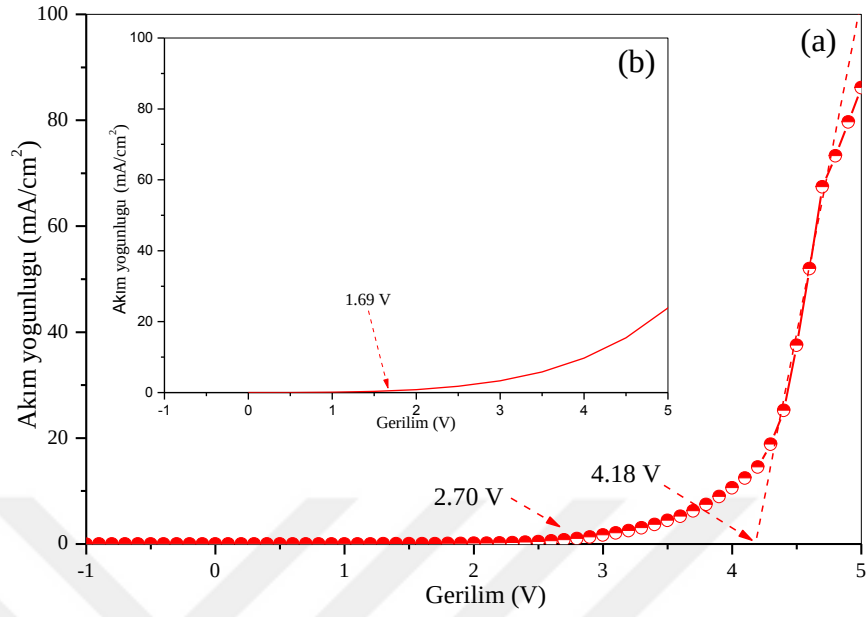


Şekil 4.63. D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış M-kırmızı, M-yeşil ve M-mavi kopolimerler ince filmlere ait SEM görüntüsü

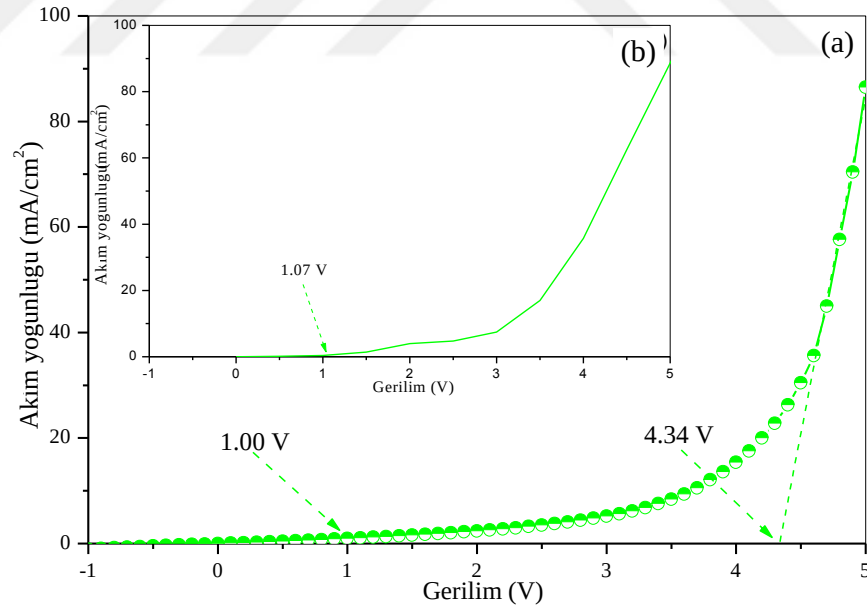


Şekil 4.64. D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış SBF kopolimer ince filmlere ait UV-vis soğurma spektrumu

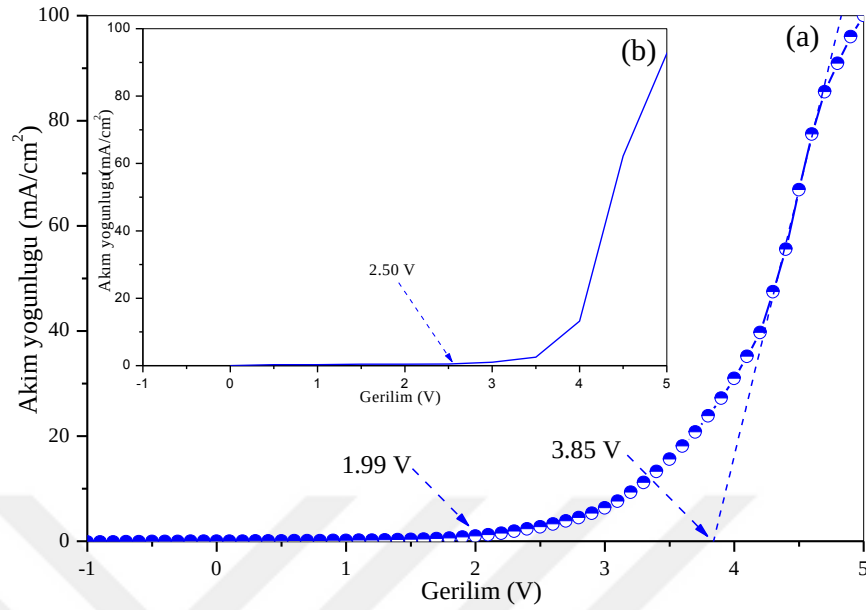
Elde edilen piksel modellenmiş ve işlenmeden kullanılan ITO altlıklar üzerine üretilmiş PLED aygıtlara ait lin-lin J-V karakteristiği Şekil 4.65, 4.66 ve 4.67’de verilmiştir. Bir önceki çalışmada nokta kontak kullanılarak üretilmiş aygıtlarda turn-on gerilimleri SBF-kırmızı, SBF-yeşil ve SBF-mavi için sırasıyla 3,2 V, 3,5 V ve 4,4 V olarak belirlenmişti. Piksel modelleme ile üretilen aygıtların turn-on gerilimleri sırasıyla 2,9 V, 3,2 V ve 4,2 V olarak belirlendi. Elde edilen aygıtların J-V karakteristiği ve çalışma gerilimi dikkate alındığında belirgin bir iyileşme açıkça görülmektedir. Bununla birlikte piksel ve D-SSC yaklaşımı ile hazırlanmış aygıtlar 10 V’un üzerinde kararlı emisyon alanı ve çalışabilme özelliği göstermiştir.



Şekil 4.65. SBF-kırmızı tabanlı PLED'lere ait lin-lin J-V karakteristiği
(a) piksel modelleme ile üretilmiş, (b) nokta kontak ile üretilmiş



Şekil 4.66. SBF-yeşil tabanlı PLED'lere ait lin-lin J-V karakteristiği
(a) piksel modelleme ile üretilmiş, (b) nokta kontak ile üretilmiş



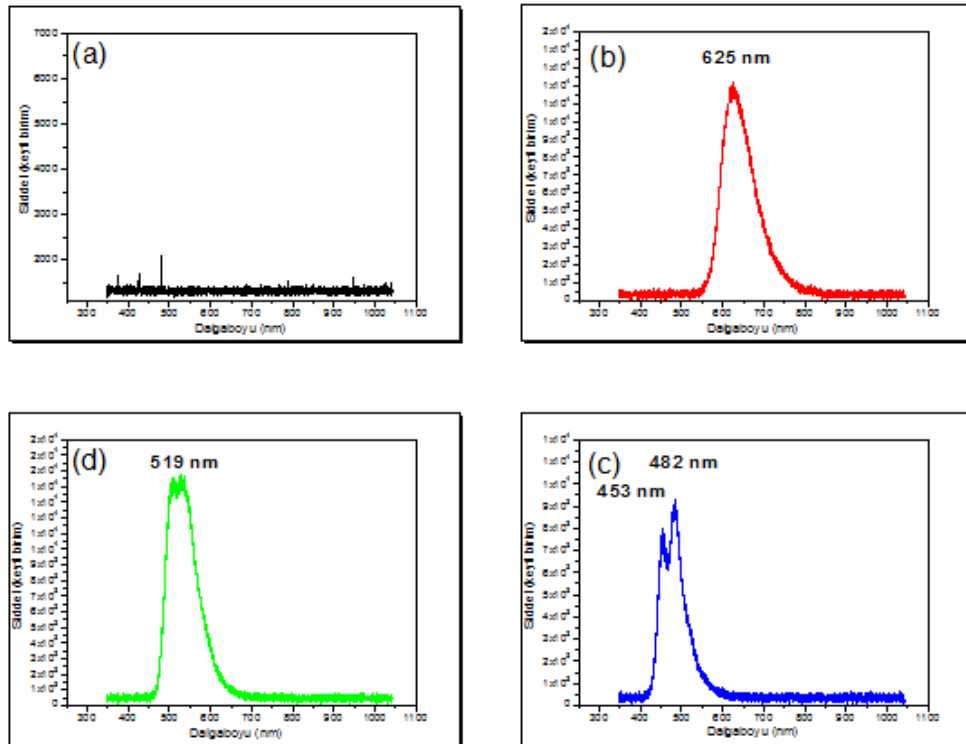
Şekil 4.67. SBF-mavi tabanlı PLED'lere ait lin-lin J-V karakteristiği
(a) piksel modelleme ile üretilmiş, (b) nokta kontak ile üretilmiş

Çizelge 4.7'de nokta kontak ve piksel yaklaşımlı hazırlanmış PLED'lerin temel özellikleri verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi elektriksel ve optik özelliklerin D-SSC yaklaşımlı filmlerin kullanımıyla iyileşmiş ancak emisyon dalga boyu değişmemiştir.

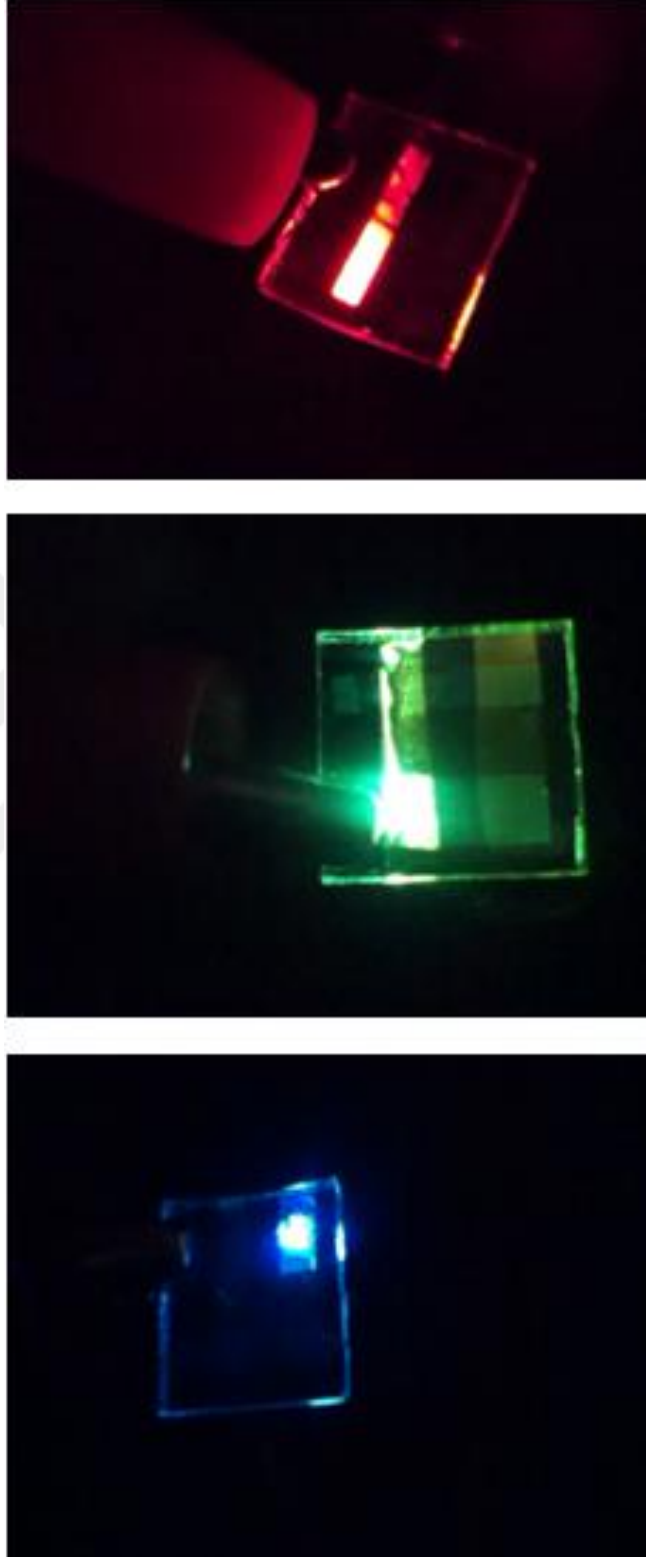
Çizelge 4.7. Nokta kontak ve piksel yaklaşımlı PLED'lere ait elektriksel ve optik özellikler

		Turn-on (V)	Çalışma gerilimi (V)	E _g (eV)	PL (nm)	EL (nm)
Nokta	SBF-kırmızı	3,2	5,61	2,02	615	625
	SBF-yeşil	3,5	3,35	2,48	502	519
	SBF-mavi	4,4	3,87	2,71	456	453
Piksel	SBF-kırmızı	2,9	4,18	2,03	615	625
	SBF-yeşil	3,2	4,35	2,50	502	519
	SBF-mavi	4,2	4,85	2,75	456	453

Poly(SBF) tabanlı PLED'lere ait elektrolüminesans (EL) spektrumu Şekil 4.68'de verilmiştir. Şekil 4.68 (a)'da verilen spektrum ölçüm alınan ortamın EL spektrumu olup aygıt spektrumlarından çıkarılmıştır. Şekil 4.68 (b), (c) ve (d) sırasıyla SBF-kırmızı, SBF-mavi ve SBF-yeşil kopolimer kullanılarak elde edilen PLED'e ait olup maksimum emisyon dalga boyu 625 nm, 519 nm ve 453nm-482 nm'dir ve önceki EL sonuçları ile çok uyumlu olduğu söylenebilir. Bununla birlikte aynı ölçüm şartları altında emisyon şiddetinde belirgin bir yükselme gözlenmiştir. Nokta kontak uygulanan aygıtlarda kırmızı emisyon şiddeti 6000, yeşil emisyon şiddeti 7000 ve mavi emisyon şiddeti 2000 olarak ölçülmüştü. Piksel yaklaşımı ile hazırlanan aygıtlarda ise kırmızı emisyon şiddeti 10000, yeşil 15000 ve mavi 9000 olarak ölçülmüş ve yaklaşık iki kat artış elde edilmiştir. Bu sonuçlar piksel ve D-SSC yaklaşımı hazırlanmış PLED'lerde elektriksel güç veriminin (lm/W) veya parlaklık veriminin (cd/A) iyileştiği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.69'da PLED'lerin düz beslem altında emisyonlarına ait fotoğraflar verilmiştir ve söz konusu iyileşme aygıtların çalışma durumuna ait fotoğraflardan da açıkça görülmektedir.



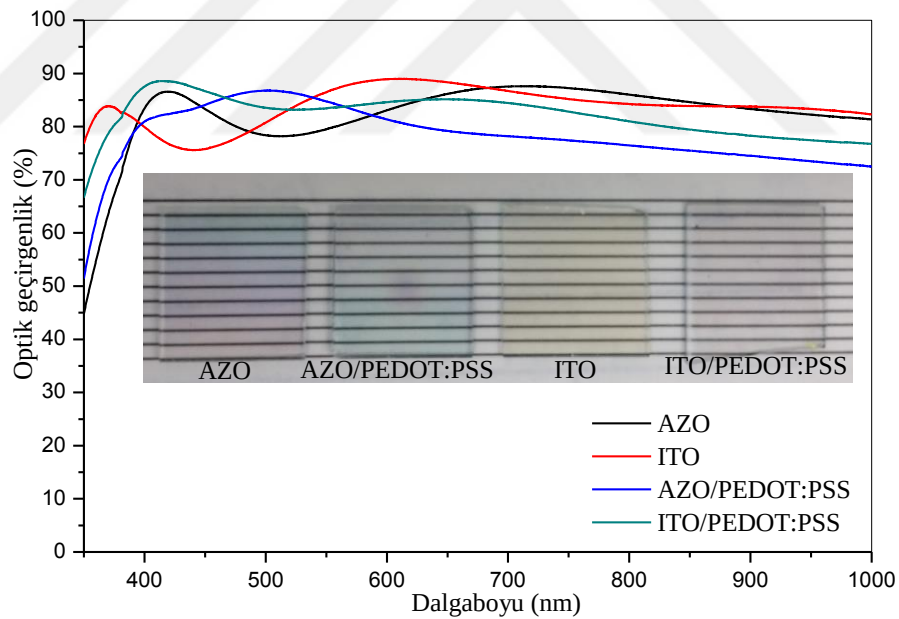
Şekil 4.68. Polyfluorene türevleri (SBF) ile elde edilen aygıtların EL spektrumu



Şekil 4.69. ITO/PEDOT:PSS/SBF/LiF/Al yapıya sahip PLED'lerin EL fotoğrafları

4.5. AZO Anot Elektrot Üzerine Aygıt Uygulamaları

AZO anot elektrot üzerine güneş hücresi ve PLED uygulaması yapılmadan önce PEDOT:PSS (HTL) kaplanmamış ve kaplanmış durumda optik geçirgenlik özelliği ITO altlık ile karşılaştırmalı çalışılmış ve Şekil 4.70’de verilmiştir. PEDOT:PSS kaplanmış durumda optik geçirgenliğin yüksek olması güneş hücresinde gelen fotonun aktif tabakaya ulaşması ve PLED uygulamalarında ise oluşan fotonun aktif tabakadan dışarı çıkışı için önemlidir. Bu durum direkt olarak EQE değerini etkilemektedir. Şekil 4.70’de görüldüğü gibi saf ve PEDOT:PSS kaplanmış durumlarda AZO ve ITO altlıkların görünür bölgede (400 nm – 750 nm) optik geçirgenliği birbirine yakındır. AZO ve ITO altlıklar için saf ve PEDOT:PSS kaplanmış durumda ortalama optik geçirgenlik sırasıyla %84, %80, %85 ve %82 olarak belirlenmiştir.

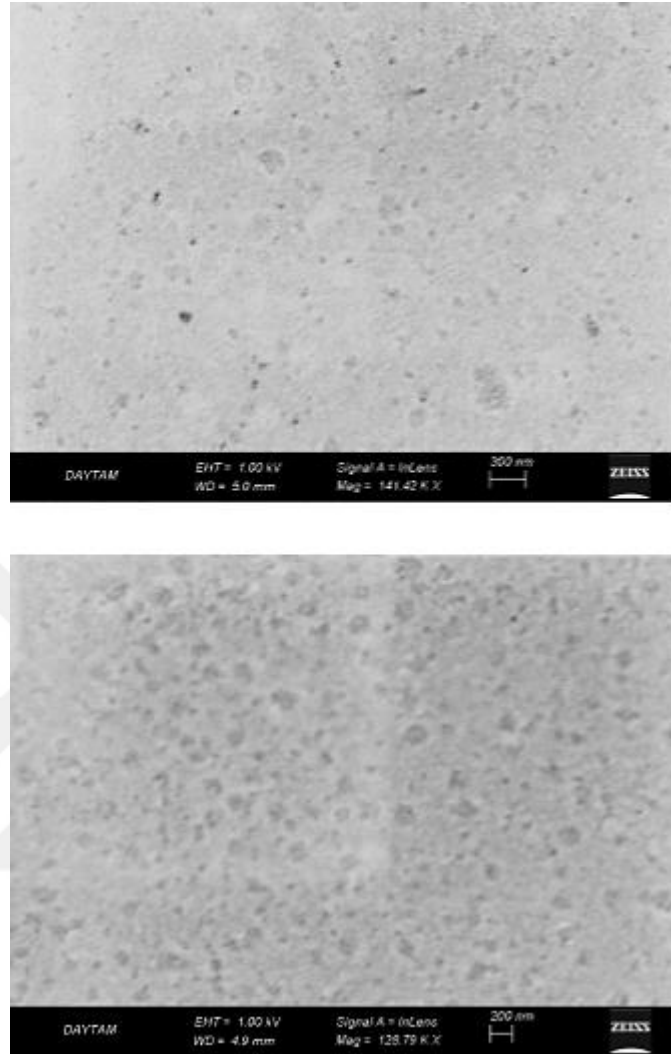


Şekil 4.70. Saf ve PEDOT:PSS kaplanmış ITO ve AZO altlıkların optik geçirgenlik spektrumu ve altlıklara ait fotoğraf

4.5.1. Hibrit perovskit güneş hücresi uygulaması

ITO ve AZO anot elektrotların hibrit perovskit güneş hücrelerinde karşılaştırmalı performans analizi için anot elektrot (ITO ($\sim 10 \Omega/\text{sq}$) veya AZO ($\sim 20 \Omega/\text{sq}$)) / PEDOT:PSS ($\sim 50 \text{ nm}$) / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($\sim 320 \text{ nm}$) / PC_{61}BM ($\sim 90 \text{ nm}$) / Al ($\sim 100 \text{ nm}$) yapısına sahip düzlemsel aygıt mimarisi kullanılmıştır. Önceki güneş hücresinde HTL olarak kullanılan PEDOT:PSS ince filmlerin en uygun kalınlıklarının 50 nm civarı olduğu belirlenmişti. Bu yüzden AZO elektrot üzerine aynı kalınlıkta PEDOT:PSS ince film kaplanmaya çalışıldı. Bu aşamada ITO üzerine kaplama hızının AZO için uygun olmadığı gözlemlendi. Bu durum AZO ince film yüzeyinin ITO'ya kıyasla daha hidrofobik yüzey özelliğinden kaynaklanmaktadır (Patel *et al.* 2016). Bu yüzden PEDOT:PSS kaplama sürecinde dinamik spin kaplama yaklaşımı kullanılmış ve AZO ince filmler üzerine $\sim 50 \text{ nm}$ kalınlığında PEDOT:PSS ince film elde edilmiştir. Şekil 4.71'de ITO ve AZO ince filmler üzerine kaplanmış PEDOT:PSS ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden her iki altlık üzerine kaplanan PEDOT:PSS filmlerin morfolojik ve yüzey örtme özelliklerinin benzer olduğunu söylenebilir.

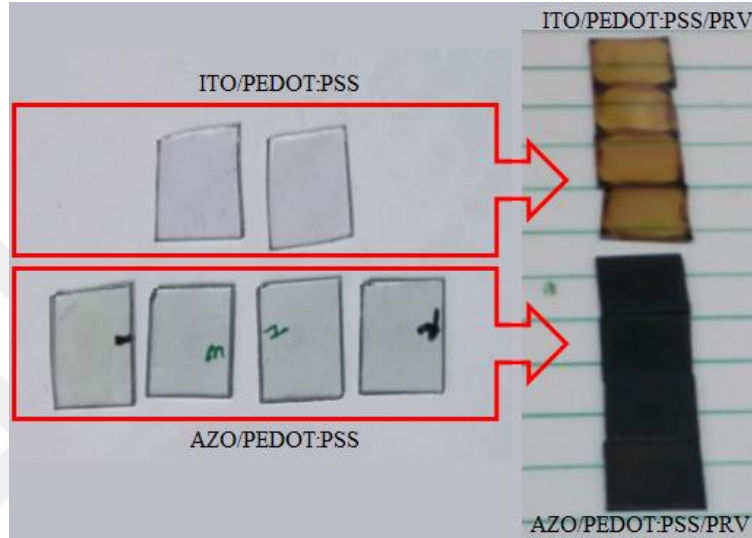
Diğer taraftan, AZO ince film üzerine kaplanmış PEDOT:PSS ince film yüzeyinde krater benzeri çukur oluşumunun daha yoğun olduğu görülmektedir. Bu durumun AZO ince filmlerin yüzey morfoloji temelli oluştuğu söylenebilir. AZO ince filmlerin yüzey morfolojisi Şekil 4.25'de görüldüğü gibi gözenekli yapıya sahiptir ve bu gözenekler kaplama sürecinde krater oluşumuna sebep olabileceği gibi tavlama sürecinde de daha hızlı çözücü buharlaşmasına sebep olabilir.



Şekil 4.71. ITO ve AZO ince filmler üzerine kaplanmış PEDOT:PSS ince filmlere ait SEM görüntüleri

Şekil 4.71’de verilen SEM görüntülerinin ait olduğu ITO/PEDOT:PSS ve AZO/PEDOT:PSS altlıklara ait fotoğraf Şekil 4.72’de verilmiştir. Yine Şekil 4.72’de altlıklar üzerine kaplanmış hibrit perovskit ince filmlere ait fotoğraf tavlama esnasında çekilmiştir. Söz konusu fotoğraf tavlama süreci başlatıldıktan 25 dakika sonra çekilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi bu süre içerisinde ITO/PEDOT:PSS üzerindeki perovskit ince filmlerde renk değişimi tamamlanmamışken AZO/PEDOT:PSS üzerindeki perovskit ince filmlerde sarıdan koyu kahverengiye renk değişimi gerçekleşmiştir. ITO altlıklar üzerine kaplanan perovskit ince filmlerin tavlama süresi ortalama 90 dakikadır. Bu farklılık tavlama sürecinde AZO altlıklar üzerine kaplanan perovskit ince filmlerde çözücü

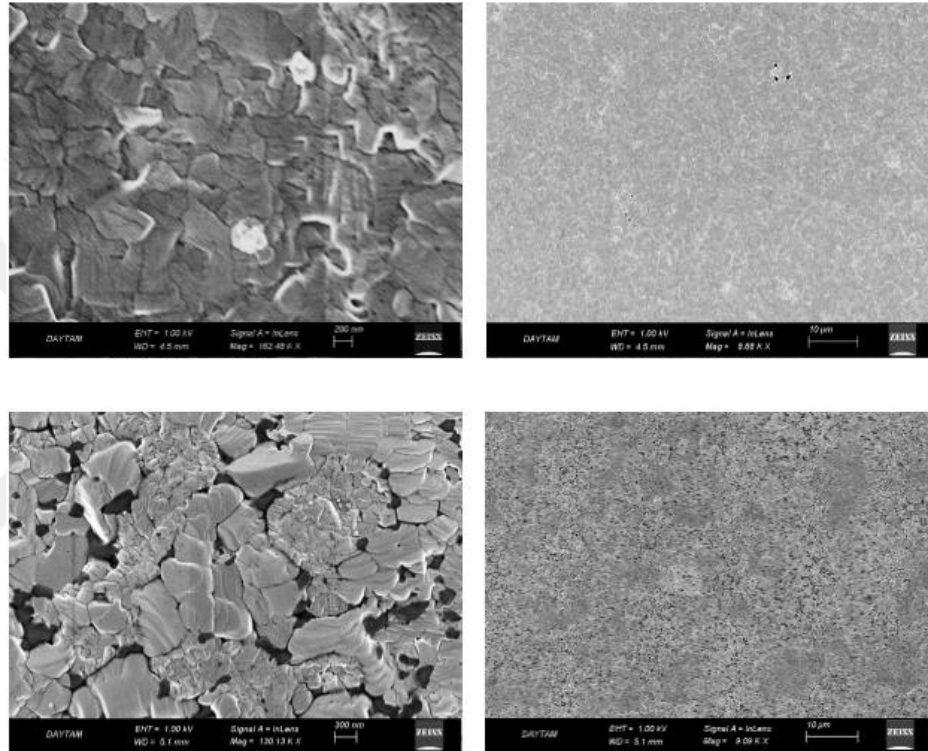
buharlaşma ve kristalleşme sürecinin daha hızlı olduğu anlamına gelir. Bu durum AZO ince filmlerin termal iletkenliğinin ITO ince filmlere kıyasla daha büyük oluşu (Ashida *et al.* 2009; Wu *et al.* 2016) ve PEDOT:PSS ince filmlerde krater yoğunluğunun fazlalığı nedeniyle ısı iletimin daha etkin olmasına atfedilebilir.



şekil 4.72. ITO ve AZO altlıklar üzerine sırasıyla PEDOT:PSS ve hibrit perovskit ince film (PRV) kaplanmış duruma ait fotoğraf

Tavlama sürecinden sonra ITO ve AZO altlıklar kullanılarak hazırlanan perovskit ince filmlerin SEM görüntüleri şekil 4.73’de verilmiştir. Morfolojik karşılaştırmanın daha sağlıklı yapılabilmesi amacıyla şekilde aynı filmlere ait yakın (nm ölçekli) ve uzak odaklı (m lekli) SEM görüntüleri yan yana verilmiştir. ITO/PEDOT:PSS altlıklar üzerine kaplanmış perovskit ince filmlerin morfolojisi daha önce verilen H/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan filmler ile uyumludur. Bu filmlerin i içe girmiş kristal tanecikleri ile kompakt bir film elde edilmiştir. Diğer taraftan, AZO/PEDOT:PSS altlıklar üzerine kaplanmış perovskit ince filmlerin belirgin bir şekilde sınır içeren kristal tanecikli yapının ve kristal tanecikleri arasında ara ürün ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$) oluşumunun olduğu görülmektedir. m ölçekli görüntüler dikkate alındığında ise AZO/PEDOT:PSS altlık üzerine hazırlanan perovskit ince filmin delikli (pinhole) morfolojik kusur içeriyormuş gibi görünmektedir. Aslında bu siyah renkli benekler nm ölçekli görüntüde net olarak görülen ara ürünlerdir. Genel olarak değerlendirilecek olursa her iki altlık üzerine kaplanan perovskit ince

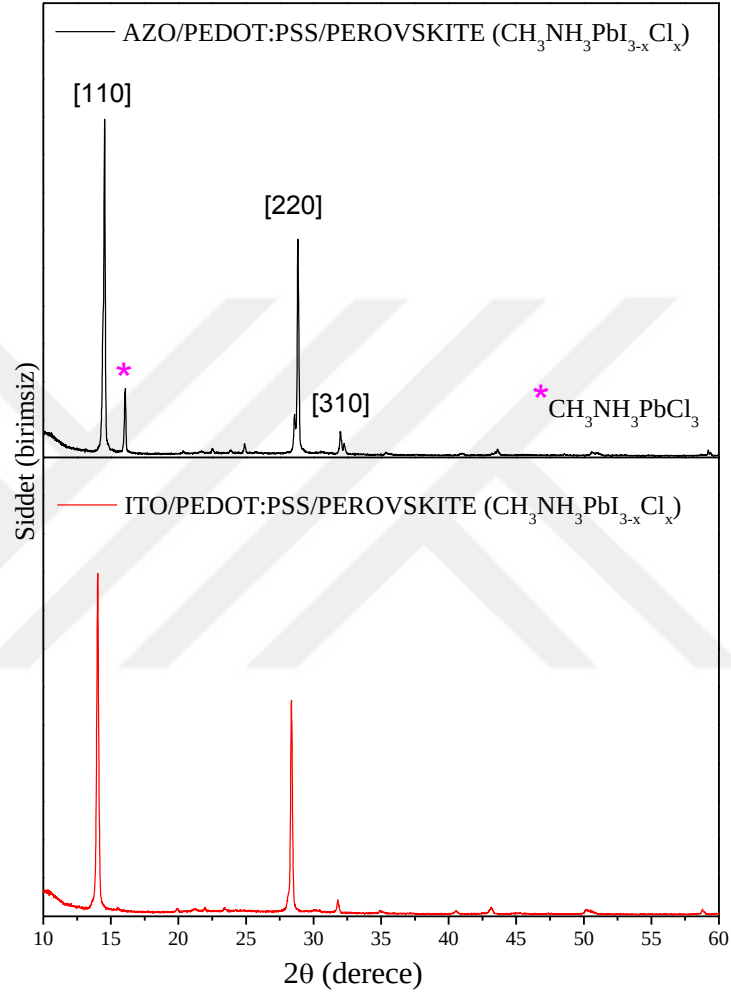
filmlerin morfolojik ve yüzey örtme kalitesinin yakın olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, perovskit ince filmlerin morfolojik özelliklerinin alt tabaka morfolojisine ve tavlama sürecine sıkıca bağlı olduğu rapor edilmiştir (Liu *et al.* 2015). Böylece, her iki perovskit ince film arasındaki morfolojik farkın PEDOT:PSS ince film yüzey morfolojisi ve hızlı kristalleşme temelli olduğu söylenebilir.



Şekil 4.73. ITO ve AZO altlıklar kullanılarak hazırlanmış perovskit ince filmlere ait SEM görüntüleri

Şekil 4.74’de AZO ve ITO altlıklar kullanılarak hazırlanan perovskit ince filmlerin XRD ölçüm sonuçları verilmiştir. $14,9^\circ$, $28,7^\circ$ ve $31,9^\circ$ Bragg kırınım açılarındaki pikler sırasıyla [110], [220] and [310] yönelimli büyümeye ait olup tetragonal perovskit kristal yapıya aittir (Bera *et al.* 2015). XRD sonuçları dikkate alındığında her iki perovskit ince film için yakın kristal kalitesine sahip olduğu söylenebilir. Ancak, SEM görüntülerinde değinilen $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ara ürününe ait kırınım piki AZO/PEDOT:PSS/perovskit XRD deseninde de kendini göstermiştir. Şekil 4.74’de (*) simgesi ile belirtilen pik $16,1^\circ$ Bragg

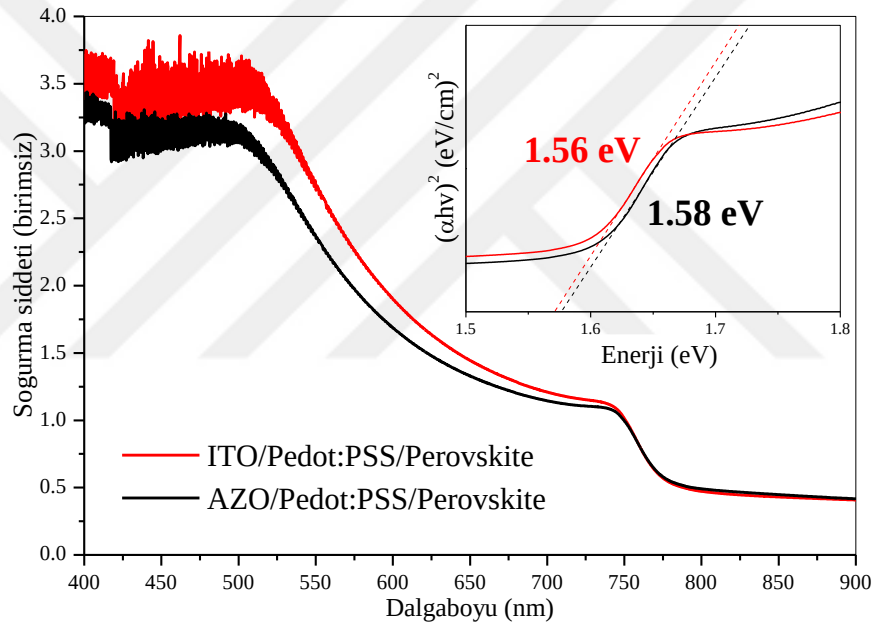
kırınım açısına sahip MAPbCl₃ kırınım pikidir. Diğer taraftan, PbI₂ piki her iki ince filmde de gözlenmemiş olup filmlerin benzer kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.74. ITO ve AZO/PEDOT:PSS/perovskit ince filmlere ait XRD deseni

Farklı altlıklar üzerine hazırlanmış perovskit ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan UV-vis soğurma ölçümleri ve bu ölçüm sonuçları kullanılarak enerjiye (eV) bağlı soğurma katsayısı $((\alpha h\nu)^2 - h\nu)$ eğrisinin lineer kısmının eğiminden hesaplanan bant aralığı (E_g) değerleri Şekil 4.75’de verilmiştir. Her iki ince film için dalga boyu spektrumunda soğurma karakteristiğinin aynı olduğu söylenebilir. Ancak, ITO altlık kullanılarak hazırlanmış ince filmin görünür bölgede daha etkin soğurmaya sahip olduğu açıktır. Bu durum ITO altlık kullanılarak hazırlanan perovskit

ince filmlerin daha kompakt oluşu ve AZO altlıklar kullanılarak hazırlanan perovskit ince filmlerde MAPbCl_3 ($E_g > 2,5$ eV) kristal taneciklerinin varlığının bir sonucu olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, her iki perovskit ince film için belirlenen bat aralığı değeri 1,57 eV civarında olup birbirine çok yakındır. AZO altlık üzerine hazırlanmış perovskit ince filmin E_g değerinde gözlenen önemsenmeyecek mertebedeki artış yapı içerisindeki ara ürünlerden kaynaklanmış olabilir. Yine de keskin soğurma kıyısı ile her iki film için kaliteli kristal yapıya sahip oldukları ve bunun sonucu olarak aygıtlarda yüksek EQE ve J_{sc} elde edilebilme potansiyeli taşıdığı söylenebilir (Yuan *et al.* 2016).



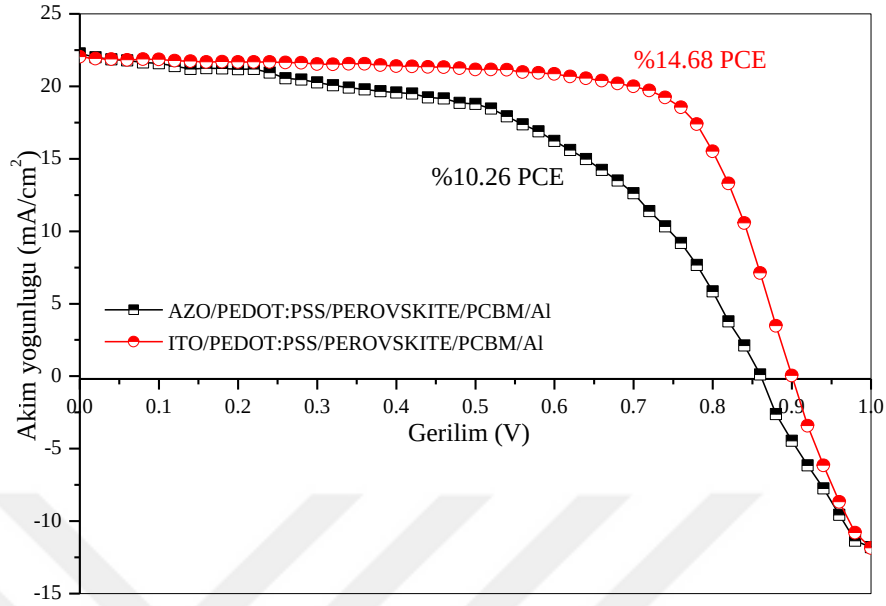
Şekil 4.75. ITO ve AZO altlıklar kullanılarak hazırlanmış perovskit ince filmlere ait dalga boyuna bağlı soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği

Mevcut altlıklar üzerine üretilmiş maksimum verime sahip perovskit güneş hücrelerine ait J-V karakteristiği Şekil 4.76’da verilmiştir. AZO temelli güneş hücresi J_{sc} : 22,26 mA/cm^2 , V_{oc} : 0,87 V ve FF: %53 a performans parametreleri ile %10,26 PCE değerine sahiptir. Diğer taraftan, ITO temelli aygıt J_{sc} : 22,03 mA/cm^2 , V_{oc} : 0,91 V ve FF: %73 performans parametreleri ile %14,68 PCE değerine sahiptir. Bununla birlikte, Çizelge 4.8’de verilen ve aygıt performansını etkileyen önemli parametrelerden olan seri (R_s) ve paralel (R_{sh}) direnç değerleri AZO altlık kullanılan aygıtlarda ideallikten uzaklaşmıştır.

Çizelge 4.8. AZO ve ITO altlıklar kullanılarak elde edilmiş en iyi perovskit güneş hücrelerine ait fotovolttaik performans parametreleri

Altlık	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{sh} (k Ω cm ²)
ITO	22,03	0,91	0,73	14,68	12,29	76,87
AZO	22,26	0,87	0,53	10,26	32,29	17,93

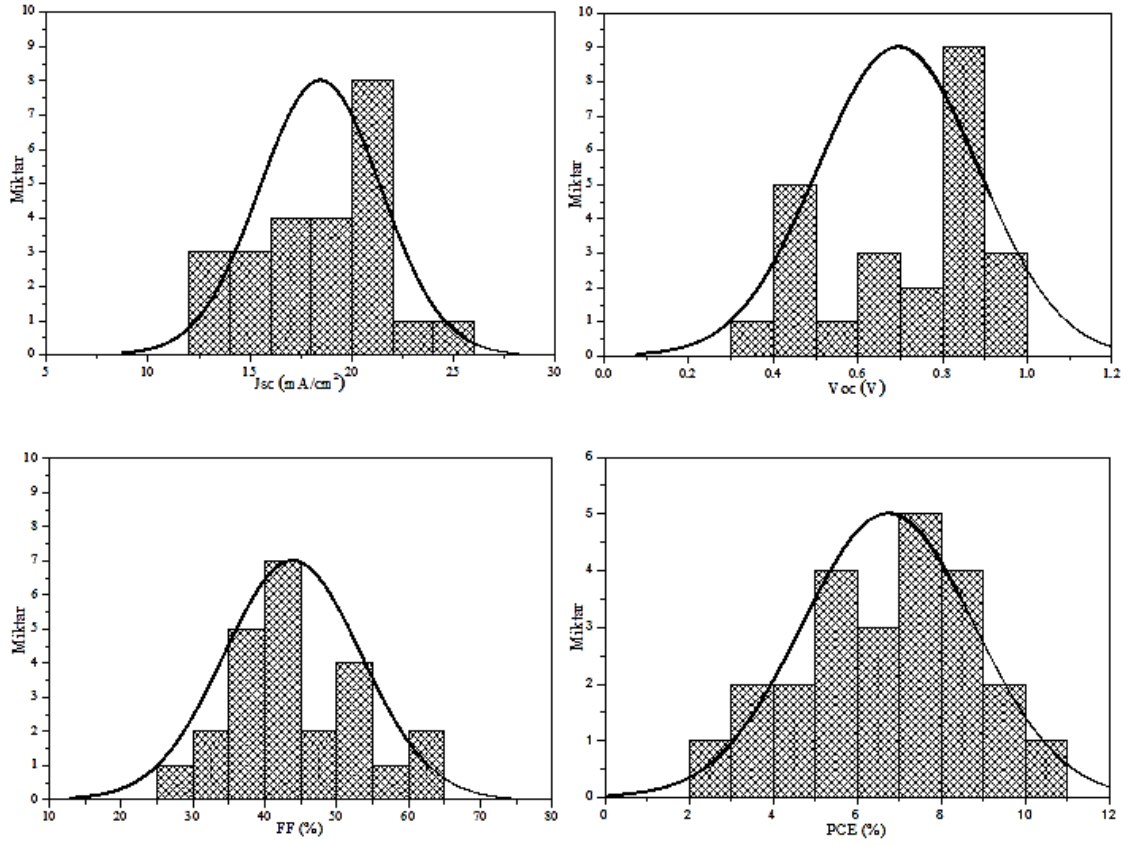
Aygıt performansları dikkate alındığında AZO altlık kullanılarak üretilmiş güneş hücresi daha düşük PCE değerine sahiptir. Tüm performans parametreleri ele alındığında bu düşüşün V_{oc} ve özellikle FF temelli olduğu açıktır. FF değeri aygıt seri ve paralel direncinden direkt olarak etkilenen bir parametredir (Huang *et al.* 2016). Çizelge 4.8’de açıkça görüldüğü gibi seri dirençte bir artış olurken paralel dirençte ciddi bir düşüş meydana gelmiştir. Seri dirençte meydana gelen artışa sebep olarak AZO anot elektrotun iş fonksiyonunun PEDOT:PSS HOMO enerji seviyesinden yaklaşık 0,5 eV yukarıda oluşu ve böylece her iki eklem arasında istenen omik kontak özelliğinden uzaklaşmış olması gösterilebilir. Ayrıca, AZO ve PEDOT:PSS ekleminde enerji seviye farkı dengelenmemiş yük taşıyıcı aktarımına sebep olabileceğinden karşıt elektrot eklem bölgesinde uzay yükü sınırlanmış akım (SCLC) sistemi oluşacak ve bu durum seri direnç olarak kendini gösterecektir. Diğer taraftan, paralel dirençte meydana gelen düşüş AZO altlıklar kullanılarak hazırlanan perovskit ince filmlerin kompakt yapı oluşturmamış kristal tanecik sınırlarının ve kristal yapı içerisinde bulunan MAPbCl₃ kirliliklerin sebep olduğu kusur temelli ışımasız rekombinasyon süreçlerinden kaynaklandığı söylenebilir (Lai *et al.* 2016). Ayrıca, morfolojik kusurların tabakalar arası kısa devre oluşturma durumu da paralel dirençte düşüşe sebep olacaktır.



Şekil 4.76. AZO ve ITO altlık kullanılarak üretilmiş hibrit perovskit güneş hücrelerine ait J-V karakteristiği

Literatür incelendiğinde AZO anot elektrot uygulamasına ait rapor edilmiş çalışma yokken katot elektrot olarak kullanılan az sayıda çalışma mevcuttur (Zhao *et al.* 2016). Bu çalışmalar dikkate alındığında en yüksek PCE değeri olarak %12,6 (Zhao *et al.* 2016) elde edilmiş olup tez kapsamında anot elektrot uygulamasında elde edilen %10,3 PCE değeri umut vaat edicidir.

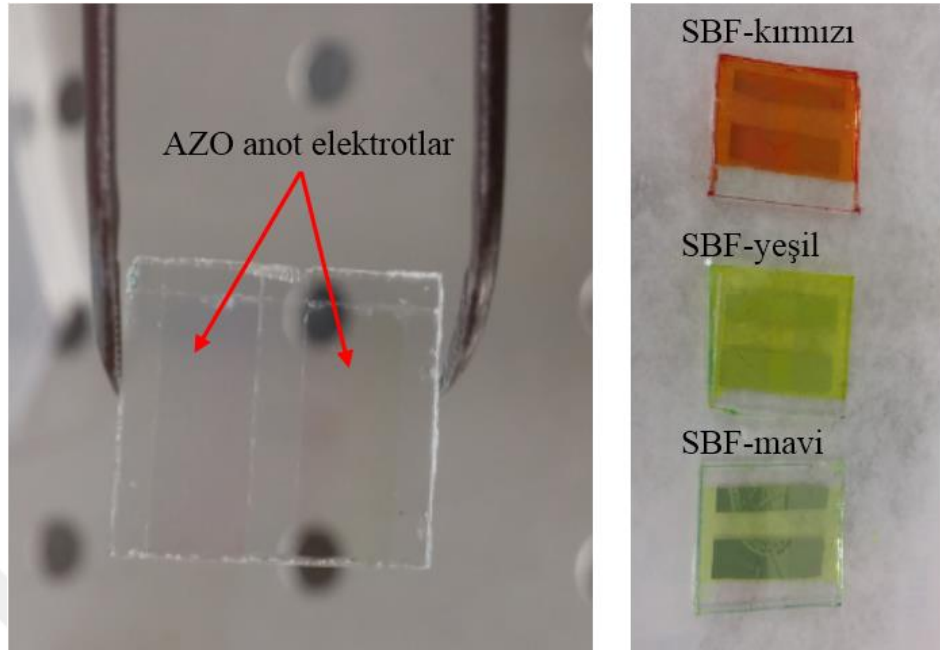
Şekil 4.77’de AZO anot elektrot üzerine hazırlanmış 24 perovskit güneş hücresine ait performans parametrelerinin histogramı verilmiştir. Her bir parametreye ait dağılım incelendiğinde genel olarak V_{oc} ve FF dağılımının daha yayvan olduğu görülmektedir. Bu durum yukarıda bahsedilen seri ve paralel direnç temelli problemlerle genel olarak karşılaşıldığı anlamına gelmektedir. Diğer taraftan üretilen aygıtların %50’si %7 PCE değerinden büyük verime sahiptir. Dolayısıyla, bu sonuçlar AZO ince filmlerin anot elektrot olarak kullanıldığı tekrarlanabilir ve yüksek verime sahip perovskit güneş hücrelerinin üretilebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.77. AZO altlık kullanılarak üretilmiş 24 hibrit perovskit güneş hücrelerine ait fotovoltaiik performans parametrelerinin histogram dağılımı

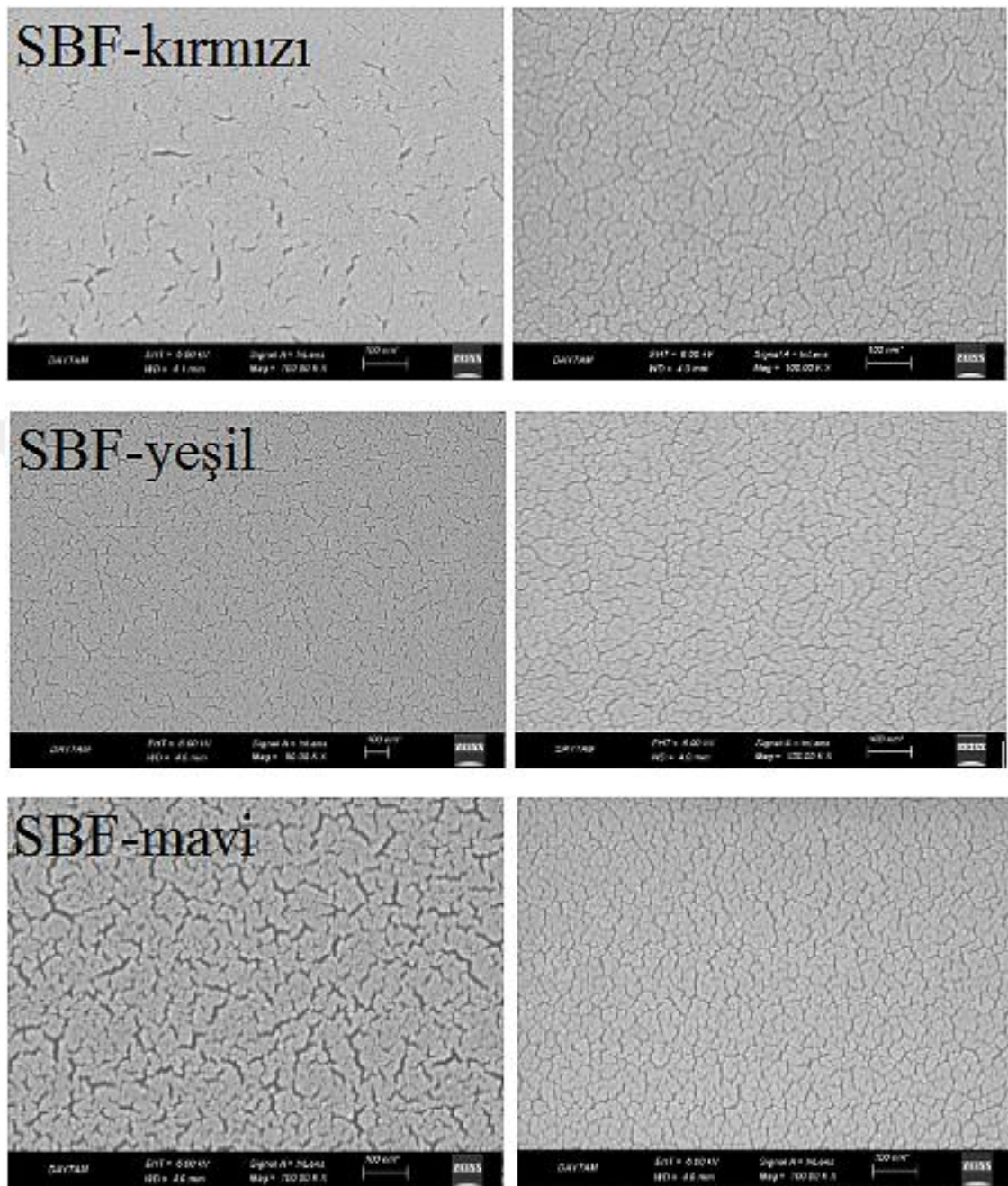
4.5.2. Piksel yaklaşımli PLED uygulaması

Yukarıda rapor edilmiş veriler ışığında piksel ve D-SSC yaklaşımı kullanılarak elektriksel ve optik özellikler ile birlikte daha kaliteli emisyon bölgesine sahip PLED'lerin elde edildiği belirlenmişti. Bu yüzden, PLED uygulamasında optimize edilmiş AZO anot elektrotlar piksel yaklaşımı ile ITO altlıklardaki örnekleme kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 4.78'de örneklenmiş bir AZO altlığa ve üç farklı PLED'e ait fotoğraflar verilmiştir.

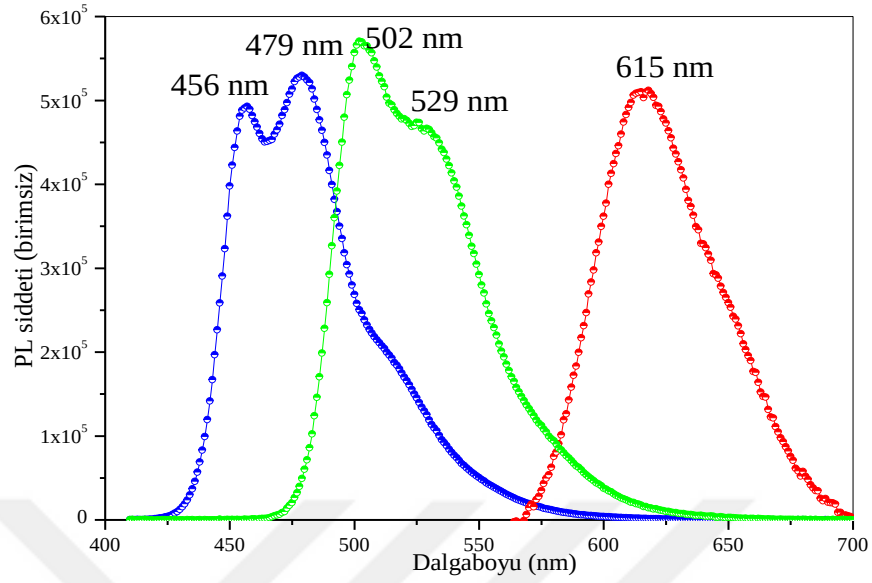


Şekil 4.78. Piksel örneklenmiş AZO elektrota (temizlenmemiş) ve SBF kopolimer kaplanmış duruma ait fotoğraf

Piksel örneklenmiş AZO altlıklar üzerine PEDOT:PSS kaplama ve tavlama sürecinden sonra ITO altlıkların kullanıldığı fabrikasyon şartlarında polimer aktif tabaka kaplama ve tavlama işlemi gerçekleştirildi. Şekil 4.79’da verilen SEM görüntüleri SBF ince filmlerin morfolojik olarak değiştiğini ve SBF-mavi için belirginleşen çatlaklara rağmen tanecik büyüklüğünde artışın meydana geldiği gözükmemektedir. AZO altlıklar üzerine kaplanmış Spiro-kopolimerlere ait fotoluminans (PL) spektrumları Şekil 4.80’de verilmiştir. Elde edilen PL spektrumu ITO/PEDOT:PSS üzerine kaplanmış SBF ince filmlere ait soğurma ve EL sonuçları ile oldukça uyumludur. Bununla birlikte tüm PLED fabrikasyonlarında elde edilen optik soğurma, PL ve EL sonuçları literatür ile uyum içerisindedir (Lee *et al.* 2012).

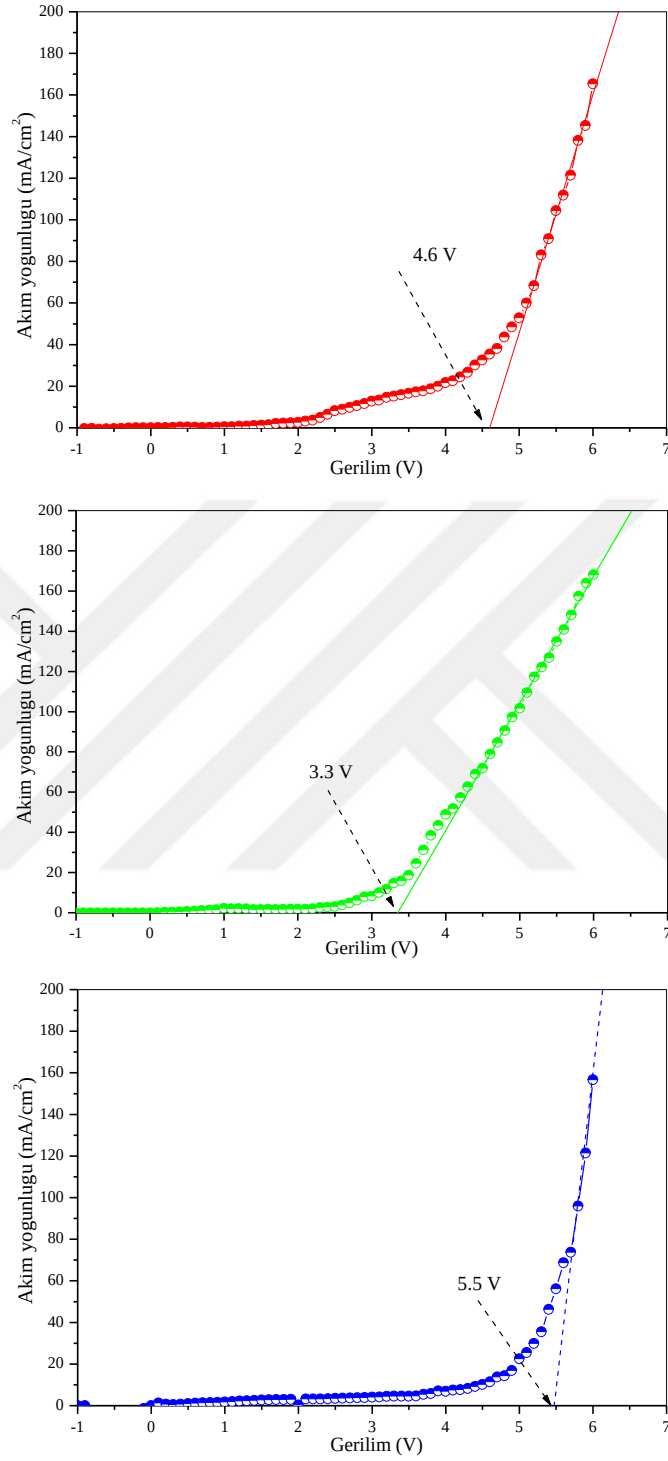


Şekil 4.79. AZO (sol) ve ITO (sağ) altlıklar kullanılarak D-SSC yaklaşımı ile kaplanmış SBF ince filmlere ait SEM görüntüleri



Şekil 4.80. AZO/PEDOT:PSS altlık üzerine kaplanmış spiro-kopolimer ince filmlere ait PL spektrumları

AZO altlıklar kullanılarak fabrikasyonu yapılmış PLED'lerin J-V karakteristiği Şekil 4.81'de verilmiştir. J-V karakteristikleri incelendiğinde AZO altlık kullanılarak üretilmiş PLED'lerin ITO altlık kullanılarak üretilmiş PLED'ler ile uyumlu olduğu ancak akım yoğunluğunda bir miktar düşüşün meydana geldiği görülmektedir. Bu durum AZO ve ITO anot elektrot arasındaki iş fonksiyonu ve elektriksel iletkenlik farkından meydana gelen seri dirence atfedilebilir (Kim *et al.* 2016). Kullanılan polimerlerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve aygıt yapısı dikkate alınığında daha küçük iş fonksiyonlu elektrot dengelenmiş elektron-hol aktarımına yardımcı olacağından daha verimli rekombinasyon sürecine sebep olacaktır. Diğer taraftan, AZO anot elektrotlu PLED'lerde turn-on gerilimi yaklaşık 2 V civarındır. Dolayısıyla, AZO elektrotların ITO yerine kullanılabilirliğinin elektriksel açıdan bir kanıtı olarak gösterilebilir. Bununla birlikte, EL sonuçları dikkate alındığında ITO anot elektrotlu PLED'lere kıyasla mavi ve yeşil emisyon spektrumundaki değişim açıkça görülmektedir.

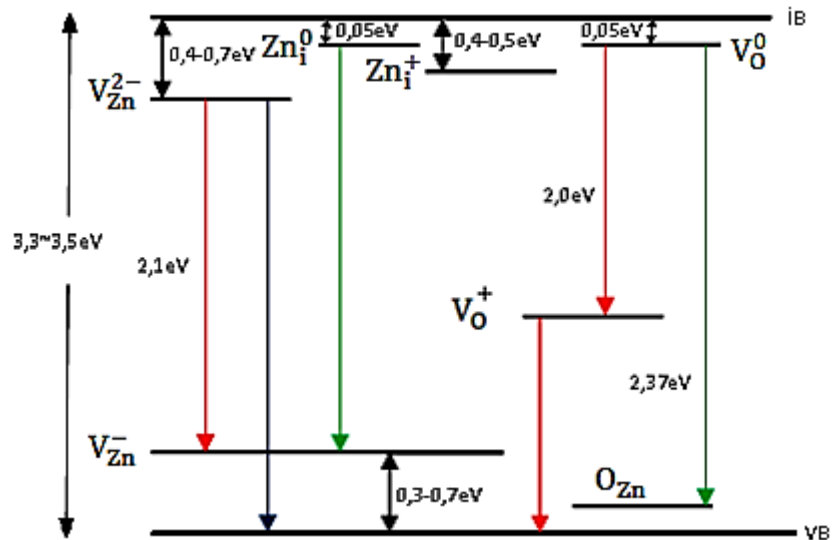


Şekil 4.81. AZO anot elektrotlu PLED'lerin J-V karakteristikleri

PLED'lerde elektronlar çoğunlukla katot elektrota yakın bölgelerde rekombinasyon meydana getirir ve bu bölge emisyon bölgesi olarak adlandırılır (Kasperek and Blom

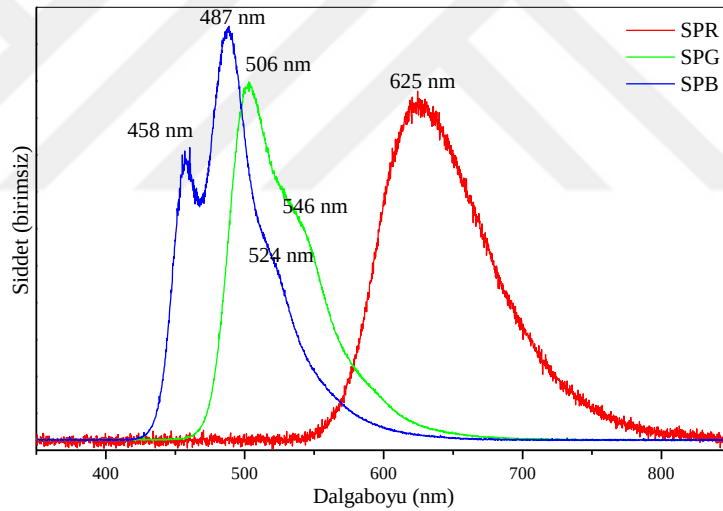
2017). Bu durum organik malzemelerin düşük yük taşıyıcıyı mobilitesi ve kusurların varlığında sınırlandırılmış elektron iletimine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır (Nicolai *et al.* 2012). Söz konusu rekombinasyon bölgesi, taşıyıcı mobilitesi ve akım iletim mekanizmasında meydana gelen değişimlerden etkilenmekte ve PLED'lerin emisyon dalga boyunda kaymalara sebep olmaktadır (Yang *et al.* 2013).

AZO anot elektrot kullanılarak hazırlanmış PLED'lere ait EL spektrumları Şekil 4.83'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. SBF-mavi emisyonlu PLED'ler EL spektrumunda 458 nm ve baskın 487 nm dalga boyunda emisyon piklerine sahiptir. ITO anot elektrotlu SBF-mavi PLED emisyonu dikkate alındığında spektrumun 5 nm kadar daha küçük dalga boyuna kaydığı (red-shift) söylenebilir. Benzer bir durum PFN-P1 elektron enjeksiyon tabakasının test edildiği SBF-mavi PLED'lere ait EL spektrumunda gözlenmiştir ve spektrum kayması taşıyıcı aktarım mekanizmasında meydana gelen değişimle emisyon bölgesinin anot elektrotta doğru kaymasına atfedilmiştir (Yang *et al.* 2013). AZO ve ITO anot elektrotların yaklaşık 0,3 eV'luk iş fonksiyonu farkı elektron- hol aktarımının mekanizmasında değişime sebep olabilir. Bunun sonucu olarak daha baskın elektron enjeksiyonu rekombinasyon bölgesini anot elektrotta doğru kaydıracaktır.



Şekil 4.82. ZnO yarıiletken için mümkün kusur seviyeleri ve enerji bantları (Tekmen 2012)

Diğer taraftan, SBF-yeşil emisyon spektrumunda bir kayma gözlenmemişken 529 nm dalga boyunda gözlenen emisyon pikinde sönümlenme ile daha yayvan bir emisyon spektrumu meydana gelmiştir. Bununla birlikte, SBF-mavi emisyon spektrumunda da 524 nm dalga boyunda belirgin bir omuz piki meydana gelmiştir. Bu emisyon piklerinin oluşum ve yayvanlaşma durumu ZnO ince filmlerin tabiatı gereği 2.3 eV civarı enerji seviyesine sahip çinko arayer (Zn_i) ve oksijen boşluğu (V_o) kusurlarının sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.82’de ZnO ince filme ait mümkün kusur enerji bantları verilmiştir. Bu değişimlerin aksine, SBF-kırmızı emisyon piki 625 nm de maksimum pik değerine sahiptir ve önceki sonuçlara göre bir değişim gözlenmemiştir. 2 eV’den düşük enerjili kırmızı emisyon spektrumunda değişimin olmaması AZO ince film kusur seviyelerinin (550 nm civarı) emisyon piki üzerine etkisini doğruladığı söylenebilir.



Şekil 4.83. AZO anot elektrotlu PLED’lerin EL spektrumları



Şekil 4.84. AZO anot elektrotlu PLED’lere ait emisyon fotoğrafları

5. SONUÇ

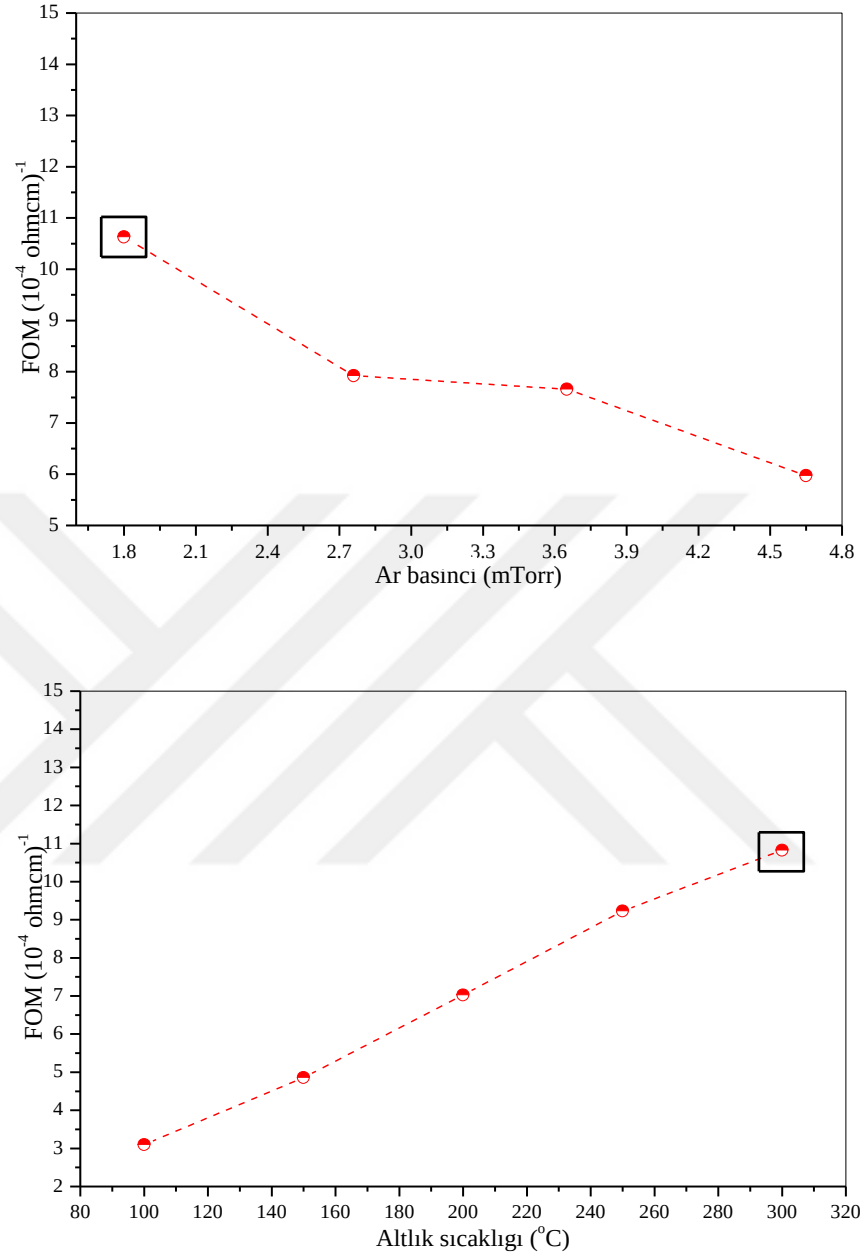
Yenilenebilir enerji kaynağı olarak hibrit perovskit tabanlı fotovoltaiik hücre, yeni nesil aydınlatma teknoloji PLED ve bunların temel yapı taşı olan TCO altlık üretimini, karakterizasyonunu ve birleştirilmesini içeren bu tez çalışmasında güncel konular ele alınmış ve üretilen bilgi ile mevcut problemlerin çözümüne katkı sağlanması amaçlanmıştır. Diğer taraftan, dünya genelinde en çok ilgi çeken ve yoğunlaşmış konularda ülkemizde de bilgi ve tecrübe kazanılması, insan gücünün temini ve söz sahibi olma süresinde kazanımlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Tez kapsamında ilk aşama olarak AZO saydam iletken ince filmlerin elektriksel, optik ve morfolojik özellikleri büyütme parametrelerine bağlı olarak incelendi. Elde edilen veriler ışığında opto-elektronik uygulamalar için en uygun parametreler belirlendi ve elektrot üretiminin tekrarlanabilirliği test edildi. Sonuç olarak gerek elektriksel gerekse optik özellikler açısından ITO'ya alternatif saydam elektrot üretilebileceği doğrulandı.

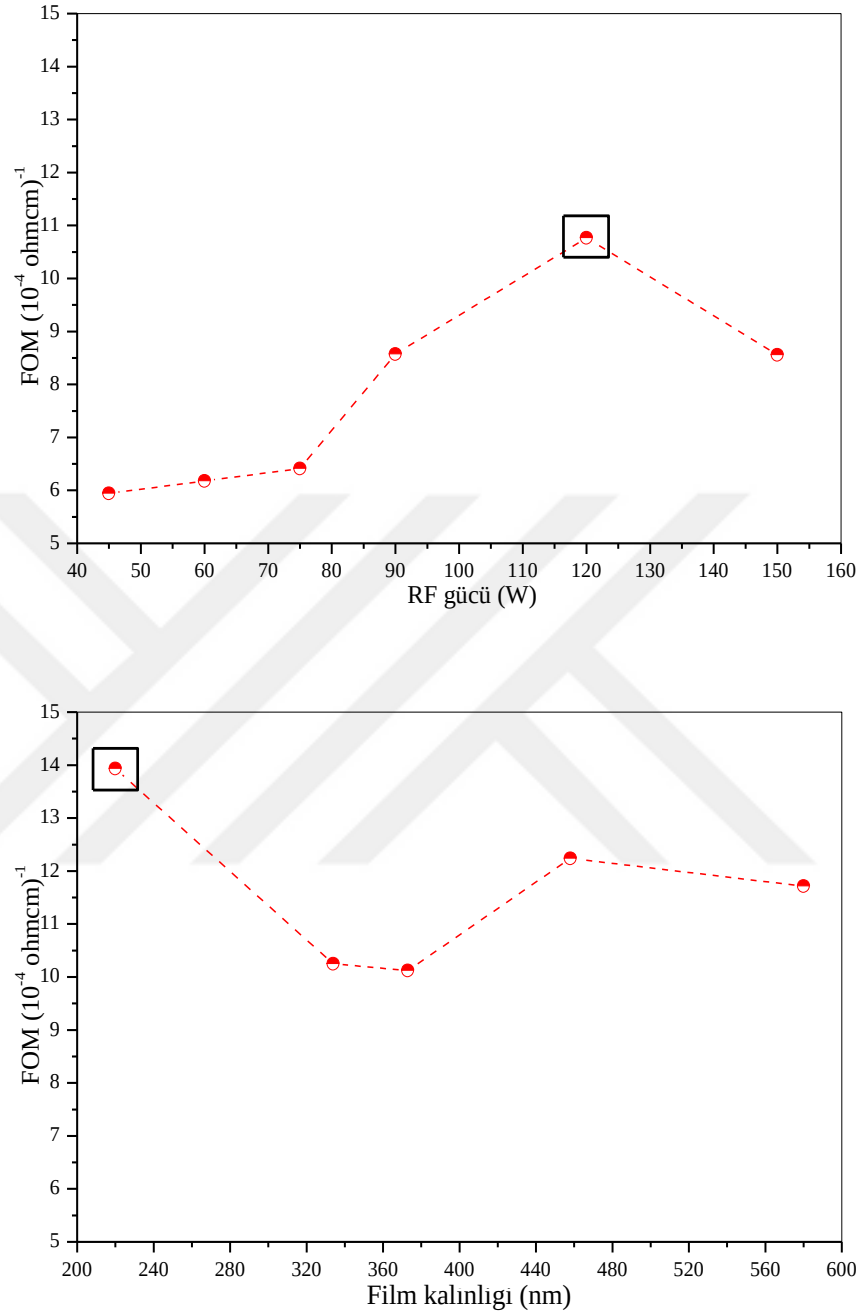
Bu süreçte, Ar gaz basıncının (mTorr), altlık sıcaklığının ($^{\circ}\text{C}$), RF saçırma gücünün (W), ince film kalınlığının (nm) ve altlık dönme hızının (rpm) elektriksel ve optik özellikler üzerine etkisi XRD, EDAX, SEM, AFM, UV-vis, Hall ve dört nokta prob ölçüm analizleri ile değerlendirildi. Yapılan çalışmalarda, artan gaz basıncının azalan büyüme oranına sebep olduğu belirlendi. Bununla birlikte, yapısal analizlerde kritik gaz basıncı (3,6 mTorr) gözlendi ve bu basınç değerinin altında ve üstünde kristal yapının iyileştiği görüldü. En küçük FWHM değeri ve en büyük tanecik boyutu 1,8 mTorr (15 sccm) gaz basıncı ortamında büyütülen AZO ince filmlerde elde edildi. Diğer taraftan, Ar gaz basıncının AZO ince filmlerin optik özellikleri üzerine belirgin bir etkisi olmadığı görüldü. Elde edilen en uygun AZO ince filmler $7,9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ öz dirence ve %84 optik geçirgenliğe sahiptir. Altlık sıcaklığına bağlı yapılan çalışmalarda artan sıcaklıkla ince filmlerin daha kaliteli kristal yapıya sahip olduğu belirlendi. 300°C altlık sıcaklığında büyütülen AZO ince filme ait 58,5 nm kristal tanecik büyüklüğü, bu altlık sıcaklığında

elde edilen ince filmlerin en kaliteli kristal yapıya sahip olduğunu gösterdi. Kristal yapıya belirgin etkisi olan altlık sıcaklığının 200°C'den sonraki sıcaklıklarda optik özellikleri de belirgin bir biçimde etkilediği görüldü. En uygun AZO ince filmler $8,1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ özdirenç ve %85 optik geçirgenliğe sahip olduğu belirlendi. Hedef materyale uygulanan RF saçtırma gücünün AZO ince filmlerin elektrik ve optik özellikleri üzerine etkisi incelendi ve 120 W saçtırma gücüne kadar iyileşmelerin olduğu ancak daha yüksek güç uygulamalarında gerileme meydana geldiği belirlendi. $7,8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ özdirenç ve %84 optik geçirgenliğe sahip AZO ince filmler 120 W RF gücünde elde edildi. 220 nm, 334 nm, 373 nm, 458 nm ve 580 nm kalınlıklarda büyütülen ince filmler kalınlıkla orantılı olarak belirginleşen gözenekli bir morfolojiye sahip olup 373 nm kalınlıktan daha büyük kalınlıkta morfolojinin tekrar 220 nm kalınlığa sahip ince film morfolojisine kaydığı gözlemlendi. Dahası, EDAX sonuçları 373 nm kalınlığa kadar artan kalınlıkla orantılı olarak Al katkı oranının %1,75'den %1,85'e arttığını ve 458 nm'de tekrar %1,75'e gerilediğini görüldü. Bununla birlikte yine 373 nm kalınlığa kadar %Zn oranı artış gösterirken %O değeri benzer oranda azalma göstermiş ve bu sonuçlar Hall ve dört nokta prob ölçümleri ile belirlenen özdirençte, taşıyıcı mobilitesinde ve taşıyıcı yoğunluğunda meydana gelen değişimi net bir şekilde izah etmiştir. 3,66 eV bant aralığı, $6,1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ özdirenç ve %86 optik geçirgenliğe sahip 220 nm kalınlığındaki filmlerin en uygun olduğu belirlendi. Bu parametrelere ek olarak altlık dönme hızının ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine etkisi incelendi. Optik özellikler üzerine bir etkisi olmayan dönüş hızı elektriksel olarak iyileşen ince filmler sundu ve 5 rpm dönme hızında en iyi sonuçlar elde edildi. Şekil 5.1'de büyütme parametrelerine bağlı olarak tüm ince filmlerin performans katsayısı (Figure of Merit (FOM)) verilmiştir.

Sonuç olarak, elde edilmiş en iyi elektriksel ve optik özellikler ile optoelektronik uygulamalarda kullanılabilir AZO ince filmler üretildi ve ITO ince filmler ile kıyaslanabilir olduğu ispatlandı.



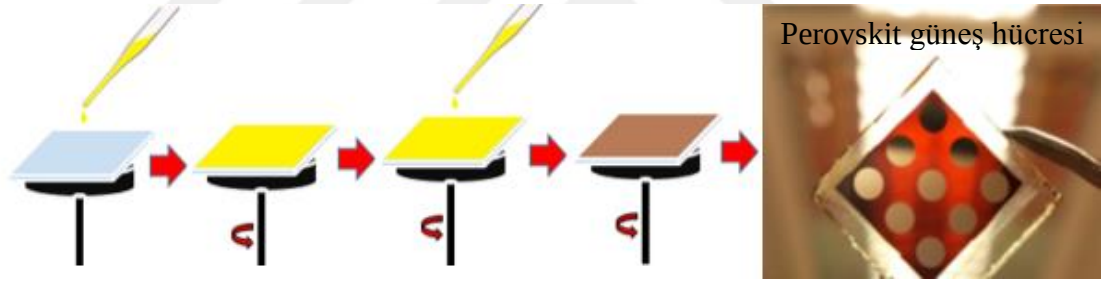
Şekil 5.1. (devam)



Şekil 5.1. AZO ince filmlerin büyütme parametrelerine bağlı performans katsayısı değişim grafikleri

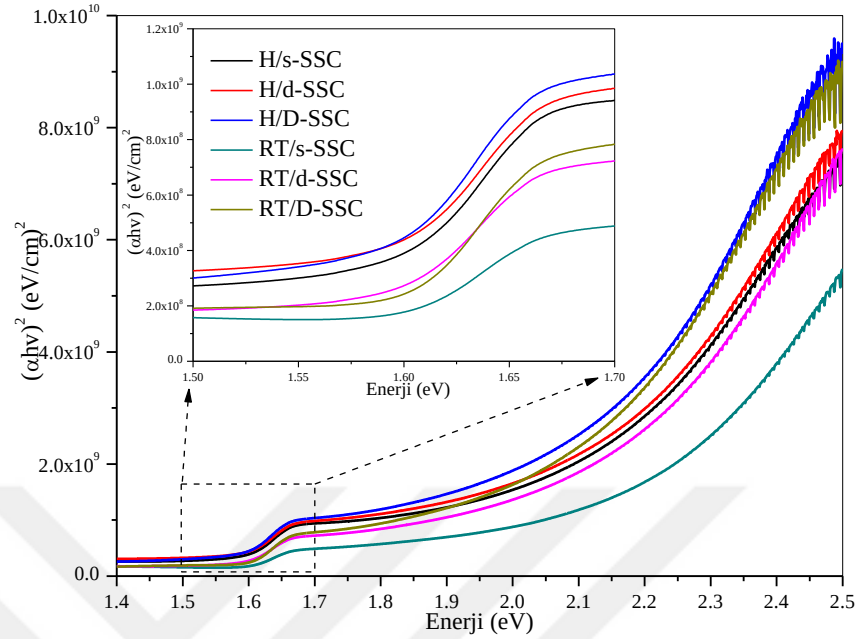
Bir sonraki aşamada hibrit perovskit güneş hücresi ve polimer aktif tabakalı LED (PLED) fabrikasyonu ITO altlıklar kullanılarak optimize edildi. Bu aşamada tek çözeltiden spin kaplama yöntemi kullanıldı ve bu yöntemde yeni bir yaklaşım geliştirildi (Şekil 5.2). s-SSC ve d-SSC yaklaşımlarının birleştirilmesi ile gerçekleşen bu kaplama yaklaşımı daha

uygun bir altlık ıslanabilirliği ve film morfolojisi meydana getirdiği ispatlandı. s-SSC aşamasında altlık yüzey enerjisi ve çekirdekleşmiş perovskit başlatıcı türler ile dizayn edilmiş bir platform meydana gelirken, d-SSC aşamasında morfolojik kusurların minimum olacağı üniform ve daha sıkı (taneciklerin veya tabakaların bütünleşmiş olduğu) bir yapı meydana geldiği gözlemlendi. Diğer bir iğne deliği ve boşluk gibi morfolojik kusurların oluşumu s-SSC ve d-SSC yaklaşımlarının birlikte kullanılması ile azaltılabilir veya yok edilebilir olduğu belirlendi. XRD, SEM ve AFM ölçüm sonuçları H/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan perovskit ince filmlerin daha kararlı ve kaliteli morfolojik ve yapısal özelliklere sahip olduğunu gösterdi. Bununla birlikte, H/D-SSC ile kaplanmış filmlerin optik özelliklerinin de iyileştiği görüldü. Şekil 5.3’de tüm kaplama yaklaşımları ile hazırlanmış ince filmler içerisinde H/D-SSC yaklaşımli filmin en yüksek soğurma kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2. H/D-SSC yaklaşımına ait şematik gösterim

Ayrıca aygıtların çalışma kararlılığı incelendi ve tüm aygıtlar glovebox içerisinde aynı şartlar altında muhafaza edildi. 45 gün sonrası yapılan ölçümde %92’lik PCE değeri ile en kararlı çalışma özelliğini H/D-SSC yaklaşımli güneş hücresi gösterdi. Bunun yanında, RT/D-SSC yaklaşımli güneş hücresi %80’lik PCE değeri ile D-SSC yaklaşımının aygıt çalışma kararlılığını iyileştirdiği belirlendi.



Şekil 5.3. Farklı kaplama yaklaşımları ile hazırlanmış perovskit ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ spektrumu

Sonuç olarak, H/D-SSC yaklaşımı ile hazırlanan perovskit ince filmlerin morfolojik, yapısal, elektriksel, optik ve aygıt performans özelliklerinin en uygun değerlere sahip olduğu belirlendi ve hem kaliteli perovskit ince film kaplama hem de %15 civarı yüksek PCE değerine sahip güneş hücresi üretimi gerçekleştirildi.

Hibrit perovskit güneş hücrelerine ek olarak polimer aktif tabakalı LED (PLED) fabrikasyonu ITO altlık kullanılarak gerçekleştirildi. Bu aşamada spiro-kopolimer mavi, yeşil ve kırmızı olmak üzere üç ana renkte LED optimizasyonu yapıldı. Yapılan çalışmada en iyi sonuçlar piksel yaklaşımı ile elde edildi. D-SSC yaklaşımı polimer ince filmler için de kullanıldı. SEM görüntüleri morfolojik iyileşmelerin olduğu görüldü. İlk olarak PLED aygıtlar nokta kontak kullanılarak üretildi ve aygıtların minimum çalışma gerilimlerinin 5,61 V, 3,35 V ve 3,87 V olduğu belirlendi. SBF-kırmızı, SBF-yeşil ve SBF-mavi kopolimer kullanılarak elde edilen PLED'e ait maksimum emisyon dalga boyu sırasıyla 625 nm, 519 nm ve 453-482 nm ile ince filmlerin soğurma kıyısı ve rapor edilmiş çalışmalar ile oldukça uyumlu görüldü. Bu aşamadan sonra piksel yaklaşımı ile PLED'ler üretildi. Piksel modelleme ile üretilen aygıtların turn-on gerilimleri sırasıyla 2,9 V, 3,2 V

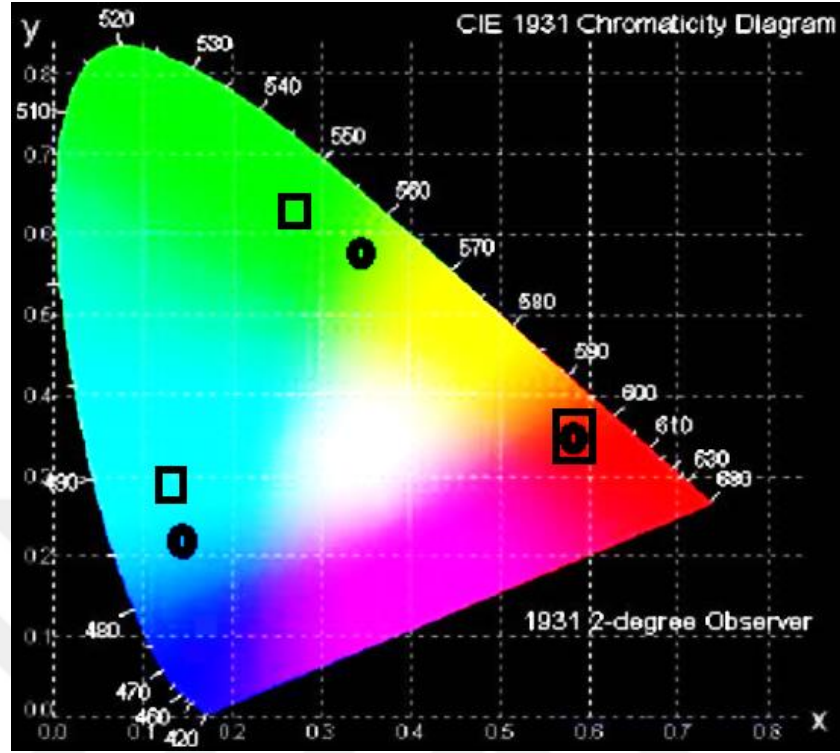
ve 4,2 V olarak belirlendi. Elde edilen aygıtların J-V karakteristiği ve çalışma gerilimi dikkate alındığında belirgin bir iyileşme açıkça görüldü. Piksel ve D-SSC yaklaşımı ile hazırlanmış aygıtların 10 V'un üzerinde kararlı emisyon alanı ve çalışabilme özelliğine sahip olduğu belirlendi. Bununla birlikte, aynı ölçüm şartları altında emisyon şiddetinde belirgin bir yükselme gözlemlendi. Nokta kontak uygulanan aygıtlarda kırmızı emisyon şiddeti 6000, yeşil emisyon şiddeti 7000 ve mavi emisyon şiddeti 2000 olarak ölçülmüştü. Piksel yaklaşımı ile hazırlanan aygıtlarda ise kırmızı emisyon şiddeti 10000, yeşil 15000 ve mavi 9000 olarak ölçüldü. Bu sonuçlar piksel ve D-SSC yaklaşımı hazırlanmış PLED'lerde elektriksel güç (lm/W) ve parlaklık veriminin (cd/A) iyileşmesine atfedildi.

Son aşama olarak AZO anot elektrot üzerine güneş hücresi ve PLED uygulaması gerçekleştirildi. PEDOT:PSS kaplanmamış ve kaplanmış durumlarda AZO ve ITO altlıkların görünür bölgede (400 nm–750 nm) optik geçirgenlik yüzdelерinin birbirine yakın olduğu belirlendi (sırasıyla %84, %80, %85 ve %82).

ITO ve AZO anot elektrotların hibrit perovskit güneş hücrelerinde karşılaştırmalı performans analizi için anot elektrot (ITO (~10 Ω /sq) veya AZO (~20 Ω /sq)) / PEDOT:PSS (~50 nm) / CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x (~320 nm)/ PC₆₁BM (~90 nm)/ Al (~100 nm) yapısına sahip düzlemsel aygıt mimarili hücreler üretildi. Bu aşamada AZO ince film yüzeyinin ITO'ya kıyasla daha hidrofobik yüzey özelliğinden dolayı PEDOT:PSS kaplama sürecinde dinamik spin kaplama yaklaşımı kullanıldı ve AZO ince filmler üzerine ~50 nm optimum kalınlıkta PEDOT:PSS ince film kaplama gerçekleştirildi. Morfolojik, yapısal ve optik ölçümler AZO ve ITO anot elektrot kullanılarak hazırlanmış perovskit ince filmlerin benzer özellik taşıdığını gösterdi. AZO temelli güneş hücresi ile J_{sc}: 22,26 mA/cm², Voc: 0,87 V ve FF: %53 a performans parametrelerine karşılık gelen %10,26 PCE değeri elde edildi. Aynı deneysel şartlar altında, ITO temelli güneş hücresi ile J_{sc}: 22,03 mA/cm², Voc: 0,91 V ve FF: %73 performans parametrelerine karşılık gelen %14,68 PCE elde edildi. Literatür incelendiğinde AZO anot elektrot uygulamasına ait çalışmalar dikkate alındığında en yüksek PCE değeri olan %12,6 ile tez kapsamında anot elektrot uygulamasında elde edilen %10,3 PCE değeri önemlidir. Dolayısıyla, bu sonuçlar

AZO ince filmlerin anot elektrot olarak kullanıldığı tekrarlanabilir ve yüksek verime sahip perovskit güneş hücrelerinin üretilebileceğini gösterdi.

PLED uygulamasında optimize edilmiş AZO anot elektrotlar piksel yaklaşımı ile ITO altlıklardaki örnekleme kullanılarak hazırlandı. AZO anot elektrotlu PLED’lerde turn-on gerilimi yaklaşık 2 V olduğu görüldü. Bu sonuç, AZO elektrotların ITO yerine kullanılabilirliğinin elektriksel açıdan bir kanıtı olarak kabul edildi. Bununla birlikte, EL sonuçları dikkate alındığında ITO anot elektrotlu PLED’lere kıyasla mavi ve yeşil emisyon spektrumundaki değişim gözlemlendi. ITO anot elektrotlu SBF-mavi PLED emisyonu dikkate alındığında AZO temelli PLED’lerde EL spektrumunun 5 nm kadar daha küçük dalga boyuna kaydığı (red-shift) belirlendi. AZO ve ITO anot elektrotların yaklaşık 0,3 eV’luk iş fonksiyonu farkı elektron- hol aktarımın mekanizmasında değişime sebep olabileceğinden spektrum kayması taşıyıcı aktarım mekanizmasında meydana gelen değişimle emisyon bölgesinin anot elektrota doğru kaymasına atfedildi. Diğer taraftan, SBF-yeşil emisyon spektrumunda bir kayma gözlenmemişken 529 nm dalga boyunda gözlenen emisyon pikinde sönümlenme ile daha yayvan bir emisyon spektrumunun meydana geldiği görüldü. Bu durum ZnO ince filmlerin tabiatı gereği 2,3 eV civarı enerji seviyesine sahip çinko arayer (Zn_i) ve oksijen boşluğu (V_o) kusurlarına atfedildi. Yapılan EL ölçümleri sonucu PLED emisyonlarının CIE koordinatları belirlendi. ITO anot elektrot kullanılan mavi, yeşil ve kırmızı emisyonlu PLED’lerin sırasıyla (0,146, 0,224), (0,342, 0,581) ve (0,578, 0,328) koordinatlara sahip olduğu belirlendi. AZO anot elektrot kullanılan mavi, yeşil ve kırmızı emisyonlu PLED’lerin ise sırasıyla (0,135, 0,286), (0,262, 0,612) ve (0,578, 0,328) koordinatları belirlendi. Şekil 5.4’de kromatik diyagram üzerinde ilgili emisyon koordinatlarının yeri belirtilmiştir.



Şekil 5.4. ITO ve AZO temelli PLED’ler için karşılaştırmalı ışın koordinat bölgeleri: ITO/PLED’ler daire ve AZO/PLED’ler kare ile simgelenmiştir

Sonuç olarak optoelektronik aygıt araştırma ve geliştirme çalışmalarında ve hatta uygulamalarında kullanılan ITO saydam iletken filmlere alternatif daha ucuz ve çevre dostu AZO saydam iletken ince filmler (öz direnç: $\sim 4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, optik geçirgenlik: $\sim 85\%$) tekrar üretilebilir ince film büyütme sistemi ile elde edilmiştir. Bununla birlikte günümüzde en çok ilgi çeken organik-elektronik alanında gelecek vaat eden perovskit güneş hücreleri ve polimer LED’ler için optimizasyon yapılmış ve önemli sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, bu teknolojilerde AZO ince filmlerin anot elektrot uygulamaları yapılmış ve sonuçta elde edilen tecrübe ve bilgiler hem literatüre hem de ülkemize kazandırılmıştır.

Elde edilen kazanımlar doğrultusunda aygıt uygulamaları için AZO saydam iletken ince filmlerin iş fonksiyonlarının ayarlanabilirliği üzerine çalışmalara ağırlık verilecek ve elektrot uygulamalarında daha etkin kullanımı amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abou-Ras, D., Kirchartz, T., and Rau, U., 2011. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, ISBN: 978-3-527-41003-3.
- Abrusci A., Stranks, S. D., Docampo, P., Yip, H.-L., Jen, A. K. Y. and Snaith, H. J., 2013. High-Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers. *Nano Lett.*, 13, 3124–3128.
- Adam, G., Kaltenbrunner, M., Głowacki, E.D, Apaydin, D.H. and White, M.S., 2016. H. Heilbrunner, S. Tombe, P. Stadler, B. Ernecker, C.W. Klampfl, N.S. Sariciftci, M.C. Scharber, Solution processed perovskite solar cells using highly conductive PEDOT:PSS interfacial layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 318–325.
- Adamovich, V.I., Cordero, S.R., Djurovich, P.I., Tamayo, A., Thompson, M.E., D'Andrade, B.W., and Forrest, S.R., 2003. New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs, *Organic Electronics* 4, 77–87.
- Addonizio, M.L., Antonaia, A., Cantele, G. and Privato, C., 1999. Transport mechanisms of RF sputtered Al-doped ZnO by H₂ process gas dilution, *Thin Solid Films* (349), 93–99.
- Agashe, C., Kluth, O., Schöpe, G., Siekmann, H., Hupkes, J., and Rech, B., 2003. Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications, *Thin Solid Films* 442, 167–172.
- Alauddin, M., Song, J. K., and Park, S. M., 2010. Effects of aluminum doping and substrate temperature on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A* DOI 10.1007/s00339-010-5925-4.
- Anonymous, 2017a. <http://book.bionumbers.org>.
- Anonymous, 2017b. <https://www.newport.com/t/introduction-to-solar-radiation>
- Anonymous, 2017c. www.lesker.com; Kurt J. Lesker Company Enables World Class Vapour Deposited Perovskite Solar Cell Research
- Arredondo, E. J. L., Maldonado, A., Asomoza, R., Acosta, D. R., Lira, M. A. M., and de la L. Olvera, M., 2005. Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique, *Thin Solid Films*, 490, 132–136.
- Ashida, T., Miyamura, A., Oka, N., Sato, Y., Yagi, T., Taketoshi, N., Baba, T., and Shigesato, Y., 2009. Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films, *Journal of Applied Physics* 105, 073709.
- Badeker, K. Ü., 1907. Die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Ann. Phys.* 22, 749–766.
- Badeker, K., 1907. Concerning the electricity conductivity and the thermoelectric energy of several heavy metal bonds, *Ann Phys. (Leipzig)* 22, p. 749.
- Bae, S., Han, S.J., Shin, T.J., and Jo, W.H., 2015. Two different mechanisms of CH₃NH₃PbI₃ film formation in one-step deposition and its effect on photovoltaic properties of OPV-type perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3, 23964–23972.
- Bai, Y., Liu, S., Li, H., Liu, C., Wang, J., and Chang, J., 2014. White organic light-emitting devices with high color purity and stability, *Semicond. Sci. Technol.* 29, 045026 (6pp).

- Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J.M., Schreyer, M., Wei, F.X., Mhaisalkar, S.G., Grätzel, M., and White, T.J., 2013. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications, *J Mater Chem A*, 1, 5628–5641.
- Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A. and Snaith, H. J., 2013. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 6, 1739–1743.
- Baltakesmez, A., and Tüzemen, S., 2017. Structural, Electrical and Optical Properties of AZO Based on Film Thickness, *AIP Conference Proceedings* 1833, 020081.
- Baltakesmez, A., Tekmen, S., and Tüzemen, S., 2011. ZnO homojunction white light-emitting diodes, *Journal of Applied Physics* 110, 054502.
- Bera, A., Sheikh, A. D., Haque, Md. A., Bose, R., Alarousu, E., Mohammed, O. F., and Wu, T., 2015. Fast Crystallization and Improved Stability of Perovskite Solar Cells with Zn_2SnO_4 Electron Transporting Layer: Interface Matters, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 28404–28411.
- Bhatt, P., Pandey, K., Yadav, P., Tripathi, B., Pandey, M.K., and Kumar, M., 2015. Investigating the charge carrier transport within the hole-transport material free perovskite solar cell processed in ambient air, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 140, 320-327.
- Bhattacharya, R.N., Oh, M.-K., and Kim, Y., 2012. CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 98, 198–202.
- Bi, D., Boschloo, G., Schwarzmüller, S., Yang, L., Johansson, E. M. J., and Hagfeldt, A., 2013. Efficient and stable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cells. *Nanoscale*, 5, 11686–11691.
- Bi, D., Moon, S.-J., Haggman, L., Boschloo, G., Yang, L., Johansson, E. M. J., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., and Hagfeldt, A., 2013. Using a two-step deposition technique to prepare perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) for thin film solar cells based on ZrO_2 and TiO_2 mesostructures. *RSC Adv.*, 3, 18762–18766.
- Borriello, I., Cantele, G., and Ninno, D., 2008. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Phys. Rev. B* 77, 235214.
- Bredas, J.L., Calbert, J.P., Silva Filho, D.A., and Cornil, J., 2002. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport, *PNAS* (99), 9-5805.
- Bright, I.C., 2008. Review of Transparent Conductive Oxides (TCO), Chapter 7 from *50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters*, edited by Donald M. Mattox and Vivienne Harwood Mattox, ISBN 978-1-878068-27-9.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., and Grätzel, M., 2013. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499, 316–319.
- Caferov, T. 1998, *Yarıiletken Fiziği*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi 192s, İstanbul.
- Calado, P., Telford, A.M., Bryant, D., Li, X., Nelson, J., O'Regan, B.C., Barnes, P.R., 2016. Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis, *Nat Commun*, 7, 13831.

- Chang, J., Xiao, J., Lin, Z., Zhu, H., Xu, Q.-H., Zeng, K., Hao, Y., and Ouyang, J., 2016. Elucidating the charge carrier transport and extraction in planar heterojunction perovskite solar cells by Kelvin probe force microscopy, *J. Mater. Chem. A*, 4, 17464-17472.
- Chang, Y.L., and Lu, Z.H., 2013. White Organic Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting, *Journal of Display Technology* 9 (6).
- Chauhan, R. N., Singh, C., Anand, R. S., and Kumar, J., 2014. Thickness-Dependent Structural, Optical, and Electrical Characteristics of ZnO:Al Thin Films and Application in OLEDs, *IEEE Transactions On Electron Devices* 61 (11).
- Chen, B., Yang, M., Zheng, X., Wu, C., Li, W., Yan, Y., Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Zhu, K., Priya, S., 2015. Impact of Capacitive Effect and Ion Migration on the Hysteretic Behavior of Perovskite Solar Cells, *J Phys Chem Lett*, 6, 4693-4700.
- Chen, L.C., Chen, J.C., Chen, C.C., and Wu, C.G. 2015. Fabrication and Properties of High-Efficiency Perovskite/PCBM Organic Solar Cells, *Nanoscale Res Lett*, 10, 1020.
- Chen, L.-C., Chen, J.-C., Chen, C.-C., and Wu, C.-G., 2015. Fabrication and Properties of High-Efficiency Perovskite/PCBM Organic Solar Cells, *Chen et al. Nanoscale Research Letters* 10:312.
- Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H.-S., Wang, H.-H., Liu, Y., Li, G. and Yang, Y., 2013. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 622 – 625.
- Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., and MacDiarmid Alan, G., 1997. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098.
- Chiang, Y.-F., Jeng, J.-Y., Lee, M.-H., Peng, S.-R., Chen, P., Guo, T.-F., Wen, T.-C., Hsu, Y.-J. and Hsu, C.-M., 2014. High voltage and efficient bilayer heterojunction solar cells based on an organic–inorganic hybrid perovskite absorber with a low-cost flexible substrate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 6033–6040.
- Cho H.S., Jo S.S., Hwang I., Sung J., Seo J., Jung S.H., Bae I., Choi J.R., Lee T., Lee J.K., Lee T.W. and Park C., 2013. Extremely Bright Full Color Alternating Current Electroluminescence of Solution-Blended Fluorescent Polymers with Self-Assembled Block Copolymer Micelles, *ACS NANO* 7 (12), 10809-10817.
- Cho, H.J., Lee, S., Hong, B., Shin, Y.D., Ju, J.Y., Kim, H.D., Park, M. and Choi, W., 2010. The effect of annealing on Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering method for transparent electrodes, *Thin Solid Films* 518, 2941–2944.
- Chondroudis, K., and Mitzi, D.B., 1999. Electroluminescence from an Organic–Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers. *Chem. Mater.* 11, 3028–3030.
- Choudhury, D., Rajaraman, G., Sarkar, S.K., 2016. Self limiting atomic layer deposition of Al₂O₃ on perovskite surfaces: a reality?, *Nanoscale*, 8, 7459-7465.
- Chu, C.H., Wub, H.W., and Huang, J.L., 2014. AZO/Au/AZO tri-layer thin films for the very low resistivity transparent electrode applications, *Materials Science and Engineering B* 186, 117–121.
- Chu, C.-Y., Chang, C.-Y. and Su, W.-F., 2016. Low-temperature solution processable n–i–p perovskite solar cell, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 04EA01.
- Chung, I., Lee, B., He, J., R., Chang, R.P.H., and Kanatzidis, M.G., 2012. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency, *Nature* 485 (7399), pp. 486–489.

- Cohen, B. E., and Etgar, L., 2014. Parameters that control and influence the organo-metal halide perovskite crystallization and morphology, *Frontiers of Optoelectronics*, 9 (2016) 44-52.
- Crupi, I., Boscarino, S., Strano, V., Mirabella, S., Simone, F., and Terrasi, A., 2012. Optimization of ZnO:Al/Ag/ZnO:Al structures for ultra-thin high-performance transparent conductive electrodes, *Thin Solid Films* 520, 4432–4435.
- Dar, M. I., Ramos, F. J., Xue, Z., Liu, B., Ahmad, S., Shivashankar, S. A., Nazeeruddin, M. K., and Gratzel M., 2014. Photoanode Based on (001)-Oriented Anatase Nanoplatelets for Organic–Inorganic Lead Iodide Perovskite Solar Cell. *Chem. Mater.*, 26, 4675–4678.
- Das, R. and Ray, S., 2003. Zinc oxide—a transparent, conducting IR-reflector prepared by rf-magnetron Sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 152–155.
- Diao, Y., Shaw, L., Bao, Z., Mannsfeld, S.C.B., 2014. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films, *Energy Environ. Sci.*, 7, 2145-2159.
- Dini, D., 2005. Electrochemiluminescence from Organic Emitters, *Chem. Mater.*, 17, 1933-1945.
- Dixon, S. C., Scanlon, D. O., Carmalt, C. J., and Parkin, I. P., 2016. N-type doped transparent conducting binary oxides: an overview, *J. Mater. Chem. C*, 4, 6946-6961.
- Docampo, P., Ball, J. M., Darwich, M., Eperon, G. E., and Snaith, H. J., 2013. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat. Commun.*, 4; 2761.
- Docampo, P., Ball, J.M., Darwich, M., Eperon, G.E. and Snaith, H.J. 2013. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates, *Nat Commun*, 4, 2761.
- Duygulu, N. E., Kodolbas, A.O. and Ekerim, A., 2014. Effects of argon pressure and r.f. power on magnetron sputtered aluminum doped ZnO thin films, *J. Crystal Growth* 394, 116–125.
- Edri, E., Kirmayer, S., Mukhopadhyay, S., Gartsman, K., Hodes, G., and Cahen, D., 2014. Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of CH₃NH₃PbI₃– xCl_x perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, 5.
- Ellmer, K. and Wendt, R., 1997. D.c. and r.f. (reactive) magnetron sputtering of ZnO:Al films from metallic and ceramic targets: a comparative study, *Surface and Coatings Technology* (93), 21-26.
- Eperon, G. E., Burlakov, V. M., Docampo, P., Goriely, A., and Snaith, H. J., 2014. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 24, 151–157.
- Eperon, G.E., Burlakov, V.M., Docampo, P., Goriely, A., and Snaith, H.J., 2014. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 24, 151-157.
- Etgar, L., Gao, P., Qin, P., Graetzel, M., and Nazeeruddin, M. K., 2014. A hybrid lead iodide perovskite and lead sulfide QD heterojunction solar cell to obtain a panchromatic response. *J. Mater. Chem. A*, 2, 11586–11590.
- European Commission, Report on critical raw materials for the EU, Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials, 2014.

- Eze, F.C, 2005. Oxygen partial pressure dependence of the structural properties of CdO thin films deposited by a modified reactive vacuum evaporation process, *Materials Chemistry and Physics* 89 205–210.
- Fan, J., Jia, B. and Gu, M., 2014. Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells, *Photonics Research*, 2, 111.
- Fang, Z., Wang, X. C., Wu, H. C., and Zhao, C.Z., 2011. Achievements and Challenges of CdS/CdTe Solar Cells, *International Journal of Photoenergy*, 297350, pp 8.
- Fernández, S., Martínez-Steele, A., Gandía, J.J., and Naranjo, F.B., 2009. Radio frequency sputter deposition of high-quality conductive and transparent ZnO:Al films on polymer substrates for thin film solar cells applications, *Thin Solid Films* 517, 3152–3156.
- Fua, Y.Q., Luo, J. K., Dub, X. Y., Flewitt, A. J., Li, Y., Markx, G. H., Walton, A. J., Milne, W. I., 2010. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review, *Sensors and Actuators B* 143, 606–619.
- Galkowski, K., Mitoglu, A., Miyata, A., Plochocka, P., Portugall, O., Eperon, G. E., Wang, J. T. W., Stergiopoulos, T., Stranks, S. D., Snaith, H. J. and Nicholas, R. J. 2016. Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors, *Energy Environ. Sci.*, 9, 962-970.
- Gao, C., Liu, J., Liao, C., Ye, Q., Zhang, Y., He, X., Guo, X., Mei, J., and Lau, W., 2015. Formation of organic–inorganic mixed halide perovskite films by thermal evaporation of PbCl₂ and CH₃NH₃I compounds, *RSC Adv.*, 5, 26175-26180.
- Gao, H., Bao, C., Li, F., Yu, T., Yang, J., Zhu, W., Zhou, X., Fu, G. and Zou Z., 2015. Nucleation and Crystal Growth of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites under Different Relative Humidity, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7, 9110-9117.
- Gao, P., Groatzel, M., and Nazeeruddin, M.K., 2014. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* 7, 2448–2463.
- Geng, W., Zhang, L., Zhang, Y.-N., Lau, W.-M. and Liu, L.-M., 2014. First-Principles Study of Lead Iodide Perovskite Tetragonal and Orthorhombic Phases for Photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* . 118, 19565–19571.
- Ghorannevis, Z., Hosseini, M. T., Habibi, M., and Golmehdi, P., 2015. Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films, *J. Theor. Appl. Phys.* 9, 33–38.
- Gong, X., Iyer, P.K., Moses, D., Bazan, G.C., Heeger, A.J. and Xiao, S.S., 2003. Stabilized blue emission from polyfluorene based light emitting diodes: elimination of fluorenone defects, *Adv. Funct. Mater.* 13.
- Gonzalez, P. V., Juarez-Perez, E. J., Arsyad, W.-S., Barea, E. M., Fabregat-Santiago, F., Mora-Sero, I., and Bisquert, J., 2014. General Working Principles of CH₃NH₃PbX₃ Perovskite Solar Cells., *Nano Lett.*, 14, 888-893.
- Green, MA. 2013. Silicon solar cells: state of the art. *Phil Trans R Soc A* 371:20110413. doi.org/10.1098/rsta.2011.0413
- Greenham, N. C., Friend, R. H., and Bradley, D. D. C., 1994. Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for efficiency calculations. *Adv. Mater.*, 6, 491-494.
- Greenham, N. C., Samuel, I. D. W., Hayes, G. R., Phillips, R. T., Kessener, Y.A.R.R., Moratti, S. C., Holmes, A. B., and Friend, R. H., 1995. Measurement of absolute

- photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers. *Chem. Phys. Lett.* 241, 89-96.
- Gür, E. and Tüzemen S., 2009. Optical and structural comparison between nitrogen-doped and oxygen-rich ZnO thin films, *Philosophical Magazine*, 89, 12: 1081-1089
- Ha, J., Park S., Kim D., Ryu J., Lee C., Hong B.h. and Hong Y. 2013, High-performance polymer light emitting diodes with interface-engineered graphene anodes, *Organic Electronics* 14, 2324–2330.
- Hadipour, A, de Boer B, Blom PWM, 2008. Device Operation of Organic Tandem Solar Cells *Org Electron* 9: 617–624.
- Hao, F., Stoumpos C. C., Chang R. P. H. and Kanatzidis M. G., 2014. Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 8094.
- Haug, F.J., Geller Z., Zogg H. and Tiwaria A.N., 2001. Influence of deposition conditions on the thermal stability of ZnO:Al films grown by rf magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19(1).
- Heo, J. H., Im S. H., Noh J. H., Mandal T. N., Lim C.-S., Chang J. A., Lee Y. H., Kim H.-J., Sarkar A., Nazeeruddin M. K., Gratzel M. and Seok S. I., 2013. Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat. Photonics*, 7, 486-491.
- Heo, J.H., Lee M.H., Han H. J., Patil B.R., Yu J.S., Im S.H., 2016. Highly efficient low temperature solution processable planar type CH₃NH₃PbI₃ perovskite flexible solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 4, 1572-1578.
- Heo, J.H., Song D.H., Im S.H., 2014. Planar CH₃NH₃PbBr₃ hybrid solar cells with 10.4% power conversion efficiency, fabricated by controlled crystallization in the spin-coating process, *Adv Mater*, 26, 8179-8183.
- Hiramoto, M, Suezaki M, Yokoyama M. 1990. Effect of Thin Gold Interstitial-Layer on The Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell *Chem Lett* 19(3): 327–330.
- Hoa, C.L., Li H., Wonga W.Y., 2014. Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications, *Journal of Organometallic Chemistry* 751, 261-285.
- Hong, Meng Z.L., 2007. “Organic light emitting materials and devices”, CRC press, International standard book number-10:1-57444-574-X (Hardcover).
- Hu, H., Wang D., Zhou Y., Zhang J., Lv S., Pang S., Chen X., Liu Z., Padture N. P. and Cui G., 2014. Vapour-based processing of hole-conductor-free CH₃NH₃PbI₃ perovskite/C₆₀ fullerene planar solar cells. *RSC Adv.*, 4, 28964 – 28967.
- Huang, J., Wang M, Ding L., Deng J. and Yao X., 2016. Efficiency enhancement of the MAPbI₃–xCl_x based perovskite solar cell by a two-step annealing procedure, *Semicond. Sci. Technol.* 31: 025009 (6pp).
- Hwang, S. H., Roh J., Lee J., Ryu J., Yun J. and Jang J., 2014. Size-controlled SiO₂ nanoparticles as scaffold layers in thin-film perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2, 16429–16433.
- Hwang, Y., Kim H. and Um Y., 2012. Structural, electrical, and ellipsometric properties of nitrogen-annealed ZnO:Al films, *Current Applied Physics* 12, 76-79.

- Igasaki, Y. and Saito H., 1991. The effects of deposition rate on the structural and electrical properties of ZnO:Al films deposited on (1120) oriented sapphire substrates, *Journal of Applied Physics* 70, 3613.
- Im, J H., Lee C.R., Lee J.W., Park S.W., and Park N.G., 2011. "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4088–4093.
- Ishida, H., Maeda H., Hirano A., Kubozono Y. and Furukawa Y., 1997. Local structures around Pb(II) and Sn(II) in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ (X=Br, I) Studied by Pb LIII-Edge and Sn K-Edge EXAFS, *Phys State Solid (a)*, 159, 277–282.
- Janotti, A. and Van de Walle C. G., 2009. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* 72, 126501 (29pp).
- Janotti, A. and Van de Walle C.G. 2009, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* 72, 126501 (29pp).
- Jayaraj, M.K., Antony A. and Ramachandran M., 2002. Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering, *Bull. Mater. Sci.* 25(3), pp. 227–230.
- Jeng, J.-Y., Chiang Y.-F., Lee M.-H., Peng S.-R., Guo T.-F., Chen P. and Wen T.-C., 2013. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Adv. Mater.*, 25, 3727–3732.
- Jeon, N.J., Noh J.H., Kim Y., Yang W.S., Ryn S., and Seok S.I., 2014. "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells," *Nature Materials*, vol. 13, pp. 897–903.
- Jeong, S.H., Khob S., Jungb D., Leea S.B. and Booa J.H., 2003. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their surface characteristics, *Surface and Coatings Technology* 174(175), 187–192.
- Jeong, S.H., Park B.N., Yoo D.G. and Boo J.H., 2007. Al-ZnO Thin Films as Transparent Conductive Oxides : Synthesis, Characterization, and Application Tests, *Journal of the Korean Physical Society*, 50(3), pp. 622-625.
- Jiang, M. and Yan X. 2013, Chapter 5: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects, "Solar Cells - Research and Application Perspectives", book edited by Arturo Morales-Acevedo, ISBN 978-953-51-1003-3.
- Kalyani, N. T., Dhoble, S.J., 2012. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2696– 2723.
- Kamerski, L.L., 1980. "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", Academic Pres.
- Karlin, K.D. and Mitzi D.B., 2007. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials, *Prog Inorg Chem*, 48, 1–121.
- Kasperek, C. and Blom P.W.M., 2017. Solution-processed multilayer polymer light-emitting diode without intermixing, *Appl. Phys. Lett.* 110, 023302.
- Kawamura, Y., Mashiyama H. and Hasebe K., 2002. Structural study on cubictetragonal transition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *J Phys Soc Jpn*, 71, 1694–1697.
- Ke, W., Fang G., Wan J., Tao H., Liu Q., Xiong L., Qin P., Wang J., Lei H., Yang G., Qin M., Zhao X. and Yan Y., 2014. Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells, *Nature Communications*, 6:6700.
- Kim, C. E., Moon P., Kim S., Myoung J. M., Jang H. W., Bang J. and Yun I., 2010. Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films, *Thin Solid Films* 518, 6304–6307.

- Kim, H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J. E., Gratzel M. and Park N.-G., 2012. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.*, 2, 591.
- Kim, H.-S., Mora-Sero I., Gonzalez-Pedro V., Fabregat-Santiago F., Juarez-Perez E. J., Park N.-G. and Bisquert J., 2013. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. *Nat. Commun.*, 4, 2242.
- Kim, T.G., Seo S.W., Kwon H., Hahn J., Kim J.W., 2015. Influence of halide precursor type and its composition on the electronic properties of vacuum deposited perovskite films, *Phys Chem Chem Phys*, 17, 24342-24348.
- Kim, Y.H., Jeong J., Lee K.S., Park H.K., Baika Y.J., Seong T.Y. and Kima W.M., 2010. Characteristics of ZnO:Al thin films co-doped with hydrogen and fluorine, *Applied Surface Science* 256, 5102–5107.
- Kim, Y.Y., Hyun W.J., Park K.H., Lee Y.G., Lee J. and Park O. O., 2016. Enhanced performance of blue polymer light-emitting diodes by incorporation of Ag nanoparticles through the ligand-exchange process, *J. Mater. Chem. C*, 4, 10445.
- Kojima, A., Teshima K., Shirai Y., and Miyasaka T., 2009. "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051.
- Kul, M., Aybek A. S., Turan E., Zor M. and Irmak S., 2007. Effects of fluorine doping on the structural properties of the CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91(2007), 1927-1933.
- Kulkarni, S.A., Baikie T., Boix P.P., Yantara N., Mathews N., Mhaisalkar S., 2014. Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process, *J. Mater. Chem. A*, 2, 9221-9225.
- Kumar, M. H., Yantara N., Dharani S., Graetzel M., Mhaisalkar S., Boix P. P. and Mathews N., 2013. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells. *Chem. Commun.*, 49, 11089–11091.
- Kumar, M., Kanjilal A. and Som T., 2013. Effect of grain-boundaries on electrical properties of n-ZnO:Al/p-Si heterojunction diodes, *AIP Advances* 3, 092126.
- Lai, W. C., Lin K. W., Wang Y. T., Yu Chiang T., Chen P. and Guo T. F., 2016. Oxidized Ni/Au Transparent Electrode in Efficient CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar Heterojunction Hybrid Solar Cells, *Adv. Mater.* 28, 3290–3297.
- Lee, H.-J., Lee B.R., Choi S.-W. and Song M.H., 2012. Highly circularly polarized white light using a combination of white polymer light-emitting diode and wideband cholesteric liquid crystal reflector, *Optics Express* 20 (22), 24472.
- Lee, J. H. and Park B. O., 2003. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 426, 94–99.
- Lee, M. M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T. N. and Snaith H. J., 2012. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 338, 643–647.
- Li, C., Wang F., Xu J., Yao J., Zhang B., Zhang C., Xiao M., Dai S., Li Y., Tan Z., 2015. Efficient perovskite/fullerene planar heterojunction solar cells with enhanced charge extraction and suppressed charge recombination, *Nanoscale*, 7, 9771-9778.
- Li, G., Liu W., Liu Y., Lin S., Li X., Zhang Y., Zhou Z., He Q. and Sun Y., 2015. The influence of pre-heating temperature on the CIGS thin film growth and device

- performance prepared in cracked-Se atmosphere, *Semicond. Sci. Technol.* 30, 105012 (9pp).
- Li, G., Zhu R. and Yang Y., 2012. Polymer solar cells. *Nat. Photonics*, 6, 153–161.
- Li, M., Gao K., Wan X., Zhang Q., Kan, B., Xia R., Liu F., Yang X., Feng H., Ni W., Wang Y., Peng J., Zhang H., Liang Z., Yip H.-L., Peng, X., Cao Y., Chen Y. 2016, Solution-processed organic tandem solar cells with power conversion efficiencies >12%, *Nature Photonics* 11, 85–90.
- Liang, Y., Bing Y. and Yu G. M. A., 2014. Progress in next-generation organic electroluminescent materials: material design beyond exciton statistics, *Science China Chemistry* (57)3, 335–345.
- Lim, K.-G., Kim H.-B., Jeong J., Kim H., Kim J. Y. and Lee T.-W., 2014. Boosting the Power Conversion Efficiency of Perovskite Solar Cells Using Self-Organized Polymeric Hole Extraction Layers with High Work Function. *Adv. Mater.*, 26, 6461–6466.
- Lin, J.C., Peng K.C., Liao H.L. and Lee S.L., 2008. Transparent conducting Sc-codoped AZO film prepared from ZnO:Al–Sc by RF-DC sputtering, *Thin Solid Films* 516, 5349–5354.
- Lin, S.S. and Huang J.L., 2004. The effect of thickness on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous rf and dc magnetron sputtering, *Ceramics International* 30, 497–501.
- Lin, W., Ma R., Shao W. and Liu B., 2007. Structural, electrical and optical properties of Gd doped and undoped ZnO:Al (ZAO) thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 253, 5179–5183.
- Liu D. and Kelly T. L., 2014. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat. Photonics*, 8, 133–138.
- Liu, D., Wu L., Li C., Ren S., Zhang J., Li W., and Feng L., 2015. Controlling CH₃NH₃PbI₃–xCl_x Film Morphology with Two-Step Annealing Method for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 16330–16337.
- Liu, D., Wu L., Li C., Ren S., Zhang J., Li W., Feng L., 2015. Controlling CH₃NH₃PbI₃–x Cl x Film Morphology with Two-Step Annealing Method for Efficient Hybrid Perovskite Solar Cells, *ACS applied materials & interfaces*, 7, 16330–16337.
- Liu, M., Johnston M. B. and Snaith H. J., 2013. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501, 395–398.
- Lv, M., Dong X., Fang X., Lin B., Zhang S., Ding J., Yuan N., 2015. A promising alternative solvent of perovskite to induce rapid crystallization for high-efficiency photovoltaic devices, *RSC Adv.*, 5, 20521–20529.
- Malinovska, D.D., Tzenov N., Tzolov M. and Vassilev L., 1998. Optical and electrical properties of R.F. magnetron sputtered ZnO:Al thin films, *Materials Science and Engineering B* (52), 59–62.
- Manshor, N.A., Wali Q., Wong K.K., Muzakir S.K., Fakharuddin A., Schmidt-Mende L., Jose R., 2016. Humidity versus photo-stability of metal halide perovskite films in a polymer matrix, *Phys Chem Chem Phys*, 18, 21629–21639.
- Martinez, M.A., Herrero J. and Gutierrez M.T., 1997. Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (45), 75–86.

- Mazzeo, M. 2010, Organic Light Emitting Diode, ISBN 978-953-307-140-4, 224 pages, Publisher: Sciyo.
- Mbarek, I. B., Chaabouni F., Selmi M., Abaab M. and Rezig B., 2010. Effect of the substrate temperature on the properties of the RF sputtered TiO₂ thin films, *Phys. Status Solidi C* 7, No. 9, 2311–2315.
- Microsoft Global Foundation Services; The Breakthrough Institute - Bracing for the Cloud, <https://thebreakthrough.org/index.php/programs/economic-growth/bracing-for-the-cloud>
- Minami, T., 2000. New n-type transparent conducting oxides, www.mrs.org/publications/ulletin.
- Motta, C., El-Mellouhi F. and Sanvito S. 2015, Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites, *Scientific Reports* 5, 12746.
- Motta, C., El-Mellouhi F., Sanvito S., 2015. Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites, *Sci Rep*, 5, 12746.
- Nadia, S. A., Chelvanathana P., Alam M. M., Akhtaruzzamana M., Sopiana K., Mukter Uzzamana A. S. M. and Amin N., 2013. Effect of Substrate Temperature on the Growth of CZTS Thin Films by RF Magnetron Sputtering, 2013 IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CEAT).
- Nazeeruddin, M. K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Mueller E., Liska, P., Vlachopoulos N., Graetzel M., 1993. Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382-6390.
- Nelson, J., 2003. *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press.
- Nicolai, H. T., Kuik M., Wetzelaer G. A. H., de Boer B., Campbell C., Risko C., Bredas J. L., and Blom P. W. M., 2012. Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers, *Nat. Mater.* 11(10), 882.
- Nie, W.Y., Tsai H.H., Asadpour R., Blancon J.C., Neukirch A.J., Gupta G., Crochet J.J., Chhowalla M., Tretiak S., Alam M.A., Wang H.L., Mohite A.D., 2015. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains, *Science*, 347, 522-525.
- Noel, N. K., Stranks S. D., Abate A., Wehrenfennig C., Guarnera S., Haghighirad A. A., Sadhanala A., Eperon G. E., Johnston M. B., Petrozza A. M., Herz L. M. and Snaith H. J., 2014. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, 7, 3061-3068.
- Oh, B.Y., Jeong M.C., Kim D.S., Lee W. and Myoung J.M., 2005. Post-annealing of Al-doped ZnO films in hydrogen atmosphere, *Journal of Crystal Growth* 281, 475–480.
- Ohl, R.S., 1941. "Light-Sensitive Electric Device" U. S. Patent 2402662 (Filed May 27, Issued June 25, 1946).
- Özgür, Ü., Aliyov Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J. Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98, 041301.
- Pandey, R., Yuldashev S., Nguyen H. D., Jeon H. C., Kang T. W., 2012. Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive oxide by ultrasonic spray pyrolysis, *Current Applied Physics* 12, S56-S58.

- Park, J. H., Pak H. K. and Cho C. R., 2006. Deposition-temperature effects on AZO thin films prepared by RF magnetron sputtering and their physical properties, *J. the Korean Physical Society* 49, 584-588.
- Park, N.G., 2015. Perovskit solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* 18, 2.
- Park, S M, Ikegami T, Ebihara K, Shin P K., 2006. Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 253: 1522–1527.
- Park, Y., Kim B., Lee C., Hyun A., Jang S., Lee Ji-H., Gal Y.S., Kim T.H., Kim K.S., Park J., 2011. Highly Efficient New Hole Injection Materials for OLEDs Based on Dimeric Phenothiazine and Phenoxazine Derivatives, *J. Phys. Chem. C*, 115, 4843–4850.
- Park, Y.H., Kim Y., 2013. Optimization of organic light-emitting diode containing hydrochlorosilole electron transport layer through impedance spectroscopy analysis., *Current Applied Physics* 13, 336e339.
- Patel, K. H. and Rawal S. K., 2016. Influence of power and temperature on properties of sputtered AZO films, *Thin Solid Films* 620, 182–187.
- Polander, L. E., Pahner P., Schwarze M., Saalfrank M., Koerner C. and Leo K., 2014. Hole-transport material variation in fully vacuum deposited perovskit solar cells. *APL Mater.*, 2, 081503.
- Puyvelde, L. V., Lauwaert J., Pianezzi F., Nishiwaki S., Smet P. F., Poelman D., Tiwari A. N. and Vrielinck H., 2014. Influence of an Sb doping layer in CIGS thin-film solar cells: a photoluminescence study, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 045102 (8pp).
- Qing, J., Chandran H.T., Cheng Y.H., Liu X.K., Li H.W., Tsang S.W., Lo M.F., Lee C.S., 2015. Chlorine Incorporation for Enhanced Performance of Planar Perovskit Solar Cell Based on Lead Acetate Precursor, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7, 23110-23116.
- Rahman, A., 2014. A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors, *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)* 7, 1, pp 50-70.
- Rahmane, S., Aida M. S., Djouadi M. A. and Barreau N., 2015. Effects of thickness variation on properties of ZnO:Al thin films grown by RF magnetron sputtering deposition, *Superlattices and Microstructures* 79, 148–155.
- Ronda, C.R., 2008. *Luminescence: From Theory to Applications*, Publisher: Philips Research Weißhausstrasse 2, 52066 Aachen Germany.
- Round, H. J., 1907. *Electrical world*, 19, 309.
- Ryu, S., Noh J. H., Jeon N. J., Chan Kim Y., Yang W. S., Seo J. and Seok S. I., 2014. Voltage output of efficient perovskit solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy Environ. Sci.*, 7, 2614–2618.
- Saliba, M., Matsui T, Seo Ji-Y., Domanski K., Correa-Baena J-P., Nazeeruddin M. K., Zakeeruddin S. M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A. and Grätzel M., 2016. Cesium-containing triple cation perovskit solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.* 9, 1989.
- Salim, T., Sun S., Abe Y., Krishna A., Grimsdale A.C., Lam Y.M., 2015. Perovskit-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance, *J. Mater. Chem. A*, 3, 8943-8969.
- Schubert, E. Fred. 2006. *Light-Emitting Diodes*.

- Service, R.F., 2014. Perovskite solar cells keep on surging. *Science*, vol. 344, no. 6183, p. 458.
- Shen, H., Zhang H., Lu L., Jiang F. and Yang C., 2010. Preparation and properties of AZO thin films on different substrates, *Progress in Natural Science: Materials International* 20, 44-48.
- Shi, D., Adinolfi V., Comin R., Yuan M.J., Alarousu E., Buin A., Chen Y., Hoogland S., Rothenberger A., Katsiev K., Losovyj Y., Zhang X., Dowben P.A., Mohammed O.F., Sargent E.H., Bakr O.M., 2015. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Science*, 347, 519-522.
- Shi, J., Xu X., Li D., Meng Q., 2015. Interfaces in perovskite solar cells, *Small*, 11, 2472-2486.
- Shi, Q., Dai M. J., Lin S S., Hou H. J., Wei C. B. and Hu F., 2015. Effect of sputtering conditions on growth and properties of ZnO:Al films, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25, 1517-1524.
- Shilang, Joseph J., 2009. Organic Light Emitting Devices for Lighting The Electrochemical Society Interface.
- Shilang, Joseph J., 2009. Organic Light Emitting Devices for Lighting The Electrochemical Society Interface.
- Shin, K., Prabakar K., Tai W.P., Oh J.H. and Lee C., 2004. The Structure and Photoluminescence Properties of Al : ZnO/Porous Silicon, *Journal of the Korean Physical Society* 45(5), pp. 1288-1291.
- Siboni, H.Z., Aziz H., 2012. The influence of the hole blocking layers on the electroluminescence stability of phosphorescent organic light emitting devices, *Organic Electronics* 12, 2056-2060.
- Slawinski, M., Weingartena M., Heukena M., Vescana A., Kalischa H., 2013. Investigation of large-area OLED devices with various grid geometries, *Organic Electronics* 14, 2387-2391.
- Song, D., 2008. Effects of rf power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 254, 4171-4178.
- Song, D., Aberle A.G. and Xia J., 2002. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application, *Applied Surface Science* (195), 291-296.
- Song, D., Cui P., Wang T., Wei D., Li M., Cao F., Yue X., Fu P., Li Y., He Y., Jiang B., Trevor M., 2015. Managing Carrier Lifetime and Doping Property of Lead Halide Perovskite by Postannealing Processes for Highly Efficient Perovskite Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 22812-22819.
- Song, D., Neuhaus D.H., Xia J., Aberle A.G., 2002. Structure and characteristics of ZnO:Al/Si heterojunctions prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* (422), 180-185.
- Stadler, A., 2012. Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date Overview, *Materials* 2012, 5, pp. 661-683.
- Stoumpos, C.C., Malliakas C.D. and Kanatzidis M.G., 2013. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties, *Inorg Chem*, 52, 9019-9038.

- Stoumpos, C.C., Malliakas C.D. and Kanatzidis M.G., 2013. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties, *Inorg Chem*, 52, 9019–9038.
- Stranks, S. D., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J. P., Leijtens T., Herz L. M., Petrozza A. and Snaith H. J., 2013. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, 342, 341–44.
- Subbiah, A. S., Halder A., Ghosh S., Mahuli N., Hodes G. and Sarkar S. K., 2014. Inorganic Hole Conducting Layers for Perovskite-Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 1748–1753.
- Sudersena, Rao T., Halpin C. and Webb J. P. Noad J. McCaffrey J. B., 1989. Effect of substrate temperature on the growth rate and surface morphology of heteroepitaxial indium antimonide layers grown on (100) GaAs by metalorganic magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics* 65, 585.
- Sum, T. C. and Mathews N., 2014. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 7, 2518–2534
- Sun, D.-Y., Im J.-H., Kim H.-S. and Park N.-G., 2014. 11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System. *J. Phys. Chem. C*, 118, 16567–16573.
- Sun, X., Asadpour R., Nie W., D. Mohite D., and Alam M.A. 2015. A Physics-Based Analytical Model for Perovskite Solar Cells, *IEEE Journal Of Photovoltaics*, 5 (5).
- Sweatman, D., 2001. Microelectronic Engineering Research Conference.
- Tang, C. W., 1986. Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48, 183 (1986).
- Tang, C.W., 1986. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell *Appl Phys Lett* 48: 183
- Tao, C. S., Jiang J. and Tao M., 2011. Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 3176–3180.
- Teehan, S., Efsthadiadis H. and Haldar P., 2011. Enhanced power factor of Indium co-doped ZnO:Al thin films deposited by RF sputtering for high temperature thermoelectrics, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 1094–1098.
- Tekmen, S., 2012. Formation and characterization of ZnO active layered heterojunctions (PhD Thesis), Atatürk University, Turkey, Thesis no: 312937.
- Terasako, T., Ohmae K., Yamane M., Shirakata S., 2014. Carrier transport in undoped CdO films grown by atmospheric-pressure chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 572 20–27.
- Tominaga, K., Umezaki N., Mori I., Ushiro T., Moriga T. and Nakabayashi I., 1998. Transparent conductive ZnO film preparation by alternating sputtering of ZnO:Al and Zn or Al targets, *Thin Solid Films* (334). 35–39
- Tsuji, T. and Hirohashi M., 2000. Influence of oxygen partial pressure on transparency and conductivity of RF sputtered Al-doped ZnO thin films, *Applied Surface Science* 157, 47–51.
- Tüzemen, S. and Gür E., 2007. Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide, *Optical Materials* 30, 292–310.
- Tüzemen, S., Doğan S., Ateş A., Yıldırım M., Xiong G., Wilkinson J., and Williams R. T., 2002. Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO thin films, *Phys. Stat. Sol. (a)* 195, No. 1, 165–170.

- Tüzemen, S., Xiong G., Wilkinson J., Mischuck B., Ucer K. B. and Williams R. T., 2001. Production and properties of p–n junctions in reactively sputtered ZnO, *Condensed Matter*, Volumes 308-310, 1197-1200
- Tyan, Y. S., 2011. Organic light-emitting-diode lighting overview, *Journal of Photonics for Energy* 1, 011009.
- Umebayashi, T., Asai K., Kondo K. and Nakao A., 2003. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals, *Phys Rev B*, 67, 155405.
- Wang, F.H., Chang H.P., Tseng C.C. and Huang C.C., 2011. Effects of H₂ plasma treatment on properties of ZnO:Al thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 205, 5269–5277.
- Wang, K.C., Jeng J.Y., Shen P.S., Chang Y.C., Diao E.W., Tsai C.H., Chao T.Y., Hsu H.C., Lin P.Y., Chen P., Guo T.F., Wen T.C., 2014. p-type Mesoscopic nickel oxide/organometallic perovskite heterojunction solar cells, *Sci Rep*, 4, 4756.
- Wang, Q., Shao Y., Dong Q., Xiao Z., Yuan Y., Huang J., 2014. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process, *Energy Environ. Sci.*, 7, 2359-2365.
- Wang, X., Lei O., Xu W., Zhou W. and Yu J., 2009. Preparation of ZnO:Al thin film on transparent TPT substrate at room temperature by RF magnetron sputtering technique, *Materials Letters* 63, 1371–1373.
- Wang, Y., Bai S., Cheng L., Wang N., Wang J., Gao F., Huang W., 2016. High-Efficiency Flexible Solar Cells Based on Organometal Halide Perovskites, *Adv Mater*, 28, 4532-4540.
- Wang, Y., Zhang Y., Zhang P., Zhang W., 2015. High intrinsic carrier mobility and photon absorption in the perovskite CH₃NH₃PbI₃, *Phys Chem Chem Phys*, 17, 11516-11520.
- Wei, M., Li C.F., Deng X.R. and Deng H., 2012. Surface Work Function of Transparent Conductive ZnO Films, *Energy Procedia* 16, 76 – 80.
- Wojciechowski, K., Saliba M., Leijtens T., Abate A. and Snaith H. J., 2014. Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy Environ. Sci.*, 7, 1142–1147.
- Wolf, S. D., Holovsky J., Moon S.-J., Löper P., Niesen B., Ledinsky M., Haug F.-J., Yum J.-H. And Ballif C., 2014. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 1035.
- Wolf, S. D., J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Lçper, H. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, 2014. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1035 – 1039.
- Wu, H. W., Yang R. Y., Hsiung C. M. and Chu C. H., 2013. Characterization of aluminum-doped zinc oxide thin films by RF magnetron sputtering at different substrate temperature and sputtering power, *J Mater Sci: Mater Electron* 24:166–171.
- Wu, X., Lee J., Varshney V., Wohlwend J. L., Roy A. K. and Luo T., 2016. Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics – a Comparative Study with Gallium Nitride, *Scientific Reports* 6, 22504.

- Wu, Z., Bai S., Xiang J., Yuan Z., Yang Y., Cui W., Gao X., Liu Z., Jin Y. and Sun B., 2014. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing graphene oxide as hole conductor. *Nanoscale*, 6, 10505–10510.
- Würfel, P., 2005. *Physics of solar cells from principles to new concepts*, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, ISBN 3-527-40428-7.
- Xing, G., Mathews N., Sun S., Lim S. S., Lam Y. M., Grätzel M., Mhaisalkar S. and Sum T. C., 2013. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science* 342, 344–347.
- Xue, Q., Chen G., Liu M., Xiao J., Chen Z., Hu Z., Jiang X.-F., Zhang B., Huang F., Yang W., Yip H.-L., Cao Y., 2016. Improving Film Formation and Photovoltage of Highly Efficient Inverted-Type Perovskite Solar Cells through the Incorporation of New Polymeric Hole Selective Layers, *Advanced Energy Materials*, 6, 1502021.
- Yan, W., Li Y., Sun W., Peng H., Ye S., Liu Z., Bian Z. and Huang C., 2014. High-performance hybrid perovskite solar cells with polythiophene as hole-transporting layer via electrochemical polymerization. *RSC Adv.*, 4, 33039–33046.
- Yang, G., Tao H., Qin P., Ke W. and Fang G., 2016. Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 4, 3970.
- Yang, J., Know Y., Kwak J. and Lee C., 2013. High-Performance Polymer Light-Emitting Diodes with a Conjugated Polyelectrolyte, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 44: 1431–1433.
- Yim, K., Kim H. and Lee C., 2006. Effects of the O_2/Ar gas flow ratio on the electrical and transmittance properties of $\text{ZnO}:\text{Al}$ films deposited by RF magnetron sputtering, *J Electroceram* 17, 875–877.
- Yin, W.J., Shi T.T. and Yan Y.F., 2014. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance, *Adv Mater*, 26, 4653–4658.
- Yoo, J., Lee J., Kim S., Yoon K., Park J.I., Dhungel K., Karunakaran B., Mangalaraj D. and Yia J. 2005. High transmittance and low resistive $\text{ZnO}:\text{Al}$ films for thin film solar cells, *Thin Solid Films* 480(481), 213–217.
- You, J., Hong Z., Yang Y., Chen Q., Cai M., Song T.-B., Chen C.-C., Lu S., Liu Y., Zhou H. and Yang Y., 2014. Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility. *ACS Nano*, 8, 1674–1680.
- Yu, G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ., 1995. Polymer Photovoltaic Cells-Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions *Science* 270: 1789.
- Yuan, S., Qiu Z., Gao C., Zhang H., Jiang Y., Li C., Yu J. and Cao B., 2016. High-Quality Perovskite Films Grown with a Fast Solvent-Assisted Molecule Inserting Strategy for Highly Efficient and Stable Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 22238–22245.
- Yuan, Y. and Huang J., 2016. Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability, *Acc Chem Res*, 49, 286–293.
- Yuan, Y., Li T., Wang Q., Xing J., Gruverman A., Huang J., 2017. Anomalous photovoltaic effect in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, *Sci. Adv.* 2017;3: e1602164.
- Yung, C. and Gong J.D., 1991. Conductive and transparent Al doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering, *Materials Chemistry and Physics* 27(4), 427–439.

- Zhang, W., Saliba M., Moore D.T., Pathak S.K., Horantner M.T., Stergiopoulos T., Stranks S.D., Eperon G.E., Alexander-Webber J.A., Abate A., Sadhanala A., Yao S., Chen Y., Friend R.H., Estroff L.A., Wiesner U., Snaith H.J., 2015. Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells, *Nat Commun*, 6, 6142.
- Zhang, Z., Bao C., Yao W., Ma S., Zhang L. and Hou S., 2011. Influence of deposition temperature on the crystallinity of Al-doped ZnO thin films at glass substrates prepared by RF magnetron sputtering method, *Superlattices and Microstructures* 49, 644–653.
- Zhang, Z., Yue S., Wu Y., Yan P., Wu Q., Qu D., Liu S., and Zhao Y., 2014. Low driving voltage blue, green, yellow, red and white organic light-emitting diodes with a simply double light-emitting structure, *Optics Express* 1815, 22-1.
- Zhao, X, Shen H, Zhang Ye, Li X, Zhao X, Tai M, Li J, Li X and Lin H., 2016. Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 7826–7833.
- Zhao, Y., Chen J., and Ma D., 2013. Ultrathin Nondoped Emissive Layers for Efficient and Simple Monochrome and White Organic Light-Emitting Diodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 965–971.
- Zheng, L., Zhang D., Ma Y., Lu Z., Chen Z., Wang S., Xiao L., Gong Q., 2015. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells, *Dalton Trans*, 44, 10582-10593.
- Zhou H. M., Yi D. Q., Yu Z. M., Xiao L. R. and Li J., 2007. Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties, *Thin Solid Films* 515, 6909–6914.
- Zhou, H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T.-b, Duan H.-S., Hong Z., You J., Liu Y. and Yang Y., 2014. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345, 542–546.
- Zhu, Z., Bai Y., Zhang T., Liu Z., Long X., Wei Z., Wang Z., Zhang L., Wang J., Yan F. and Yang S., 2014. High-Performance Hole-Extraction Layer of Sol–Gel-Processed NiO Nanocrystals for Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem.*, 53, 12571–12575.
- Zhu, Z., Xue Q., He H., Jiang K., Hu Z., Bai Y., Zhang T., Xiao S., Gundogdu K., Gautam B.R., Ade H., Huang F., Wong K.S., Yip H.L., Yang S., Yan H., 2016. A PCBM Electron Transport Layer Containing Small Amounts of Dual Polymer Additives that Enables Enhanced Perovskite Solar Cell Performance, *Adv Sci (Weinh)*, 3, 1500353.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2006 yılında Fizik bölümünden, 2007 yılında Matematik bölümünden mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde Katıhal Fiziği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Genel Fizik Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

