



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ÇÖZELTİ VE VAKUM ESASLI YÖNTEMLER
İLE PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

İsmail Cihan KAYA

DOKTORA TEZİ

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı**

ŞUBAT-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

İsmail Cihan KAYA tarafından hazırlanan “Çözelti ve Vakum Esaslı Yöntemler ile Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 08/02/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Hüsnü Emrah ÜNALAN

.....

Danışman

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

.....

Üye

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

.....

Üye

Doç. Dr. Volkan KALEM

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması ÖYP tarafından 2016-ÖYP-068 nolu proje ve TÜBİTAK tarafından 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İsmail Cihan KAYA

08/02/2021

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ÇÖZELTİ VE VAKUM ESASLI YÖNTEMLER İLE PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

İsmail Cihan KAYA

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
İkinci Danışman: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2021, 128 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Prof. Dr. Hüsnü Emrah ÜNALAN
Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Doç. Dr. Volkan KALEM
Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ

Bu tez çalışmasında, çözelti ve vakum esaslı biriktirme yöntemleri kullanılarak perovskit güneş hücrelerinin üretimi optimize edilmeye çalışılmıştır. Çözelti esaslı hücre üretiminde MAPbI₃ ve Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) olmak üzere iki farklı kompozisyonda perovskit bileşimi kullanılmıştır. FTO/k-TiO₂/m-TiO₂/perovskit/Spiro-OMeTAD/Au (k-TiO₂: kompakt TiO₂, m-TiO₂: mezopoz TiO₂) konfigürasyonunda üretilen hücrelerde Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) kompozisyonuna sahip perovskit bileşik ile V_{oc}: 1,105 V, J_{sc}: 23,38 mA/cm², FF: 0,66 ve verim değeri %17,0 olan hücreler başarı ile üretilmiştir. Ayrıca, k-TiO₂/m-TiO₂'ye alternatif olarak SnO₂'nin elektron taşıyıcı olarak kullanıldığı düzlemsel hücrelerin üretimi yapılmış ve verim değeri %15,06 olan bu hücrenin V_{oc}, J_{sc} ve FF değerlerinin sırasıyla 1,091 V, 22,63 mA/cm² ve 0,54 olduğu tespit edilmiştir. Spiro-OMeTAD'a alternatif olarak önerilen inorganik boşluk taşıyıcı CuSbS₂ ile üretilen hücreden elde edilen en yüksek verimin %4,3 olduğu ve düşük verimin CuSbS₂'nin kaplanması sürecinde sürekli bir film oluşturacak şekilde paketlenememesinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Isıl buhar biriktirme yöntemi ile MoO₃/TaTm, MoO₃/H₂, MoO₃/PTAA, PTAA ve PolyTPD'nin boşluk taşıyıcı, C₆₀/BCP'nin ise elektron taşıyıcı olarak kullanıldığı MAPbI₃ esaslı hücreler üretilmiş ve PTAA tabakaya sahip hücrenin diğerlerine göre termal olarak daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. PTAA kullanılarak V_{oc}, J_{sc}, FF ve verim değerleri sırasıyla 1,087 V, 22,12 mA/cm², 0,79 ve %19,2 olan hücreler başarı ile üretilmiştir. Bu hücrelerin oda sıcaklığı ve 65 °C raf ömrü kararlılık deneylerinde 850 h sonunda sırasıyla ilk veriminin %92 ve %82'sini koruduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, oda sıcaklığı ve 85 °C arasında 200 termal çevrime maruz bırakılan hücrenin ilk veriminin %95'ini koruduğu gözlemlenmiştir. Işık altında maksimum güç noktası takip edilerek yapılan çalışma durumu kararlılık testinde ise hücre 230 h içinde başlangıç veriminin %80'ini koruyabilmiştir. Çalışma durumunda meydana gelen verim kaybının perovskitin kristalinitesinde azalmaya bağlı olduğu tespit edilmiştir. Kristalinitede azalma, hem soğurmada düşüşe neden olmuş hem de kristal yapıdaki noktasal hata konsantrasyonunda artışa bağlı olarak Shockley-Read-Hall yeniden birleşme oranını artırmıştır. Böylece, çalışma durumunda verimde azalmanın perovskit tabakadan kaynaklandığı ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Perovskit güneş hücresi, Döndürmeli kaplama, Isıl buhar biriktirme, İnorganik boşluk taşıyıcı malzeme, Kararlılık

ABSTRACT

PhD THESIS

PRODUCTION OF PEROVSKITE SOLAR CELLS BY SOLUTION AND VACUUM BASED METHODS AND THEIR CHARACTERIZATION

İsmail Cihan KAYA

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Materials Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

Co-advisor: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2021, 128 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

Prof. Dr. Hüsnü Emrah ÜNALAN

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM

Asst. Prof. Dr. İlyas ŞAVKLIYILDIZ

In this thesis study, perovskite solar cells production was tried to be optimized using solution and vacuum based deposition methods. In solution deposition, two different perovskite compounds were used, i.e., MAPbI₃ and Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3). The cells with FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/Spiro-OMeTAD/Au configuration were fabricated via Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) composition as the absorbing layer and exhibited V_{oc} of 1.105 V, J_{sc} of 23.38 mA/cm², FF of 0.66, and PCE of 17.0%. In addition, planar cells were produced with SnO₂ as a substitute for c-TiO₂/m-TiO₂ electron transporting layer. These cells displayed an efficiency of 15.06% with the corresponding photovoltaic parameters; V_{oc} 1.091 V, J_{sc} 22.63 mA/cm², and FF 0.54. Moreover, perovskite solar cells were fabricated with inorganic CuSbS₂ hole transporting layer, however the efficiency of the cell was only 4.3%. This low efficiency was attributed to poor packing of the plate-like CuSbS₂ particles on the perovskite layer with the formation of a noncontinuous layer.

In vacuum deposition method, MAPbI₃ based perovskite solar cells with various hole transporting layers such as MoO₃/TaTm, MoO₃/H₂, MoO₃/PTAA, PTAA, and PolyTPD were fabricated by employing the C₆₀/BCP as electron transporting layer. Among them, the cell produced with PTAA showed the highest stability under thermal stresses. This cell exhibited an efficiency of 19.2% with V_{oc} of 1.087 V, J_{sc} of 22.12 mA/cm², and FF of 0.79. The cell retained 92% and 82% of its initial PCE after aging for 850 h at room temperature and 65 °C, respectively. Even after thermal cycling between room temperature and 85 °C for 200 cycles, 95% of the initial PCE was maintained. Under continuous illumination and with maximum power point tracking (MPPT) T_{s80} life time was obtained as 230 h. The decay of the initial efficiency under illumination was determined to be related with the decrease in the crystallinity of the perovskite layer. This also led to a decrease in the optical absorption of the cell. Moreover, Shockley-Read-Hall recombination rate was increased due to the increase in the concentration of defects or trap states in the crystal structure. Therefore, the study has clearly shown that the decrease in the efficiency of the cells under operating conditions was originated from the perovskite layer.

Keywords: Perovskite solar cells, Spin coating, Thermal evaporation, Inorganic hole transporting material, Stability

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora öğrenimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran, her konuda desteğini hissettiğim ve akademik açıdan kendimi geliştirmemde çok büyük katkıları olan danışmanım Doç. Dr. Hasan Akyıldız'a en içten duygularıyla teşekkür ederim. Güneş hücreleri konusunda bilgi ve tecrübelerinden çok faydalandığım, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi (KMÜ) Mühendislik Fakültesi'nde bulunan laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan eş-danışmanım Prof. Dr. Savaş Sönmezoğlu'na teşekkürlerimi borç bilirim. İspanya'da Institute of Molecular Science (ICMOL) bünyesindeki laboratuvarlarında gerçekleştirdiğim çalışmalara yön veren, vakum esaslı yöntemler ile perovskit güneş hücrelerinin üretimi konusunda çok şey öğrendiğim ve doktora öğrenimimde bana üçüncü bir danışman olan Prof. Dr. Henk Bolink'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez izleme toplantılarında görüşlerini benimle paylaşan ve tezime katkıda bulunan Doç. Dr. Volkan Kalem ve Prof. Dr. Ömer Faruk Yüksel'e çok teşekkür ederim. Çözelti esaslı yöntemler ile perovskit hücre üretim konusunda bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Seçkin Akın'a teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışmaları maddi açıdan destekleyen Konya Teknik Üniversitesi (KTÜN) Öğretim Elemanı Yetiştirme Programı (ÖYP) Koordinatörlüğü'ne (2016-ÖYP-068) ve çalışmamın önemli bir kısmını ICMOL bünyesindeki laboratuvarlarda gerçekleştirmem için destek sağlayan TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Programına teşekkür ederim. ICMOL'de gerçekleştirdiğim çalışmalarda çok büyük katkıları olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan asla kaçınmayan Dr. Michele Sessolo, Dr. Kassio P.S. Zanoni, Dr. Francisco Palazon, Dr. Lidón Gil-Escrig ve doktora öğrencileri Chris Dreessen ile Daniel Pérez del Rey'e teşekkürlerimi sunarım. KTÜN'deki laboratuvar arkadaşım Arş. Gör. Sami Dursun'a, her konuda yardımını asla esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Gökhan Arıcı'ya ve KMÜ'de gerçekleştirdiğim çalışmalarda destek olan Dr. Erdi Akman, Arş. Gör. Semih Yurtdaş, Muhittin Ünal ve Ayşe Culu'ya çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve desteklerini her zaman hissettiğim annem Hatice Kaya, babam Remzi Kaya ve hayatımın son beş yılını güzelleştiren ve anlamlandıran eşim Gülcihan Güzel Kaya'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İsmail Cihan KAYA
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. FOTOVOLTAİK TEKNOLOJİLER	6
2.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri.....	7
2.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri	9
2.2.1. a-Si esaslı hücreler	10
2.2.2. CdTe esaslı hücreler.....	11
2.2.3. CIGS esaslı hücreler	12
2.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri	13
3. PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ.....	16
3.1. Tarihsel Gelişimi.....	16
3.2. Cihaz Konfigürasyonları, Çalışma Prensipleri ve Kullanılan Bileşenler.....	19
3.2.1. Perovskit kristal yapıya sahip soğurucu malzemeler	20
3.2.2. Elektron taşıyıcı malzemeler	24
3.2.3. Boşluk taşıyıcı malzemeler	27
3.2.3. Ön ve arka elektrot malzemeleri	31
3.3. Perovskit Film Üretim Yöntemleri	32
3.3.1. Tek adımlı kaplama	33
3.3.2. İki adımlı kaplama	35
3.3.2. Isıl buhar biriktirme	36
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
4.1. Çözelti Esaslı Yöntemlerle Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi	40
4.1.1. Elektron taşıyıcı tabakaların üretimi	41
4.1.2. Perovskit filmlerin üretimi.....	43
4.1.3. Boşluk taşıyıcı tabakaların üretimi	43
4.1.3.1. Spiro-OMeTAD tabakanın kaplanması	44
4.1.3.2. CuSbS ₂ partiküllerin sentezi ve kaplanması	44
4.1.4. Au elektrot kaplanması	47
4.2. Isıl Buhar Biriktirme Yöntemi ile Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi	47
4.2.1. Boşluk taşıyıcı tabakaların kaplanması.....	49
4.2.2. Perovskit filmlerin üretilmesi	50
4.2.3. Elektron taşıyıcı tabakaların kaplanması	51
4.2.4. Cr ve Ag elektrot kaplanması ve hücre kapsüllenmesi	51

4.3. Üretilen Malzemelerin Karakterizasyonu	52
4.3.1. XRD ölçümleri.....	52
4.3.2. SEM ve AFM ölçümleri	53
4.3.3. UV-Vis ve reflektans spektrofotometre ölçümleri.....	53
4.3.4. FTIR ve Raman spektroskopisi ölçümleri	53
4.4. Üretilen Hücrelerin Karakterizasyonu	53
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	56
5.1. Çözelti Esaslı Yöntem ile Üretilen Perovskit Hücrelerin Karakterizasyonu	57
5.1.1. Organik boşluk taşıyıcı kullanılarak üretilen hücreler.....	57
5.1.1.1 MAPbI ₃ esaslı hücrelerin I-V ölçümleri	57
5.1.1.2. MAPbI ₃ perovskit tabakanın yapısal ve optik özellikleri	59
5.1.1.3. MAPbI ₃ esaslı hücrelerin FE-SEM analizi	61
5.1.1.4. (CsFAMA)Pb(IGr) ₃ perovskit tabakanın yapısal, morfolojik ve optik özellikleri	63
5.1.1.5 (CsFAMA)Pb(IGr) ₃ esaslı hücrelerin I-V ölçümleri.....	65
5.1.2. İnorganik boşluk taşıyıcı kullanılarak üretilen hücreler	69
5.1.2.1. CuSbS ₂ partiküllerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri	69
5.1.2.2. CuSbS ₂ filmlerin yüzey FE-SEM görüntüleri ve üretilen hücrelerin I-V ölçümleri	77
5.2. Isıl Buhar Biriktirme ile Üretilen Perovskit Hücrelerin Karakterizasyonu	81
5.2.1. Üretilen hücrelerin I-V ölçümleri	83
5.2.2. PTAA/MAPbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag konfigürasyonunda hücrelerde kullanılan perovskit filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri	91
5.2.3. Hücrelerin kararlılık çalışmaları	95
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
6.1. Sonuçlar	105
6.2. Öneriler	107
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	125

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

E^0	: Standart indirgenme potansiyeli
E_g	: Optik bant aralığı
f	: Foton akış yoğunluğunu
FF	: Dolum faktörü
h	: Planck sabiti
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
k_B	: Boltzman sabiti
η	: Verim
n_{id}	: İdealite faktörü
P_{in}	: Gelen ışık şiddetinin gücü
r	: İyonik yarıçap
R	: Reflektans
t	: Tolerans faktörü
T	: Sıcaklık
T_{s80}	: Verimin %20'sinin kaybedildiği zaman
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
X	: Elektronegativite değeri
α	: Soğurum katsayısı
ΔH_f	: Oluşum entalpisi
ρ	: Öz direnç
ν	: Frekans
Φ	: İş fonksiyonu
q	: Temel yük

Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
a-Si:H	: Hidrojen katkılı amorf Si
BCP	: Bathocuproine
C ₆₀	: Fulleren
CdTe	: Kadmiyum tellür
CIGS	: Bakır indiyum galyum diselenit
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
e^-h^+	: Elektron-boşluk
F ₄ -TCNQ	: 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetrasiyaokuinodimetan
FA	: Formamidinyum
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu

FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	: Flor katkılı kalay oksit kaplı cam
HI	: Hidroiodik asit
H2	: N,N,4-tris(2,2-difeniletetil)anilin
ITO	: Kalay katkılı indiyum oksit kaplı cam
K-M	: Kubelka-Munk
k-TiO ₂	: Kompakt TiO ₂
Li-TFSI	: Lityum bis (triflorometansülfonil)imid
MA	: Metilamonyum
MPPT	: Maksimum güç noktası takibi
m-TiO ₂	: Mezo-gözenekli TiO ₂
P3HT	: Poli(3-hekzil)tiyofen
PCBM	: Fenil-C ₆₁ -bütirik asit metil ester
PEDOT:PSS	: Poli (3, 4-etilendioksitiyofen):poli (stiren sülfonat)
PEIE	: Polietilenimin etoksilat
PolyTPD	: Poli[N,N'-bis(4- butilfenil)-N,N'-bis(fenil)benzidin]
PTAA	: Poli[bis(4-fenil)(2,5,6-trimetilfenil)amin
QCM	: Kuvars kristal mikro terazi
Spiro-OMeTAD	: 2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-p-metoksifenil-amin) 9,9-spirobifluorene
SRH	: Shockley-Read-Hall
TaTm	: N4,N4,N400,N400-tetra([1,10-bifenil]-4-yl)-[1,10:40,100-terfenil]-4,400-diamin
t-BP	: Tert-butilpiridin
UV-vis	: Ultraviyole-görünür
XRD	: X-ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

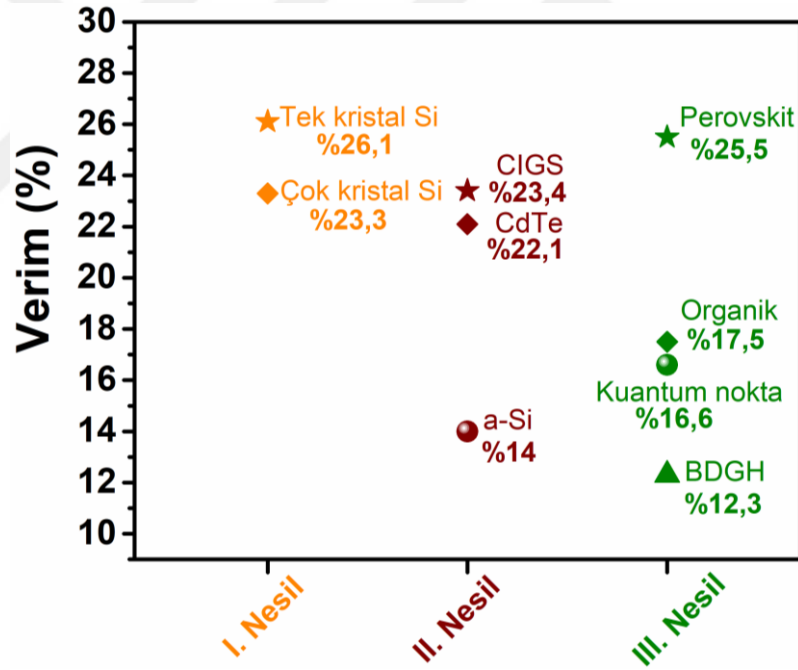
Dünya nüfustaki sürekli artış ve sanayideki ilerleme, insanoğlunun enerjiye olan ihtiyacını her geçen gün daha da arttırmaktadır. Bu enerjinin büyük bir kısmı, yüksek oranda CO₂ salınımına sebep olan petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (Alper ve ark., 2020). Bu yakıtların rezervlerinin giderek azalıyor olması politik sorunları beraberinde getirirken, kullanımları sonucu atmosferdeki CO₂ oranının artması da önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Bu sebeple hidrojen, rüzgar, jeotermal ve güneş enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi her geçen gün daha da artmaktadır (Ye ve ark., 2019). Bu alternatif enerji kaynakları arasında güneş enerjisi en bol bulunan kaynaktır ve güneş ışığı, güneş hücreleri ile doğrudan elektrik enerjisine çevrilebilmektedir. Li ve ark. (2018) tarafından yapılan bir simülasyon çalışmasında, dünyanın en büyük çöl bölgesi olan Sahra çölünün %20'lik kısmının, verim değeri %15 olan fotovoltaik güneş panelleri ile kaplandığında, bir yılda ortalama 79 TW'lık elektrik enerjisi üretilbileceği gösterilmiştir. Bu değer yıllık dünya enerji ihtiyacının (18 TW/yıl) yaklaşık olarak 4 katıdır. Günümüzde bu çapta büyük bir güneş enerji çiftliği kurulabilmesi önünde birçok engel (taşıma, verimlilik, maliyet ve politik) bulunmaktadır; fakat dünya üzerinde kurulu güneş paneli miktarı ve güneşten elde edilen enerji oranları her geçen yıl artmaktadır. Dünya genelinde fotovoltaik güç kapasitesi, 2014 yılından 2019 yılına kadar geçen 5 yılda 178 GW'dan 540 GW'a artmıştır (Ansari ve ark., 2018). Fotovoltaik güneş hücre teknolojilerinin geliştirilmesi, yeni soğurucu malzemelerin bulunması, daha verimli hücrelerin üretilmesi, hücre üretim maliyetlerinin düşmesi ve gelişmiş ülkelerin umut vaat eden yenilenebilir enerji politikaları ile birlikte gelecek yıllarda bu değerlerin daha da artacağı ve fosil yakıtlarla rekabet edebilecek düzeylere gelebilecekleri öngörülebilir.

Güneş hücreleri, gelişim evrelerine göre I., II. ve III. nesil olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır (Buitrago ve ark., 2020). Şekil 1.1'de bahsi geçen güneş hücre teknolojileri ile elde edilebilen en yüksek verim değerleri verilmiştir. I. nesil güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak yarıiletken, tek veya çok kristalli olarak üretilen silisyum (Si) kullanılmaktadır. Laboratuvar ölçeğinde tek kristalli Si hücrelerden elde edilen verim %26,1 iken (Haase ve ark., 2018), çok kristalli hücrelerde

%23,3 verim elde edilebilmektedir (Benick ve ark., 2017). Bugün ticari olarak kullanılan güneş hücrelerinin ~ %92'lık kısmını bu hücreler oluşturmaktadır.

II. nesil güneş hücreleri ise amorf Si (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) gibi malzemelerin ince film formunda biriktirilmesi sonucu oluşturulmaktadır. Bu hücrelerden yine laboratuvar ölçeğinde elde edilen en yüksek verimler sırasıyla %14, 22,1 ve 23,4'tür (NREL, 2020). I. nesil güneş hücrelerinin en büyük sorunu yüksek saflıkta silisyum üretmenin maliyetli oluşu iken, II. nesil hücrelerdeki sorun ise kullanılan elementlerin toksik veya yeryüzü kabuğunda az bulunmasıdır.

Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar III. nesil güneş hücreleri sınıfına giren ve ticari olarak kullanılan hücrelere kıyasla çok daha kolay ve düşük maliyetle üretilebilen organik, boya duyarlı, kuantum nokta ve perovskit güneş hücreleri üzerine yoğunlaşmıştır (Buitrago ve ark., 2020).



Şekil 1.1. Farklı güneş hücre teknolojilerinden laboratuvar ölçeğinde elde edilen en yüksek verimler (Grafik, Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) verilerinden yararlanılarak oluşturulmuştur.)

III. nesil güneş hücreleri içerisinde, organik-inorganik metal halojenür perovskit bileşiklerin (ABX_3 , A: $CH_3NH_3^+$ (Metilamonyum:MA), $CH_3(NH_2)_2^+$ (Formamidinyum:FA), Cs; B: Pb^{+2} , Sn^{+2} ; X: Cl^- , Br^- , I^-) soğurucu olarak kullanıldığı perovskit güneş hücreleri, bu soğurucu malzemenin yüksek absorpsiyon katsayısı

(görünür bölge) ve taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı difüzyon mesafesinin uzunluğu, ayarlanabilir bant aralığı gibi özellikleri ile ön plana çıkmıştır (Kim ve ark., 2020). Bu hücreler perovskit tabakaya eşlik eden boşluk ve elektron taşıyıcı tabakalarla birlikte üretilmekte ve genel olarak mezoskopik ve düzlemsel hücreler olarak sınıflandırılmaktadır. Hücre konfigürasyonu n-i-p veya p-i-n şeklinde olabilmektedir (Jena ve ark., 2019). Bu notasyonda “n” elektron taşıyıcı tabakayı, “i” perovskit tabakayı ve “p” boşluk taşıyıcı tabakayı temsil etmektedir. Perovskit güneş hücreleri çalışmaya başlandığı 2009 yılından bugüne kadar oldukça hızlı bir gelişim göstermiştir. Nitekim bu 10 yıllık süreçte sarf edilen çaba ile perovskit güneş hücreleri ile yapılan ilk çalışmalarda ulaşılabilen ~%3 verim değerleri, günümüzde ~%25'lere kadar çıkarılabilmektedir (NREL, 2020). Şekil 1.1'den de görüleceği üzere bu değer, ticari olarak kullanılan Si esaslı hücrelerin verim değeri ile karşılaştırılabilir seviyededir. Diğer taraftan, perovskit güneş hücrelerinin ticarileşmeleri önünde örneğin; servis koşullarında kararsızlık ve büyük alanlarda üretim zorluğu gibi engeller mevcuttur (Liu ve ark., 2019).

Kararlı ve yüksek verime sahip hücre elde etmek için öncelikle homojen, büyük taneli, boşluksuz ve uygun kristaliniteye sahip perovskit film tabakasının üretilmesi gerekmektedir. Hücre verimi ve kararlılığı, perovskit tabakayla birlikte kullanılan elektron ve boşluk taşıyıcı tabakaların özelliklerine de oldukça bağlı olduğundan, bu amaca yönelik seçilen malzemeler ve hücrenin üretim konfigürasyonu da önemlidir. Bu açıdan bakıldığında hücre üretiminde tercih edilecek yöntem en öncelikli kriterlerden birisi haline gelmektedir. Bu nedenle de perovskit film üretimine yönelik pek çok farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar; tek adımlı çözelti kaplama (Xiao ve ark., 2014), iki adımlı çözelti kaplama (Burschka ve ark., 2013) ve ısı buhar biriktirmedir (Momblona ve ark., 2016). Bugüne kadar yapılan çalışmalara bakıldığında laboratuvar ölçeğinde yüksek verimli perovskit hücrelerin genelde çözelti esaslı yöntemler kullanılarak üretilbildiği görülmektedir (Jiang ve ark., 2017; Jung ve ark., 2019). Ayrıca bu yöntemler perovskit hücrelerin üretim maliyetlerini de düşürmektedir. Ancak, çözelti esaslı yöntemlerde toksik çözücüler kullanılmakta ve büyük yüzey alanına uygulama/kaplama yapılmak istenildiğinde homojenlik, kalınlık vs. gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan ısı buhar biriktirme yöntemi ile kalınlığı kolaylıkla kontrol edilebilen ve oldukça homojen perovskit filmler üretmek mümkündür (Wang ve ark., 2018).

Yukarıda verilen tartışma kapsamında, bu tez çalışmasında perovskit esaslı güneş hücresi üretiminde iki farklı yöntem benimsenmiş ve bu yöntemler dahilinde iki farklı amaca odaklanılmıştır. Benimsenen bu iki yöntemden ilki çözelti esaslı yaklaşımdır. Bu yöntem dahilinde ulaşılmak istenen amaç ise perovskit esaslı güneş hücrelerinde daha önce hiç kullanılmamış yeni bir boşluk taşıyıcı malzemenin sentezlenebilmesi ve bu malzemenin üretilecek hücrelere uygunluğunun belirlenmesidir. Çözelti esaslı yöntemler ile üretilen perovskit güneş hücrelerinde, elektron taşıyıcı tabaka olarak genellikle inorganik malzemeler kullanılırken, boşluk taşıyıcı tabaka kimyasal olarak kararsız ve yüksek maliyetli organik malzemelerden imal edilmektedir. Bu nedenle tezin bu kısmında öncelikli olarak geleneksel organik malzemelere kıyasla daha kararlı ve düşük maliyetli yeni bir inorganik boşluk taşıyıcı sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarakta perovskit film ile uyumlu valans bant pozisyonuna ve organik boşluk taşıyıcılara kıyasla yüksek boşluk taşıyıcı mobilitesine sahip CuSbS_2 malzemesi seçilmiş ve partiküler morfolojide sıcak besleme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Ardından, bu partiküllerin boşluk taşıyıcı tabaka olarak perovskit güneş hücrelerinde kullanımı incelenmiştir.

Çözelti esaslı yöntemlere kıyasla, ticari hücre üretimi için daha uygun olan ısı buhar biriktirme yöntemi ile kararlı ve yüksek verime sahip hücre üretimi önem arz etmektedir; fakat literatürdeki çalışmaların büyük bir kısmı sadece hücre veriminin geliştirilmesi üzerinedir. Bu nedenle tez çalışmasında benimsenen diğer yöntem ısı buharlaştırmadır. Bu yöntem dahilinde farklı boşluk taşıyıcılar ile hem verimi yüksek hem de kararlı hücrelerin eldesi hedeflenmiş ayrıca bu hücrelerde uzun dönemde (raf ömrü ve çalışma durumunda) kararlılığa etki eden faktörlerin ortaya koyulması da asıl amaç olarak belirlenmiştir.

Tezde seçilen ayrı üretim yaklaşımları ve hedefler doğrultusunda, çalışmanın deneysel kısmı da iki farklı bölüme ayrılmıştır. İlk kısımda çözelti esaslı yöntemlerle perovskit hücrelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu hücrelerde MAPbI_3 ve $[\text{Cs}_{(0,05)}\text{FA}_{(0,85)}\text{MA}_{(0,1)}]\text{Pb}[\text{I}_{(2,7)}\text{Br}_{(0,3)}]$ olmak üzere iki farklı perovskit film kullanılmış ve elektron taşıyıcı tabaka olarak SnO_2 kullanılması durumunda düzlemsel, TiO_2 kullanılması durumunda ise mezoskopik yapıda hücreler oluşturulmuştur. Üretilen bu hücreler ilk olarak geleneksel boşluk taşıyıcı olan 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) ile optimize edilmiştir. Sonrasında, Spiro-OMeTAD'a alternatif olarak sıcak besleme yöntemi ile CuSbS_2

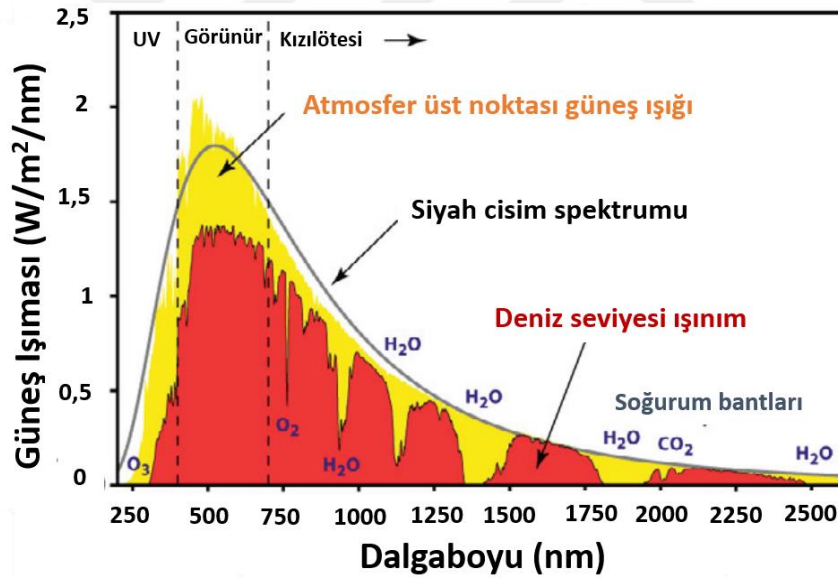
partikülleri üretilmiş ve üretilen bu partiküllerin perovskit güneş hücrelerinde kullanımı araştırılmıştır.

Deneyisel çalışmanın ikinci kısmında, ısı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak perovskit hücrelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu hücreler p-i-n konfigürasyonunda üretilmiş ve perovskit tabakası olarak MAPbI₃ kullanılmıştır. Bu hücrelerde, boşluk taşıyıcı tabaka olarak MoO₃ ve N4,N4,N400,N400-tetra([1,10-bifenil]-4-yl)-[1,10:40,100-terfenil]-4,400-diamin (TaTm), N,N,4-tris(2,2-difeniletetil)anilin (H2), poly[bis(4-fenil)(2,5,6-trimetilfenil)amin (PTAA) ve Poly[N,N'-bis(4-butilfenil)-N,N'-bis(fenil)benzidine] (PolyTPD) gibi farklı malzemeler, elektron taşıyıcı tabaka olarak ise fulleren (C₆₀)/bathocuproine (BCP) kullanılmıştır. Üretilen bu hücrelerin verim ve kararlılıkları ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Bu tez altı bölüm halinde düzenlenmiştir. I. bölümde “Giriş” başlığı altında, çalışma ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve çalışmanın amacı belirtilmiştir. II. bölümde fotovoltaik teknolojilerden, III. bölümde ise perovskit güneş hücrelerinden ayrıntılı bir şekilde bahsedilmiştir. IV. bölümde “Materyal ve Yöntem” başlığı altında perovskit güneş hücrelerinin üretimi ve karakterizasyonu ele alınmıştır. V. bölüm deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular ve bunların tartışılmasına ayrılmıştır. Bölüm VI’da ise sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

2. FOTOVOLTAİK TEKNOLOJİLER

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde gerçekleşen nükleer füzyon reaksiyonları (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) sonucu oluşan elektromanyetik dalgalar formunda ışımalardır. Bu ışımanın dünya atmosferine ulaşan yoğunluğu 1361 W/m^2 'dir (Breeze, 2016). Atmosferden geçerken bu ışımaların bir kısmı geriye yansıtılır, bir kısmı soğrulur ve bir kısmı ise saçılır. Bu nedenle deniz seviyesine ulaşan ışıma yoğunluğu $\sim 1000 \text{ W/m}^2$ 'dir. Bu etkiler sonucu oluşan atmosfer yukarı ve deniz seviyesindeki spektral enerji dağılımı Şekil 2.1'de verilmiştir (Gorjian ve Ebadi, 2020). Dünya yüzeyine ulaşan ışımaların yaklaşık olarak %50'si spektrumun kızılötesi, %45'i görünür ve %5'i ise morötesi bölgesindedir (Sliney ve ark., 2012). Bu ışımaların bir kısmı (soğurucu malzemenin optik özelliklerine göre değişmektedir), güneş hücrelerinin yapısında mevcut yarıiletken soğurucu malzemeler sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir.



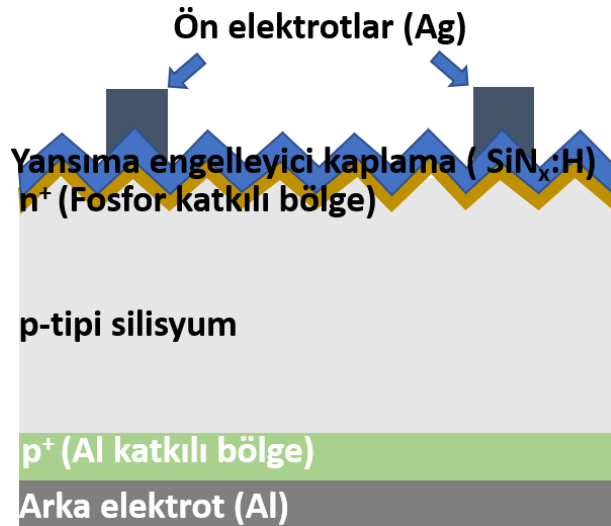
Şekil 2.1. Güneş ışığı spektrumu (Wu ve ark., 2011)

Güneş hücrelerinin tarihi 1839 yılında Alexandre Edmond Becquerel'in fotovoltaiik etkiyi keşfi ile başlar. Becquerel, elektrolit çözeltisi içinde bulunan iki metal elektrotla yaptığı deneyde, elektrotları ışığa maruz bırakmış ve oluşan elektrik akım miktarının ışık etkisi ile arttığını fark etmiştir. 1873 yılında ise selenyumun (Se) iletkenliğinin ışık altında arttığı keşfedilmiştir. 1883 yılında Charles Fritts, Se üzerine

ince bir metal filmi kaplayarak ilk ilkel fotovoltaiik hücreyi üretmiştir (Pavlovic ve ark., 2020). İlk modern fotovoltaiik hücrenin üretimi ise 1954 yılında Bell laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir (Chapin ve ark., 1954). Bu hücre Si p-n çifti kullanılarak oluşturulmuş ve %6 verim değeri elde edilmiştir. Üretilen bu hücre geliştirilerek birkaç yıl içinde %10 verim değerlerine ulaşmıştır. Bu hücrenin ilk pratik uygulaması 1958 yılında uzaya gönderilen Vanguard-I ve Sputnik-III uydularında olmuştur (Fraas, 2014). Üretilen ilk Si-esaslı hücrelerin düşük verimli ve yüksek maliyetli olması, ilerleyen yıllarda yeni soğurucu malzemelerin de keşfini beraberinde getirmiştir. Bugüne kadar a-Si, CdTe, CIGS, organik, boya duyarlı, perovskit vb. esaslı bir çok güneş hücresi geliştirilmiştir. Bu hücreler tarihsel gelişim süreci ve özelliklerine göre I., II. Ve III. nesil güneş hücreleri olarak sınıflandırılmaktadırlar.

2.1. Birinci Nesil Güneş Hücreleri

Birinci nesil güneş hücreleri şu anda ticari olarak kullanılan hücrelerin yaklaşık %92'lik kısmını oluşturmaktadır (Wilson ve ark., 2020). Bu hücreler birkaç yüz mikrometre kalınlığında plaka (wafer) formunda tek veya çok kristalli Si kullanılarak üretilmektedir. Bu hücrelerde kalın plakaların kullanılmasının nedeni, Si'un optik soğurum katsayısının (100 cm^{-1}) düşük olmasıdır (Avrutin ve ark., 2011). Aynı zamanda Si indirek bant aralığına sahiptir ve bant aralığı değeri $\sim 1,1 \text{ eV}$ 'tur. Bu hücreler farklı tasarımlarla üretilmekle birlikte, klasik bir Si esaslı hücrenin şematik resmi Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2. Si esaslı hücrenin şematik gösterimi

Görüldüğü üzere bu hücreler p-n çifti Si yarıiletkenlerden oluşmaktadır. Aynı zamanda, daha fazla ışık soğurmasını sağlamak ve verim değerlerini arttırmak için yüzeyi pürüzlendirilmekte ve yüzeye yansımaya karşı farklı kaplamalar uygulanabilmektedir.

Aslında hücrenin üretim süreci, SiO₂'den %98 saflıkta metalurjik Si'nin eldesi ile başlamaktadır. Elektrik ark ocağında 1900-2100 °C aralığında aşağıda verilen reaksiyonla (karbotermik reaksiyon) silikadan sıvı Si metaloidi üretilir.



Üretilen sıvı Si, dökme demir kalıplara dökülür ve katılaştırılır. Katılaştırılan Si çeneli kırıcılarla ~100 mm boyutlarında parçacıklara ayrılır. Parçacıklar da bilyeli değirmenlerle mikrometre boyutlarındaki tozlara dönüştürülür. Si'nin elektronik malzemelerde kullanılabilmesi için tekrardan saflaştırılması gerekmektedir. Bunun için kullanılan en yaygın yöntem Siemens prosesidir. Bu proseste, öncelikle metalurjik Si, HCl ile reaksiyona sokularak triklorosilan elde edilmektedir (Eşitlik 2.2). Daha sonra triklorosilan hidrojen ile parçalanarak saf Si üretilmektedir (Eşitlik 2.3). Yüksek saflıkta üretilen bu Si eritilerek Czochralski yöntemi ile tek kristal veya çok kristalli ingot formuna getirilir. (Luque ve Hegedus, 2011).



Güneş hücrelerinin üretiminde genellikle p-tipi yarı iletken Si kullanılmaktadır. Üretim sırasında bor katkılama, elde edilen ingotların p-tipi yarı iletken olmasını sağlamaktadır. Üretilen ingotlar plaka şeklinde kesilir ve bu plakalar farklı tasarımlarda Si esaslı güneş hücresi haline getirilir. Örneğin, Şekil 2.2'de gösterilen konfigürasyonda bir hücre üretimi için öncelikle Si plakanın yüzeyi pürüzlendirilmelidir. Bunun için, plakalar bir kimyasal çözelti içine daldırılır ve belirli süre bekletilir. Tek kristal Si için genellikle KOH çözeltisi kullanılırken, çok kristalli Si'ler için asidik çözeltiler kullanılmaktadır. Pürüzlendirme işlemi sonrası, plakalar temizlenir ve kuvars hazneli bir fırın içerisinde 760-850 °C aralığında fosfor oksiklorüre maruz bırakılarak fosfor ile

katkılandırılması sağlanır ve n-tipi yarı iletken özellik gösteren n^+ bölge elde edilir. Katkılama sırasında yüzeyde oluşan fosfosilikat cam tabakası dağlanır ve yansıma önleyici olarak hidrojenle katkılandırılmış amorf silisyum nitrür tabakası yüzeye kaplanır. Bu işlem için genellikle plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılır. Sonrasında, Ag ve Al pasta kullanılarak ön ve arka yüzey screen printing yöntemi ile metal elektrot ile kaplanmaktadır. Ön yüzeyde H-benzeri bir desen kullanılarak Ag, arka yüzeyde ise tamamen Al film oluşturulmaktadır. Son olarak, ön ve arka elektrotların aynı anda tamamlanması için kademeli bir ısıl işlem adımı uygulanmaktadır. Bu adımda, p^+ bölge olarak adlandırılan Al katkılanmış Si tabakası da oluşmaktadır (Mercaldo ve Delli Veneri, 2020).

Çok kristalli Si plakanın üretimi tek kristalli Si üretimine göre daha kolaydır; fakat tane sınırlarından dolayı kusur oranı daha fazladır ve verim değeri de tek kristalli hücrelere göre düşüktür. Laboratuvar ölçeğinde, çok kristalli hücreden elde edilen en yüksek verim $\sim\%23$ iken (Benick ve ark., 2017), tek kristalli hücre ile $\sim\%26$ verim (Haase ve ark., 2018) değerine ulaşılmıştır. Dahası, ticari olarak kullanılan Si hücrelerin servis koşullarında ~ 20 yıla kadar kararlı oldukları da bilinmektedir.

Si esaslı hücreler yüksek verim ve çalışma durumunda uzun süre kararlılık göstermelerine rağmen, yukarıda da özetlendiği gibi bu hücrelerin üretim prosesi karmaşık ve maliyetlidir. Gelişen teknoloji ve küresel üretimdeki artış, Si esaslı hücrelerin maliyetini her geçen yıl düşürmektedir. Buna rağmen Si'ye maliyet ve verim açısından alternatif olabilecek veya Si ile birlikte kullanılarak verimini arttıracak yeni soğurucu malzemelerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar bugüne kadar devam etmiş ve sonuç olarak ikinci ve üçüncü nesil güneş hücreleri geliştirilmiştir.

2.2. İkinci Nesil Güneş Hücreleri

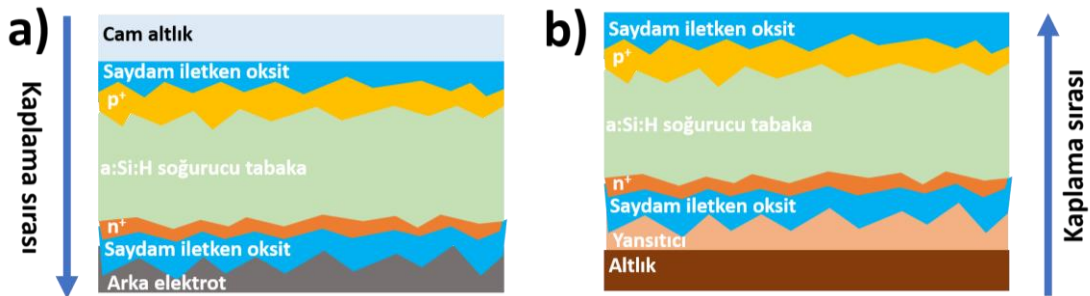
İkinci nesil güneş hücreleri, ince film formunda inorganik soğurucu malzemeler kullanılarak üretilen hücrelerdir. Bu hücrelerde öne çıkan soğurucu malzemeler a-Si, CdTe ve CIGS'dır (Lee ve Ebong, 2017). Malzeme ve üretim maliyetleri birinci nesil hücrelere kıyasla daha düşüktür. İnce film formunda oluşturulmaları, daha az malzeme kullanımı ve istenirse esnek altlıklar üzerinde hücre üretme imkânı sağlamaktadır (Ramanujam ve ark., 2020). Verim değerleri birinci nesil hücreler ile rekabet edecek düzeylere ulaşmış ve bu nedenle günümüzde bu hücreler de ticarileşme imkânı

bulmuştur. Şu an ticari olarak kullanılan hücrelerin ~%8'lik kısmı ikinci nesil güneş hücrelerinden oluşmaktadır.

2.2.1. a-Si esaslı hücreler

İkinci nesil güneş hücrelerinde kullanılan ilk soğurucu malzemelerden bir tanesi hidrojen katkılı a-Si (a-Si:H)'dir. Bu malzemenin bant aralığı değeri 1,7-1,8 eV'dir ve soğurum katsayısı $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 'dir (Stuckelberger ve ark., 2017). Geniş bant aralığına sahip olması nedeni ile bu malzeme kullanılarak üretilen hücrelerden yüksek açık devre gerilimi elde edilmektedir; fakat güneşten gelen ışımların daha küçük bir kısmını soğurmasından dolayı, üretilen bu hücrelerin akım yoğunluğu değeri düşüktür. Üretimleri genellikle plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme ile 300 °C'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (Alajlani ve ark., 2018). Bu nedenle de cam, metal veya polimer gibi farklı altlıklar kullanılarak hücre oluşturulması mümkün olmaktadır.

a-Si:H güneş hücreleri yapıda mevcut katmanların üretim sırasına göre, n-i-p veya p-i-n olarak iki farklı konfigürasyonda oluşturulabilir. Bu konfigürasyonlar kullanılarak üretilen a-Si:H esaslı hücrelerin şematik çizimi Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Bu iki konfigürasyonda da ışığın p-tipi yarıiletkenin olduğu kısımdan girmesi istenir ki böylece elektronlara kıyasla daha düşük mobilité değerine sahip boşlukların etkili bir şekilde devreye katılması sağlanır (Stuckelberger ve ark., 2017).



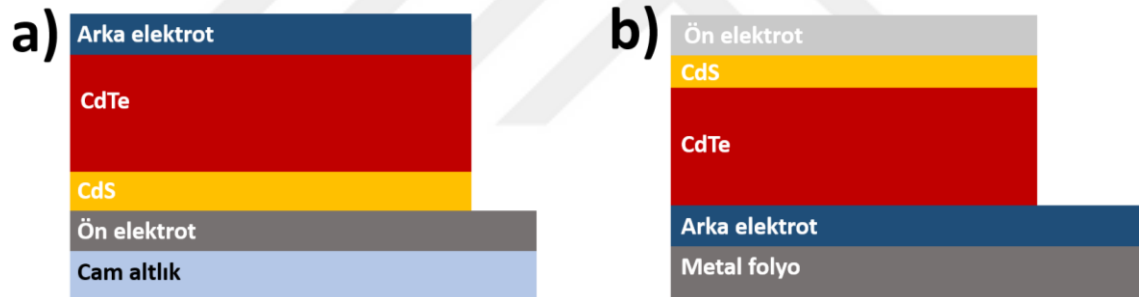
Şekil 2.3. (a) p-i-n, (b) n-i-p konfigürasyonunda a-Si esaslı hücrelerin şematik gösterimi

a-Si:H kullanılarak üretilen ilk hücre 1976 yılında rapor edilmiştir (Carlson ve Wronski, 1976). Bu hücre p-i-n konfigürasyonunda üretilmiş ve %2,4 verim elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar ve üretim optimizasyonu ile, elde edilen verim değeri

1982 yılında %10 seviyelerine ulaşmıştır (Carlson, 1984). İlk ticarileşmesi de aynı yıllarda bu hücrelerin hesap makinelerinde kullanılmaya başlanması ile olmuştur. Günümüzde bu hücrelerle laboratuvar ölçeğinde elde edilen en yüksek verim ~%14'dür (NREL, 2020) ve uzun süre ışık altında kaldıklarında verim değerlerinin düştüğü bilinmektedir. Kristalin Si hücrelere kıyasla düşük verim değerlerine sahip olması ve ışık altında kararlılık sorunları nedeni ile a-Si:H esaslı hücrelerin uygulamaları kısıtlıdır. Bu nedenle kol saatleri, oyuncaklar ve bahçe aydınlatması gibi daha düşük enerji ihtiyacı olan uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

2.2.2. CdTe esaslı hücreler

CdTe, ~1,5 eV bant aralığı, $\sim 6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ optik soğurum katsayısı ve kolay üretilmesi gibi özelliklerinden dolayı ince film güneş hücrelerinde öne çıkan soğurucu malzemelerden birisidir (Romeo, 2018). CdTe kullanılarak cam ve metal folyo üzerine üretilen hücrelerin şematik çizimleri Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. CdTe esaslı hücrelerin şematik gösterimi

Görüldüğü üzere, bu hücrelerde p-tipi yarıiletkenlik gösteren CdTe, n-tipi yarıiletken olan CdS ile birlikte kullanılmakta ve bir p-n çifti oluşturulmaktadır. Bugüne kadar, elektrokaplama, ısı buharlaştırma, kimyasal buhar biriktirme ve kapalı alan süblimasyonu gibi birçok yöntem bu hücrelerin üretiminde kullanılmıştır. Bunlar içerisinde, büyük taneli ve düşük hata yoğunluğuna sahip CdTe üretme imkanı sağlayan kapalı alan süblimasyon yöntemi ile yüksek verimli hücreler üretilmektedir (Ramanujam ve ark., 2020).

CdTe esaslı ilk hücre %6 verimle 1972 yılında rapor edilmiştir (Bonnet ve Rabenhorst, 1972). İlk üretilen hücreden bugüne kadar yapılan çalışmalarla, CdS ve CdTe üretim parametreleri, kalınlıkları, hücre yapısı, kullanılan saydam iletken

oksitlerin özellikleri gibi birçok parametre optimize edilmiş ve günümüzde %22,1 verim seviyelerine ulaşmıştır (NREL, 2020). Ticari olarak kullanılan hücrelerin ~%5'lik kısmını bu hücreler oluşturmaktadır ve ikinci nesil hücreler arasında pazar payı olarak birinci sıradadırlar (Ramanujam ve ark., 2020). Diğer taraftan, hem kadmiyumun toksik bir element olması hem de tellür element rezervlerinin kadmiyuma kıyasla sınırlı olması bu hücrelerin kristalin Si esaslı hücrelerle rekabetini sınırlandırmaktadır (Shi ve ark., 2015).

2.2.3. CIGS esaslı hücreler

CIGS, kompozisyonundaki değişim ile birlikte bant aralığı ve elektriksel özellikleri ayarlanabilen yarıiletken bir malzemedir. Ga ve In oranına bağlı olarak bant aralığı değeri 1,0-1,7 eV arasında değişmektedir (Mufti ve ark., 2020). Yüksek verimli güneş hücrelerinde kullanılan formu olan $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ 'de "x" değeri ~0,2-0,3'tür ve bu malzemenin bant aralığı değeri 1,1-1,2 eV'tur (Böer, 2013). Aynı zamanda 10^5 cm^{-1} gibi yüksek bir soğurum katsayısına sahiptir ve güneş hücresi üretiminde 2,0-2,5 μm kalınlığında bir film tabakası yeterli olmaktadır (Ramanujam ve Singh, 2017). CIGS esaslı hücrenin şematik çizimi Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Görüldüğü üzere, hücre üretimi sırasında p-tipi yarıiletken olan CIGS üzerine n-tipi yarıiletken bir tampon tabakası kaplanmakta ve p-n çifti oluşturulmaktadır. Bu hücrelerde tampon tabakası olarak genelde CdS kullanılmaktadır (Sinha ve ark., 2020).

Yüksek verimli CIGS güneş hücresi üretimi için öne çıkan iki farklı vakum esaslı CIGS film büyütme yöntemi mevcuttur. Bunlardan ilki Cu, In, Ga ve Se kaynaklarının kullanıldığı eş ısıtıl buharlaştırma yöntemidir. Bir diğeri ise, Cu-Ga ve In hedefleri kullanılarak önce DC saçtırma (sputter) ile Cu-Ga-In filminin oluşturulması ardından da bu tabakanın selenizasyon işlemine tabi tutulmasıdır (Mohan ve Paulose, 2019).

CIGS esaslı hücreler ile laboratuvar ölçeğinde elde edilen en yüksek verim değeri %23,4'tür (NREL, 2020). Bu değer ikinci nesil hücrelerde elde edilen en yüksek verim değeridir ve kristalin Si esaslı hücrelerle de rekabet edebilecek seviyededir. Bu hücrelerin en büyük sorunu, laboratuvar ölçeğinde yüksek verimler elde edilmesine rağmen büyük alanlarda benzer verimlere ulaşmanın zor olmasıdır. Bir başka sorun ise indiyum rezervlerinin tellür gibi sınırlı oranda olmasıdır (Ramanujam ve Singh, 2017).

Bu nedenlerden dolayı, bu hücreler ticari olarak kullanılan hücrelerin sadece %2'lik kısmını oluşturmaktadır (Ramanujam ve ark., 2020).



Şekil 2.5. CIGS esaslı hücrenin şematik gösterimi

2.3. Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri

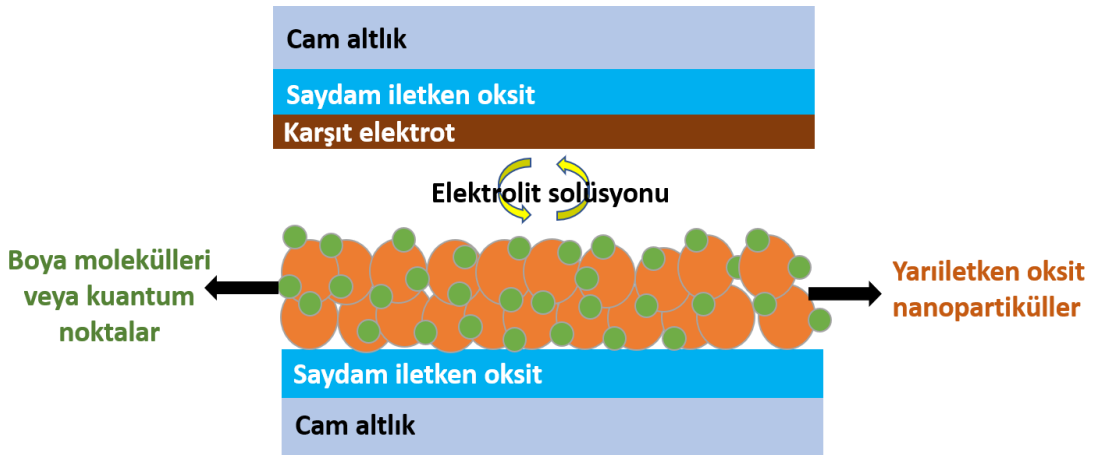
Üçüncü nesil güneş hücreleri, birinci ve ikinci nesil hücrelere alternatif olarak geliştirilen ve kolay üretilebilme, düşük maliyet, esnek altlıklara uygunluk gibi özellikleri ile ön plana çıkan fotovoltaik teknolojilerdir. Bu sınıf; organik, boya duyarlı, kuantum nokta duyarlı ve perovskit güneş hücrelerini kapsamaktadır (Buitrago ve ark., 2020). Bu hücreler içerisinde, boya duyarlı ve organik güneş hücreleri için ticarileşme girişimleri olmuşsa da henüz anlamlı bir ticarileşmeden bahsetmek için oldukça erkendir (Kumar ve ark., 2017).

Elektron alıcı (akseptör) ve verici (donör) organik yarıiletkenlerin birlikte soğurucu tabaka olarak görev yaptığı hücrelere organik güneş hücreleri denilmektedir (Colsmann ve ark., 2020). Bu hücrelerin en büyük avantajı, püskürtmeli baskı yöntemi ile esnek ve büyük alanlarda kolaylıkla üretilebilmeleridir. Şekil 2.6'da da görüldüğü üzere bu hücreler saydam iletken oksit kaplı altlıklar üzerine üretilmekte ve organik soğurucu tabakalar, elektron ve boşluk taşıyıcı tabakalar arasında bulunmaktadır. Bu hücrelerden elde edilen en yüksek verim değeri %17,4 olarak rapor edilmiştir (Meng ve ark., 2018). Organik güneş hücreleri ile ilgili en önemli sorunlardan birisi olan kararlılığın çözümü üzerine günümüzde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.



Şekil 2.6. Organik güneş hücrelerinin şematik gösterimi

Boya duyarlı güneş hücreleri, fotoelektrokimyasal hücreler olarak da adlandırılmaktadır ve ilk olarak 1991 yılında Grätzel ve O'Regan tarafından geliştirilmiştir (O'Regan ve Grätzel, 1991). Bu hücrenin ana bileşenleri, boya ile duyarlaştırılmış fotoanot, sıvı elektrolit ve karşıt elektrottur. Bu hücrelerde soğurucu olarak bir boya görev almakta ve kullanılan bu boyanın, hücre verimini etkileyen en önemli faktörlerden birisi olduğu bilinmektedir.



Şekil 2.7. Boya ve kuantum nokta duyarlı hücrelerin şematik gösterimi

Kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri de boya duyarlı güneş hücrelerine benzer prensipte çalışmaktadır. Bu hücrelerde boya yerine, bant aralık değerleri kolaylıkla değiştirilebilen ve yüksek soğurum katsayısına sahip yarıiletken nanoparçacıklar kullanılmaktadır (Zaban ve ark., 1998). Bu hücrelerin şematik çizimleri Şekil 2.7'de

gösterilmektedir. Boya duyarlı güneş hücresi ile elde edilen en yüksek verim değeri %14,3 iken, kuantum nokta duyarlı hücrelerde %16,6 değerlerine ulaşılmıştır (NREL, 2020). Bu tip güneş hücrelerinin, birinci ve ikinci nesil hücrelere kıyasla daha düşük verim ve kararlılıkları ticarileşmeleri önündeki engeller olarak sayılabilir.

Perovskit kristal yapıya sahip organik-inorganik metal halojenür bileşiklerin soğurucu tabaka olarak kullanıldığı hücreler perovskit güneş hücreleri olarak adlandırılmaktadır (Kim ve ark., 2020). Bu hücrelerin ortaya çıkışı 2009 yılında olmuş ve son 10 yılda yapılan çalışmalarla verim değerleri %25 seviyelerine ulaşmıştır (NREL, 2020). Laboratuvar ölçeğindeki verim değerlerinin birinci nesil hücrelerle rekabet edecek düzeyde olması ve üretim maliyetlerinin düşük olması, bu hücreleri ticarileşme potansiyeli en yüksek üçüncü nesil güneş hücresi teknolojisi haline getirmiştir. Bu hücrelerin tarihsel gelişimi, yapısını oluşturan katmanlar, çalışma prensibi ve bu hücrelerle ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar detaylı bir şekilde bir sonraki bölümde verilmektedir.

3. PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ

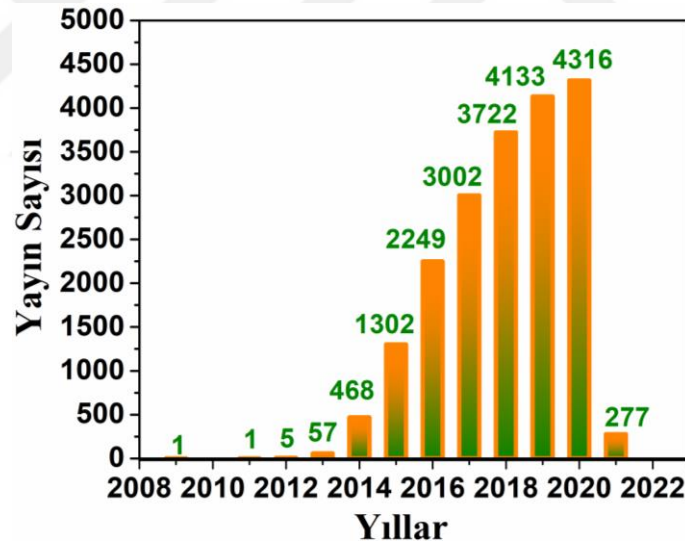
Bu kısımda, perovskit güneş hücrelerinin ilk ortaya çıkışları ve günümüze kadar geçen ve oldukça kısa sayılabilecek bir zaman dilimi içerisinde gösterdikleri ilerleme, en önemli gelişmeleri kapsayacak biçimde verilecek sonrasında ise aygıt konfigürasyonu, çalışma prensibi, kullanılan tüm katmanlar ve üretim yöntemlerini de içerecek şekilde perovskit güneş hücreleri değerlendirilecektir.

3.1. Tarihsel Gelişimi

Perovskit kristal yapıya sahip organik-inorganik metal halojenür bileşiklerin güneş hücrelerinde kullanımı ilk olarak 2009 yılında gerçekleşmiştir (Kojima ve ark., 2009). Bu çalışmada, boya duyarlı güneş hücrelerinde soğurucu olarak kullanılan boya molekülleri yerine MAPbX_3 (X: Br, I) partikülleri kullanılmıştır. MAPbBr_3 ve MAPbI_3 kullanılarak üretilen hücrelerden sırasıyla %3,13 ve %3,81 verim elde edilmiştir. Bu çalışmadan iki yıl sonra Im ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada ortalama 2-3 nm boyutlarında MAPbI_3 partiküller ve 3 μm kalınlığında TiO_2 fotoanot film kullanarak ürettikleri kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinden %6,5 verim elde etmişlerdir. Bu çalışmada MAPbI_3 'ün ticari olarak kullanılan N719 boya moleküllerinden daha yüksek seviyede ışık soğurduğu rapor edilmiştir. Bu öncü çalışmalar organik-inorganik metal halojenür bileşiklerin güneş hücresi uygulamalarında kullanılabilecek önemli bir soğurucu malzeme olduğunu göstermiştir. Fakat iyonik kristal yapıya sahip olan bu bileşiklerin sıvı elektrolit içinde hızla çözündüğü ve boya duyarlı güneş hücresi konfigürasyonunda kullanım için çok uygun olmadıkları anlaşılmıştır.

Perovskit güneş hücrelerindeki en önemli gelişmeler 2012 yılında yaşanmıştır. Kim ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada mezo-gözenekli TiO_2 film üzerinde MAPbI_3 nanokristallerini soğurucu, spiro-OMeTAd'i ise boşluk taşıyıcı olarak kullanmıştır. Bu çalışmada %9,7 verim elde edilmiş ve üretilen hücrelerin sıvı elektrolit kullanılan hücrelere kıyasla daha kararlı olduğu rapor edilmiştir. Aynı yıl Lee ve ark. (2012) mezo-gözenekli yarıiletken TiO_2 yerine yalıtkan Al_2O_3 kullanarak ürettikleri hücrelerden %10,9 verim elde etmiştir. Yalıtkan Al_2O_3 tabaka kullanılmasına rağmen hücrelerin veriminde gözlenen bu gelişme, perovskit tabakanın sadece soğurucu olarak görev yapmadığını ve elektronların perovskit tabaka boyunca da taşınabildiğini

göstermiştir. Buradan yola çıkılarak ince film güneş hücrelerine benzer yapıda ilk düzlemsel perovskit güneş hücreleri üretilmiş ve bu hücrelerden %1,8 verim elde edilmiştir. Yine aynı zamanlarda, boşluk taşıyıcı kullanılmadan üretilen perovskit güneş hücresinde %5,5 verim değerine ulaşılmıştır (Etgar ve ark., 2012). Bu çalışma, düşük verim elde edilmesine rağmen perovskit filmin boşluk taşıma özelliğinin de olduğunu göstermesi açısından önemlidir. Özetlemek gerekirse, 2013 yılına kadar yapılan çalışmalar perovskit kristal yapıya sahip organik-inorganik metal halojenür bileşiklerin yüksek oranda ışık soğurabilme, elektron-boşluk (e^-h^+) çiftleri oluşturabilme ve oluşan bu e^-h^+ çiftlerini taşıyabilme özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenlerle perovskit güneş hücreleri hakkında yapılan çalışmalar 2013 yılında hız kazanmıştır. Web of Science üzerinden ‘Perovskite Solar Cell’ anahtar kelimesi kullanılarak yapılan arama sonucu oluşturulan, yıllara göre yayın sayısı grafiği (Şekil 3.1) de bu tespiti doğrular niteliktedir. Şekilden de görüldüğü üzere basılan yayın sayısı 2013 yılı itibari ile hızla artmaktadır.



Şekil 3.1. Perovskit güneş hücreleri ile ilgili yayın sayısının yıllara göre değişimi (2021 verileri Şubat ayına kadar yapılan çalışmaları içermektedir.)

2013 yılı itibari ile yapılan çalışmalarda, perovskit güneş hücrelerinin özellikle fotovoltaik performanslarının geliştirilmesi üzerine birçok yaklaşım getirilmiştir. Böylece, perovskit film morfolojisi optimize edilerek hem mezo yapıli hem de düzlemsel hücrelerde ~%15 verim değerlerine ulaşılabilmiştir (Burschka ve ark., 2013; Liu ve ark., 2013). 2014 yılında, Seok'un çalışma grubu perovskit kompozisyonunda değişiklik yapmış ve soğurucu olarak kullandıkları $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ film ile %16,2

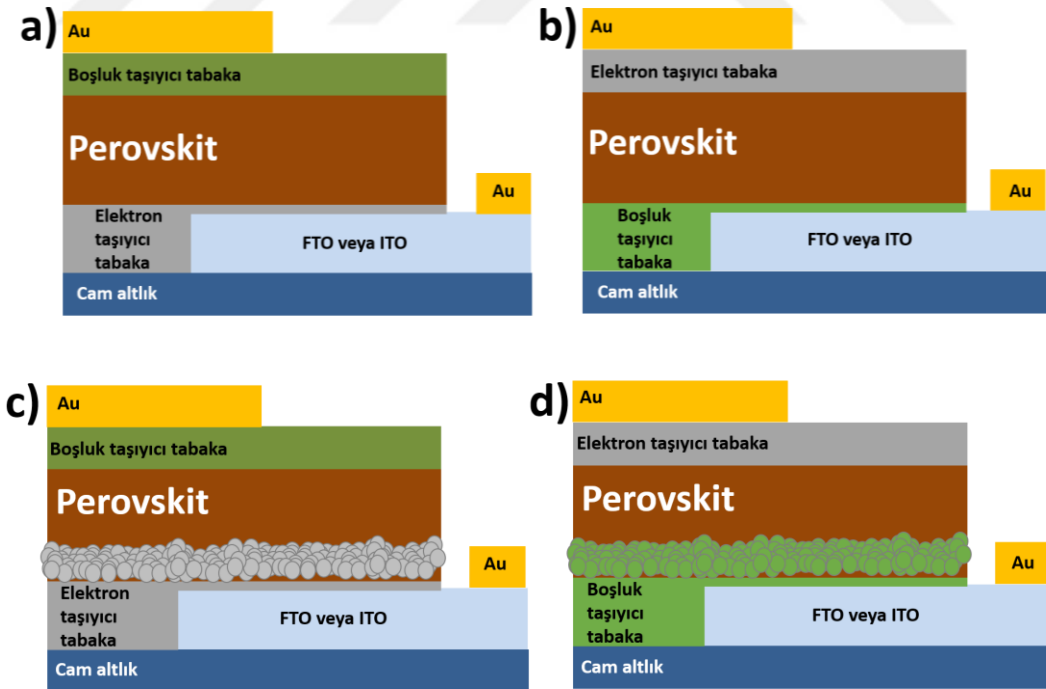
verim elde etmişlerdir (Jeon ve ark., 2014). Aynı grup bir yıl sonra karışık organik katyon sistemi kullanarak perovskit filmin bant aralığını daraltmış ve soğurum spektrumunu genişletmiştir (Jeon ve ark., 2015). $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$ 'nin soğurucu tabaka olarak kullanıldığı bu çalışmada hücrelerde elde edilen en yüksek verim değeri %18,4 olarak rapor edilmiştir. 2016 yılında, Grätzel'in grubu karışık organik katyonlu perovskit filme düşük oranda Cs ilave ederek $\text{FA}_{0.95-x}\text{MA}_x\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_3$ kompozisyonuna sahip perovskit film oluşturmuştur (Saliba ve ark., 2016). Bu perovskit film kullanılarak üretilen hücrede %21 üzerinde verim değerleri elde edilmiştir. Aynı zamanda Cs ilavesinin, hücrenin çalışma durumu kararlılığına katkıda bulunduğu ve üretilen hücrenin 250 h boyunca maksimum güç noktasında ve ışık altında kararlı kaldığı bildirilmiştir. Bunlara ek olarak, bu kompozisyonun diğer perovskit kompozisyonlara kıyasla, tekrarlı bir şekilde daha kolay üretilbildiği de rapor edilmiştir. Bu ve benzeri FA esaslı kompozisyon, sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda en yaygın kullanılan perovskit bileşimi olmuştur.

Cho ve ark. (2018), $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.74}\text{MA}_{0.13}\text{PbI}_{2.48}\text{Br}_{0.39}$ kompozisyonuna sahip perovskit film yüzeyini iki boyutlu (2D) başka bir perovskit ile pasive etmiştir. Bu hücrenin %20 üzerinde verim değerine sahip olduğu ve ışık altında 50 °C'de gerçekleştirilen kararlılık deneyi sonucunda, hücrenin ilk veriminin %85'inin 800 h boyunca korunduğu rapor edilmiştir. Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle perovskit yüzeyin pasivasyonu ve yeni yük taşıyıcıların kullanımı üzerine odaklanılmıştır. 2019 yılında yapılan çalışmalarda elde edilen en yüksek verimlerin de pasivasyon tabakası kullanılarak üretilen hücrelerde olduğu görülmektedir (Jiang ve ark., 2019; Min ve ark., 2019).

Kısaca, son 10 yılda yapılan çalışmalar perovskit kristal yapıya sahip olan organik-inorganik metal halojenür bileşiklerin, yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Aynı zamanda, perovskit film üretim yöntemlerinin optimizasyonu ve kullanılan yük taşıyıcı (elektron ve boşluk) tabakaların özelliklerinin geliştirilmesi ile üretilen hücre performansına olumlu katkıda bulunulmuştur. Laboratuvar ölçeğinde sertifikalandırılmış en yüksek verim değeri 2020 itibari ile %25,5 olarak rapor edilmiştir (NREL, 2020). Bu hücre n-i-p konfigürasyonunda ve mezoskopik yapıda, elektron taşıyıcı olarak TiO_2 , boşluk taşıyıcı olarak Spiro-OmeTAD ve soğurucu olarak ise FA esaslı perovskit bileşik kullanılarak üretilmiştir (Jeong ve ark., 2020).

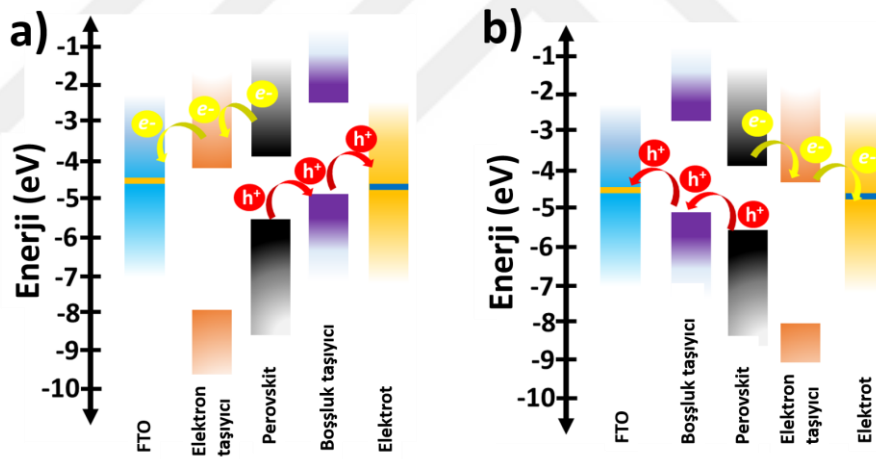
3.2. Cihaz Konfigürasyonları, Çalışma Prensibi ve Kullanılan Bileşenler

Standart bir perovskit güneş hücresi, soğurucu tabaka, elektron ve boşluk taşıyıcı tabakalar ve elektrotlardan oluşmaktadır (Chen ve Park, 2018). Bu hücreler elektron ve boşluk taşıyıcı tabakaların konumuna göre Şekil 3.2 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi iki farklı konfigürasyonda üretilmektedir. Elektron taşıyıcı tabakanın saydam iletken altlık üzerine kaplandığı ve ışığın soğurucu perovskit tabakaya ulaşmadan önce elektron taşıyıcı tabakadan geçtiği konfigürasyon n-i-p konfigürasyonu şeklinde adlandırılmaktadır. Bunun tam tersi olan p-i-n konfigürasyonda ise, saydam iletken oksit tabaka üzerine ilk olarak boşluk taşıyıcı tabaka büyütülmekte ve sonrasında perovskit tabaka ile elektron taşıyıcı tabakaların kaplanması gerçekleştirilmektedir. Bu konfigürasyonlar Şekil 3.2 (c) ve (d)'de görüldüğü üzere düzlemsel veya mezoskopik olmak üzere iki farklı yapıda üretilebilmektedir. Düzlemsel yapıda, taşıyıcı tabaka üzerine doğrudan perovskit tabakası kaplanmakta iken mezoskopik yapıda taşıyıcı ve perovskit tabakalar arasına mezo-gözenekli yarıiletken veya yalıtkan bir film kaplanmaktadır (Wang ve ark., 2019).



Şekil 3.2. (a) n-i-p düzlemsel, (b) p-i-n düzlemsel, (c) n-i-p mezoskopik, (d) p-i-n mezoskopik perovskit güneş hücrelerinin şematik gösterimi

Bu çizimlerden de görüldüğü üzere soğurucu olarak görev yapan perovskit katman, her zaman elektron ve boşluk taşıyıcı katmanlar arasında bulunmaktadır. Elektron taşıyıcı tabakanın görevi, perovskit tabakasında fotonlarla uyarılan elektronları almak ve bu elektronları elektroda iletmektir (Mahmood ve ark., 2017). Boşluk taşıyıcı tabakanın görevi ise perovskit tabakada elektron uyarımı sonucu oluşan boşluğun diğer elektroda aktarılmasını sağlamaktır (Chen ve Park, 2018). Fotovoltaik olay ile elektrik üretimindeki ilk adım, güneşten gelen fotonların soğurulmasıdır. Bu adım, soğurucu olarak görev yapan perovskit tabakada gerçekleşmektedir. Güneşten gelen fotonlar arasında, perovskitin bant aralığı değerinden daha büyük enerjiye sahip olanlar, perovskitin valans bandındaki elektronları uyararak iletim bandına geçmesini sağlar. Oluşan bu e^-h^+ çiftleri perovskit boyunca taşınarak yük taşıyıcı tabakalara aktarılmaktadır. İletim bandına geçen elektronlar, elektron taşıyıcı tabakaya, valans bandında meydana gelen boşluklar ise boşluk taşıyıcı tabakaya iletilir ve sonrasında ilgili elektrotlara aktarılırlar (Şekil 3.3) (Mora-Seró, 2018).



Şekil 3.3. (a) n-i-p, (b) p-i-n konfigürasyonunda üretilen perovskit güneş hücrelerinde yük aktarımını gösteren enerji diyagramları

3.2.1. Perovskit kristal yapıya sahip soğurucu malzemeler

Perovskit terimi, geleneksel olarak genel formülü ABX_3 olan ve kristal yapısı $CaTiO_3$ 'e benzeyen oksit bileşikler için kullanılmaktadır. İdeal perovskit kristal yapı kübiktir ve bu yapıda A katyonu birim hücrenin köşelerinde bulunurken, B katyonu BX_6 oktahedralarının merkezinde bulunmaktadır (Kim ve ark., 2020). Perovskit güneş hücrelerinde kullanılan organik-inorganik metal halojenür soğurucu bileşikler de bahsi

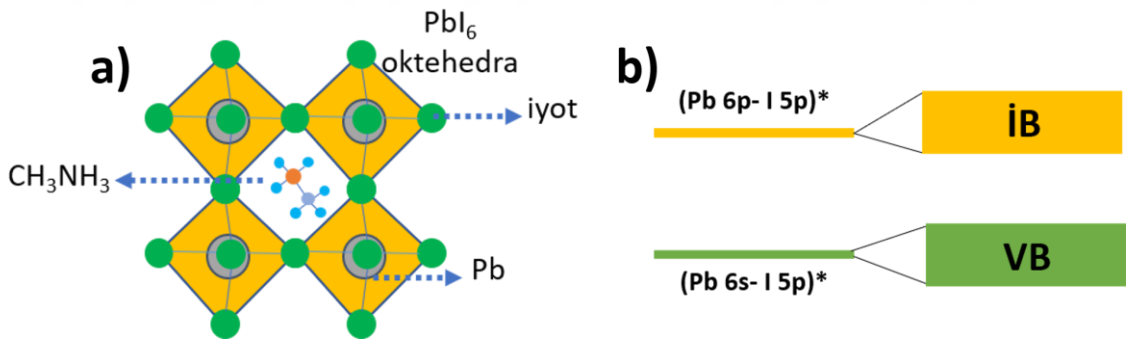
geçen perovskit yapıda kristallendiklerinden, bu tip güneş hücrelerine perovskit güneş hücreleri adı verilmiştir. Perovskit kristal yapının oluşumu Eşitlik 3.1’de verilen Goldschmidt tolerans faktörü ile belirlenebilir (Fan ve ark., 2015).

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad (3.1)$$

Eşitlikte, t tolerans faktörünü, r kullanılan katyon ve anyonların iyonik yarıçapını temsil etmektedir. Tolerans faktörünün 1’e yakın olduğu durumda perovskit ideal kübik kristal yapıda kristallenmektedir. Bu eşitlikten de yararlanarak, birçok katyon ve anyon yüksek verimli ve kararlı perovskit kristal yapıya sahip soğurucu malzeme geliştirmek için kullanılmıştır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, Cs, MA ve FA’nın tek değerli katyon, Pb ve Sn’nin iki değerli katyon, I, Br ve Cl’nin ise anyon olarak kullanıldığı birçok kompozisyon geliştirilmiştir (Ono ve ark., 2017). Sn-esaslı perovskitlerin üretiminin zor olması ve bu perovskitler kullanılarak oluşturulan hücrelerin veriminin düşük olması, çalışmaların özellikle Pb-esaslı perovskitler üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur.

MAPbI₃, fotovoltaik uygulamalarda kullanılan perovskit kristal yapıya sahip ilk Pb-esaslı malzemedir (Kojima ve ark., 2009). MA’nın iyonik yarıçapı 2,17 Å ve bu katyon kullanılarak üretilen bileşiğin oda sıcaklığındaki tolerans faktörü ise 0,91’dir (Kieslich ve ark., 2014). Bu bileşik, oda sıcaklığında tetragonal perovskit yapıda kristallenmekte fakat 54-57 °C sıcaklık aralığında kübik kristal yapıya dönüşmektedir (Jacobsson ve ark., 2015). MAPbI₃’e ait kristal yapı Şekil 3.4 (a)’da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere köşelerde bulunan PbI₆ oktahedralar daha büyük olan MA⁺ katyonlarının etrafını sarmaktadır. PbI₆ oktahedra oluşumu, Pb 6s-6p-6d etkileşimleri ile gerçekleşmektedir. MAPbI₃’ün valans bant maksimumu Pb 6s-6p arasındaki karşıt bağ etkileşimi, iletim bant minimumu ise boş Pb 6p orbitalleri veya Pb 6p-6d etkileşimi ile oluşmaktadır (Şekil 3.4 (b)) (Targhi ve ark., 2018). Bu bileşiklerde I⁻ yerine Br⁻ veya Cl⁻ anyonları da kullanılabilir. Cl⁻ ve Br⁻ anyonlarının iyonik yarıçapları sırasıyla 1,81 ve 1,96 Å’dur ve iyonik yarıçapı 2,2 Å olan I⁻ anyonundan daha küçüktürler (Kim ve ark., 2020). Perovskit kristal yapıda, halojen anyonunun iyonik yarıçapı küçüldükçe, Pb ve anyon arasındaki bağ uzunluğu da kısalmaktadır. Buna bağlı olarak, oluşan bileşiğin bant aralığı değeri de artmaktadır. Örneğin MAPbI₃’ün bant aralığı değeri ~1,58 eV iken, MAPbBr₃ ve MAPbCl₃’ün bant aralığı

değerleri sırasıyla 2,28 ve 2,88 eV'dur (Buin ve ark., 2015; Maculan ve ark., 2015). Fotovoltaik uygulamalar göz önüne alındığında, dar bant aralığı değerinden dolayı genelde iyodür esaslı perovskit bileşikler tercih edilmekle birlikte, bu bileşiklerin Br ve Cl esaslılara göre yapısal olarak daha kararsız oldukları da ortaya koyulmuştur. Bunun ilk nedeni, I^- iyonunun elektronegativite değerinin ($X=2,66$), Br^- ($X=2,96$) ve Cl^- ($X=3,16$) iyonlarına göre daha düşük olmasıdır (Pauling, 1932; Nagabhushana ve ark., 2016). Bu durum Pb^{+2} katyonu ile I^- anyonu arasında daha zayıf bir bağ oluşmasına neden olmaktadır. Bir diğer sebep de $MAPbI_3$ bileşiğinin tolerans faktörünün ($t=0,91$), $MAPbBr_3$ ($t=0,93$) ve $MAPbCl_3$ ($t=0,94$) bileşiklerine kıyasla daha düşük değere sahip olmasıdır (Kim ve ark., 2020). Bu nedenlerden dolayı I^- iyonu yerine kısmen Br^- ve Cl^- kullanarak daha kararlı perovskit bileşikler elde edilebilmektedir. Üretiminin optimize edilmesi ile birlikte MA esaslı perovskit bileşikler kullanılarak oluşturulan hücrelerden %20 üstünde verim değerine ulaşılmıştır (Son ve ark., 2016). Diğer taraftan, yapılan çalışmalar MA katyonunun PbX_6 oktehedralları ile zayıf bağlanması nedeni ile bu katyonun belirli sıcaklıkta ($\sim 100^\circ C$) veya ışık altında buharlaşabildiğini göstermiştir (Ava ve ark., 2019). Bu durum MA esaslı perovskitin bozunmasına ve üretilen hücrenin verim değerinin düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 3.4. MAPbI₃'ün (a) kristal yapısı, (b) valans ve iletim bant pozisyonu şematik gösterimi

MA katyonu, perovskit bileşiğin bant yapısını doğrudan etkilememekle birlikte van der Waals etkileşimleri ile PbI₆ oktehedrallarının yapısal olarak kararlı kalmasını sağlamaktadır (Amat ve ark., 2014). Bu nedenle MA yerine iyon yarıçapı farklı başka bir katyon kullanımı durumunda Pb-I arasındaki bağ mesafesi ve buna bağlı olarak da bant aralığı değeri değişebilmektedir. MA yerine kullanılan önemli katyonlardan bir tanesi FA'dır. FA katyonunun iyonik yarıçapı 2,53 Å ve bu katyon kullanılarak elde edilen FAPbI₃ kompozisyonun tolerans faktörü de 0,99'dur (Kieslich ve ark., 2014).

FAPbI₃, oda sıcaklığında perovskit olmayan hekzagonal kristal yapıda kristallenmektedir. Bu kristal yapıya sahip FAPbI₃ bileşiğinin bant aralığı değeri 2,43 eV'tur ve güneş hücresi uygulamaları için çok uygun değildir (Ma ve ark., 2017). Bu fazın 150 °C üstünde tavlanması ile 1,48 eV bant aralığı değerine sahip kübik perovskit kristal faz elde edilmektedir ve bu faz oda sıcaklığında yarı karardır (Weller ve ark., 2015). Kübik FAPbI₃'ün inert atmosferde kararlı kaldığı, fakat neme maruz kaldığında faz dönüşümüne uğradığı bilinmektedir (Lee ve ark., 2015). Bunun nedeni, su buharının kristal yüzeyinde kusur miktarını arttırması ve perovskit olmayan fazın çekirdeklenmesi için gerekli enerji bariyerini azaltmasıdır. Kübik FAPbI₃'ün bant aralığı değeri MAPbI₃'den düşüktür ve bu da üretilen hücrenin soğurum spektrumunu genişletmektedir. Ayrıca FAPbI₃ filmlerin yük taşıyıcı yaşam ömrü ve difüzyon mesafesi MAPbI₃ filmlere kıyasla daha uzundur. Son yıllarda yapılan çalışmalarla FAPbI₃ esaslı hücrelerle %19 üzerinde verim değerlerine ulaşılmıştır (Chen ve ark., 2020).

Perovskit bileşiklerde kullanılan bir diğer önemli tek değerlikli katyon ise Cs'dir. Cs'nin iyonik yarıçapı 1,67 Å ve bu katyon kullanılarak elde edilen CsPbI₃ kompozisyonun tolerans faktörü 0,81'dir. Çözelti esaslı yöntem ile üretilen CsPbI₃'ün oda sıcaklığında perovskit olmayan ortorombik kristal yapıda oluştuğu ve bu fazın 2,82 eV bant aralığı değerine sahip olduğu rapor edilmiştir (Eperon ve ark., 2015). Bu faz 300 °C üzerinde tavlansak kübik perovskit faz oluşturulabilmekte fakat atmosfer koşullarında kararsız olması nedeni ile tekrar ortorombik faza dönüşmektedir (Stoumpos ve ark., 2013). Eperon ve ark. (2015) başlangıç çözeltisine hidroiodik asit (HI) ekleyerek 1,73 eV bant aralığı değerine sahip ince taneli kübik perovskit fazın 100 °C'de oluşmasını sağlamıştır. Kristal boyutundaki azalmanın termodinamik olarak kararlı kübik faz oluşumunu sağladığı CsPbI₃ kuantum nokta çalışmasında da gözlemlenmiştir (Swarnkar ve ark., 2016). Wang ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada ise PbI₂ ve CsI'dan oluşan başlangıç çözeltisine dimetil amonyum iyodür ekleyerek, kübik kristal yapıya kıyasla daha kararlı ve 1,68 eV bant aralığı değerine sahip tetragonal kristal yapıda CsPbI₃ üretimini başarı ile gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada %15 verim değerine sahip hücreler üretilmiş ve CsPbI₃ kristal yüzeyinin pasivasyonu ile verim değerinin %18 üzerine çıktığı rapor edilmiştir. Geniş bant aralığı değeri, bu perovskitlerle üretilen hücrelerin verim değerini sınırlandırmakta fakat tandem (çok eklemlili) hücrelerde kullanım için de avantaj sağlamaktadır.

Yukarıda bahsedilen MA, FA ve Cs esaslı tek katyonlu perovskitlere ek olarak birçok karışık katyon ve anyon içeren perovskit bileşik de geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak FA/MA, FA/Cs, MA/Cs, Cs/FA/MA esaslı hücreler verilebilir (Ono ve ark., 2017). Bunlar arasında, yüksek verim ve kararlılık değerlerinden dolayı çalışmalar özellikle FA/MA ve Cs/FA/MA esaslı perovskit hücreler üzerine yoğunlaşmıştır (Kim ve ark., 2020). Çizelge 3.1’de, yüksek verim değerlerine ulaşılan bazı önemli karışık katyon ve anyonlu perovskit kompozisyonlar gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Karışık anyon ve katyonlu perovskit kullanılarak yüksek verim değerlerine ulaşılan çalışmalar

Perovskit kompozisyon	Cihaz konfigürasyon	Verim (%)	Referans
$(\text{FAPbI}_3)_{0,95}(\text{MAPbBr}_3)_{0,05}$	Mezoskopik n-i-p	20,1	(Green ve ark., 2015)
$(\text{FAPbI}_3)_{0,95}(\text{MAPbBr}_3)_{0,05}$	Mezoskopik n-i-p	22,1	(Green ve ark., 2016)
$(\text{FAPbI}_3)_{0,95}(\text{MAPbBr}_3)_{0,05}$	Mezoskopik n-i-p	22,7	(Green ve ark., 2018)
$\text{FA}_{0,92}\text{MA}_{0,08}\text{PbI}_3$	Düzlemsel n-i-p	23,7	(Green ve ark., 2019)
$\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$	Mezoskopik n-i-p	21,1	(Saliba ve ark., 2016)
$\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,84}\text{Br}_{0,16})_3$	Düzlemsel n-i-p	21,4	(Ng ve ark., 2018)
$\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,08}\text{FA}_{0,92})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,92}\text{Br}_{0,08})_3$	Düzlemsel p-i-n	22,3	(Zheng ve ark., 2020)

Saliba ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, Cs/FA/MA esaslı perovskit kullanılarak üretilen hücrenin, FA/MA esaslı perovskit ile üretilen hücreye kıyasla daha kararlı olduğunu rapor etmiştir. Aynı grup yaptıkları başka bir çalışmada ise Rb ilavesi ile dört katyonlu perovskit üretmiştir. Bu perovskit kullanılarak üretilen hücreden %21 üzerinde verim değerlerine ulaşılmış ve hücrenin ilk verim değerinin %95’ini, 85 °C ve ışık altında 500 h boyunca koruduğu rapor edilmiştir (Saliba ve ark., 2016). Benzer çalışmalar incelendiğinde, özellikle çözelti esaslı yöntemlerle üretilen hücrelerde, kolay üretim, yüksek verim ve kararlılık nedeniyle çok katyonlu ve anyonlu perovskit bileşiklerin kullanımının tercih edildiği görülmektedir.

3.2.2. Elektron taşıyıcı malzemeler

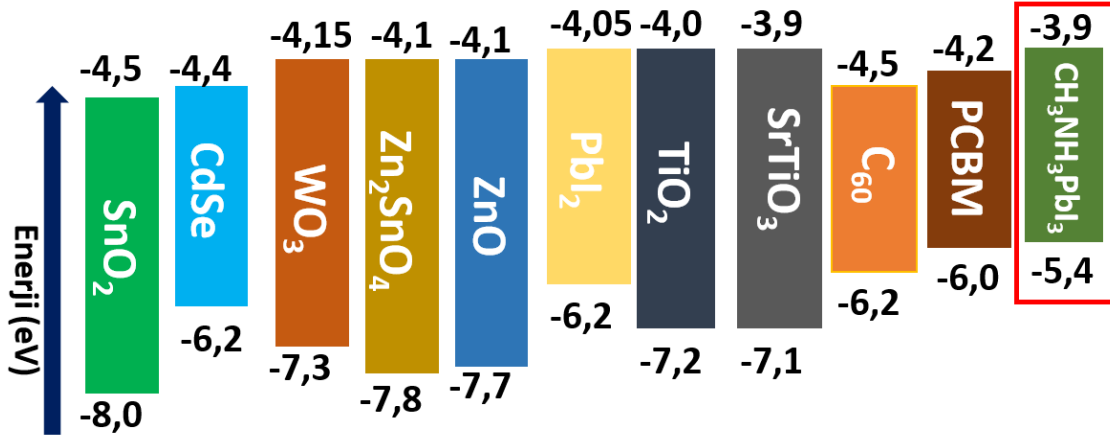
Elektron taşıyıcı tabaka, perovskit tabakasında fotonlarla uyarılan elektronları

alan ve bu elektronları elektroda ileten tabakadır. Aygıtın diğer bileşenleri gibi, elektron taşıyıcı tabaka da yüksek verimlilik değerleri açısından oldukça önemlidir. Bu tabakanın hangi malzemeden üretildiği, morfolojisi, bant pozisyonu, optik geçirgenlik değeri ve elektriksel özellikleri perovskit hücrelerin performansını etkilemektedir (Mahmood ve ark., 2017). Seçilecek elektron taşıyıcı tabaka malzemesinin valans ve iletim bant pozisyonu, perovskit tabakaninkilerden daha düşük seviyede olmalıdır. Ayrıca n-i-p konfigürasyonunda kullanılacak olan bir elektron taşıyıcı malzemenin, hem görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik sergilemesi hem de olabildiğince yüksek elektron mobilitesine sahip olması istenmektedir (Mohamad Noh ve ark., 2018).

Bugüne kadar yapılan çalışmalara bakıldığında, n-i-p perovskit hücrelerde elektron taşıyıcı tabaka olarak genellikle TiO_2 'nin kullanıldığı görülmektedir. TiO_2 esaslı perovskit hücrelerde yüksek verim elde edilmesine rağmen TiO_2 'nin birçok dezavantajı da mevcuttur. Bunlar; (I) TiO_2 'nin nispeten düşük mobilité ($0,1-4,0 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) ve iletkenlik değerlerinden dolayı, perovskit tabakadan aktarılan elektronların rekombinasyonunun hızlı gerçekleşmesi (Rao ve ark., 2015), (II) yüksek sıcaklıkta tavlama ($\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$) gerekliliğinden dolayı bu malzeme ile üretilen hücrelerin maliyetinin artması (Wilkes ve ark., 2018), (III) TiO_2 'nin UV ışık altında fotokatalitik etki sergileyerek perovskit filmin bozunmasına neden olması (Lee ve ark., 2016), (IV) yüksek dielektrik sabitinden dolayı kapasitans özellik göstermesi ve buna bağlı olarak üretilen hücrenin I-V eğrisinde histerezis oluşumudur (Kim ve ark., 2020). Bu nedenle TiO_2 'ye alternatif olabilecek birçok inorganik malzeme n-i-p perovskit hücrelerde elektron taşıyıcı olarak denenmiştir. Bu amaçla kullanılan bazı malzemelerin valans ve iletim bant pozisyonlarını gösteren enerji bant diyagramları Şekil 3.5'de verilmektedir. Anataz- TiO_2 ve MAPbI_3 'ün valans ve iletim bant pozisyonları da karşılaştırma açısından bu şekile eklenmiştir.

Elektron taşıyıcı malzemeler üzerinde yürütülen son çalışmalar özellikle SnO_2 'yi de kapsayacak şekilde artmaktadır. Geniş bant aralığı, oldukça yüksek mobilité değerleri ($240 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) ve düşük sıcaklıklarda ($150-200 \text{ }^\circ\text{C}$) kolaylıkla üretilebilir olması, bu malzemenin TiO_2 'ye alternatif olmasını sağlamıştır (Jiang ve ark., 2018). Yapılan optimizasyonlarla SnO_2 -esaslı n-i-p düzlemsel hücrelerden elde edilen verim %23 üzerine çıkarılabilmektedir (Jiang ve ark., 2019). Buna ek olarak SnO_2 'nin UV ışık altında TiO_2 'ye kıyasla daha kararlı olması ve oksijen, nem gibi ortam koşullarından etkilenmemesi de SnO_2 kullanılarak üretilen hücrelerin daha kararlı olmasını

sağlamaktadır (Christians ve ark., 2018). Bu nedenlerle bu tez çalışmasında hem TiO_2 hem de SnO_2 'den teşkil elektron taşıyıcı tabakalar farklı aşamalarda hücre üretimleri için kullanılmıştır.



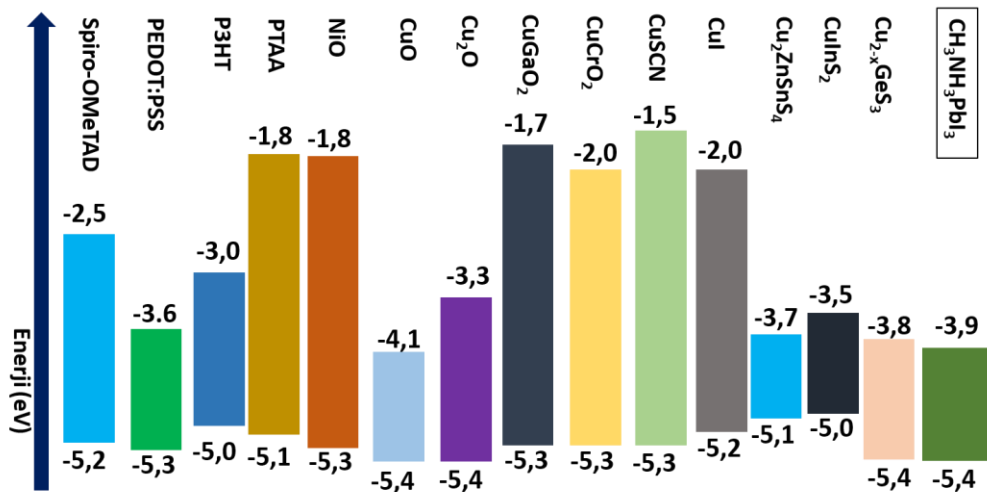
Şekil 3.5. Elektron taşıyıcı olarak kullanılan bazı malzemelerin valans ve iletim bant pozisyonları (Karşılaştırma açısından MAPbI_3 'ün valans ve iletim bant pozisyonları da verilmiştir.)

Yine Şekil 3.5'ten görüleceği üzere, bu alanda kullanılan diğer önemli elektron taşıyıcı malzemeler, yüksek elektron mobilité değerlerine sahip C_{60} ve fenil- C_{61} -bütirik asit metil ester (PCBM) gibi bileşenlerdir. Bu malzemeler genelde p-i-n konfigürasyonunda üretilen perovskit hücrelerde kullanılmakta ve hem vakum hem de çözelti esaslı yöntemlerle, kolaylıkla perovskit film üzerine kaplanabilmektedir (Zhou ve ark., 2018; Pérez-del-Rey ve ark., 2019). Bu malzemelerin en büyük dezavantajı, p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerde elektrot olarak kullanılan Ag ile uygun bant pozisyonuna sahip olmamalarıdır. Bu nedenle Ag ve elektron taşıyıcı tabaka arasında BCP (Shibayama ve ark., 2019) veya polietilenimin etoksilat (PEIE) (Park ve ark., 2017) gibi bir ara tabaka kullanılması gerekmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerden elde edilen en yüksek verim %22,3'tür ve bu hücrede elektron taşıyıcı tabaka olarak C_{60} /BCP kullanılmıştır (Zheng ve ark., 2020). Buradan yola çıkarak, bu tez çalışması kapsamında p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerde de elektron taşıyıcı tabaka olarak C_{60} /BCP kullanılmıştır.

3.2.3. Boşluk taşıyıcı malzemeler

Perovskit güneş hücrelerinin en önemli bileşenlerinden bir tanesi de boşluk taşıyıcı tabakadır. Bugüne kadar farklı çalışmalarda kullanılan bazı organik ve inorganik boşluk taşıyıcı malzemelerin valans ve iletim bant pozisyonları şematik olarak Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Şekilde ayrıca, MAPbI₃’ün valans ve iletim bant pozisyonları da karşılaştırma açısından verilmiştir.

Boşluk taşıyıcı tabakanın görevi, perovskit tabakada elektron uyarımı sonucu oluşan boşluğun diğer elektroda aktarılmasını sağlamaktır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde, yüksek verim elde edilen hücrelerde genel olarak Spiro-OmeTAD, PTAA ve Poli(3-hekzil)tiyofen (P3HT) gibi organik boşluk taşıyıcıların kullanıldığı görülmektedir (Sheibani ve ark., 2020). Bunlara alternatif olarak birçok inorganik boşluk taşıyıcı malzeme de (NiO, CuSCN, CuI, CuCrO₂ vb.) geliştirilmiştir (Singh ve ark., 2019). Perovskit hücrelerde kullanılacak ideal boşluk taşıyıcı malzemenin yüksek boşluk mobilitesine sahip olması ve valans bant pozisyonunun perovskit tabakasıyla aynı veya daha yüksek konumda olması gerekmektedir. Bunlara ek olarak, n-i-p konfigürasyonunda kullanılan boşluk taşıyıcıların perovskit filmi nem ve oksijene karşı koruması; p-i-n konfigürasyonunda kullanılanların ise geniş bant aralığı değerine sahip olması ve gelen ışığı soğurmaması istenmektedir (Pitchaiya ve ark., 2020).



Şekil 3.6. Perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı olarak kullanılan bazı malzemelerin valans ve iletim bant pozisyonları

Spiro-OMeTAd, n-i-p konfigürasyonunda üretilen yüksek verimli hücrelerde en çok kullanılan boşluk taşıyıcı malzeme olarak ön plana çıkmaktadır. Saf Spiro-OMeTAd'ın boşluk mobilite (10^{-5} – 10^{-4} cm²/V.s) ve iletkenlik ($\sim 10^{-5}$ mS/cm) değerleri boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanım için çok düşüktür (Kim ve ark., 2020). Bu nedenle Lityum bis (triflorometansülfonil)imid (Li-TFSI) ve tert-butilpiridin (t-BP) gibi katkıları ile iletkenliği arttırılmakta fakat bu katkıları Spiro-OMeTAd'ın neme karşı daha duyarlı hale gelmesine ve daha hızlı bozunmasına neden olmaktadır (Hawash ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2020). Bu nedenle katkısız organik boşluk taşıyıcı malzemeler geliştirilmiştir. Bunlar içerisinde P3HT dikkat çekmektedir. 2019 yılında yapılan bir çalışmada, P3HT'nin katkısız boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı n-i-p konfigürasyonuna sahip hücrede %22,7 verim değerine ulaşılmış ve bu hücreye uygulanan çalışma durumu kararlılık testi sonucu, ilk veriminin %95'inin 1370 h boyunca korunabildiği rapor edilmiştir (Jung ve ark., 2019).

Poli (3, 4-etilendioksitiyofen):poli (stiren sülfonat) (PEDOT:PSS) ve PTAA daha çok p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerde tercih edilen organik boşluk taşıyıcı malzemelerdir (Lin ve ark., 2020). PEDOT:PSS uygun valans bant pozisyonu, yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük sıcaklıklarda kolaylıkla üretilmesi gibi nedenlerle kullanılmakta fakat nem çekme özelliği ve asidik doğası nedeniyle, üretilen hücrenin kararlılığını olumsuz etkilemektedir (Hou ve ark., 2015; Yeo ve ark., 2015). PTAA, PEDOT:PSS'e kıyasla daha kararlı p-i-n konfigürasyonunda hücre üretme imkanı vermektedir. PTAA esaslı üretilen ilk yüksek verimli hücrelerde, PTAA'nın elektriksel iletkenliğini arttırmak için Li-TFSi, t-BP, 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetrasiyanokuinodimetan (F₄-TCNQ) gibi farklı katkıları kullanılmış fakat bu katkıları hücre kararlılığını olumsuz etkilemiş, ayrıca PTAA film üretim sürecini de zorlaştırmıştır (Wang ve ark., 2015; Ko ve ark., 2018). Sonraki yıllarda çok ince (~ 10 nm) formda üretilen katkısız PTAA film ile yüksek verimli hücreler üretilbileceği anlaşılmıştır (Stolterfoht ve ark., 2017; Liu ve ark., 2019; Zhao ve ark., 2019). Daha önceden de bahsedilen ve p-i-n konfigürasyonundaki hücrelerde ulaşılan en yüksek verim olan %22,3, boşluk taşıyıcı olarak PTAA'nın kullanıldığı hücre ile elde edilmiştir (Zheng ve ark., 2020). Bunların dışına, PolyTPD, TaTm ve bir çok küçük molekülün p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerde denendiği görülmektedir (Zhao ve ark., 2015; Pham ve ark., 2019). Özellikle tamamı buhar biriktirme ile üretilen hücrelerde MoO₃ ve

TaTm'in birlikte boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılması ile %19 üzerinde verim değerlerine ulaşılmıştır (Pérez-del-Rey ve ark., 2019).

Organik boşluk taşıyıcıların çoğu neme karşı duyarlı olduğundan kararsızdır. Aynı zamanda karmaşık sentezleme prosedürlerinden dolayı da pahalıdır. Bu sebeplerden dolayı, perovskit hücrelerin maliyetini düşürmek ve kararlılıklarını arttırmak için organik boşluk taşıyıcılara alternatif p-tipi iletkenlik gösteren inorganik malzemeler de perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılmıştır (Chen ve Park, 2018). Özellikle n-i-p yapılarında, inorganik boşluk taşıyıcıların kullanılması ile perovskit tabakanın nem ve oksijen gibi dış etkilere karşı korunması amaçlanmıştır (Akin ve ark., 2018). İnorganik malzemeler içerisinde en çok çalışılan bileşik NiO_x olmuştur (Di Girolamo ve ark., 2020). Nikel oksitinin yüksek sıcaklıkta tavlama gerekliliği, bu malzemenin genelde p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerde tercih edilmesini de beraberinde getirmiştir. NiO_x , en çok çalışılan alternatif inorganik boşluk taşıyıcı malzeme olmasına rağmen elektriksel iletkenliğinin düşük olması, fazla miktarda yüzey kusuru içermesi, perovskit film ile zayıf fiziksel bağ kurması ve yapıdaki oksijen boşluğu oranını kontrol etmenin zor olması gibi nedenlerden dolayı bu hücrelerden yüksek verim elde etmek kolay değildir (Li ve ark., 2019; Mamun ve ark., 2019; Zhao ve ark., 2019). Bu problemlere çözüm bulabilmek amacıyla, NiO_x filmlere tek değerlikli katyon katkılama (Xu ve ark., 2019), yüzey modifikasyonu (Kaneko ve ark., 2019), yüzey pürüzlendirme (Jin ve ark., 2020) gibi birçok işlem uygulanarak üretilen hücrelerin verim değerleri arttırılmaya çalışılmıştır. 2020 yılı itibari ile NiO_x 'in boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı hücrelerde %22 verim seviyelerine, NiO_x 'in F_2HCNQ molekülü ile modifiye edilmesi ile ulaşılabilmektedir (Ru ve ark., 2020).

NiO 'ya kıyasla boşluk mobilitesi daha yüksek, valans bant pozisyonu perovskit ile uyumlu ve çözelti esaslı yöntemlerle düşük sıcaklıklarda kolaylıkla üretilen Cu_2O ve CuO gibi malzemeler özellikle p-i-n konfigürasyonunda üretilen perovskit hücrelerde boşluk taşıyıcı olarak denenmiştir (Zuo ve Ding, 2015). Bu malzemelerin dar bant aralığına (Cu_2O : 2,1 eV, CuO : 1,2 eV) sahip olması, p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerde optik kayıplara neden olmuştur (Kim ve ark., 2020). Bu nedenle çalışmalar, Cu esaslı ve geniş bant aralığı değerine sahip CuCrO_2 (3,0 eV) ve CuGaO_2 (3,6 eV) gibi delafosit kristal yapıya sahip oksit malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır (Dunlap-Shohl ve ark., 2018; Papadas ve ark., 2018). Delafosit oksitler hidrotermal

yöntem ile nanopartikül formunda kolaylıkla üretilebilmekte ve süspansiyon halinde hazırlanarak döndürmeli kaplama yöntemi ile ince film tabaka halinde kaplanabilmektedir. Filmler, kaplama sonrası yüksek sıcaklıkta tavlama gerektirmediğinden, delafositler n-i-p ve p-i-n konfigürasyonlarında üretilen hücrelerde boşluk taşıyıcı olarak kullanılabilir. Delafosit oksitler kullanılarak üretilen hücrelerde %14-20 arasında verim değerlerine ulaşılmıştır (Bidikoudi ve Kymakis, 2019). Ayrıca, n-i-p konfigürasyonundaki hücrelerde kullanımının, hücrelerin atmosfer koşullarındaki kararlılığını arttırdığı da rapor edilmiştir (Akin ve ark., 2018).

Perovskit hücrelerde denenmiş bir diğer önemli inorganik boşluk taşıyıcı tabaka da CuSCN'dir (Lyu ve ark., 2019). Bu malzeme birçok çözücü içerisinde kolaylıkla çözünmekte ve film oluşumu sonrası kristallendirme için ayrıca tavlama işlemine ihtiyaç duymamaktadır (Kim ve ark., 2020). Bu nedenle n-i-p ve p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerde kullanılabilir; ancak CuSCN'nin p-i-n hücrelerde kullanımı durumunda, perovskit film üretimi sırasında uygulanan tavlama işleminde perovskit film ile reaksiyona girdiği tespit edilmiştir (Liu ve ark., 2016). Diğer taraftan pek çok çalışmada, CuSCN'nin boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı n-i-p konfigürasyonunda üretilen hücrelerde oldukça yüksek verim ve kararlılık değerleri elde edilmiştir. Örneğin, Arora ve ark. (2017) CuSCN'nin boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı n-i-p hücrelerde verimi %20,4 olarak ölçmüştür. Diğer taraftan, bu çalışmada kararlılık testleri de yapılmıştır. Aydınlatma altında hücrelerin verimliliklerinin bir gün içinde %50 azaldığı görülmüştür. Bunun CuSCN ve altın kontak arasında gerçekleşen reaksiyondan kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu durumun engellenmesine yönelik olarak CuSCN ve altın arasında indirgenmiş grafen oksit film kaplanmış ve böylece üretilen hücrelerin 60 °C'de ve ışık altı çalışma durumunda 1000 h boyunca kararlı kaldığı rapor edilmiştir.

Boşluk mobilitesi CuSCN ve oksit malzemelerden daha yüksek olan birçok kalkojenit malzeme de perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı olarak denenmiştir . Bu hücrelerden elde edilen verim değerlerinin %6-15 arasında değiştiği görülmektedir (Lv ve ark., 2015; Ge ve ark., 2017; Jin ve ark., 2017). Örneğin, Jin ve ark. (2017) yaptığı çalışmada, sıcak besleme yöntemi ile ürettikleri $\text{Cu}_{2-x}\text{GeS}_3$ nanopartikülleri perovskit hücrelerde boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanmış ve bu hücrelerden %14,48 verim elde etmiştir. Bu, kalkojenit-esaslı boşluk taşıyıcı tabaka kullanılarak elde edilen en yüksek verim değerlerinden bir tanesidir. Aynı şartlarda Spiro-OMeTAD'ın boşluk

taşıyıcı olarak kullanıldığı hücrelerde ise verimin %13,81 olduğu rapor edilmiştir. Aynı çalışmada, üretilen hücrelerin oda sıcaklığında ve %50 nem altında kararlılık testleri de yapılmıştır. Bu deneylerde Spiro-OMeTAD kullanılarak üretilen hücrelerin 10 gün içinde tamamen bozunduğu gözlemlenirken, $\text{Cu}_{2-x}\text{GeS}_3$ nanopartikülleri kullanılarak üretilen hücrelerin, ilk veriminin %95'ini 30 güne kadar koruduğu belirlenmiştir. Bu çalışma, perovskit güneş hücrelerinin verim ve kararlılıklarının kalkojenit malzemeler kullanılarak geliştirilebileceğinin ortaya koyulması açısından oldukça önemlidir.

Bu noktaya kadar verilenler göz önüne alındığında hem bileşen malzemelerinin hem de bunların üretim yöntemlerinin çeşitlendirilmesi ile perovskit esaslı güneş hücrelerinin daha da geliştirilebilmesinin mümkün olduğu görülmektedir. Bu tespitten yola çıkılarak bu tez çalışmasında öncelikli olarak Spiro-OMeTAD'a alternatif olabilecek inorganik CuSbS_2 partiküllerinin üretimi ve bunların n-i-p konfigürasyonundaki hücrelerde boşluk taşıyıcı olarak kullanımı ele alınmıştır.

3.2.3. Ön ve arka elektrot malzemeleri

Perovskit güneş hücrelerinde kullanılan elektrotların görevi, elektron taşıyıcı tabaka ve boşluk taşıyıcı tabakaya aktarılan yükleri toplamaktır. Kullanılan elektrotların (ön ve arka elektrot), yüksek elektriksel iletkenliğe ve yük taşıyıcı malzemelerle uyumlu iş fonksiyonuna (Φ) sahip olması istenmektedir (Behrouznejad ve ark., 2016; Riza ve ark., 2016). Ayrıca, ön elektrot saydam olmalı ve böylece soğurucu tabakaya giden ışığı da engellememelidir (Huang ve ark., 2014). Bu nedenle, perovskit güneş hücrelerinde ön elektrot olarak saydam iletken oksitler tercih edilmektedir. Bunlar arasında en çok kullanılanlar, kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksit (FTO)'dir (Wei ve ark., 2016). ITO filmler, FTO'ya kıyasla daha pürüzsüz ve saydamdır (Way ve ark., 2019); fakat ITO filmlerin tavlanması durumunda elektriksel iletkenliği azalmaktadır. Sima ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada, 450 °C'de tavlanan FTO filmlerin levha direncinin değişmediğini fakat ITO'nun levha direncinin $18 \Omega/\square$ 'den $52 \Omega/\square$ 'ye kadar çıktığını rapor etmiştir. Bu nedenle, kullanılan elektron veya boşluk taşıyıcı tabakaları yüksek sıcaklıkta tavlama gerekiyorsa, bu perovskit hücrelerde ön elektrot olarak FTO kullanılmaktadır. ITO ise genelde p-i-n konfigürasyonunda organik taşıyıcılar kullanılarak üretilen hücrelerde tercih edilmektedir (Zhang ve ark., 2018).

Perovskit güneş hücrelerinde arka elektrot olarak ise genelde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip metaller kullanılmaktadır (Uhl, 2018). Metal elektrot ve yük taşıyıcı (elektron veya boşluk) tabakalar arasında ohmik kontak olması istenilen bir durumdur. p-tipi bir yarıiletken yüksek iş fonksiyonuna sahip bir metal ile Schottky kontak oluştururken, düşük iş fonksiyonuna sahip bir metal ile ohmik kontak oluşturmaktadır. n-tipi bir yarıiletkende ise bu durumun tam tersi gerçekleşmektedir (Wang ve ark., 2017). İş fonksiyonu, vakum seviyesi ve Fermi enerji seviyesi arasındaki farkı göstermektedir. Ara yüzeyde yük aktarımının kolaylıkla gerçekleşebilmesi için elektrodun Fermi seviyesi ile boşluk taşıyıcı tabakanın valans bant maksimum noktası veya elektron taşıyıcı tabakanın iletim bant minimumu arasındaki fark çok düşük olmalıdır. İş fonksiyonu dışında, öz direnç (ρ), maliyet ve standart indirgenme potansiyeli (E^0) de elektrot seçiminde dikkate alınan parametrelerdir (Uhl, 2018). Çizelge 3.2’de perovskit güneş hücrelerinde kullanılan metal elektrotlar ve özellikleri gösterilmektedir. Bu elektrotlar içerisinde Au, n-i-p konfigürasyonunda üretilen hücrelerde en çok tercih edilen metal iken, p-i-n konfigürasyonunda üretilenlerde daha yaygın olarak Ag, Al ve Cu kullanılmaktadır.

Çizelge 3.2. Perovskit güneş hücrelerinde kullanılan metal elektrotlar ve özellikleri (Uhl, 2018)

Metal	Φ (eV)	ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	E^0 (V)
Ag	4,7	1,59	0,799
Al	4,2	2,83	-1,66
Au	5,1	2,35	1,5
Ca	2,9	3,54	-2,87
Cr	4,4	19,6	-0,74
Cu	4,5	1,72	0,337

3.3. Perovskit Film Üretim Yöntemleri

Yukarıda da bahsedildiği üzere perovskit güneş hücrelerinin verimi; kullanılan yük taşıyıcıların valans ve iletim bant pozisyonları, taşıyıcı mobiliteleri ve morfolojileri, perovskit filmin kompozisyonu ve hücre konfigürasyonu gibi pek çok faktörden etkilenmektedir. Bunlara ek olarak, perovskit hücrelerde yüksek verim elde edebilmek

için homojen, büyük taneli, boşluksuz perovskit filmlerin üretilmesi gerekmektedir (Li ve ark., 2018). Bu açıdan bakıldığında seçilen üretim yöntemi oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle de perovskit film üretimine yönelik pek çok farklı yaklaşım geliştirilmiştir (Jamal ve ark., 2018).

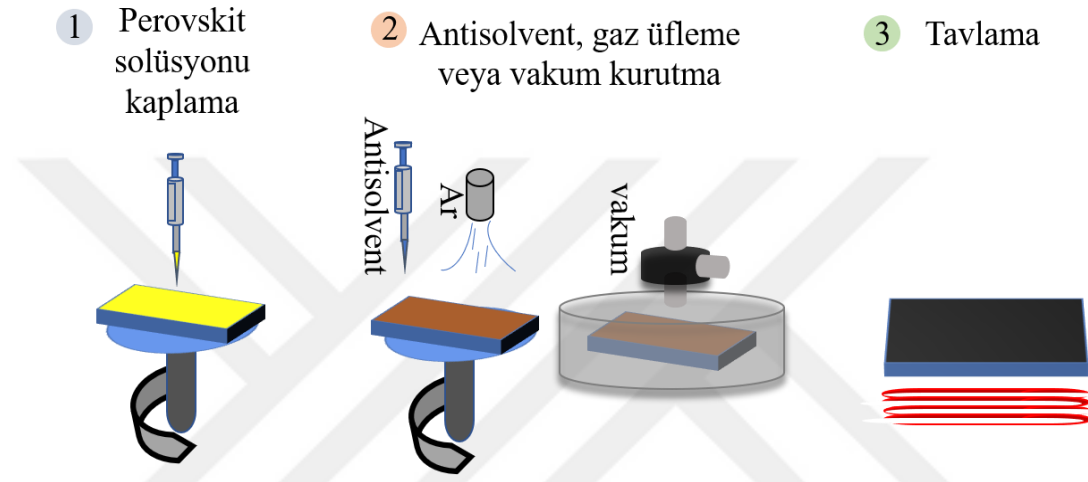
Metal halojenür perovskit bileşiklerin düşük oluşum entalpisi (ΔH_f), bu bileşiklerin düşük sıcaklıklarda çözelti esaslı yöntemlerle kolaylıkla üretilmesini sağlamaktadır. Fakat perovskit filmin çok hızlı bir şekilde kristalleşmesi, filmin kristalinitesini ve yönelimini kontrol etmeyi zorlaştırmaktadır (Kim ve ark., 2020). Bu nedenle, kullanılan çözelti ve perovskit başlangıç malzemeleri arasındaki moleküller arası etkileşim ve perovskit film kaplamak için uygulanan yöntemler, filmin kristalleşme kinetiğini önemli oranda etkilemektedir. Çözelti esaslı işlemlerle perovskit film üretmek için tek adımlı ve iki adımlı olmak üzere iki farklı kaplama yöntemi geliştirilmiştir (Im ve ark., 2014).

Bugüne kadar yapılan çalışmalara bakıldığında laboratuvar ölçeğinde yüksek verimli perovskit hücrelerin çözelti esaslı yöntemler kullanılarak üretilbildiği görülmektedir. Ayrıca bu yöntemler perovskit hücrelerin üretim maliyetlerini de düşürmektedir. Diğer taraftan çözelti esaslı yöntemlerde toksik çözücüler kullanılmakta ve bu yöntemlerin doğası gereği büyük yüzey alanı uygulamalarında sorunlar yaşanmaktadır (Park ve Zhu, 2020). Bu durum, perovskit hücrelerin ticarileşmesi önündeki engellerden bir tanesidir. Diğer taraftan ısı buhar biriktirme yöntemi ile kalınlığı kolaylıkla kontrol edilebilen ve oldukça homojen perovskit filmler elde edilebildiği bilinmektedir (Ono ve ark., 2016; Ávila ve ark., 2017).

3.3.1. Tek adımlı kaplama

Tek adımlı çözelti kaplama, perovskit başlangıç malzemelerinin hepsini içeren homojen bir çözeltinin döndürmeli kaplama yöntemi ile altlık üzerine uygulanması ve sonrasında bu filmin ~ 100 °C sıcaklıkta tavlınması şeklinde gerçekleştirilmektedir (Kim ve ark., 2020). Bu yöntem kullanılarak yapılan ilk çalışmalarda, perovskitin çekirdeklenme ve büyümesini kontrol etmekte yaşanan zorluklardan dolayı düzensiz tane büyümelerinin gerçekleştiği ve altlığın perovskit film ile tamamen kaplanamadığı gözlemlenmiştir. Örneğin dimetil formamid (DMF) kullanılarak hazırlanan çözeltilerden üretilen perovskitlerin çubuk şeklinde büyüdüğü rapor edilmiştir. Yüksek kaynama

noktası ve düşük buhar basıncına sahip DMF'nin geç buharlaşmasının, perovskit filmin çekirdeklenmesini yavaşlattığı ve büyümesini hızlandırdığı anlaşılmıştır (Eperon ve ark., 2014). Bundan dolayı, tek adımlı kaplamada kullanılan çözücünün hızlıca buharlaştırılarak, hızlı ve homojen çekirdeklenme ortamı oluşturulması üzerine birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar antisolvent (Xiao ve ark., 2014), gaz üfleme (Huang ve ark., 2014) ve vakum altında kurutma (Li ve ark., 2016) olarak sayılabilir. Bu yaklaşımların uygulaması şematik olarak Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Tek adımlı kaplama yöntemi ile perovskit film üretiminin şematik gösterimi

Şekil 3.7'de görüldüğü üzere antisolvent işleminde, döndürmeli kaplama sırasında bir çözücü perovskit film üzerine damlatılır. Bu işlemde kullanılan çözücünün MAI, PbI_2 gibi başlangıç malzemelerini çözmemesi istendiğinden, polar olmayan bir çözücü olması gerekmektedir (Yu ve ark., 2017). Bugüne kadar yapılan çalışmalarda klorobenzen (Xiao ve ark., 2014), toluen (Jeon ve ark., 2014), hekzan (Yu ve ark., 2017), etil asetat (Yin ve ark., 2016) ve dietil eter (Ahn ve ark., 2015) gibi çözücüler antisolvent olarak denenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde birçok yüksek verimli (> %20) hücreye bu yöntem ile ulaşıldığı görülmektedir.

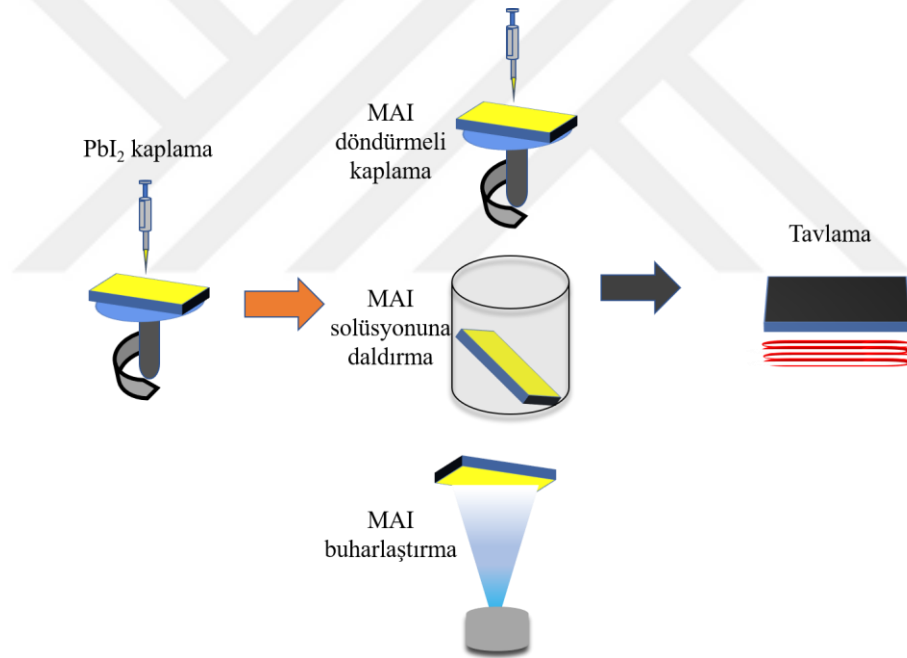
Gaz üfleme yaklaşımı ise döndürmeli kaplama sırasında film üzerine N_2 , Ar gibi inert gazların üflenmesi basamağını içermektedir. Gaz üfleme işlemi çözücünün hızlı buharlaşmasına katkı sağlamaktadır. Toksik çözücülerin kullanılmaması, bu yaklaşımı antisolvent kullanım yaklaşımına kıyasla avantajlı hale getirmektedir.

Çözücüyu hızla buharlaştırmak için kullanılan bir diğer yöntem ise vakum ile buharlaştırmadır. Çözücünün vakum ile buharlaştırılması perovskit filmin hızla

çekirdekleşmesini sağlamak ve böylece hem büyük taneli ve boşluksuz, hem de homojen perovskit filmler üretilmektedir. Bu yaklaşım ile üretilen perovskit hücrelerde de %20 üzerinde verim değerleri elde edilebilmiştir (Ding ve ark., 2017).

3.3.2. İki adımlı kaplama

Bu yöntemde öncelikle altlık üzerine çekirdeklenme tabakası olarak Pb başlangıç malzemesinden (örn: PbI_2) bir film kaplanmaktadır. Daha sonra, üretilen film sıvı veya buhar formunda organik tuza (örn: MAI) maruz bırakılmakta ve perovskit dönüşümünü tamamlamak için filmler tavlama (~100 °C) (Ummadisingu ve Grätzel, 2018). Sıvı formunda organik tuza maruz bırakma, daldırma veya döndürmeli kaplama yöntemleri ile gerçekleştirilebilir. İki adımlı yöntem ile perovskit film üretimi şematik olarak Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. İki adımlı kaplama yöntemi ile perovskit film üretiminin şematik gösterimi

Gaz-katı reaksiyonunun uzun sürede gerçekleşmesi nedeniyle genelde MAI’ye maruz bırakma işlemlerinde çözünmüş organik tuz kullanılmaktadır. Bu yöntem ilk defa Liang ve ark. (1998) tarafından $MAPbI_3$ üretimi için kullanılmıştır. Bu çalışmada cam altlık üzerine PbI_2 filmi kaplanmış ve daha sonra kaplama MAI çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Bu yöntem ile üretilen $MAPbI_3$ ’ün güneş hücrelerinde kullanımı ise Burschka ve ark. (2013) tarafından gerçekleştirilmiş ve %15 verim değerine sahip

hücreler üretilmiştir. Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda, PbI_2 kaplama parametresi, MAI konsantrasyonu, MAI'ye maruz bırakma süresi, altlık sıcaklığı gibi birçok parametrenin, oluşturulan filmin morfolojisi ve buna bağlı olarak üretilen hücrenin verim değerlerini etkilediği görülmüştür (Im ve ark., 2014; Ko ve ark., 2015).

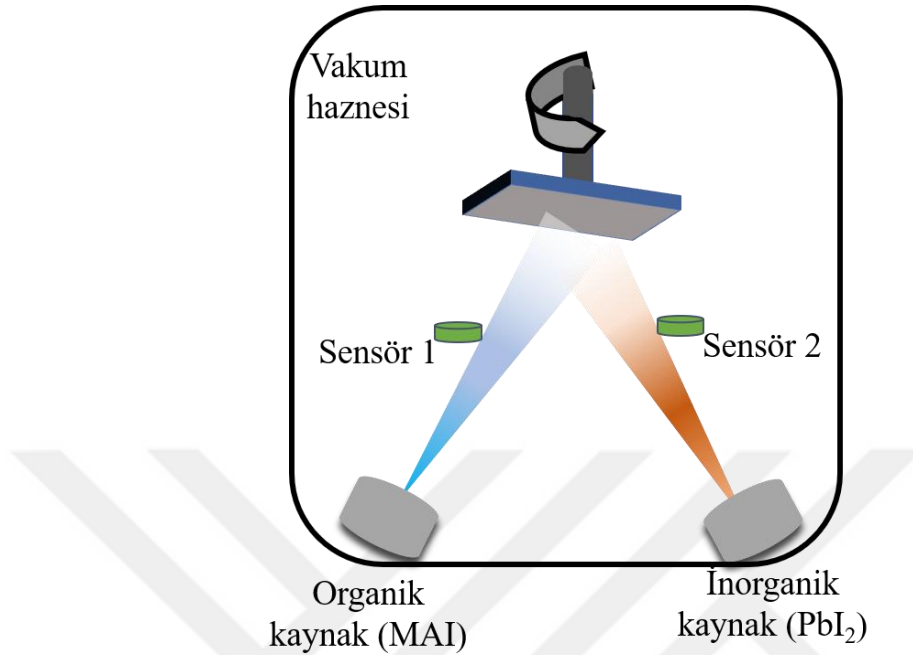
Bu yöntem ile de %20 üzerinde verim değerine sahip perovskit hücreler üretilmektedir (Jiang ve ark., 2017); fakat tekrarlı şekilde aynı özellikleri gösteren hücre eldesinde zorluklarla karşılaşılabilen ve iki adımlı üretim süreci tek adımlıya göre daha fazla zaman gerektirmektedir. Bu nedenle perovskit tabaka üretiminde, tek adımlı kaplama yöntemi bu yönteme kıyasla daha çok tercih edilmiştir. Bu tez kapsamında da, yüksek verimli hücre üretme imkanı veren tek adımlı antisolvent yöntemi tercih edilmiş ve çözelti esaslı perovskit hücre üretiminde kullanılmıştır.

3.3.2. Isıl buhar biriktirme

Isıl buhar biriktirme yöntemi ile kalınlığı kolaylıkla kontrol edilebilen ve oldukça homojen perovskit filmler elde edilebilmekte ve bu yöntem ticari olarak kullanıma potansiyeli olan perovskit güneş hücreleri için en uygun üretim yöntemlerinden birisi olarak kabul edilmektedir (Ávila ve ark., 2017). Şu anki fotovoltaik endüstrisinde de vakum esaslı biriktirme yöntemleri ön plana çıkmaktadır (Swartwout ve ark., 2019). Örneğin, kristalin Si-esaslı hücrelerde yansıma önleyici kaplama ve a-Si esaslı hücrelerde Si tabakası kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak, CIGS esaslı hücrelerde soğurucu tabaka ise genelde ısı buhar biriktirme ile kaplanmaktadır. CIGS esaslı hücrelerde bu yöntem ile 60 cm x 120 cm boyutlarına sahip modüllerin başarı ile üretilbildiği bilinmektedir (Powalla ve ark., 2017).

Isıl buhar biriktirme ile perovskit film üretimi şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Burada, perovskit başlangıç malzemeleri ısıtılarak yüksek vakum altında eş zamanlı olarak buharlaştırılmakta ve genelde dönmekte olan altık üzerinde perovskit filmin oluşması sağlanmaktadır (Momblona ve ark., 2016). Şekilden de görüldüğü üzere, perovskit film oluşum sırasında kullanılan başlangıç malzemelerinin buharlaşma hızı ve oluşan perovskit filmin kalınlığı kuvars kristal mikro terazi (QCM) sensörleri yardımı ile kontrol edilebilmektedir. İstenirse kaynak sayısı artırılarak, perovskit kompozisyonunda değişiklikler de yapılabilir (Gil-Escrig ve ark., 2018). Buna ek olarak bu yöntem dahilinde, kaplama sırasında altlıklar ısıtılarak veya soğutularak

Üretilen perovskit filmin kristalinite ve morfolojisinde değişiklikler de yapılabilmektedir (Lohmann ve ark., 2020).



şekil 3.9. Isıl buhar biriktirme ile perovskit film üretiminin şematik gösterimi

Perovskit güneş hcreesi üretiminde vakum esaslı yöntem ilk olarak 2013 yılında kullanılmıştır (Liu ve ark., 2013). Bu çalışmada $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ filmi iki kaynaklı buhar biriktirme tekniği ile TiO_2 film üzerine kaplanmıştır. Spiro-OMeTAD ise sonrasında perovskit film üzerine döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak eklenmiş ve boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılmıştır. Bu hücrenin verimi %15,4 olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmadan iki yıl sonra Lin ve ark. (2015) organik taşıyıcı tabakalar kullanarak p-i-n konfigürasyonunda ürettikleri hücreden %16,5 verim elde etmiştir. Isıl buharlaştırma ile perovskit hücre üretimindeki en önemli gelişme ise iki yıl sonra gerçekleşmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada, perovskit güneş hücrenin bütün tabakaları buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Perovskit tabakanın retiminde, PbI_2 'nin perovskite dönüşümü MAI'nin kısmi basıncı kontrol edilerek gerçekleştirilmiştir ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip, boşluksuz, mikrometre boyutlarında taneleri olan perovskit filmler retilbilmiştir. Bu çalışmada elde edilen verim değeri %17,6 olarak belirtilmiştir (Hsiao ve ark., 2016). Aynı yıl Bolink'in grubu, bütün tabakalarını ısı buhar biriktirme yöntemi ile ürettikleri perovskit güneş hücrelerinde $0,1 \text{ cm}^2$ alanda % 20,3 ve 1 cm^2 alanda ise %15 seviyesinde verimlilik değerlerine ulaşmıştır (Momblona ve ark., 2016).

Bu gelişmeler, vakum esaslı yöntemler kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin çözelti esaslı yöntemlerle üretilen hücreler ile verimlilik açısından yarışabilecek seviyede olduğunu göstermiştir. 2017 yılında Johnston'ın grubu tarafından yapılan çalışmada FAPbI_3 perovskit film, ısı buhar biriktirme yöntemi ile 64 cm^2 yüzeye homojen bir şekilde kaplanmış ve $0,09 \text{ cm}^2$ aktif alanda elde edilen verim değeri %15,8 olarak rapor edilmiştir (Borchert ve ark., 2017). Li ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada 21 cm^2 aktif alana sahip MAPbI_3 esaslı mini-modül ısı buhar biriktirme ile üretilmiş ve verimi %18,13 olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmalar, ısı buharlaştırmanın homojen ve boşluksuz perovskit filmlerin büyük alanlarda üretimi için de uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Yukarıda ayrıntıları verilen güneş hücreleri konusundaki tartışmalar, özellikle üçüncü nesil hücreleri üzerine çalışmaların yoğun bir şekilde devam ettiğini ortaya koymaktadır. Bunlar arasında perovskit esaslı olanlar da düşük maliyeti, kolay üretimi ve şu an ticari olarak kullanılan hücrelerle rekabet edecek düzeyde verim değeri göstermesi ile ön plana çıkmaktadır.

Perovskit esaslı güneş hücrelerinin üretim yöntemleri düşünüldüğünde, ticarileşmeleri önünde iki engel bulunmaktadır. Bunlardan ilki, en yüksek verim değerlerine sahip hücrelerin genelde döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilmesidir. Fakat, daha önce de değinildiği üzere, bu yöntemde toksik çözücüler kullanılmakta ve büyük yüzey alanda kaplama yapılmak istenildiğinde homojenlik, kalınlık vs. gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. İkinci engel ise hücre kararsızlığıdır. Perovskit hücrelerin kararsız olmasının birden fazla nedeni vardır. Bunlar; taşıyıcı tabakaların kararsızlığı, perovskit filmin ısı, nem, oksijen gibi dış etkilere karşı hassas olması, elektrot olarak kullanılan Au, Ag gibi metallerin perovskit içine difüzyonu, perovskit kristal içinde iyonların hareketi şeklinde sıralanabilir.

Bu engellerin aşılmasına katkıda bulunabilecek tarzda, bu tez çalışmasında hem çözelti hem de vakum esaslı yöntemler kullanılarak perovskit güneş hücrelerinin üretimi amaçlanmıştır. Çözelti esaslı yöntem ile üretilen perovskit hücreler için atmosfer ortamında kararsız organik boşluk taşıyıcıya alternatif yeni inorganik boşluk taşıyıcı geliştirilmeye çalışılmıştır. Vakum esaslı yöntem ile üretilen perovskit hücreler için de farklı organik boşluk taşıyıcılar denenerek yüksek verim ve kararlılığa sahip hücre konfigürasyonu bulunmaya çalışılmış ve perovskit hücrelerin kararsızlık nedenleri araştırılmıştır. Aynı zamanda çözelti ve vakum esaslı yöntemlerle üretilen perovskit

bileşikler yapısal, morfolojik ve optik özellikler açısından karşılaştırılmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışmaların ayrıntıları Bölüm 4 ve 5’de anlatılmaktadır.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölüm dört ana başlık altında toplanmıştır. İlk bölümde çözelti esaslı yöntemlerle, ikinci bölümde ise ısı buhar biriktirme yöntemi ile perovskit güneş hücrelerinin üretimi detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Son iki bölüm ise sırasıyla, üretilen malzemelerin ve güneş hücrelerinin karakterizasyon çalışmalarına ayrılmıştır.

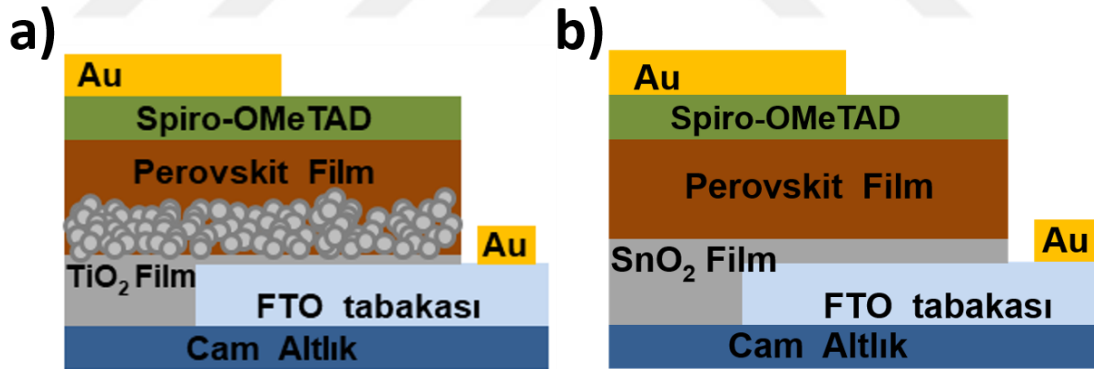
4.1. Çözelti Esaslı Yöntemlerle Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi

Çözelti esaslı yöntemlerle, n-i-p konfigürasyonunda mezoskopik ve düzlemsel olmak üzere iki farklı yapıda perovskit güneş hücreleri üretilmiştir. Üretim sırasında kullanılan kimyasallar, markaları, özellikleri ve amacı Çizelge 4.1’de, bu hücrelerin şematik çizimleri ise Şekil 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Çözelti esaslı yöntem ile perovskit güneş hücre üretim çalışmalarında kullanılan başlangıç malzemeleri ve amaçları

Kimyasal	Marka/Safılık	Amacı
Titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat)	Sigma Aldrich, ağ. %75 izopropil alkol içerisinde	Elektron taşıyıcı tabaka
TiO ₂ pasta	Dyesol, 30 nm partikül	Elektron taşıyıcı tabaka
SnO ₂ süspansiyon	Alfa Aesar, ağ. %15 su içerisinde	Elektron taşıyıcı tabaka
PbI ₂	TCI, >%98	Perovskit başlangıç malz.
MAI	Lumtech, >%99,5	Perovskit başlangıç malz.
CsI	Sigma Aldrich, %99,999	Perovskit başlangıç malz.
PbBr ₂	TCI, >%98	Perovskit başlangıç malz.
MABr	Lumtech, >%99,5	Perovskit başlangıç malz.
FAI	Lumtech, >%99,5	Perovskit başlangıç malz.
Dimetil sülfoksit (DMSO)	Sigma Aldrich, %99,7	Perovskit çözücü
DMF	Sigma Aldrich, %99,8	Perovskit çözücü
Spiro-OMeTAD	Sigma Aldrich, %99	Boşluk taşıyıcı tabaka
Li-TFSI	Sigma Aldrich, %99	Boşluk taşıyıcı tabaka katkı
tBP	Sigma Aldrich, %99	Boşluk taşıyıcı tabaka katkı

Şekil 4.1’de de görüldüğü üzere, elektron taşıyıcı tabaka olarak mezoskopik yapıli hücrelerde TiO_2 , düzlemsel hücrelerde ise SnO_2 kullanılmıştır. Bölüm 3.2.2’de bahsedildiği üzere, literatürde yapılan çalışmalarda yüksek verimli hücrelerin genelde TiO_2 kullanılarak mezoskopik yapıda üretildiği görülmektedir. Bu nedenle, çözelti esaslı yöntemlerle perovskit hücre üretim optimizasyonunda ilk olarak TiO_2 esaslı mezoskopik hücrelerin sentezlenmesine karar verilmiştir. Fakat TiO_2 ’nin düşük mobilité ve iletkenlik (Rao ve ark., 2015), yüksek tavlama sıcaklığı (Wilkes ve ark., 2018) ve UV ışık altında fotokatalitik etki göstermesi (Lee ve ark., 2016) gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle, perovskit optimizasyon işlemi sonrası, SnO_2 ’nin elektron taşıyıcı olarak kullanıldığı düzlemsel hücreler de üretilerek, TiO_2 esaslı hücrelerle karşılaştırma yapılmıştır. Bu hücrelerde, elektrot olarak kullanılan Au tabakası ısı buhar biriktirme ile, diğer tabakalar ise çözelti esaslı yöntemlerle üretilmiştir. Bunlara ilaveten, bu tez çalışmasının hedeflerinden birisi olan, atmosfer koşullarında kararsız davranış sergileyen organik boşluk taşıyıcı Spiro-OMeTAD’a alternatif olarak üretilen inorganik boşluk taşıyıcı CuSbS_2 partikülleri, sıcak besleme yöntemi ile sentezlenmiş ve TiO_2 esaslı mezoskopik yapıli hücrelerde boşluk taşıyıcı malzeme olarak denenmiştir.



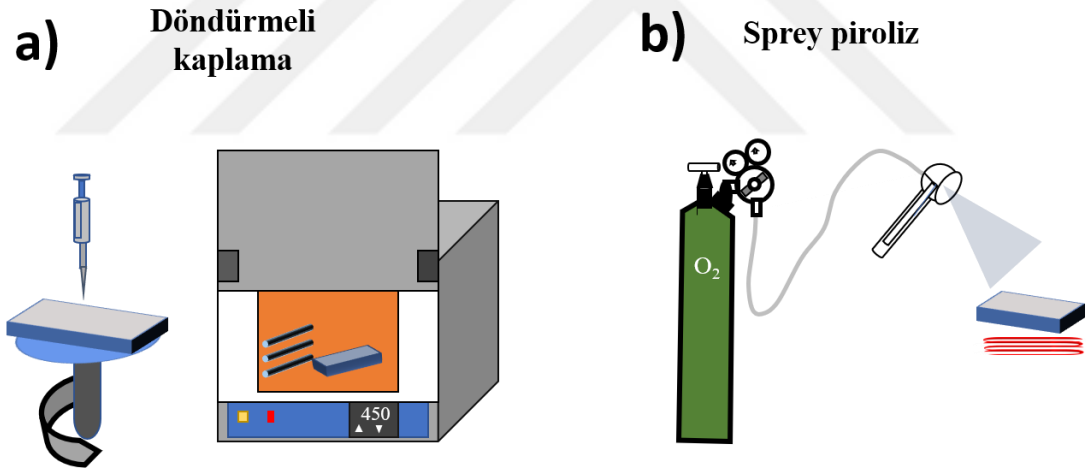
Şekil 4.1. Tez çalışması kapsamında sentezlenen: (a) elektron taşıyıcı olarak TiO_2 ’nin kullanıldığı mezoskopik ve (b) elektron taşıyıcı olarak SnO_2 ’nin kullanıldığı düzlemsel hücrelerin şematik çizimi

4.1.1. Elektron taşıyıcı tabakaların üretimi

Perovskit güneş hücresi üretimi için levha direnci $7 \Omega/\square$ olan Sigma Aldrich marka FTO altlıklar kullanılmıştır. Bu altlıklar $1,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ boyutlarında kesilmiş ve altlık üzerinde bulunan FTO tabakasının bir kısmı çinko tozu ve HCl asit kullanılarak dağlanmışır. Bu aşama fotovoltaiik ölçümler sırasında muhtemel kısa devre oluşumunu engellemek için yapılmaktadır. Kısmi dağlama sonrası altlıklar sırasıyla deterjanlı saf

su, saf su, aseton, etanol ve UV/ozon kullanılarak temizlenmiştir. Temizleme işlemi sonrası elektron taşıyıcı tabakaların (TiO_2 veya SnO_2) kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kompakt TiO_2 filmler, döndürmeli kaplama ve sprej piroliz olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilmiştir, Şekil 4.2 Döndürmeli kaplama için Titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat), etanol veya bütanol içerisinde 0,15 M olacak şekilde çözülmüş ve etanol ile hazırlanan çözelti 3000 rpm, bütanol ile hazırlanan çözelti ise 3000, 4000 ve 5000 rpm dönme hızlarında bir kat olacak şekilde kaplanmıştır. Kaplama sonrası üretilen filmler 450 °C’de 30 dk. ısıtılma tabi tutulmuştur. Sprej piroliz yöntemi için, etanol içerisinde hacimce 1:15 oranında çözülmüş olan Titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) kullanılmıştır. Bu çözelti, 450 °C’ye ayarlanmış ısıtma plakası üzerinde bulunan FTO altlıklar üzerine O_2 gazı yardımı ile cam bir püskürtme tabancası kullanılarak püskürtülmüş ve 30 dk. süre boyunca 450 °C’de havada tavlansmıştır.



Şekil 4.2. (a) Döndürmeli kaplama, (b) sprej piroliz yöntemleri ile k- TiO_2 filmlerin üretimi

Yukarıda verildiği haliyle, iki ayrı yöntem kullanılarak hazırlanan bu k- TiO_2 tabakalar, bir sonraki aşamada mezo-gözenekli (m- TiO_2) tabaka ile kaplanmışlardır. Bu amaçla öncelikle Dyesol 30 NRD TiO_2 pasta, etanol ile ağırlıkça 1:6 oranında seyreltilmiştir. Elde edilen çözelti, döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak, 4000 rpm 20 s’de k- TiO_2 tabakalar üzerine birer kat olacak şekilde uygulanmıştır. Sonrasında, üretilen bu çift katmanlı filmler 450 °C’de 30 dk. Boyunca havada ısıtılma tabi tutularak organiklerden arındırılmıştır.

Düzlemsel hücrelerde elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılan SnO₂ filmler, ticari olarak temin edilebilen ağırlık %15 SnO₂ süspansiyon kullanılarak üretilmiştir. Bu çözelti, hacimce 1:8 oranında olacak şekilde saf su ile seyreltilmiş ve döndürmeli kaplama yöntemi ile 4000 rpm ve 30 s'de FTO altlık üzerine 1 kat olacak şekilde kaplanmıştır. Son olarak, üretilen filmler 150 °C'de 30 dk. süre ile havada ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

4.1.2. Perovskit filmlerin üretimi

Elektron taşıyıcı tabakalar kaplandıktan sonra; perovskit, boşluk taşıyıcı ve elektrot tabakalarının üretimi için filmler eldivenli kabin (nem ve oksijen oranı 0,1 ppm'den daha az olan azot atmosferi) içerisine aktarılmıştır. Bu çalışmada, MAPbI₃ ve Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) olmak üzere iki farklı kompozisyonda perovskit film, tek adımlı yöntem kullanılarak üretilmiştir. MAPbI₃ kompozisyonuna sahip perovskit tabaka üretimi için, 1,35 M PbI₂ ve 1,35 M MAI, 1 mL DMF:DMSO (hacimce 1:4) karışımı içerisinde çözülerek, 10 s 2000 rpm ve 30 s 6000 rpm hızlarında iki adımda kaplanmıştır. Kaplamanın bitmesine son 10 s kala antisolvent olarak 100 µl klorobenzen yüzeye damlatılmış ve filmler eldivenli kabin içinde 100 °C'de 1 saat tavlansmıştır. Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) kompozisyonuna sahip perovskit tabaka üretiminde ise 0,07 M CsI, 1,12 M FAI, 0,15 M MABr, 1,23 M PbI₂ ve 0,15 M PbBr₂ kimyasalları, 1 mL DMF:DMSO (hacimce 1:4) içerisinde çözülmüştür. Kaplama işlemi, MAPbI₃ için kullanılan prosedür ile aynı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminin bitmesine son 10 s kala antisolvent olarak 100 µl klorobenzen damlatılmış ve eldivenli kabin içinde filmler 100 °C'de 1 h tavlansmıştır.

4.1.3. Boşluk taşıyıcı tabakaların üretimi

Çözelti esaslı yöntemlerle üretilen n-i-p konfigürasyonundaki bu hücrelerde organik ve inorganik olmak üzere iki farklı boşluk taşıyıcı malzeme denemesi gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki geleneksel organik boşluk taşıyıcı malzeme olan spiro-OMeTAD, diğeri ise sıcak besleme yöntemi ile tez çalışması kapsamında üretilen CuSbS₂ partikülleridir.

4.1.3.1. Spiro-OMeTAD tabakanın kaplanması

Öncelikle, Spiro-OMeTAD çözeltisi içinde katkı olarak kullanılacak olan Li-TFSI stok Çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 520 mg Li-TFSI 1 mL asetonitril içerisinde çözülmüştür. Daha sonra, Spiro-OMeTAD 70 mM olacak şekilde klorobenzen içerisinde çözülmüş ve Li-TFSI stok çözeltisinden 10,3 µl, tBP'den 17,8 µl eklenerek ve el yardımı ile çalkalanarak karıştırılmıştır. Homojen bir çözelti elde edildikten sonra, oda sıcaklığına soğumuş olan perovskit filmler üzerine döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak 4000 rpm'de 20 s kaplanmıştır. Bu kaplama işlemi sonrası herhangi bir ısıtım işlemi uygulanmamıştır.

4.1.3.2. CuSbS₂ partiküllerin sentezi ve kaplanması

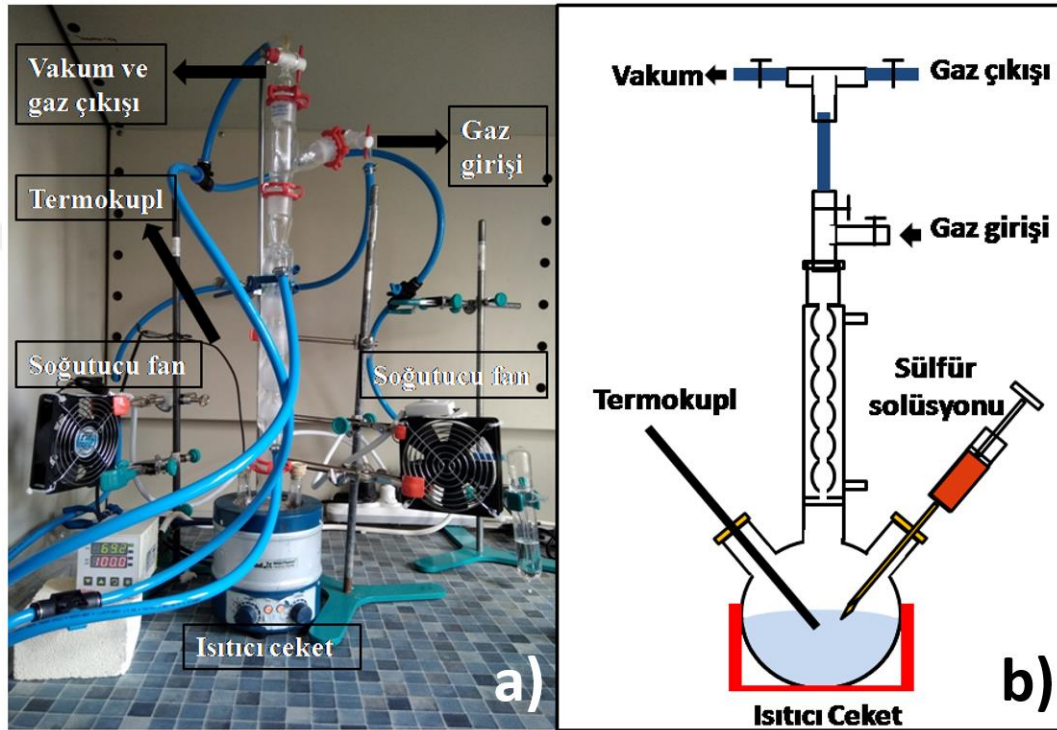
Bu tez çalışmasında, perovskit güneş hücrelerinde kullanıma yönelik alternatif boşluk taşıyıcı malzeme olarak CuSbS₂ partiküllerinden oluşturulacak bir katman önerilmiştir. Partiküllerin üretimi sıcak-besleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Üretim çalışmalarında kullanılan kimyasallar ve amaçları Çizelge 4.2'de verilmektedir. Sıcak-besleme yöntemi ile toz üretimi için tasarlanıp hazırlanmış düzeneğin fotoğrafı ve ayrıntılarını gösteren şematik çizimi ise sırasıyla Şekil 4.3 (a) ve (b)'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. CuSbS₂ partiküllerinin üretiminde kullanılan başlangıç malzemeleri ve kullanım amaçları

Kimyasal	Marka	Amacı
CuCl	Alfa Aesar, %97	Cu-kaynağı
SbCl ₃	Alfa Aesar, >%99	Sb-kaynağı
Sülfür tozu	Sigma Aldrich, >%99,5	Sülfür kaynağı
Oleylamin	Acros Organics, %80-90	Çözücü ve yüzey aktif
Oleik asit	Alfa Aesar, %90	Çözücü ve yüzey aktif
Etanol	Teksol, %96	Temizlik
Hekzan	VWR Chemicals	Temizlik

Sistem, üretim sırasında sentezlenecek malzemelerin oksitlenmemesi için vakum altında ve inert atmosferde çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Sistemi oluşturan ana

parçalar; ısıtıcı ceket, ~600 °C sıcaklığa dayanıklı üç boyunlu cam balon, geri soğutucu, gaz giriş-çıkışlarını sağlayacak cam vanalar ve k-tipi termokupl olarak sayılabilir. Ayrıca sentez sonrası çözeltinin hızlı bir şekilde soğutulabilmesi için sistemin iki tarafına soğutucu fanlar yerleştirilmiştir. Sistemde vakum, bir mekanik vakum pompası ile sağlanmaktadır (maks. 10^{-2} mbar). İnert atmosfer ise, yüksek saflıkta argon gazının vakum sonrası sistem içine beslenmesi ile oluşturulmaktadır.



Şekil 4.3. Sıcak besleme sentez yöntemi için hazırlanmış düzeneğin (a) dijital fotoğrafı, (b) şematik çizimi

Üretim çalışmalarında, ilk olarak 1,125 mmol sülfür tozu 3 mL oleylamin içerisinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımı ile çözülmüştür. Bu sırada, eşit mol oranlarında CuCl ve SbCl₃ tozları ısıtıcı cekete yerleştirilmiş cam balonda, 100 °C sıcaklıkta oleylamin içerisinde 1 h çözülmüştür. Bu süreçte sistem vakum altında tutulmuştur. Daha sonra sistem içerisine argon gazı gönderilerek sıcaklık 160 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta da 30 dk boyunca karıştırılma işlemine devam edilmiştir. Son olarak daha önceden hazırlanmış olan sülfür çözeltisinin sistem içerisine besleneceği sıcaklığa çıkılarak, bir şırınga yardımıyla ana çözelti içine sülfür çözeltisinin beslemesi yapılmış ve bu sıcaklıkta reaksiyonun tamamlanması için sabit süreler boyunca beklenilmiştir. Sonrasında çözelti 5 dk.'da soğutucu pervanelerle oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oluşan partiküller, 10 mL hekzan ve 10 mL etanol karışımında 3000

rpm’de santrifüj işlemi yapılarak 3 defa temizlenmiş ve çöktürülmüştür. Elde edilen ürün 50 °C’de hava ortamında etüv içerisinde bir gün süre ile kurutulmuştur.

CuSbS₂ üretimi için yapılan ön çalışmalarda, 0,45 mmol CuCl ve 0,45 mmol SbCl₃ metal tuzları, 7 mL oleylamin içerisinde çözülmüş ve sabit süre (5 dk) ve farklı sıcaklıklarda (210, 230 ve 260 °C) sentez yapılmıştır. Bu denemelerde CuSbS₂’nin tek fazlı olarak elde edilemediği XRD analizi yardımı ile belirlenmiştir. Bunun, Cu ve Sb katyonlarının reaktifliklerin farklı olması ve Sb katyonunun oleylamin içindeki çözünürlüğünün kısıtlı olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu nedenle sentez sıcaklığı 230 °C olarak belirlenmiş ve çözücü kompozisyonunda değişiklikler yapılmıştır. Çizelge 4.3’te kullanılan bu kompozisyonlar verilmektedir.

Çizelge 4.3. CuSbS₂ partiküllerinin üretim çalışmalarında kullanılan kompozisyonlar

Deneme	CuCl	SbCl ₃	Sülfür	Çözücü ve miktarı	Sentez sıcaklığı ve süresi
1	0,45	0,45	1,125	7 mL Oleylamin	210, 230 ve 260 °C; 5 dk
2	0,45	0,45	1,125	7 mL Oleylamin + 1 mL Oleik asit	230 °C; 5 dk
3	0,45	0,45	1,125	10 mL Oleylamin	210-260 °C; 5 dk

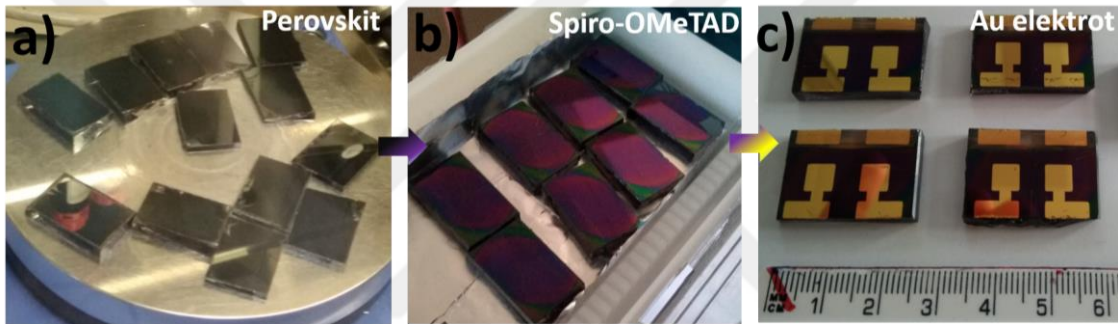
Deneme 2 ve 3 olarak verilen kompozisyonlarda, CuSbS₂ partikülleri 230 °C’de tek fazlı olarak başarı ile sentezlenmiştir. Ancak, deneme 2 ile verilen kompozisyonda ikinci bir organik ligandın (oleik asit) daha işin içine girmesi nedeniyle çalışmalara deneme 3 kompozisyonu ile devam edilmiştir. 10 mL oleylamin üzerinden üretim sıcaklığının optimize edilmesi için bekleme süresi sabit tutularak (5 dk.) farklı sıcaklıklarda (210-260 °C) sentezler yapılmıştır. Üretilen partiküller için, Bölüm 5.1.2.1’de detaylı bir şekilde açıklanan karakterizasyon işlemleri sonrası, 230 °C’de sentezlenmiş olanların diğer sıcaklıklarda elde edilen partiküllerden daha homojen boyut dağılımına sahip oldukları tespit edilmiş ve ileriki işlemlerde bu partiküllerin boşluk taşıyıcı tabaka üretiminde kullanılmasına karar verilmiştir.

CuSbS₂ partiküllerinin boşluk taşıyıcı tabaka oluşturmak üzere hücrelere entegrasyonu amacı ile bu partiküller klorobenzen içerisinde dağıtılmış ve en iyi kaplama parametrelerini bulmak için; süspansiyon konsantrasyonu, döndürmeli kaplama cihazı dönme hızı ve kaplama kat sayısı değiştirilerek perovskit film üzerine kaplanmıştır. Üretilen hücrelerin I-V ölçümleri ve CuSbS₂ filmlerin FE-SEM

görüntüleri üzerinden yorum yapılarak, optimum kaplama parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

4.1.4. Au elektrot kaplanması

Spiro-OMeTAD kullanılarak hazırlanan hücreler, başka bir eldivenli kabin içerisinde, spiro-OMeTAD'ın oksitlenmesi için 1 gün kuru havada bekletilmiş ve son olarak, üzerlerine termal buharlaştırma yöntemi ile 80 nm Au kaplanarak hücre üretimi tamamlanmıştır. CuSbS₂ ile üretilen hücreler üzerine Au kaplama aynı gün içerisinde gerçekleştirilmiştir. Perovskit, Spiro-OMeTAD ve Au kaplama sonrası TiO₂ esaslı mezoskopik hücrelere ait fotoğraflar Şekil 4.4'te verilmektedir.

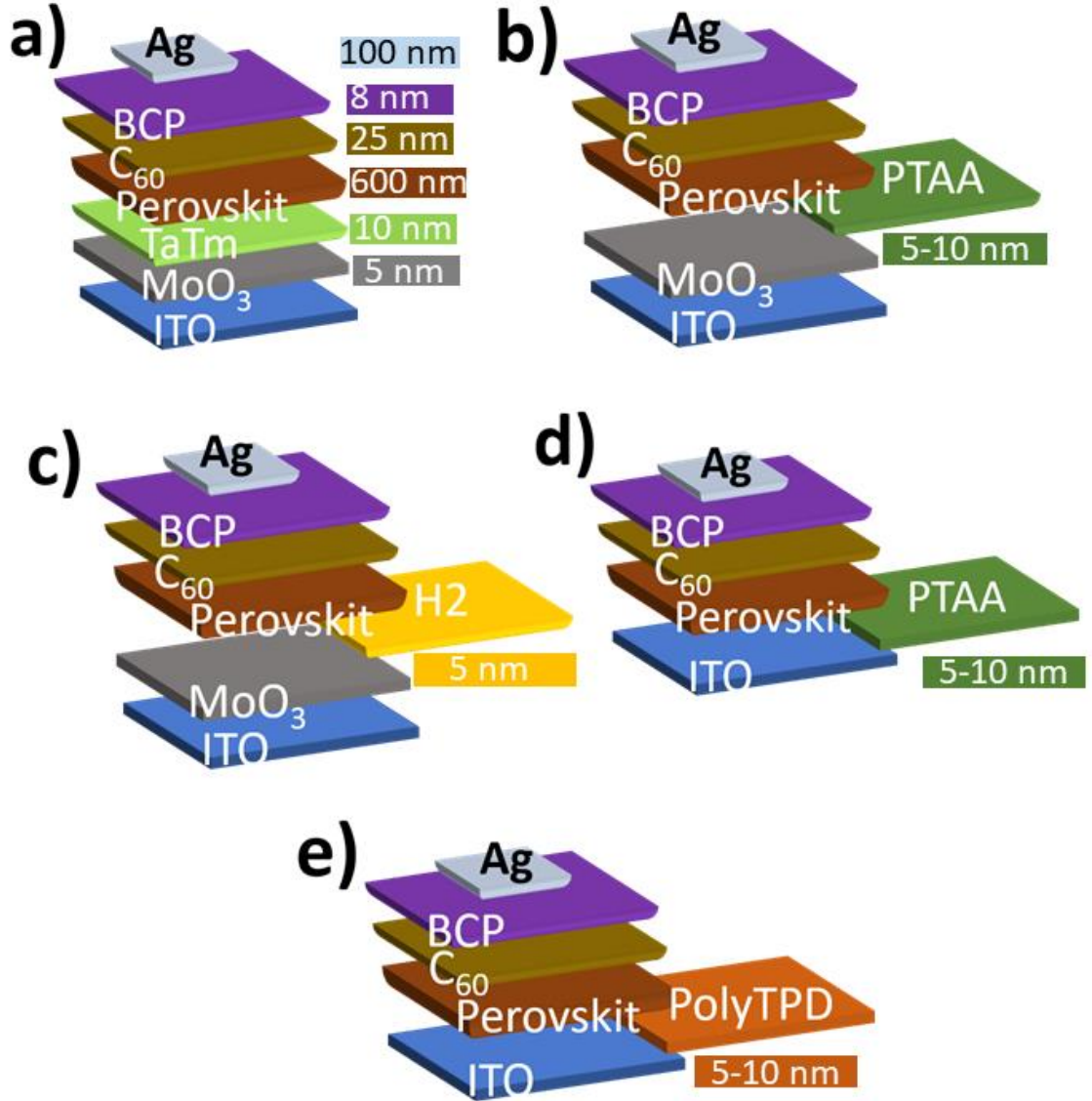


Şekil 4.4. (a) Perovskit, (b) Spiro-OMeTAD ve (c) Au elektrot film kaplama sonrası TiO₂ esaslı mezoskopik hücrelere ait fotoğraflar

4.2. Isıl Buhar Biriktirme Yöntemi ile Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi

Daha önceden de bahsedildiği üzere bu tez çalışmasında perovskit güneş hücrelerinin eldesinde iki ayrı yöntem kullanılmıştır. Bunlardan ikincisi ısıl buhar biriktirmedir. Bu yöntem ile döndürmeli kaplama yöntemine kıyasla daha büyük alanlarda homojen perovskit film üretimi mümkündür. Bu durum kütleli hücre üretimi açısından düşünüldüğünde bir avantajdır. Diğer taraftan, literatür çalışmaları incelendiğinde, ısıl buhar biriktirme yöntemi ile n-i-p konfigürasyonunda üretilen hücrelerin verim değerlerinin, p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelere kıyasla düşük olduğu görülmektedir (Pérez-del-Rey ve ark., 2019). Bu nedenle tez çalışması kapsamında, ısıl buhar biriktirme yöntemi kullanılarak sadece p-i-n konfigürasyonunda hücreler üretilmiştir. Üretilen bu hücrelerde; perovskit tabakası olarak MAPbI₃, boşluk taşıyıcı tabaka olarak MoO₃/TaTm, MoO₃/H₂, MoO₃/PTAA, PTAA ve PolyTPD gibi

farklı malzemeler, elektron taşıyıcı tabaka olarak ise C_{60} /BCP kullanılmıştır. Üretilen bu hücrelerin şematik çizimi Şekil 4.5'te görülmektedir. Bu hücrelerden, MoO_3 /TaTm ve MoO_3 /H₂'nin boşluk taşıyıcı olarak kullanılanlarda bütün tabakalar ısı buharlaştırma ile kaplanmıştır. Diğer hücrelerde, PTAA ve PolyTPD tabakaları döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Hücrelerin üretimi sırasında kullanılan kimyasallar, markaları ve özellikleri Çizelge 4.4'te verilmektedir.



Şekil 4.5. (a) MoO_3 /TaTm, (b) MoO_3 /PTAA, (c) MoO_3 /H₂, (d) PTAA ve (e) PolyTPD'nin boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanıldığı, ısı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen hücrelerin şematik çizimi

Çizelge 4.4. Isıl buhar biriktirme yöntemi ile perovskit güneş hücre üretim çalışmalarında kullanılan başlangıç malzemeleri ve amaçları

Kimyasal	Marka/saflık	Amaç
MoO ₃	Sigma Aldrich, %99,9	Boşluk taşıyıcı tabaka
TaTm	Novaled GmbH	Boşluk taşıyıcı tabaka
H ₂	Kaunas Teknoloji Üniversitesinde sentezlenmiştir	Boşluk taşıyıcı tabaka
PTAA	Sigma Aldrich Mol ağı:7000-10000	Boşluk taşıyıcı tabaka
PolyTPD	American Dye source	Boşluk taşıyıcı tabaka
MAI	Lumtec, >99,5	Perovskit başlangıç malz.
PbI ₂	Lumtec, %99,99	Perovskit başlangıç malz.
C ₆₀	Sigma Aldrich, %99,9	Elektron taşıyıcı tabaka
BCP	Lumtec, %99	Metal elektrot – elektron taşıyıcı tabaka ara yüzey

4.2.1. Boşluk taşıyıcı tabakaların kaplanması

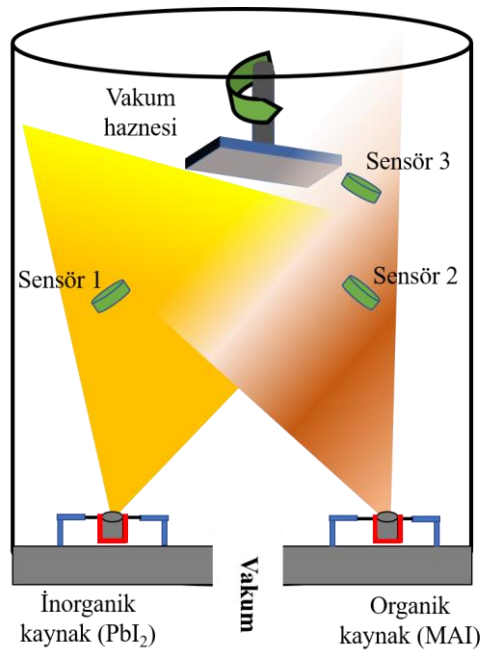
Isıl buhar biriktirme ile üretilen perovskit güneş hücrelerinde, levha direnci $\sim 13 \Omega/\square$ olan ve fotolitografi ile yüzeyi desenlendirilmiş 3 cm x 3 cm boyutlarında Naranjo maraka ITO altlıklar kullanılmıştır. Kaplama öncesi, altlıklar sırasıyla deterjanlı saf su, saf su, aseton, etanol ve UV/ozon kullanılarak temizlenmiştir. MoO₃/TaTm, MoO₃/H₂ ve MoO₃/PTAA'nın boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı hücrelerde, MoO₃ tabakası, ön elektrot olarak kullanılan ITO'nun iş fonksiyonunu arttırmak ve yük aktarımını kolaylaştırmak için kullanılmıştır. Bu tabaka, eldivenli kabin içerisinde bulunan bir ısı buhar biriktirme sisteminde, $\sim 10^{-6}$ mbar vakumda, 5 nm kalınlıkta olacak şekilde ITO üstüne kaplanmıştır. TaTm ve H₂ tabakaları da eldivenli kabin içerisinde bulunan ve organik malzemelerin kaplanması için kullanılan başka bir vakum haznesinde yine ısı buhar biriktirme ile sırasıyla 10 ve 5 nm kalınlığında olacak şekilde MoO₃ tabakası üzerine kaplanmıştır. Kaplama sırasında film kalınlıkları QCM sensör ile kontrol edilmiştir. Son olarak, MoO₃/TaTm tabakası eldivenli kabin içerisinde 10 dk boyunca azot atmosferi altında 140 °C sıcaklıkta ısıtıcı tabla üzerinde bekletmek sureti ile tavlannmıştır.

Hücrelerin üretiminde boşluk taşıyıcı tabaka olarak PTAA ve PolyTPD kullanımı durumunda, bu tabakalar ITO üstünde, bir başka eldivenli kabin içerisinde

döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Kaplama öncesi gerekli çözeltiler, PTAA'nın 1,5 mg/mL olacak şekilde toluen içerisinde, polyTPD'nin ise 7 mg/mL olacak şekilde klorobenzen içerisinde çözündürülmesi ile elde edilmiştir. Bu çözeltiler önce 3000 rpm'de ITO üzerine kaplanmış daha sonra yine azot atmosferinde ve 100 °C sıcaklıkta 10 dk. tavlantıya tabi tutulmuştur. Üretilen hücrelerin öncelikle 65 °C'de termal kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir (kararlılık çalışmaları ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 4.4'te verilmektedir). Yapılan çalışmalarda, sadece PTAA kullanılarak üretilen hücrelerin termal olarak daha kararlı olduğu tespit edilmiş ve PTAA kalınlığı optimize edilerek (örneğin farklı dönme hızları: 1000, 3000, 5000 ve 7000 rpm) yüksek verimli perovskit güneş hücreleri üretilmeye çalışılmıştır.

4.2.2. Perovskit filmlerin üretilmesi

Literatürdeki ısı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üretilen perovskit tabaka üzerine çalışmalar incelendiğinde, yüksek verimlerin MAPbI₃ kompozisyonunda tabaka üretimi ile elde edildiği görülmektedir (Momblona ve ark., 2016; Pérez-del-Rey ve ark., 2019). Bunun sebebi, çok katyonlu ve anyonlu perovskit bileşiklerin kompozisyon kontrolünün eş zamanlı buharlaştırmada zor olmasıdır. Bu nedenden dolayı bu çalışmada da soğurucu tabaka olarak MAPbI₃ bileşiği kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Isıl buhar biriktirme yöntemi ile MAPbI₃ film üretiminin şematik gösterimi

MAPbI₃ bileşiğı, eldivenli kabin içinde bulunan vakum haznesinde PbI₂ ve MAI tozlarının eş zamanlı olarak buharlaştırılması ile boşluk taşıyıcı tabakalar üzerinde biriktirilmiştir. Bu üretim için; malzeme buharlaştırılmasında iki ayrı buharlaştırma kaynağı ve kalınlık kontrolüne yönelik üç ayrı QCM sensörü kullanılmıştır. Üretim düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4.6'da verilmektedir. Şekilde şematik olarak konumları gösterilen sensör 1 ve 2 ile başlangıç malzemelerinin buharlaşma hızı tespit edilirken, üretilen perovskit film kalınlığı sensör 3 kullanılarak belirlenmiştir. Vakum haznesinin, vakum seviyesi 3×10^{-6} mbar'a ulaştığında, alümina potalar içinde bulunan MAI kaynağı 80 °C, PbI₂ kaynağı ise 290 °C'ye ısıtılmıştır. MAI buharlaşma hızı 1 Å/s, PbI₂ buharlaşma hızı ise 0,6 Å/s'ye ulaştığında cam altlık tutucusunun hemen altında bulunan perde açılmıştır. Perovskit film kalınlığının 600 nm olması ile birlikte, perde kapatılmış ve başlangıç malzemelerinin buharlaşmasını sağlayan kaynaklar oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sensör 1 ve 2'de okunan buharlaşma hızları sıfırlandıktan sonra hazne içerisine azot gazı gönderilerek haznenin atmosfer basıncına gelmesi sağlanmıştır. Film oluşum sonrası herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

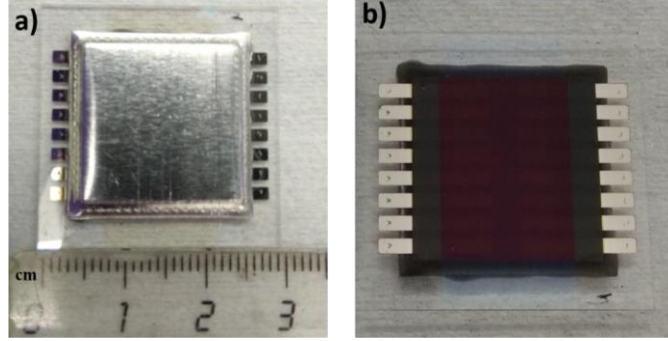
4.2.3. Elektron taşıyıcı tabakaların kaplanması

Perovskit filmin üretildiğı vakum haznesi açılarak, PbI₂ ve MAI başlangıç malzemeleri çıkarılmış yerlerine ise alümina potalar içerisinde C₆₀ ve BCP malzemeleri konulmuştur. Hazne 10^{-5} mbar vakum seviyesine ulaştıktan sonra, öncelikle C₆₀ kaynağı 380 °C'ye ısıtılarak buharlaşma hızı 0,5 Å/s olarak ayarlanmıştır. 25 nm C₆₀ kaplandıktan sonra perde kapatılmış ve C₆₀ kaynağı oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sonrasında BCP kaynak sıcaklığı 120 °C'ye çıkarılmış ve buharlaşma hızı 0,3 Å/s olarak ayarlanmıştır. BCP tabakanın kalınlığı 8 nm'ye ulaştığında perde kapatılmış ve buharlaştırma kaynağı oda sıcaklığına soğutulmuştur.

4.2.4. Cr ve Ag elektrot kaplanması ve hücre kapsüllenmesi

Son olarak, üretilen hücreler sadece metal buharlaştırma için kullanılan başka bir buharlaştırma sistemine aktarılmıştır. Isıl kararlılık testi için, üretilen hücrelerden bir kısmına farklı kalınlıklarda (10, 15 ve 20 nm) Cr tabakası kaplanmıştır. Sonrasında ise 100 nm Ag elektrotu kaplanarak hücre üretimi tamamlanmıştır. Üretilen bu hücrelerde

kullanılan tabakaların atmosfer koşullarında kararsız olması nedeni ile, hücreler Al plaka ve Araldite marka epoksi yapıştırıcı kullanılarak kapsüllenmiş ve eldivenli kabin dışına çıkarılarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen hücrelerin kapsülasyon sonrası ön ve arka yüzeyinden çekilen fotoğrafı Şekil 4.7’de verilmektedir.



Şekil 4.7. Isıl buhar biriktirme yöntemi ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin kapsülasyon sonrası **(a)** ön ve **(b)** arka yüzey dijital fotoğrafı

4.3. Üretilen Malzemelerin Karakterizasyonu

Çözelti ve buhar biriktirme esaslı yöntemlerle üretilen perovskit bileşiklerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri; X-ışınları kırınımı (XRD), Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve Ultraviyole-görünür (UV-vis) spektrofotometresi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bunlara ek olarak, ısı buhar biriktirme ile üretilen perovskit bileşiğinin, Atomik Kuvvet Mikroskobu ile (AFM) yüzey özellikleri de belirlenmiştir.

İnorganik boşluk taşıyıcı olarak sentezlenen CuSbS_2 partiküllerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri; XRD, SEM, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi ve reflektans ölçümleri ile detaylı bir şekilde incelenmiştir.

4.3.1. XRD ölçümleri

Üretilen perovskit filmler ve CuSbS_2 partiküllerinin XRD ölçümleri Bruker D8 ADVANCE ve Empyrean PANalytical marka cihazlar (40 kV, 40mA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler; $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) radyasyonu ile Bragg–Brentano modunda, $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı kullanılarak yapılmıştır.

4.3.2. SEM ve AFM ölçümleri

Sıcak besleme yöntemi ile sentezlenen CuSbS_2 partiküllerin morfolojileri, perovskit güneş hücre üretimi için kaplanan tabakaların yüzey görüntüsü ve üretilen cihazların kesit görüntüleri Hitachi S-4800 ve Hitachi SU-5000 marka FE-SEM ile incelenmiştir. Isıl buhar biriktirme ile üretilen perovskit filmlerin yüzey morfolojileri ayrıca Multimode SPM, Veeco marka AFM ile temaslı yöntem modunda $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ve $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ boyutunda alanlarda analiz edilmiştir.

4.3.3. UV-Vis ve reflektans spektrofotometre ölçümleri

Sıcak besleme yöntemi ile üretilen CuSbS_2 partiküllerinin optik özellikleri, Shimadzu ISR-2600 marka cihaz ile 300-1100 nm dalga boyları arasında difüz reflektans spektrofotometre ölçümleri ile belirlenmiştir. Öncelikle referans numune olarak kullanılan BaSO_4 tozlarının, sonrasında BaSO_4 tozları üzerine yayılan CuSbS_2 partiküllerinin reflektans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Perovskit filmlerin optik özellikleri ise Shimadzu ISR-2600 ve Avantes Avaspec-2048 marka cihazlarla 550-850 nm dalga boyları arasında optik geçirgenlik ölçümleri ile belirlenmiştir.

4.3.4. FTIR ve Raman spektroskopisi ölçümleri

Üretilen CuSbS_2 partiküllerin Raman spektrumu, 532 nm diyot pompalı katı-hal lazer kullanılarak Renishaw inVia marka Raman spektrofotometre ($130\text{-}500\ \text{cm}^{-1}$) ve FTIR spektrumları ise Bruker marka VERTEX-70 FTIR spektrofotometre ($4000\text{-}450\ \text{cm}^{-1}$) kullanılarak elde edilmiştir.

4.4. Üretilen Hücrelerin Karakterizasyonu

Çözelti esaslı yöntem ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin I-V ölçümleri Keithley 2400 marka kaynak ölçüm (source meter) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, OAI Trisol marka güneş similatörü yardımı ile standart A.M 1,5G $100\ \text{mW/cm}^2$ aydınlatma altında yapılmıştır. Ölçüm sırasında siyah metal maske kullanılarak, hücrenin aktif alanı $0,16\ \text{cm}^2$ olarak ayarlanmış ve ölçüm sonrası elde edilen akım değeri aktif alana bölünerek akım yoğunluğu (J) değerleri hesaplanmıştır. I-V ölçümleri -0,2 ile 1,2 V arasında 0,02 V adım aralığı ile gerçekleştirilmiştir. I-V

ölçümleri sonucu elde edilen kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}) ve dolum faktörü (FF) değerleri ve Eşitlik 4.1 kullanılarak hücrelerin verim (η) değeri hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (4.1)$$

Eşitlikte, η verimi, V_{oc} açık devre gerilimini, J_{sc} kısa devre akım yoğunluğunu, FF dolum faktörünü ve P_{in} ise gelen ışık şiddetinin gücünü ifade etmektedir.

Isıl buhar biriktirme ile üretilen hücrelerin karakterizasyon işlemleri yapılmadan önce, eldivenli kabin içerisinde Al plaka ve Araldite 2014-2 marka epoksi yapıştırıcı kullanılarak hücreler kapsüllenmiştir. Kapsülasyon işlemi yapılan hücrelerin I-V ölçümleri Keithley 2612A marka kaynak ölçüm cihazı ile eldivenli kabin dışında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Abet 10500 marka güneş similatörü ile A.M 1,5G 100 mW/cm² aydınlatma altında yapılmıştır. Her ölçüm öncesi, referans silisyum hücre ile similatörün ışık şiddeti kalibre edilmiştir. Ölçüm sırasında maske kullanılarak aktif alan 0,05 cm² olarak ayarlanmış ve akım yoğunluğu değeri, elde edilen akımın aktif alana bölünmesi ile bulunmuştur. I-V ölçümleri -0,2 ile 1,2 V arasında 0,01 V adım aralığı ile gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 4.1. ile hücrelerin verim değerleri hesaplanmıştır. Işık şiddetine bağlı fotovoltaiik parametrelerin değişimini incelemek için LOT-QuantumDesign GmbH marka filtreler ölçüm öncesi ışık kaynağı ve hücre arasına yerleştirilerek hücre üzerine düşen ışık şiddetleri ayarlanmıştır.

Oda sıcaklığı ve 65 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen raf ömrü deneylerinde, hücreler eldivenli kabin içerisinde yaşlandırılmıştır. 65 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen yaşlandırma deneyi için ısıtıcı tabla kullanılmıştır. Yaşlandırma işlemi ile fotovoltaiik parametrelerin değişimini incelemek için, hücreler her 150 saatte bir eldivenli kabin dışına çıkarılarak I-V ölçümleri yapılmıştır.

Heraeus (HT 4002) marka sıcaklık çevrim fırını kullanılarak, hücreler oda sıcaklığı ve 85 °C arasında 200 kere termal çevrime maruz bırakılmıştır. Her 50 çevrim sonunda, I-V ölçümleri yapılarak fotovoltaiik parametrelerin değişimi incelenmiştir.

Çalışma durumu kararlılık testleri, N₂ ile doldurulmuş bir hazne içerisinde, Candlelight tarafından geliştirilmiş bir yazılım yardımı ile maksimum güç noktası takip edilerek LED ışık altında (100 mW/cm²) gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında hazne

etrafında su sirkülasyonu yapılarak, ortam sıcaklığının 30 °C'yi geçmemesi sağlanmıştır.



5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez çalışması kapsamında çözelti ve ısı buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak üretilen perovskit hücrelerin gerek ayrı ayrı tabakalar gerekse tamamlanmış cihaz üzerinde yapılan analizlerin sonuçları verilecektir.

Yukarıdaki kısımlarda da belirtildiği üzere çözelti esaslı hücre üretiminde kontrol hücresi olarak öncelikle FTO/k-TiO₂/m-TiO₂/perovskit/Spiro-OMeTAD/Au konfigürasyonunda hücrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu hücrelerde perovskit tabakası MAPbI₃ ve Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) olmak üzere iki farklı kompozisyonda bileşimden üretilmiştir. Sonrasında, Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) kompozisyonuna sahip perovskit ile birlikte k-TiO₂/m-TiO₂'ye alternatif olarak SnO₂'nin elektron taşıyıcı olarak kullanıldığı hücrelerin üretimi yapılmıştır. Son olarak TiO₂ elektron taşıyıcı tabaka üzerinde büyütülen Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) kompozisyonuna sahip perovskit ile birlikte CuSbS₂ boşluk taşıyıcı kullanımı gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle çözelti esaslı yöntem kullanılarak üretilen perovskit hücrelerin karakterizasyonları ile elde edilen bulgular öncelikle Spiro-OMeTAD içeren hücreler üzerinden XRD, UV-Vis spektrofotometre ve I-V ölçümleri ile verilmiştir. Bu aşama aslında perovskit güneş hücresi üretim basamaklarının ve gerekli parametrelerin öğrenilmesi/belirlenmesi aşaması olarak düşünülebilir. Sonrasında, CuSbS₂ partikülleri yapısal, morfolojik ve optik özellikleri açısından incelenmiş, ardından bu konuda bir tartışma verilmiş ve bu partiküller ile üretimi yapılan hücrelerin performansları değerlendirilmiştir.

Isıl buhar biriktirme ile ilgili kısımda öncelikle kontrol hücresi olarak, bütün tabakaları bu yöntem ile üretilen ve literatürdeki en yüksek verimlerden birinin elde edildiği ITO/MoO₃/TaTm/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag konfigürasyonunda hücreler oluşturulmuştur. Literatürde bu konfigürasyonda üretilen hücrelerle ilgili bir kararlılık çalışması bulunmadığından, tez çalışmasında öncelikle bu hücrelerin üretimi, fotovoltaj karakterizasyonları ve termal kararlılıkları üzerine odaklanmıştır. BCP ve Ag arasına farklı kalınlıklarda Cr kaplayarak ve farklı boşluk taşıyıcı malzemeler kullanılarak 65 °C'de yaşlandırma sonrası fotovoltaj parametreler incelenmiştir. Hücrelerde, boşluk taşıyıcı malzemeler olarak MoO₃/PTAA, MoO₃/H₂ PTAA ve PolyTPD kullanılmıştır. Bunlar içerisinde, PTAA kullanılarak üretilen hücrelerin diğerlerine kıyasla termal olarak daha kararlı olduğu tespit edilmiş ve öncelikle üretilen

bu hücrelerin fotovoltaiik parametrelerinin geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır. PTAA üzerine üretilen perovskit filmin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin incelemesi gerçekleştirilmiş ve hücrelerin I-V ölçümleri sonrası fotovoltaiik parametreleri değerlendirilmiştir. Son olarak bu hücrelerin oda sıcaklığı ve 65 °C’de raf ömrü, oda sıcaklığı ve 85 °C arası termal çevrim ve çalışma durumunda kararlılık davranışları ortaya konulmuştur.

5.1. Çözelti Esaslı Yöntem ile Üretilen Perovskit Hücrelerin Karakterizasyonu

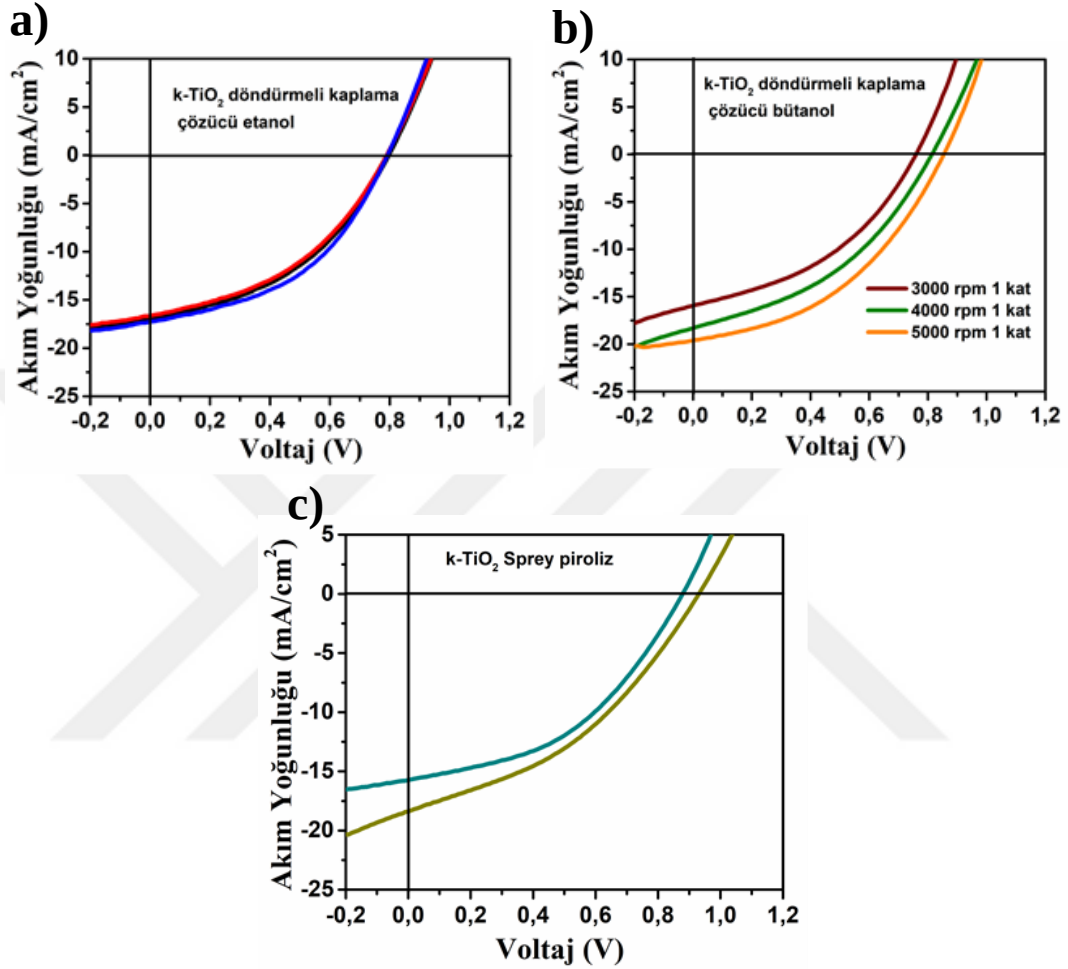
Spiro-OMeTAD kullanılarak TiO₂ üretiminin optimize edildiği ilk MAPbI₃ esaslı hücrelerde, öncelikle I-V ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Sonrasında tabakaların karakterizasyonları yapılarak, I-V ölçümleri sonucu elde edilen veriler değerlendirilmiştir. MAPbI₃ yerine Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) kullanılarak üretilen hücrelerde, öncelikle perovskit tabakanın yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve sonrasında I-V ölçümleri ile TiO₂ ve SnO₂ esaslı hücrelerin karakterizasyonları yapılmıştır.

5.1.1. Organik boşluk taşıyıcı kullanılarak üretilen hücreler

5.1.1.1 MAPbI₃ esaslı hücrelerin I-V ölçümleri

Yapılan ilk çalışmalarda k-TiO₂’nin kaplama parametreleri değiştirilerek optimum verim değerleri elde edilmeye çalışılmıştır. Öncelikle titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) ve etanol ile hazırlanmış çözelti, döndürmeli kaplama yöntemi ile 3000 rpm’de 1 kat FTO üzerine kaplanmış ve 450 °C sıcaklıkta ısıtılarak uygulanarak k-TiO₂ tabakası oluşturulmuştur. Bu tabaka kullanılarak aynı şartlarda üretilen mezoskopik 3 hücreye ait J-V grafiği Şekil 5.1 (a)’da verilmektedir. Verilen J-V grafiğinden de görüldüğü üzere, aynı şartlarda üretilen bu hücrelerden elde edilen V_{oc}, J_{sc} ve FF değerleri arasında ufak farklar olsa da, sonuçlar birbirine oldukça yakındır. İlgili değerler, V_{oc} : ~0,8 V, J_{sc}:~17 mA/cm² ve FF:~0,45 olarak bulunmuştur. Elde edilen verim ise ~%6’dır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde mezoyapılı MAPbI₃ esaslı hücrelerden %20 üzerinde verim değerlerine ulaşabildiği görülmektedir. Örneğin Son ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, TiO₂’nin elektron taşıyıcı, Spiro-

OMeTAD'ın boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı MAPbI₃ esaslı mezoskopik hücrelerde %20,4 verim değeri elde edilmiştir. Bu hücrede V_{oc} : ~1,11 V, J_{sc} : 23,7 mA/cm² ve FF : ~0,76 olarak rapor edilmiştir. Benzer şekilde üretilen bu hücre ile burada üretilen hücre karşılaştırıldığında, ulaşılan değerlerin oldukça düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1. (a) Etanol, **(b)** butanol ile hazırlanmış çözelti kullanılarak döndürmeli kaplama ile biriktirilmiş ve **(c)** sprej piroliz yöntemi kullanılarak biriktirilmiş k-TiO₂ elektron taşıyıcı tabakaya sahip perovskit hücrelere ait J-V grafikleri

Titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat)'ın butanol içerisinde çözündüğü ve boşluksuz TiO₂ filmlerin başarı ile üretildiği pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle etanol yerine butanol kullanılarak k-TiO₂ filmler üretilmesine karar verilmiştir. Butanol kullanılarak farklı kalınlıklarda döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanan k-TiO₂ üzerine üretilen perovskit hücrelere ait J-V grafiği ve fotovoltaiik parametreler sırasıyla Şekil 5.1 (b) ve Çizelge 5.1'de verilmektedir. 3000 rpm'de 1 kat olarak üretilen hücreden elde edilen V_{oc} : ~0,76 V, J_{sc} : ~16 mA/cm² ve FF : ~0,40'dir. Verilen grafik ve çizelgeden, altlık dönme hızı arttıkça yani k-TiO₂ filmin kalınlığı azaldıkça üretilen

hücrelerin FF , V_{oc} ve J_{sc} değerlerinin bir miktar arttığı görülmektedir. Bu hücrelerden elde edilen en yüksek verim ise $\sim 7\%$ olarak hesaplanmıştır. Literatürle kıyaslandığında bu verim değeri hala oldukça düşüktür.

Çizelge 5.1. Bütanol kullanılarak farklı kalınlıklarda döndürmeli kaplama yöntemi ile 1 katman şeklinde kaplanan k-TiO₂ üzerine üretilen perovskit hücrelere ait fotovoltaiik parametreler

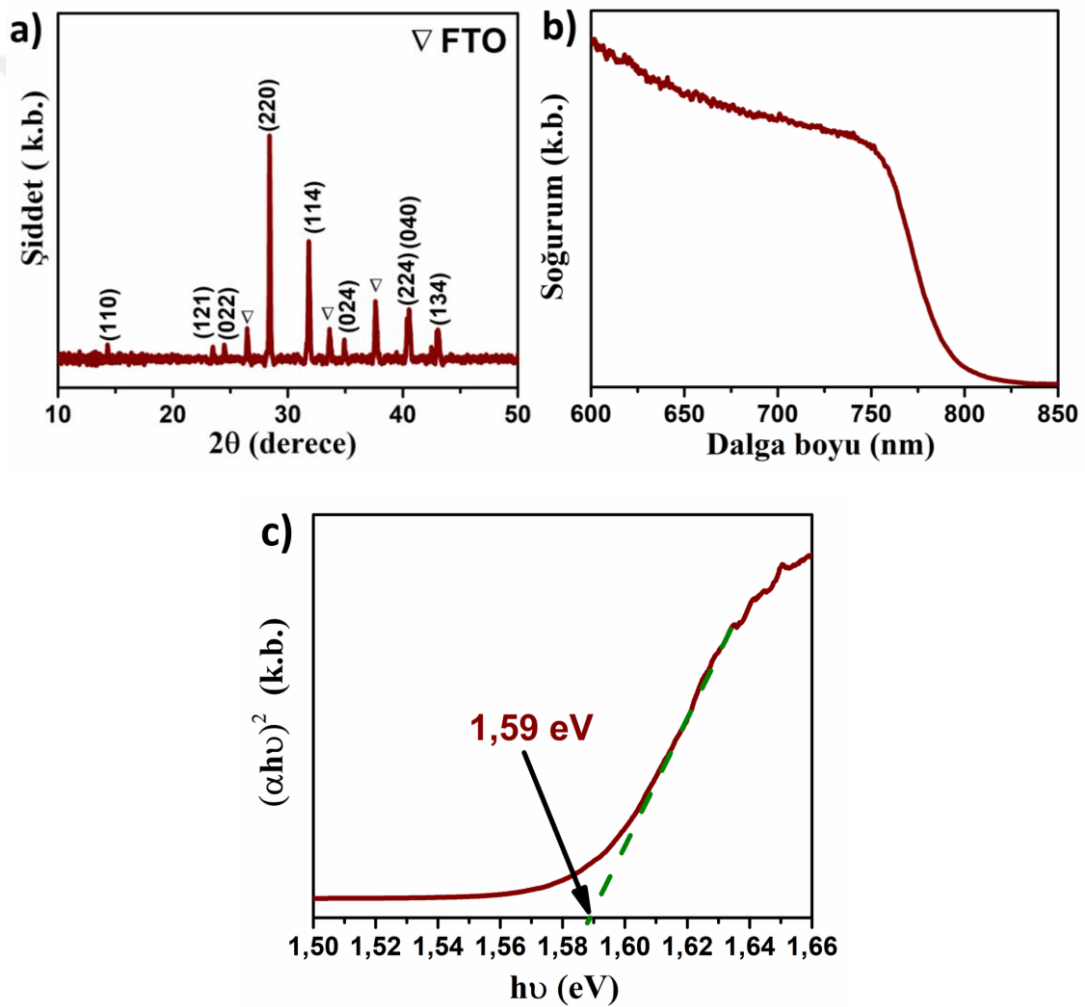
Kaplama parametresi	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF %	Verim %
3000 rpm	16	0,76	40	4,90
4000 rpm	18,3	0,80	40	5,94
5000 rpm	19,6	0,85	41	7,01

Sprey piroliz biriktirme ile üretilen k-TiO₂'nin kullanıldığı perovskit hücrelere ait J-V grafikleri de Şekil 5.1 (c)'de verilmiştir. Üretilen hücrelerde V_{oc} değerinin 0,93 V'a kadar arttığı, fakat FF ve J_{sc} değerlerinde çok gelişme olmadığı görülmektedir. Bu sonuç, k-TiO₂'nin döndürmeli kaplama ile üretildiği hücrelerde, görülen düşük V_{oc} 'nin nedenlerinden bir tanesinin k-TiO₂ olduğunu göstermekle birlikte düşük verimin sadece k-TiO₂'den kaynaklanmadığını da ortaya koymuştur. Üretilen hücrelerden umut vaat eden akım yoğunluğu elde edilmesine rağmen; V_{oc} ve FF değerlerinin literatürde yapılan çalışmalara kıyasla düşük olması, üretilen hücrede elektron ve boşluk çiftlerinin yeniden birleştiğine işaret etmektedir. Bu nedenle bu aşamada daha fazla ilerlemeden önce sentezlenen perovskit filmin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesine karar verilmiştir.

5.1.1.2. MAPbI₃ perovskit tabakanın yapısal ve optik özellikleri

Şekil 5.2 (a) çözelti esaslı yöntem ile üretilen MAPbI₃ filme ait XRD desenini göstermektedir. Yapılan incelemeler sonucunda, desende tetragonal kristal yapıya sahip MAPbI₃ fazı yanında altlık olarak kullanılan FTO fazına ait kırınım pikleri de tespit edilmiştir. Bu faza ait pikler, şekilde ters üçgen sembolü ile belirtilmiştir. MAPbI₃ fazına (ICSD: 238610) ait kırınım pikleri incelendiğinde, $2\theta = 28,40^\circ$ 'de bulunan (220) düzlemine ait kırınım pikinin diğer piklere göre oldukça şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum MAPbI₃'ün [220] doğrultusunda tercihi büyüme gösterdiğine işaret

etmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde tek adımlı antisolvent yöntemi kullanılarak üretilen yüksek verimli hücrelerde perovskit bileşiğin genelde rastgele yönelmiş (randomly oriented) kristallerden oluştuğu görülmektedir (Son ve ark., 2016; Muscarella ve ark., 2019). Bununla birlikte tetragonal kristal yapıya sahip [110] veya [002] yönünde tercihli büyüyen perovskit bileşikler de rapor edilmiştir (Docampo ve ark., 2014; Foley ve ark., 2017; Kavadiya ve ark., 2019). Perovskit kristalin tercihli veya gelişigüzel büyümüş olduğu yüksek verimli hücrelerde ortak özelliğin, perovskitin yoğun bir yapıda yani boşluksuz bir şekilde oluşması olduğu söylenebilir. Bu duruma ait açıklamalara bir sonraki bölümde yer verilmiştir.



Şekil 5.2. Döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilen MAPbI₃ filmlere ait (a) XRD deseni, (b) soğurum spektrumu ve (c) soğurum spektrumundan yararlanılarak çizilen $\alpha h\nu^2$ - $h\nu$ grafiği

Üretilen perovskit filmlerin optik özellikleri UV-Vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Filme ait soğurum spektrumu Şekil 5.2 (b)'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere üretilen perovskit filmin soğurum kıyısı ~778 nm'dir ve tabaka güneş

ışığı spektrumunun önemli bir kısmını soğurabilmektedir. Elde edilen bu soğurum spektrumundan malzemenin bant aralığı değeri de hesaplanabilmektedir. Optik soğurma katsayısı ile gelen fotonun enerjisi arasındaki ilişki Eşitlik 5.1 ile ifade edilmektedir.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (5.1)$$

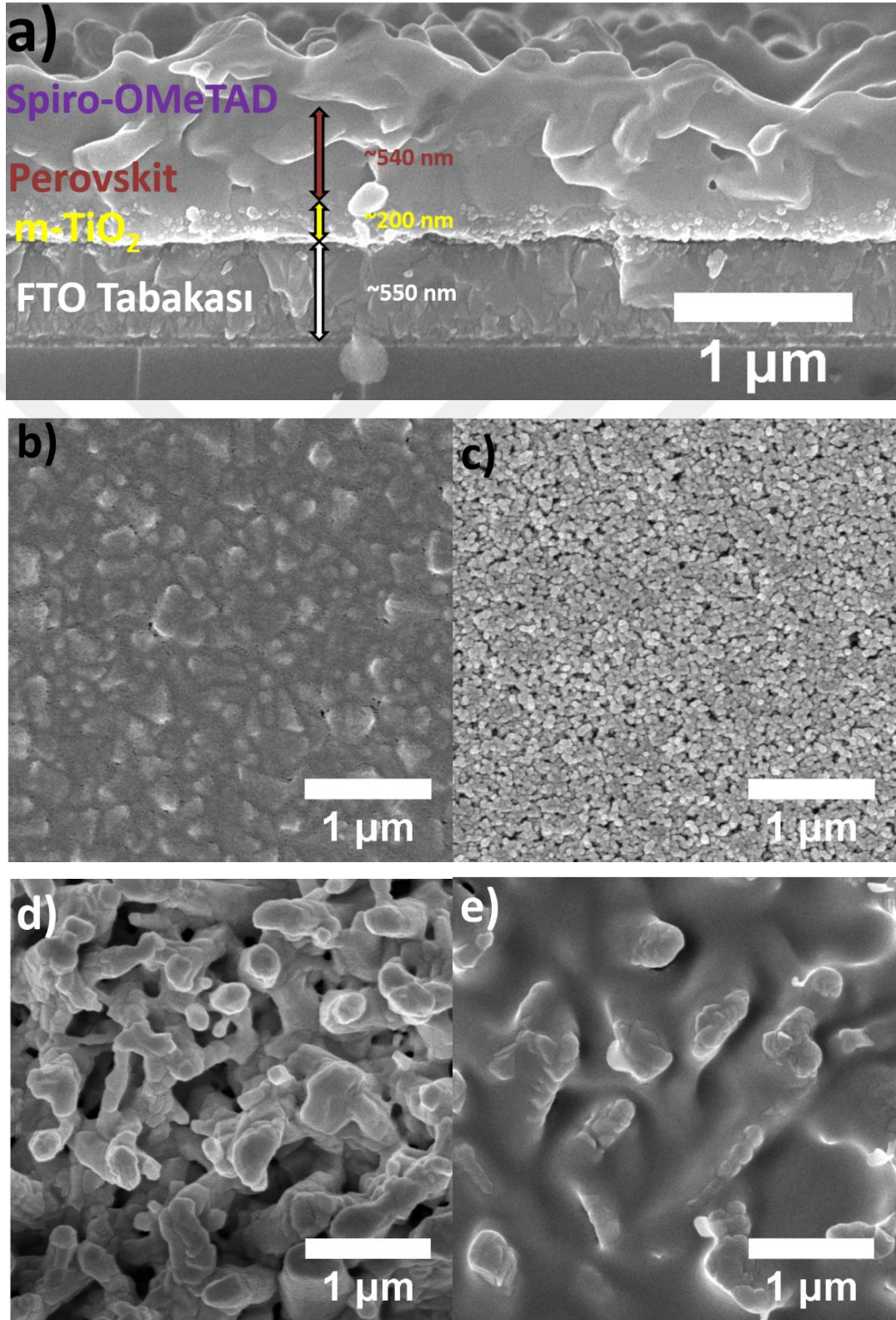
Eşitlikte, A sabit, E_g optik bant aralığı, h Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s) , ν frekans (Hz) ve α soğurma katsayısını ifade etmektedir. Eşitliğin sol tarafındaki n dolaylı bant aralığını bulmak için 1/2, direk bant aralığını bulmak için 2 değerini almaktadır. Bu yaklaşımda, $\alpha h\nu^2 - h\nu$ değişim eğrisinde, lineer kısma alınan teğetin $\alpha = 0$ 'ı kestiği noktadaki enerji değeri, o malzemenin direk optik bant aralığını vermektedir. Soğurma spektrumundan yararlanarak çizilen $\alpha h\nu^2 - h\nu$ grafiği ise Şekil 5.1 (c)'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, MAPbI₃ filmin direk optik bant aralığı 1,59 eV olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değer, literatürde tetragonal perovskit filmler için verilen deneysel değerlerle uyum içindedir.

MAPbI₃ fazının kristalin şekilde üretilmesi ve bu filmlerin umut vaat eden soğurma spektrumu ve direk bant aralığı değerine rağmen, hücrelerde ölçülen düşük verimin perovskit kristallerinin yönlü bir şekilde büyümesi ve buna bağlı olarak boşluklu bir film oluşumu ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle, perovskit hücrenin her bir katmanının FE-SEM ile incelenmesine karar verilmiştir.

5.1.1.3. MAPbI₃ esaslı hücrelerin FE-SEM analizi

Üretilen hücreleri oluşturan her bir tabakanın FE-SEM yüzey görüntüleri ve hücrenin kesit görüntüsü incelenerek, hücreyi oluşturan tabakaların homojen, boşluksuz ve istenilen kalınlıkta olup olmadığı belirlenmiştir. Burada kesitin yanında tek tek tüm tabakaların kaplama sonrası yüzey görüntüleri de alınarak, cihaz verimi açısından hangi tabaka ile ilgili bir sıkıntı olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Üretilen hücrenin kesit görüntüsü Şekil 5.3 (a)'da verilmektedir. Bu resimde, m-TiO₂ ve perovskit tabakaların sırasıyla ~200 ve ~540 nm kalınlıkta olduğu görülmektedir. Bu değerler, literatürde yüksek verim elde edilen hücrelerdeki kalınlık değerleri ile aynıdır. Şekil 5.3 (b)'de döndürmeli kaplama yöntemi ile 3000 rpm'de altlık üzerine biriktirilen k-TiO₂ katmanının yüzey görüntüsü verilmiştir. Bu resim, oluşturulan k-TiO₂ katmanında boşluklar olduğunu orataya koymaktadır. Ayrıca FTO katmanının alıılmış pürüzlü morfolojisinin

tam olarak belirli olmaması, k-TiO₂ filmin istenilenden (30-50 nm) daha kalın olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 5.3. (a) Üretilen perovskit hücrenin FE-SEM kesit görüntüsü, (b) k-TiO₂, (c) m-TiO₂, (d) perovskit, (e) Spiro-OMeTAD tabakalarına ait FE-SEM yüzey görüntüleri

Bu durum, hücrenin FF ve V_{oc} değerlerinin düşük olmasındaki nedenlerden bir tanesi olabilir.

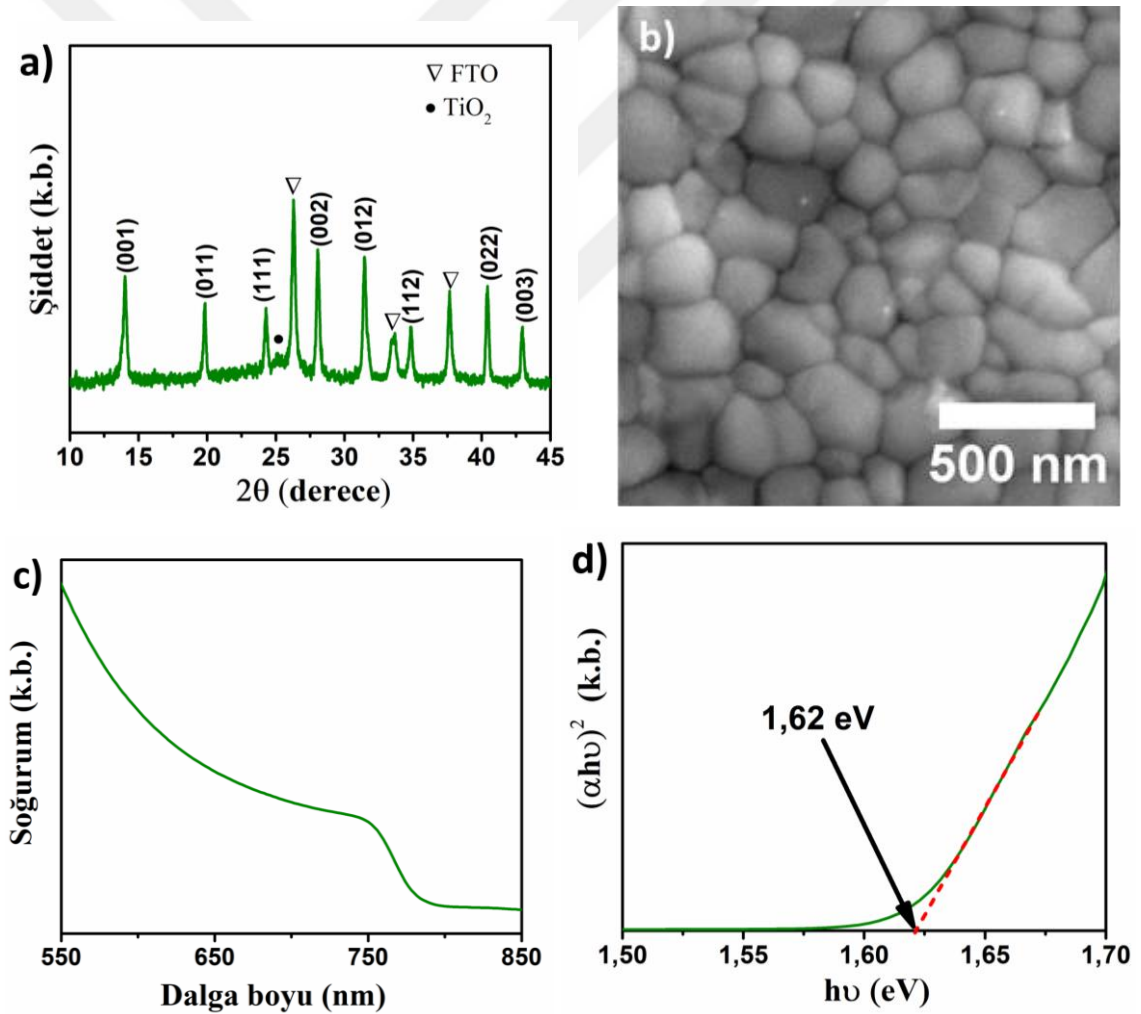
Şekil 5.3 (c)'de m-TiO₂'ye ait yüzey görüntüsü verilmiştir. m-TiO₂ tabakası homojen bir şekilde k-TiO₂ üzerine kaplanmıştır. Bu görüntüde filmde gözenek oluşumu da net bir şekilde farkedilmektedir. Şekil 5.3 (d)'de verilen perovskit filme ait yüzey görüntüsünden, perovskit filmin kolonlar ve bu kolonların arasında büyük boşluklar içerecek şekilde oluştuğu anlaşılmaktadır. Perovskit güneş hücrelerinde yeterli performans için boşluksuz ve büyük taneli perovskit oluşumu tercih edilmektedir. Böylesi bir perovskit tabakanın oluşması için antisolventin, MAPbI₃ çözünürlüğünü azaltarak hızlı bir şekilde çekirdeklenmesini sağlaması gerekmektedir. Bu morfoloji, perovskit film sentezinde antisolvent olarak kullanılan klorobenzenin miktarının az olması veya klorobenzen damlatmada geç kalınması gibi üretimsel hatalara işaret etmektedir. Şekil 5.3 (e)'de Spiro-OMeTAD'a ait yüzey görüntüsü görülmektedir. Resimden de anlaşılacağı üzere, alttaki perovskit tabakanın morfolojisi nedeni ile Spiro-OMeTAD, perovskit filmdeki boşlukların içine dolmuştur. Bu nedenle, bu görüntüde perovskit taneleri de görülmektedir. Bu durum, altın kaplama sonucunda perovskit ve Au arasında teması kaçınılmaz hale getirmekte ve bu nedenle perovskit tabakada oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yüksek verimle birbirinden ayıramadığı ortaya çıkmaktadır. Sonuçta da hücrenin sergilediği FF ve V_{oc} değerleri düşmektedir.

Yukarıda verilen değerlendirmeler fotovoltaiik parametrelerde gözlemlenen düşük değerlerin, asıl olarak MAPbI₃ tabakasının istenilen morfolojide üretilmemesinden kaynaklandığını ortaya koymuştur. Diğer taraftan, literatür çalışmaları incelendiğinde çözelti esaslı yöntem kullanımı durumunda Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) bileşimine sahip perovskit bileşiklerin, MAPbI₃'e kıyasla çok daha hızlı bir şekilde kristallendiği ve boşluksuz perovskit filmlerin kolaylıkla üretilbildiği görülmüştür. Bu nedenle, hücrelerin perovskit tabakasının MAPbI₃ yerine Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) bileşiklerinin kullanımı ile üretilmesine karar verilmiştir.

5.1.1.4. (CsFAMA)Pb(IBr)₃ perovskit tabakanın yapısal, morfolojik ve optik özellikleri

Sprey piroliz yöntemi kullanılarak elde edilmiş k-TiO₂ ve m-TiO₂ tabaka

üzerinde oluşturulan $\text{Cs}_{(0,05)}\text{FA}_{(0,85)}\text{MA}_{(0,1)}\text{PbI}_{(2,7)}\text{Br}_{(0,3)}$ kompozisyonuna sahip perovskit filmin kristal yapısı XRD analizi ile incelenmiştir. Şekil 5.4 (a)'da bu filme ait XRD deseni görülmektedir. Bu desende, üç katyon ve iki anyonlu bu bileşiğin kübik kristal yapıda kristallendiği görülmektedir (FAPbI_3 , ICSD 250736). FA esaslı bu perovskit bileşiğe MA ve Cs ilavesi, oda sıcaklığında kübik kristal yapıda kararlı kalmasını sağlamıştır. Özellikle, yüksek dipol momente sahip MA^+ katyonunun Pb halojen oktahedral kafesi ile güçlü bir etkileşime girdiği ve kübik kristal yapının kararlı kalmasında büyük katkısı olduğu bilinmektedir (Fan ve ark., 2019). Bu desende herhangi bir empürite faza ait pik gözlemlenmemiştir; fakat perovskit kristal yapıya ait pikler dışında perovskit tabakanın altında bulunan TiO_2 ve FTO altlığa ait piklerin de olduğu tespit edilmiştir.



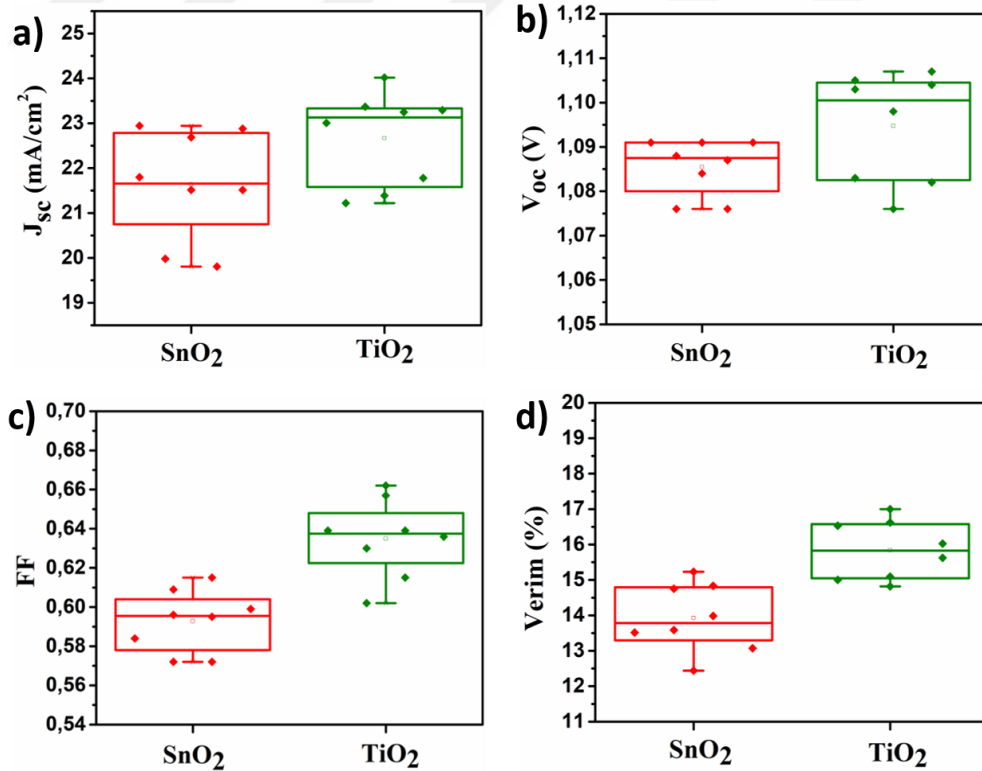
Şekil 5.4. Döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilen $(\text{CsFAMA})\text{Pb}(\text{IBr})_3$ filmlere ait (a) XRD deseni, (b) FE-SEM yüzey görüntüsü (c) soğurum spektrumu ve (d) soğurum spektrumundan yararlanarak çizilen $\alpha h\nu^2$ - $h\nu$ grafiği

Şekil 5.4 (b)'de perovskit filme ait FE-SEM yüzey görüntüsü verilmektedir. Bu görüntüden perovskit tabakanın boşluksuz bir şekilde başarı ile üretilmiş olduğu anlaşılmaktadır. Üretilen perovskit filmlerin ortalama tane boyutu yaklaşık olarak ~250 nm'dir. Üretilen bu filmlerin optik özellikleri UV-Vis spektrofotometre ölçümü ile belirlenmiştir. Perovskit filme ait soğurum grafiği Şekil 5.4 (c)'de verilmektedir. Üretilen perovskit filmin soğurum kıyısı ~765 nm olarak belirlenmiş ve bu nedenle MAPbI₃ gibi güneş ışığı spektrumunun önemli bir kısmını soğurabilmektedir. Soğurum spektrumundan yararlanarak çizilen $ah\nu^2-h\nu$ grafiği ise Şekil 5.4 (d)'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, filmin direk optik bant aralığı 1,62 eV olarak belirlenmiştir. Soğurum grafiği ve Tauc çizimi ile bulunan bant aralığı değerleri literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Mahesh ve ark., 2020). Bu sonuç da XRD analizini destekler nitelikte, perovskit filmlerin herhangi bir empürite faz olmadan sentezlenebildiğini göstermektedir.

5.1.1.5 (CsFAMA)Pb(I_{Br})₃ esaslı hücrelerin I-V ölçümleri

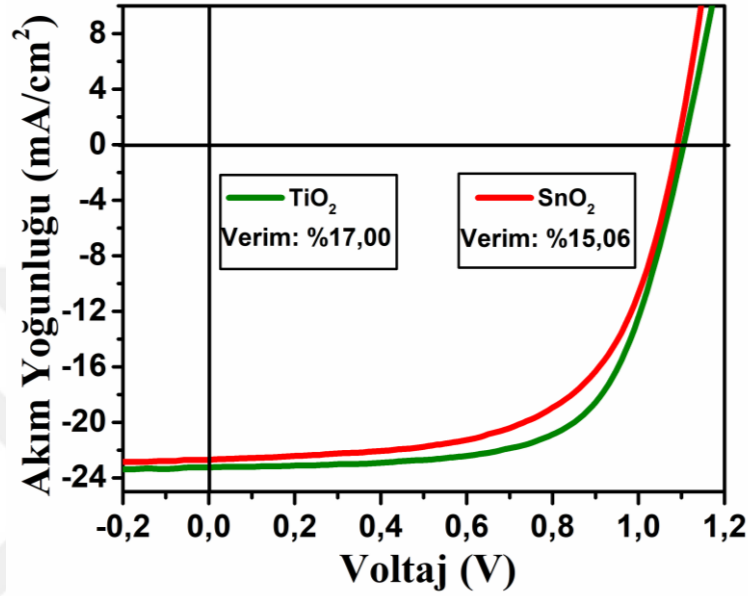
Perovskit filmlerin boşluksuz bir şekilde başarı ile üretilmesi sonrası, organik boşluk taşıyıcı olarak Spiro-OMeTAD'ın kullanıldığı (CsFAMA)Pb(I_{Br})₃ esaslı perovskit güneş hücreleri düzlemsel ve mezoskopik olarak iki farklı şekilde üretilmiştir. Mezoskopik hücrelerde elektron taşıyıcı tabaka olarak TiO₂, düzlemsel hücrelerde ise SnO₂ kullanılmıştır. Ölçümler sekiz farklı hücre üzerinden gerçekleştirilmiştir. TiO₂ ve SnO₂ kullanılarak üretilen 8 hücrenin fotovoltaiik parametrelerinin (J_{sc} , V_{oc} , FF ve verim) standart sapma grafikleri Şekil 5.5'de verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere, SnO₂ esaslı hücrelerin verim değerleri %12-15 arasında, TiO₂ esaslı hücrelerin verim değerleri ise %15-17 arasındadır. Yani perovskit tabaka üretiminin optimize edilmesi ile verimin önceki denemelere oranla oldukça artırılabilceği görülmüştür. Diğer taraftan, buradaki tüm hücreler, oldukça kontrollü bir biçimde ve tamamen aynı koşullarda hazırlanmak istense bile, hücrelerin fotovoltaiik parametrelerinde oldukça geniş bir aralıkta farklılıklar mevcuttur. Bu tespit, aynı zamanda perovskit hücrelerin çözelti esaslı yöntemlerle tekrarlı bir şekilde üretiminde aşılamayan problemler olduğunu da ortaya koymaktadır.

Yapılan deneyler sonucunda en yüksek verim değeri sergileyen hücelere ait geri beslem (1,2 V'dan -0,2 V'a) J-V grafikleri ve fotovoltaiik parametreleri sırasıyla Şekil 5.6. ve Çizelge 5.2'de verilmektedir. TiO_2 'in elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanıldığı mezoskopik hücrede V_{oc} : 1,105 V, J_{sc} : 23,38 mA/cm^2 , FF : 0,66'dır ve %17,0 verim elde edilmiştir. SnO_2 kullanılarak üretilen düzlemsel hücrelerde verim %15 seviyelerindedir ve bu hücre ile V_{oc} : 1,091 V, J_{sc} : 22,63 mA/cm^2 ve FF : 0,61 olarak ölçülmüştür. Mezo yapıli hücrelerde elektron transferinin daha kolay olmasından dolayı TiO_2 ve SnO_2 esasli hücrelerin fotovoltaiik parametrelerinin farklı olması zaten beklenen bir sonuçtur. Diğer taraftan, SnO_2 kullanılarak üretilen hücrelerde, SnO_2 tabakası 150 °C gibi düşük bir sıcaklıkta tavlanmakta ve kolaylıkla üretilmektedir (TiO_2 filmler 450 °C'de tavlanmaktadır). SnO_2 filmlerin düşük sıcaklıklarda üretilmesi, hem perovskit hücrelerin esnek altlıklar üzerinde de oluşturulabilmesini sağlamakta hem de hücrelerin üretim maliyetini düşürmektedir. Diğer taraftan bu çalışmada, çözelti esasli üretilen hücrelerin verim ve kararlılıklarının geliştirilmesi üzerine odaklanıldığından, devam eden çalışmalarda sadece TiO_2 'nin elektron taşıyıcı olarak kullanıldığı perovskit hücreler üzerinde durulmuştur.



Şekil 5.5. TiO_2 ve SnO_2 elektron taşıyıcı tabaka üzerinde üretilen $(\text{CsFAMA})\text{Pb}(\text{IBr})_3$ perovskit güneş hücrelerinde (a) J_{sc} (b) V_{oc} , (c) FF ve (d) verim parametrelerinin standart sapma grafikleri (hücrelerin tümünde boşluk taşıyıcı tabaka olarak Spiro-OMeTAD kullanılmıştır)

Perovskit güneş hücrelerinde görülen en büyük sorunlardan bir tanesi de ileri ve geri beslem I-V ölçüm sonuçlarının birbirinden farklı olmasıdır. Bu duruma histerezis oluşumu denilmektedir. Histerezis oluşumu perovskit güneş hücrelerinin fotovoltatik değerlerinin doğru bir şekilde saptanmasını engellemekte, aynı zamanda hücrenin kararlılığını da olumsuz yönde etkilemektedir (Park ve ark., 2016; Yuan ve Huang, 2016).



Şekil 5.6. Soğrucu tabaka olarak (CsFAMA)Pb(I_{Br})₃ perovskit bileşiğin ve boşluk taşıyıcı tabaka olarak Spiro-OMeTAD'ın kullanıldığı en yüksek verim değerine sahip TiO₂ ve SnO₂ esaslı hücrelerin J-V grafikleri

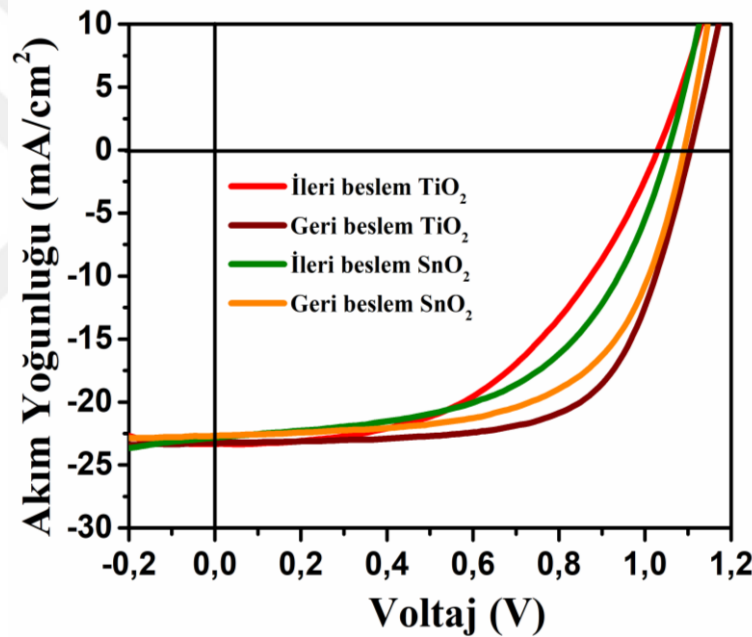
Çizelge 5.2. SnO₂ ve TiO₂ esaslı hücrelerin ileri ve geri beslem J-V ölçüm sonucu fotovoltatik parametreleri

Hücre türü	Ölçüm yöntemi	J _{sc} mA/cm ²	V _{oc} (V)	FF (%)	Verim (%)
TiO ₂ esaslı mezoskopik	İleri	23,36	1,03	46	11,0
	Geri	23,38	1,105	66	17,0
SnO ₂ esaslı düzlemsel	İleri	22,62	1,054	54	12,8
	Geri	22,63	1,091	61	15,06

Histerezis oluşumunun; perovskitin kompozisyonuna, taşıyıcı tabakalara ve cihaz konfigürasyonuna bağlı olduğu bilinmektedir (Wu ve ark., 2016; Son ve ark., 2018; Kang ve Park, 2019). Bu nedenle, en yüksek verim elde edilen TiO₂ ve SnO₂ esaslı hücrelerin ileri ve geri beslem I-V ölçümleri yapılarak elektron taşıyıcı tabakanın

histerezis oluşumuna etkisi belirlenmiştir. Perovskit hücrelere ait ileri-geri beslem J-V grafikleri ve fotovoltaiik parametreleri sırasıyla Şekil 5.7 ve Çizelge 5.2’de verilmektedir. İki hücrede de ileri ve geri beslem sırasında akım yoğunluğu değerlerinde çok fazla bir değişim gözlemlenmemektedir. Diğer taraftan, ileri beslem sırasında V_{oc} ve FF değerlerinde düşüş meydana gelmektedir. Özellikle TiO_2 esaslı hücrenin verim değeri, V_{oc} ve FF ’ye bağlı olarak oldukça fazla düşmektedir. Histeresiz oluşumunu sayısal olarak değerlendirmek için Eşitlik 5.2’de verilen denklem ile histerezis indeksi hesaplanmıştır (Yu ve ark., 2020).

$$\text{Histerezis indeksi} = \frac{\text{Geri beslem verim} - \text{İleri beslem verim}}{\text{Geri beslem verim}} \times 100 \quad (5.2)$$



Şekil 5.7. SnO_2 ve TiO_2 esaslı hücrelerin ileri ve geri beslem J-V grafikleri

Yapılan hesaplama sonrası SnO_2 ’nin elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanıldığı hücrenin histerezis indeksi %14 olarak bulunurken, TiO_2 esaslı hücrede bu değer %35 olduğu görülmektedir. Histerezis oluşumunun temel sebeplerinden bir tanesinin foto-uyarım sonucu oluşan yüklerin taşıyıcı tabaka ve perovskit film arayüzeyinde yığılması olduğu bilinmektedir (Wu ve ark., 2016; Jiang ve ark., 2018). Yu ve ark. (2020) yaptığı çalışmada, yük yığılmasının perovskit ve taşıyıcı tabaka arasındaki tuzak seviyesi yoğunluğuna bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada ayrıca, TiO_2 /perovskit ara yüzeyinde tuzak seviye yoğunluğunun yüksek olduğu ve bu nedenle SnO_2 kullanılarak

üretileen hücreye kıyasla daha fazla histerezis oluştuğu da rapor edilmiştir. Buna ek olarak TiO_2 'ye kıyasla çok daha yüksek elektron mobilitesine (TiO_2 : $\sim 4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, SnO_2 : $\sim 240 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) ve iletkenliğe sahip olan SnO_2 'nin bu yük yığılmasını engellediğı ve yüklerin kolaylıkla SnO_2 'ye aktarıldığı bilinmektedir. Bu durumunun, SnO_2 esaslı hücrelerde daha düşük histerezis oluşumunu sağladığı literatür çalışmalarında da kanıtlanmıştır (Jung ve ark., 2017; Yu ve ark., 2020).

Yukarıda iki ayrı elektron taşıyıcı tabaka ve iki ayrı kompozisyonda perovskit kullanılarak üretilen hücreler üzerinde yapılan incelemeler sonucunda, MAPbI_3 kompozisyona sahip hücrelerde perovskit tabakanın istenilen morfolojide üretilemediğı ortaya konulmuştur. Diğer taraftan $\text{Cs}_{(0,05)}\text{FA}_{(0,85)}\text{MA}_{(0,1)}\text{PbI}_{(2,7)}\text{Br}_{(0,3)}$ kompozisyonuna sahip perovskit tabaka, hem kristal yapı hem de morfoloji açısından başarılı bir şekilde TiO_2 ve SnO_2 üzerinde biriktirilmiş ve Spiro-OMeTAD ile tamamlanarak hücreler oluşturulmuştur. Bu hücrelerden özellikle TiO_2 elektron taşıyıcı katmana sahip olan ile $\sim 17\%$ verim değerlerine ulaşılmış ve literatüre yakın değerlerde hücre üretilbildiğı görülmüştür. Bu sebeple çalışmanın bir sonraki kısmında Spiro-OMeTAD yerine kullanılacak olan CuSbS_2 partiküllerinin sıcak besleme yöntemi ile üretimi ve döndürmeli kaplama yöntemi ile perovskit film üzerine kaplanması üzerine odaklanılmıştır.

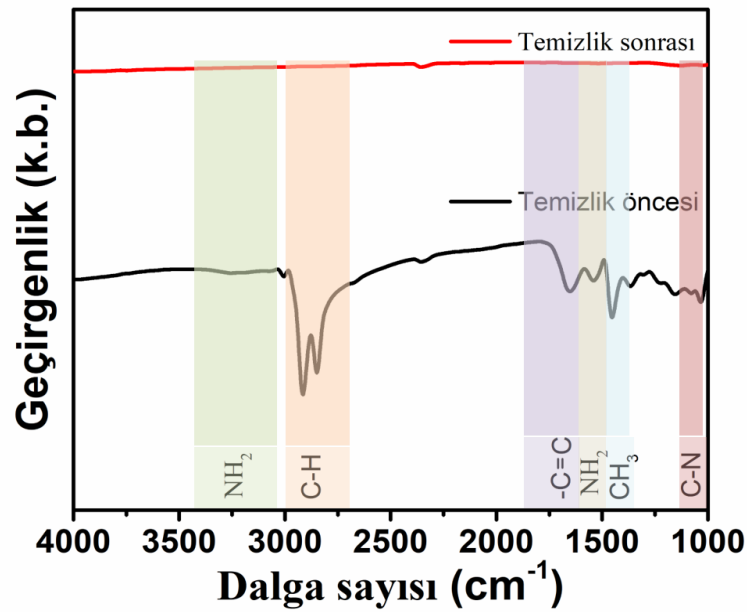
5.1.2. İnorganik boşluk taşıyıcı kullanılarak üretilen hücreler

5.1.2.1. CuSbS_2 partiküllerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri

Organik boşluk taşıyıcı kullanılarak perovskit hücre üretimi optimize edildikten sonra, inorganik boşluk taşıyıcılı hücrelerin sentez çalışmalarına geçilmiştir. CuSbS_2 kullanılarak üretilen hücreler I-V ölçümleri ile analiz edilmeden önce, sıcak besleme yöntemi dahilinde farklı koşullarda sentezlenen CuSbS_2 partiküllerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri XRD, Raman spektroskopisi, FE-SEM, FTIR ve UV-vis-NIR spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Daha sonra elde edilen I-V ölçüm sonuçları, CuSbS_2 filmlerin FE-SEM yüzey görüntüleri ile birlikte yorumlanmıştır.

Sıcak besleme yöntemi sırasında kullanılan organik ligant (oleylamin), üretilen inorganik partiküllerin üzerinde kaldığında, optik ve elektriksel özelliklerin olumsuz etkilendiğı bilinmektedir. Bu nedenle, üretilen malzemelerin yüzeyinden organik ligant

kalıntılarının uzaklaştırılması optoelektronik uygulamalara yönelik olarak önemli bir adımdır. Bölüm 4.1.3.2.'de verilen deneysel kısımda da bahsedildiği üzere organik ligantın uzaklaştırılması için partiküller hekzan ve etanol karışımı (hacimce 1:1) ile santrifüj yöntemi kullanılarak temizlenmiştir. Sıcak besleme yöntemi ile üretilen CuSbS_2 partiküllerinin, temizlik sonrası yüzeylerinde herhangi bir organik ligant kalıp kalmadığının belirlenmesi için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. 230°C 'de sentezlenen ve sentez sonrası hekzan-etanol karışımı ile temizlenen CuSbS_2 partiküllerine ait FTIR spektrumu, temizleme işlemine tabi tutulmayan partiküllerin spektrumu ile birlikte Şekil 5.8'de verilmektedir.

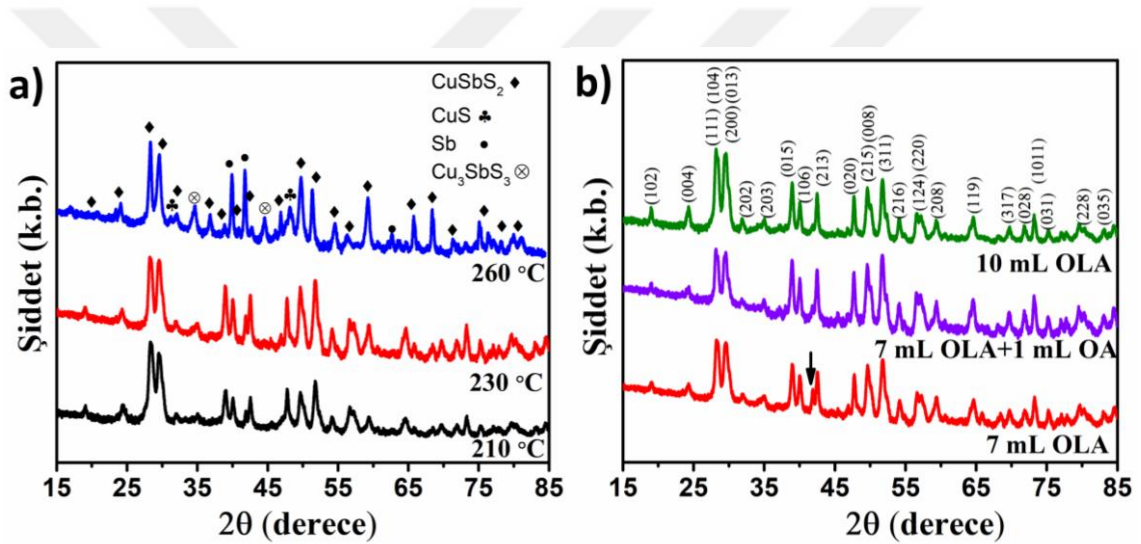


Şekil 5.8. 210°C 'de sentezlenmiş CuSbS_2 partiküllerinin temizlik öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Sentez sonrası herhangi bir temizlik işlemine tabi tutulmayan numunenin FTIR spektrumunda 3256 cm^{-1} N-H gerilme, 2917 ve 2839 cm^{-1} C-H gerilme, 1650 cm^{-1} C=C gerilme, 1600 cm^{-1} NH_2 eğilme, 1446 cm^{-1} CH_3 eğilme ve 1029 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimlerinden kaynaklı pikler tespit edilmiştir. Bunlar oleylamin içerisinde bulunan gruplardır ve üretilen partiküllerin yüzeyinde oleylamin olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Hekzan-etanol karışımı ile temizlik işlemi sonrası bu piklerin tamamen yok olduğu ve üretilen partiküllerin üzerinde herhangi bir organik kalıntı kalmadığı anlaşılmaktadır. Temizlik sonrası FTIR spektrumunda 2300 cm^{-1} 'de gözlemlenen soğurum bandı ise CO_2 'ye aittir ve ölçümün atmosfer koşullarında gerçekleştirilmesinden

kaynaklanmaktadır. FTIR analizi temizlik adımının başarı ile gerçekleştirildiğini göstermiştir. Bu sebeple aynı temizlik prosedürü farklı sıcaklıklarda yapılan sentez işlemleri sonrası da kullanılmıştır.

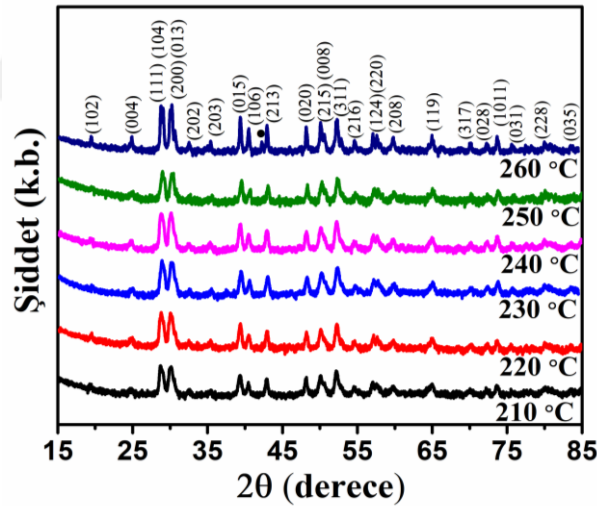
Çizelge 4.3'te verilen 1 numaralı deneme çözeltisi ile 210, 230 ve 260 °C'de gerçekleştirilen CuSbS₂ üretim denemelerine ait XRD desenleri Şekil 5.9 (a)'da verilmektedir. Yapılan incelemeler sonucunda, XRD desenine göre 210 °C'de gerçekleştirilen sentezde CuSbS₂ fazı (JCPDS:88-0822) yanında, 2θ=41,8°'de metalik Sb fazına (JCPDS:35-0732) ait bir pikin olduğu görülebilir. Bu pikin şiddeti sentez sıcaklığı artışı ile artmaktadır. Ayrıca 260 °C'de gerçekleştirilen sentez sonrası desende Sb dışında CuS (JCPDS:06-464) ve Cu₃SbS₃ (JCPDS:75-1574) fazlarına ait piklerin de ortaya çıktığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.9. (a) 7 mL Oleylamin kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve (b) 230 °C sabit sıcaklıkta farklı çözücü miktar/kompozisyonları kullanılarak sentezlenmeye çalışılan CuSbS₂ partiküllerine ait XRD desenleri (OLA: Oleylamin, OA: Oleik asit)

Deneyel kısımda da bahsedildiği üzere, bu durumun Cu ve Sb katyonlarının reaktifliklerinin farklı olması ve Sb katyonunun oleylamin içindeki çözünürlüğünün kısıtlı olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Sb katyonunun oleylamin içindeki çözünürlüğünün kısıtlı olması, Lewis asit-baz teorisi (kuvvetli-zayıf asit -baz teorisi) ile açıklanabilir. Bu teoriye göre kuvvetli asitler kuvvetli bazlarla, zayıf asitler ise zayıf bazlarla reaksiyonu tercih eder. Bir Lewis asidi elektron alıcısı iken, Lewis bazı elektron vericisidir. Elektron alıcısı konumundaki Sb⁺³, Cu⁺'dan daha kuvvetli bir Lewis asididir. Bu nedenle, NH₂ grubu bulunduran ve zayıf Lewis bazı olarak gösterilen oleylamin Cu⁺ ile Sb⁺³'e kıyasla daha fazla bağ yapma eğilimindedir. Sb⁺³ gibi kuvvetli

Lewis asidi olarak gösterilen metal iyonlarının, COO- grubu bulunduran ve kuvvetli Lewis baz özelliği gösteren oleik asit ile reaksiyona girme eğilimi daha yüksektir (Vahidshad ve ark., 2015; Zhou ve ark., 2015). Bu nedenle Sb'nun çözünürlüğünün artırılmasına yönelik olarak oleik asit kullanılması, ayrıca oleylamin miktarının da artırılmasına karar verilmiştir. Sentez sıcaklığı 230 °C olarak sabit tutulmuş ve Çizelge 4.3'te verilen 2 ve 3 numaralı deneme çözeltileri ile CuSbS₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.9 (b)'de 230 °C'de 1, 2 ve 3 numaralı deneme çözeltileri ile hazırlanan CuSbS₂'ye ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. 1 numaralı çözelti ile hazırlanan CuSbS₂ partiküllerine ait en altta verilen desende, ok ile işaretlenmiş ve Sb fazına ait pikten de anlaşılacağı üzere bu şartlarda üretilen partiküller safsızlık içermektedir. Diğer taraftan, 2 ve 3 numaralı çözeltilerle yapılan deneylerde ortorombik kristal yapıya sahip olan CuSbS₂ tek fazlı olarak başarı ile üretilmiştir. 2 numaralı deneyde ikinci bir organik ligant olması nedeniyle, 3 numaralı çözelti kullanılarak üretim sıcaklığına bağlı üretilen partiküllerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin nasıl değiştiğinin incelenmesine karar verilmiştir.

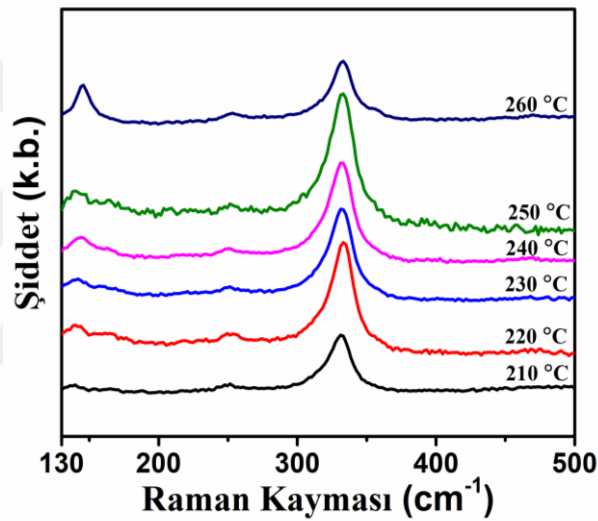


Şekil 5.10. 3 numaralı çözelti ve 10 mL oleylamin kullanılarak farklı sıcaklıklarda üretilen CuSbS₂ partiküllerine ait XRD desenleri

3 numaralı çözelti kullanılarak 210-260 °C arasında gerçekleştirilen CuSbS₂ üretim çalışmalarına ait XRD desenleri Şekil 5.10'da verilmektedir. XRD desenlerinde de görüldüğü üzere CuSbS₂ 250 °C sıcaklığa kadar tek fazlı olarak başarı ile üretilmiştir. Fakat 260 °C'de Sb fazına ait pikin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Desende içi dolu siyah daire ile işaretlenmiştir. Burada Sb⁺³'nün indirgenerek Sb'yi oluşturması,

oleylaminin 250 °C üzerinde indirgeyici özellik göstermesi ile açıklanabilir (Zhou ve ark., 2015).

CuSbS₂ Pnma uzay grubunda ortorombik kristal yapıya sahip bir malzemedir. Baker ve ark. (2015) yaptıkları teorik çalışmada CuSbS₂'nin Ag simetrisinde iki aktif Raman moda sahip olduğunu göstermiştir. Bunlar Raman spektrumunda 314,02 cm⁻¹ ve 337,70 cm⁻¹ pozisyonlarındadır. Fakat frekansları birbirine çok yakın olduklarından 335,1 cm⁻¹ pozisyonunda tek bir pik gibi görünmektedirler. Literatürde verilen deneysel çalışma sonuçları da benzer şekildedir. Bunun yanında 100, 150, 165 ve 254 cm⁻¹ 'de CuSbS₂'ye ait düşük şiddetli piklerin gözlemlendiği de belirtilmiştir (Whittles ve ark., 2017).



Şekil 5.11. 3 numaralı çözelti ve 10 mL oleylamin kullanılarak farklı sıcaklıklarda üretilen CuSbS₂ partiküllerine ait Raman spektrumları

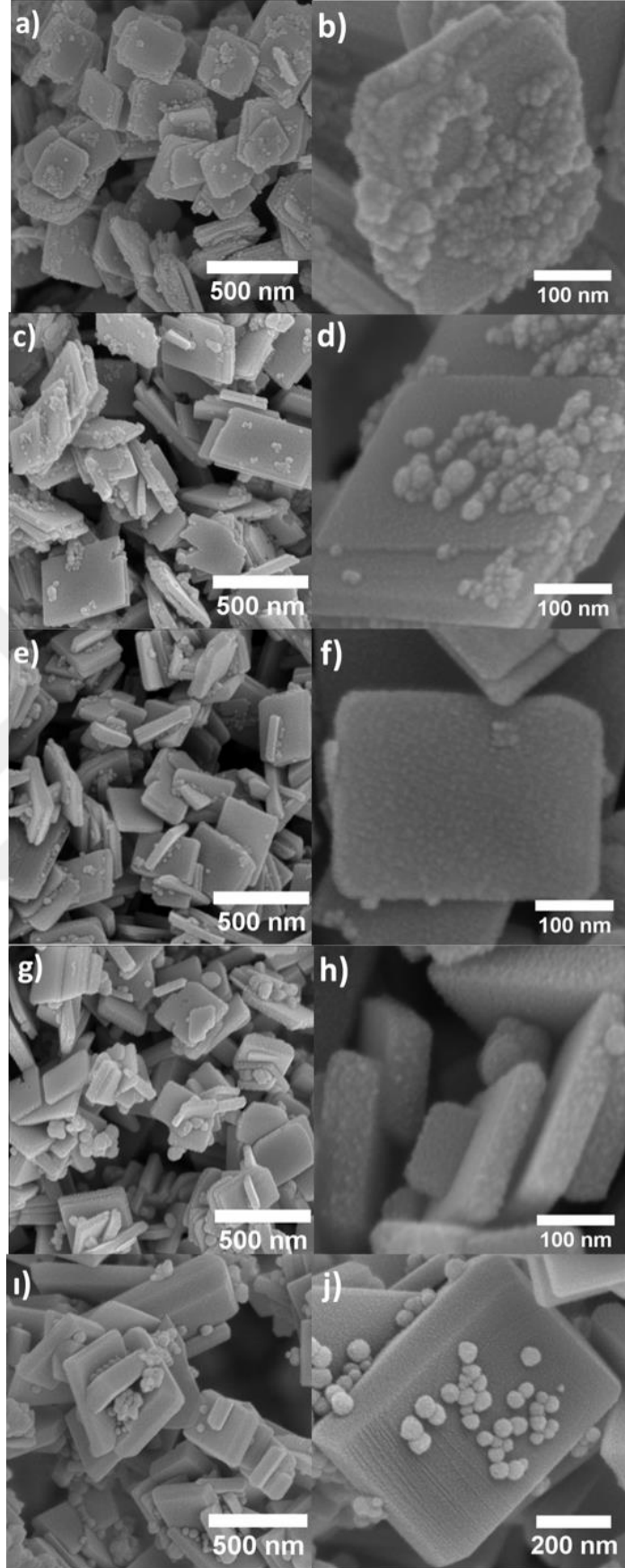
Şekil 5.11'de 210-260 °C arası sıcaklıklarda, sıcak besleme yöntemi ile sentezlenmiş olan CuSbS₂ partiküllerine ait Raman spektrumları verilmektedir. Spektrumlardan da görüldüğü üzere 210-250 °C aralığındaki sıcaklıklarda sentezlenmiş bütün numunelerde 332,1 cm⁻¹ konumunda kuvvetli bir pik mevcuttur. Bu pikin şiddetinin sentez sıcaklığındaki artış ile (250 °C'ye kadar) kısmen arttığı görülmektedir. Bu durum XRD analizinde de gözlemlendiği gibi, üretilen CuSbS₂'nin kristalinitesinin artışı ile açıklanabilir. Diğer taraftan 260 °C'de sentezlenmiş numunede bu pikin şiddetinin düştüğü ve 146 cm⁻¹ konumunda yeni bir pikin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durum sentezlenen malzeme içindeki hata oranının artması ile açıklanabilir. Hatırlanacağı üzere, 260 °C'de sentezlenmiş numunede CuSbS₂ fazı yanında Sb fazının

oluştugu XRD sonuçlarına dayanarak daha önceden belirtilmişti. Metal ve alaşımları Raman spektrumu ile analiz edilememekte fakat Sb'nin oluşumu, CuSbS₂'de Sb katyon boşluklarının oluşmasına neden olmaktadır. Raman spektroskopisi analiz sonuçları CuSbS₂'nin 250 °C'ya kadar tek fazlı olarak başarı ile üretildiğini, 260 °C'de ise Sb fazının oluşmasına bağlı malzeme içinde hataların oluştuğunu göstermiştir. Görüldüğü üzere Raman analizi sonuçları XRD verileri ile uyum içerisinde.

Sıcak besleme yöntemi ile 210-250 °C arasındaki sıcaklıklarda sentezlenen CuSbS₂ partiküllerine ait FE-SEM görüntüleri Şekil 5.12'de verilmektedir. 210, 220, 230, 240 ve 250 °C'de sentezlenmiş numunelerin düşük büyütmedeki FE-SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.12 (a), (c), (g), (e) ve (i)'de yüksek büyütmedeki görüntüleri ise (b), (d), (h), (f) ve (j)'de sergilenmektedir. Bütün sentez sıcaklığında partiküllerin plakalar şeklinde büyüdüğü ve ayrıca plaka yüzeylerinde de eş-eksenli partiküllerin olduğu görülmektedir. Bu eş-eksenli partiküllerin miktarı sentez sıcaklığının artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum CuSbS₂ partiküllerinin hem plaka hem de küresel morfolojide büyüdüğü şeklinde yorumlanabilir; fakat yüksek büyütmedeki görüntülere dikkatli bir şekilde bakıldığında bu partiküllerin aslında birleşerek plakaları oluşturduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan sentez sıcaklığının artmasına bağlı olarak plakaların yüzeyindeki pürüzlülüğün de azaldığı ve plaka kalınlıklarının arttığı tespit edilmiştir. Bu durum sıcaklık artışı ile van der Waals etkileşimlerinin de artmasından kaynaklanmaktadır. Yukarıda anlatılanlardan yola çıkılarak oluşan plakaların klasik Ostwald büyümesi şeklinde değil de, eş-eksenli partiküllerin yönlü bir şekilde birleşmesi ile oluştuğu düşünülmektedir. Bu şekilde nanokristallerin yönlü birleşmesi ile oluşan kristaller, mezokristaller olarak adlandırılmaktadır (Ma ve Cölfen, 2014).

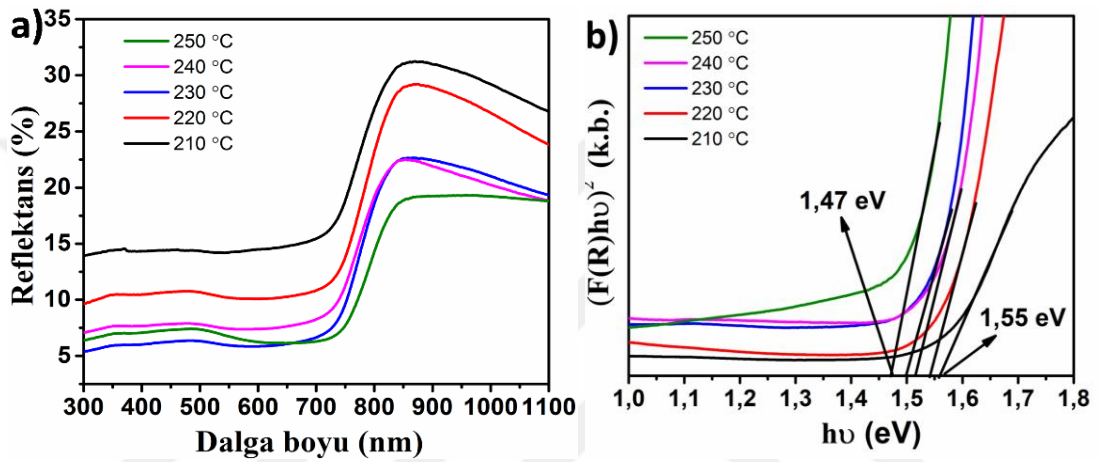
Üretilen partiküllerin direk optik bant aralığı difüz reflektans spektrumundan yararlanarak bulunmuştur. Difüz reflektans spektrumundan bant aralığının hesaplanması Kubelka-Munk (K-M) fonksiyonu ve daha önceden de bahsedildiği gibi Tauc çizimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. K-M fonksiyonu, $F(R)$ olarak ifade edilmektedir ve Eşitlik 5.3'de verilen denklem ile hesaplanabilmektedir (Pandya ve ark., 2021).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5.3)$$



Şekil 5.12. (a) ve (b) 210 °C, (c) ve (d) 220 °C, (e) ve (f) 230 °C, (g) ve (h) 240 °C, (i) ve (j) 250 °C’de sentezlenmiş CuSbS₂ partiküllerine ait genel ve yüksek büyütme FE-SEM görüntüleri

Denklem 5.3’de, R reflektans miktarını ifade etmektedir. Burada Tauc çizimi uygulanarak malzemenin direk optik bant aralığının belirlenmesi, $(h\nu F(R))^2 - h\nu$ grafiğinin çizilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımda, $(h\nu F(R))^2 - h\nu$ değişim eğrisinde, lineer kısma alınan teğetin $\alpha = 0$ ’ı kestiği noktadaki enerji değeri, o malzemenin direk optik bant aralığını vermektedir. Şekil 5.13 (a) ve (b)’de farklı sıcaklıklarda üretilen CuSbS_2 partiküllerine ait difüz reflektans spektrumu ve $(h\nu F(R))^2 - h\nu$ değişim grafiği verilmektedir.



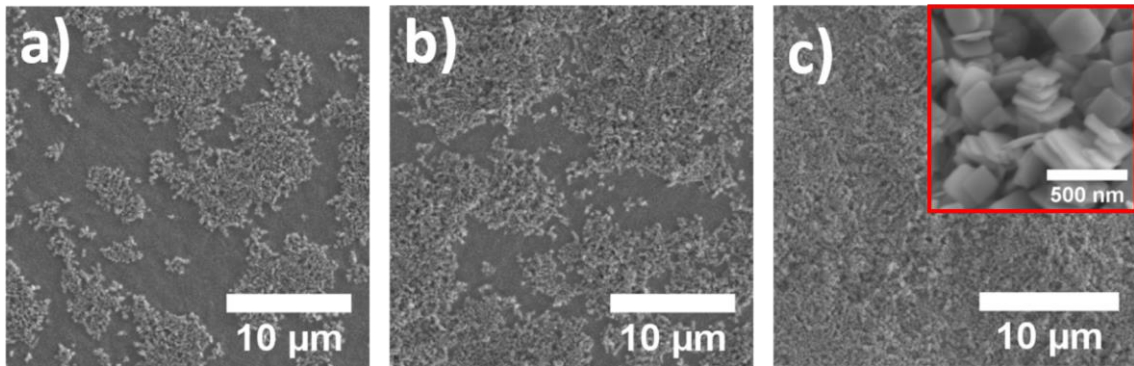
Şekil 5.13. Farklı sıcaklıklarda üretilen CuSbS_2 partiküllerinin (a) difüz reflektans spektrumları ve (b) $(h\nu F(R))^2 - h\nu$ değişim eğrileri

Şekillerden görüldüğü üzere 210 °C’de sentezlenen numunenin direk optik bant aralığı 1,55 eV olarak bulunmuş ve bu değerin sentez sıcaklığının artışı ile 1,47 eV değerine kadar azaldığı gözlemlenmiştir. Literatürde bu malzeme için deneysel olarak bulunan değerler ~1,4 - 1,59 eV (Yang ve ark., 2014; Zou ve Jiang, 2014) arasında değişmektedir. Direk optik bant aralığının sentez sıcaklığına bağlı düşmesi, sentez sıcaklığının artması ile plaka kalınlığının artması ve buna bağlı kuantum sınırlama etkisinin görülmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer yorumlara literatürden de ulaşılabilir (Ramasamy ve ark., 2014). Üretilen partiküllerin karakterizasyon işlemleri sonrası, homojen boyut dağılımına sahip ve bant aralığı değeri ~1.5 eV olan ve 230 °C sıcaklıkta sentezlenen partiküllerin üretilen hücrelerde boşluk taşıyıcı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

5.1.2.2. CuSbS₂ filmlerin yüzey FE-SEM görüntüleri ve üretilen hücrelerin I-V ölçümleri

Yukarıda CuSbS₂ partiküllerinin hangi parametreler kullanılarak üretildiği ve bunlara ait yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Bu aşama sonrası, 230 °C’de sentezlenen partiküllerin boşluk taşıyıcı tabaka olarak görev yapacakları hücreler sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu hücrelerde elektron taşıyıcı tabaka olarak k-TiO₂/m-TiO₂ kullanılırken, perovskit tabaka Cs_(0,05)FA_(0,85)MA_(0,1)PbI_(2,7)Br_(0,3) kompozisyonunda üretilmiştir. CuSbS₂ partikülleri bu perovskit tabaka üzerine, döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak ve kaplama süspansiyonu sıvı/katı oranı ve kullanılan sıvı, katman sayısı ve döndürme hızı gibi parametrelerin değiştirilmesi ile optimum şekilde kaplanmaya çalışılmış, ardından hem kaplamaların FE-SEM incelemeleri hem de üretilen hücrelerin I-V ölçümleri birlikte değerlendirilerek optimum kaplama parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

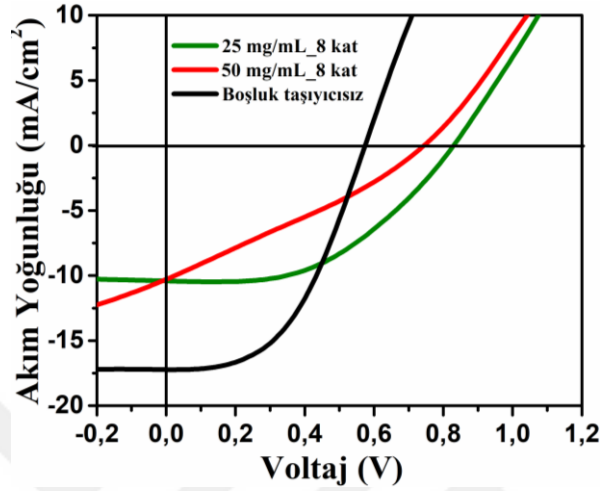
Yukarıda verilenler kapsamında, CuSbS₂ partikülleri klorobenzen kullanılarak 50 mg/mL’lik bir süspansiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Bu süspansiyon perovskit film üzerine 4000 rpm dönme hızında 1, 3 ve 8 kat olacak şekilde kaplanmıştır. Üretilen CuSbS₂ filmlerin FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 5.14’de verilmektedir. FE-SEM yüzey görüntüleri, 1 ve 3 kat şeklinde kaplama yapılan filmlerde partiküllerce kapanmamış boş bölgeler, 8 kat kaplamada ise bu boşlukların büyük çoğunluğunun kapatılabildiğini ortaya koymaktadır. Şekil 5.14 (c) iç resimde partiküllerle oluşturulan kaplamanın yüksek büyütmedeki görüntüsü de verilmiştir.



Şekil 5.14. 50 mg/mL süspansiyon kullanılarak perovskit tabaka üzerine oluşturulan CuSbS₂ filmlere ait FE-SEM görüntüleri **(a)** 1 kat, **(b)** 3 kat, **(c)** 8 kat (Şekil 5.14. (c) iç resimde 8 kat hazırlanan filmin yüksek büyütmedeki görüntüsü verilmiştir.)

8 kat yapılan filmde boşluklar kapanmış olmasına rağmen partiküllerin yer yer yığıldığı ve homojenlikten uzak bir film elde edildiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle

süspansiyon derişimi düşürölerek, 25 mg/mL’lik süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hem bu süspansiyon hem de 50 mg/mL’lik süspansiyon kullanarak 8 katlık tabakalar hazırlanmıştır. Daha sonra bu hücrelere ait J-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen J-V grafikleri Şekil 5.15’te verilmektedir.

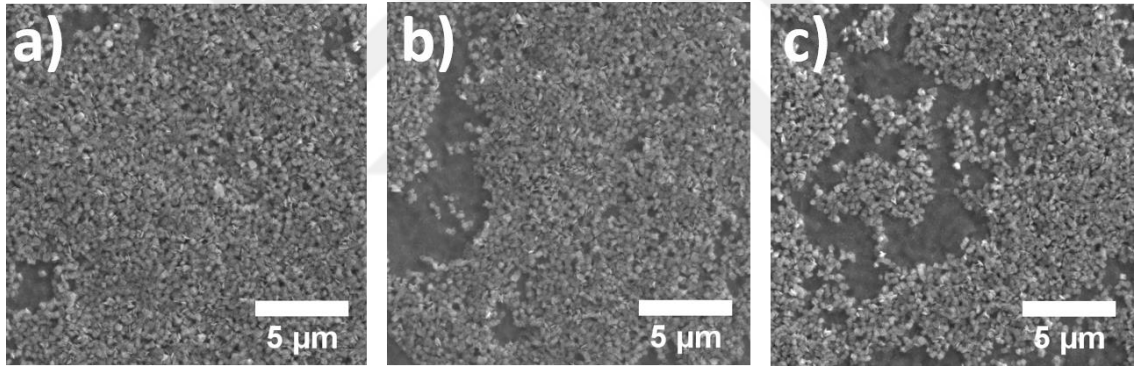


Şekil 5.15. 25 ve 50 mg/mL süspansiyonlar kullanılarak 8 kat olarak üretilen CuSbS₂ filmlerin kullanıldığı perovskit hücrelere ait J-V grafiğı

Boşluk taşıyıcı tabaka olmadan üretilen perovskit hücreye ait J-V grafiğı de karşılaştırma amaçlı olarak bu şekilde ilave edilmiştir. Görüldüğü üzere boşluk taşıyıcı olmadan üretilen hücrede 17,2 mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu ve 0,57 V V_{oc} değeri elde edilmiştir. Burada ölçülen V_{oc} değeri, Spiro-OMeTAD kullanılarak üretilen hücrelere ($V_{oc} \approx 1,1$ V) kıyasla oldukça düşüktür. 25 mg/mL CuSbS₂ süspansiyon ile üretilen hücrelere bakıldığında, V_{oc} değerlerinin boşluk taşıyıcı kullanılmadan üretilen hücreye kıyasla 0,57 V’dan 0,82 V’a kadar arttığı, bununla birlikte kısa devre akım yoğunluğu değerlerinin ise 17,2 mA/cm²’den 10,4 mA/cm²’ye kadar düştüğü anlaşılmaktadır. Bu durumun sebebinin, filmlerin kalınlığının gereğinden fazla ya da kullanılan partiküllerin plaka morfolojisine bağlı olarak istiflenme şeklinde paketlenememesi olduğuna karar verilmiştir. Aslında partiküllerin perovskit tabaka üzerinde rastgele bir birikim yaptığı veya bir yığın şeklinde durdukları Şekil 5.14 (c)’de verilen iç resimden de açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, 25 mg/mL’lik süspansiyon kullanılarak üretilen hücrede elde edilen verim ancak %4,1 değerine ulaşabilmiş ve açık biçimde bu değer organik boşluk taşıyıcı kullanılarak üretilen hücreye (%17,0) kıyasla oldukça düşüktür. Fotovoltaik parametreler kıyaslandığında özellikle V_{oc} ’nin 1,108 V’dan 0,82 V’a, J_{sc} ’nin 23,38 mA/cm²’den 10,4 mA/cm²’ye ve

FF değerinin 0,66'dan 0,47'ye kadar düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi, sürekli ve boşluksuz bir CuSbS_2 filminin oluşturulamamış olması ve foto-uyarım sonucu perovskit tabakada oluşan e^-h^+ çiftlerinin yüksek oranda yeniden birleşmesidir. Diğer taraftan, organik boşluk taşıyıcı olan Spiro-OMeTAD ile perovskit tabakanın bütün yüzeyi istenilen kalınlıkta kolaylıkla kaplanabilmekte ve foto-uyarım sonucu perovskit filmde oluşan boşluklar hızlı bir şekilde Spiro-OMeTAD'a aktarılabilmektedir.

Yukarıda sunulan veriler, CuSbS_2 süspansiyonunun oldukça düşük derişimlerde hazırlansa dahi, tüm yüzeyi kapatabilmek için birden fazla kat kaplama sonucu hem filmlerde kalınlaşma hem de partiküllerce rastgele istiflenmeye bağlı olarak J_{sc} ve FF değerlerinde düşüşe sebep olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle katman sayısını azaltmak ama tüm yüzeyi de kapatabilmek için 100 mg/mL derişime sahip süspansiyonlar hazırlanmış ve CuSbS_2 filmleri 2000, 4000 ve 8000 rpm dönme hızlarında perovskit tabaka üstüne 1 katman şeklinde kaplanmıştır. Bu filmlere ait FE-SEM görüntüleri Şekil 5.16'da verilmektedir.

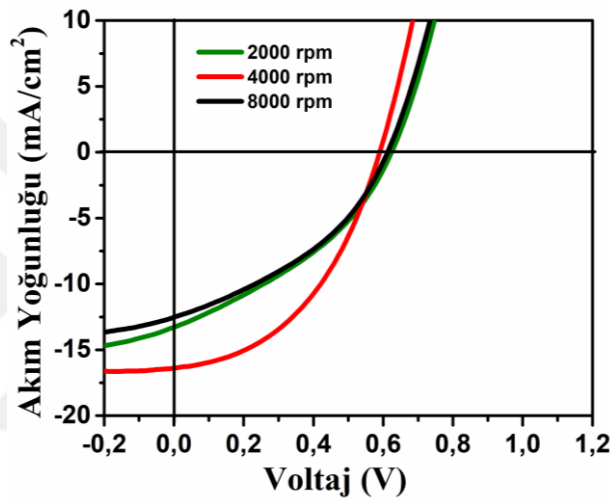


Şekil 5.16. 100 mg/mL süspansiyon kullanılarak perovskit tabaka üzerine oluşturulan CuSbS_2 filmlere ait FE-SEM görüntüleri (a) 2000 rpm, (b) 4000 rpm, (c) 8000 rpm

Resimlerden görüldüğü üzere daha yoğun olarak hazırlanan bu süspansiyondan oluşturulan filmlerde boşluklar bulunmasına rağmen tek katta yüzeye tutunma oranı artırılabilmiştir (Şekil 5.14 (a) ile karşılaştırınız). Diğer taraftan biriken kalınlığın azaltılabilmesine yönelik dönme hızının artırılması, kaplanmadan boş kalan alanın da artmasına neden olmuştur. Bu trend, Şekil 5.16'da verilen (a)'dan (c)'ye SEM resimlerinden de açıkça görülebilir.

Boşluk taşıyıcı tabakası, 100 mg/mL derişime sahip CuSbS_2 süspansiyonundan farklı dönme hızları kullanılarak hazırlanmış perovskit hücrelere ait J-V grafikleri Şekil 5.17.'de verilmektedir. 25 ve 50 mg/mL ve 8 kat hazırlanan hücreler ile karşılaştırıldığında bu hücrelerin akım yoğunluğu değerlerinin tüm dönme hızları için

arttığı görülmektedir. Özellikle, 4000 rpm dönme hızında hazırlanan film ile J_{sc} değerinin $16,4 \text{ mA/cm}^2$ değerine kadar arttığı görülmektedir. Bu gözlem, tek kat CuSbS_2 kullanımı ile bu tabakanın kalınlığının azaldığının işareti olabilir. Diğer taraftan hücrelerin V_{oc} değerlerine bakıldığında, yine dönme hızından bağımsız olarak bu değerlerin $0,6 \text{ V}$ civarında ölçüldüğü görülmektedir. V_{oc} değerinde görülen bu sabite yakın ölçümlerin, CuSbS_2 tabakasının süreksizliğinden kaynaklı altın-perovskit teması sebebiyle olduğu açıktır. Verim açısından bir değerlendirme yapıldığında ise, yapılan ölçümler sonucu bu hücreler arasında en yüksek verim 4000 rpm dönme hızı ile CuSbS_2 biriktirmesi yapılan hücrelerde ve yine oldukça düşük bir değerde (%4,3) saptanmıştır.



Şekil 5.17. 100 mg/mL süspansiyon kullanılarak 1 kat olarak üretilen CuSbS_2 filmlerin kullanıldığı perovskit hücrelere ait J-V grafiği

Yukarıda detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere, çözelti esaslı hücre üretiminde MAPbI_3 ve $\text{Cs}_{(0,05)}\text{FA}_{(0,85)}\text{MA}_{(0,1)}\text{PbI}_{(2,7)}\text{Br}_{(0,3)}$ olmak üzere iki farklı kompozisyonda perovskit bileşimi kullanılarak $\text{FTO/k-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{perovskit/Spiro-OMeTAD/Au}$ konfigürasyonunda kontrol hücrelerin üretim optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve $\text{Cs}_{(0,05)}\text{FA}_{(0,85)}\text{MA}_{(0,1)}\text{PbI}_{(2,7)}\text{Br}_{(0,3)}$ bileşimine sahip perovskit bileşik ile V_{oc} : $1,105 \text{ V}$, J_{sc} : $23,38 \text{ mA/cm}^2$, FF : $0,66$ ve verim değeri %17 olan hücreler başarı ile üretilmiştir. Ayrıca, $\text{k-TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ 'ye alternatif olarak SnO_2 'nin elektron taşıyıcı olarak kullanıldığı düzlemsel hücrelerin üretimi de gerçekleştirilmiş ve verim değeri %15,06 olan bu hücrenin V_{oc} , J_{sc} ve FF değerlerinin sırasıyla $1,091 \text{ V}$, $22,63 \text{ mA/cm}^2$ ve $0,54$ olduğu tespit edilmiştir. Spiro-OMeTAD'ın boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı bu hücrelerde literatüre yakın verim değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

Sonrasında, organik boşluk taşıyıcı malzemeye alternatif olarak üretilen CuSbS_2 partiküllerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiş ve bu partiküllerin perovskit film üzerine kaplama parametreleri optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu partiküller ile üretilen hücrelerin performansları değerlendirildiğinde, elde edilen en yüksek verim değerinin %4,3 olduğu ve bu hücrenin fotovoltaiik parametrelerinin (V_{oc} : 0,6 V, J_{sc} : 16,4 mA/cm^2 , FF : 0,43) organik boşluk taşıyıcı kullanılarak üretilen hücreye kıyasla çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun CuSbS_2 partiküllerinin plaka morfolojisinden dolayı istenilen kalınlıkta ve sürekli bir film formunda perovskit tabaka üzerine kaplanamamasından kaynaklandığı FE-SEM incelemeleri sonucu anlaşılmıştır.

Bölüm 5.1.2.1.'de de detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere, CuSbS_2 üretimi için farklı koşullar denenmesine rağmen partiküllerin sürekli plaka morfolojisinde oluştuğu ve sentez sıcaklığının artması ile bu plakaların birleşerek daha kalın plakalara dönüştüğü görülmüştür. Bir alternatif olarak bu partiküller değirmende öğütüldü ise de homojen bir kaplama eldesinde öğütme de fayda sağlamamıştır. Bu noktada, süspansiyondan kaplamaya daha uygun CuSbS_2 partikül morfolojisi sağlayacak bir başka yöntem üzerine zaman harcamak yerine, ısı buharlaştırma ile hücre kararlılığının geliştirilmesi üzerine odaklanmakta fayda olduğuna karar verilmiş ve inorganik boşluk taşıyıcı kullanılarak üretilen hücreden %5 üzerinde verim elde edilememesine rağmen, tezin çözelti esaslı yöntem ile perovskit üretimi kısmında; $\text{k-TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ veya SnO_2 'nin elektron ve Spiro-OMeTAD'ın boşluk taşıyıcı, $\text{Cs}_{(0,05)}\text{FA}_{(0,85)}\text{MA}_{(0,1)}\text{PbI}_{(2,7)}\text{Br}_{(0,3)}$ bileşiğinin ise soğurucu tabaka olarak kullanıldığı mezoskopik ve düzlemsel hücrelerin üretim parametreleri belirlenmiş ve %15-17 arasında verim değerlerine ulaşılmıştır.

5.2. Isıl Buhar Biriktirme ile Üretilen Perovskit Hücrelerin Karakterizasyonu

Bölüm 4.2'de ayrıntıları verildiği üzere, çalışmanın vakum esaslı yöntemler ile üretim kısmına ilişkin olarak, ısı buhar biriktirme kullanılarak p-i-n konfigürasyonunda düzlemsel MAPbI_3 esaslı perovskit güneş hücreleri üretilmiştir. Kontrol hücresi olarak, bütün tabakaları ısı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen ve literatürdeki en yüksek verimlerden birinin elde edildiği $\text{ITO}/\text{MoO}_3/\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Ag}$ konfigürasyonunda hücreler tercih edilmiştir.

Literatür incelendiğinde, vakum esaslı yöntemlerle üretilen perovskitler üzerine yapılan çalışmaların özellikle verim değerlerinin geliştirilmesi üzerine ilerlediği görülmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında öncelikle optimum verim değerlerine sahip hücrelerin eldesi, sonrasında ise bu hücrelerin kararlılıklarının geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Perovskit güneş hücrelerinin kararlılığını etkileyen bir çok dış faktör bulunmaktadır. Bunlar oksijen, nem, sıcaklık ve ışık olarak sayılabilir. Hücreler, kapsülasyon işlemine tabi tutularak oksijen ve neme karşı korunabilse de çalışma durumunda bir güneş hücresi için sıcaklık ve ışık önlenemez dış etkiler olarak hala ortada durmaktadır. Bu nedenle üretilen hücreler kapsüllenenek öncelikle termal kararlılıkları incelenmiş ve kontrol hücresinin yüksek verimine rağmen termal olarak oldukça kararsız olduğu belirlenmiştir.

Literatürde, perovskit hücrelerin termal kararlılıklarının düşük olmasının nedenleri, kullanılan metal elektrotun çalışma durumunda perovskit içerisine difüzyonunun gerçekleşmesi, sıcaklık veya ışık etkisi ile MAI buharlaşması, çalışma durumunda perovskit filminden metal elektroda doğru iyon transferi veya kullanılan yük taşıyıcıların ısı etkisi ile zarar görmesi şeklinde belirtilmektedir (Ava ve ark., 2019). Bu çalışmada iki farklı yöntem izlenilerek, üretilen hücrelerin termal kararlılığı arttırılmaya çalışılmıştır. Bunlardan ilki metal elektrot ile elektron taşıyıcı tabaka arasına başka bir metal ara tabaka kaplanmasıdır. Bunun için, daha önce yapılan çalışmalarda metal elektrot difüzyonunu engellediği bilinen krom (Cr) seçilmiştir (Domanski ve ark., 2016). Cr ara tabakanın kalınlığının verim ve termal kararlılığa etkisini incelemek amacı ile Cr, BCP ve Ag tabakaları arasına ısı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak 10, 15 ve 20 nm kalınlıklarında kaplanmıştır. Diğer yöntemde ise farklı tipte boşluk taşıyıcıların, hücrelerin termal kararlılığı üzerine etkisi incelenmiş ve bu amaçla MoO_3/PTAA , MoO_3/H_2 PolyTPD ve PTAA boşluk taşıyıcıya sahip perovskit hücreler yine ısı buhar biriktirme esaslı olarak üretilmiştir. Görüldüğü üzere bazı hücrelerde boşluk taşıyıcı ile birlikte MoO_3 'de kullanılmıştır. Bunun sebebi ITO'nun iş fonksiyonunu arttırarak boşluk taşıyıcı tabakadan ITO'ya yük aktarımını kolaylaştırmaktır (Babaei ve ark., 2020). Boşluk taşıyıcı seçiminde, malzemelerin valans bant pozisyonları ve yük taşıyıcı mobiliteleri göz önünde bulundurulmuştur. Kullanılan boşluk taşıyıcıların valans bant pozisyonları ve mobilite değerleri Çizelge 5.3'de gösterilmektedir. Seçilen boşluk taşıyıcı malzemelerin valans bant pozisyonları, perovskit ile aynı (MAPbI_3 -5,4 eV) veya daha yüksek seviyededir. Bu durum,

fotouyarım sonucu oluşan boşlukların boşluk taşıyıcı tabakaya aktarımını sağlamaktadır. Kullanılan boşluk taşıyıcı malzemenin valans bant pozisyonunun perovskit güneş hücresinin V_{oc} değerini etkilemediği literatür çalışmalarında gösterilmiş olsada (Belisle ve ark., 2016; Dänekamp ve ark., 2019), yük aktarımı için enerji bariyerinin düşürülmesinin, V_{oc} ve FF değerlerine olumlu yönde katkı yaptığı bilinmektedir (Wolff ve ark., 2019). Bu açıdan bakıldığında perovskit ile aynı seviyede valans bant pozisyonuna sahip TaTm'in en önemli boşluk taşıyıcı malzeme olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, PTAA ve H2'nin boşluk mobilitelerinin daha yüksek olması TaTm'e alternatif olmalarını sağlamaktadır.

Çizelge 5.3. Isıl buhar biriktirme yöntemi ile üretilen perovskit güneş hücrelerinde kullanılan boşluk taşıyıcı malzemeler ve özellikleri

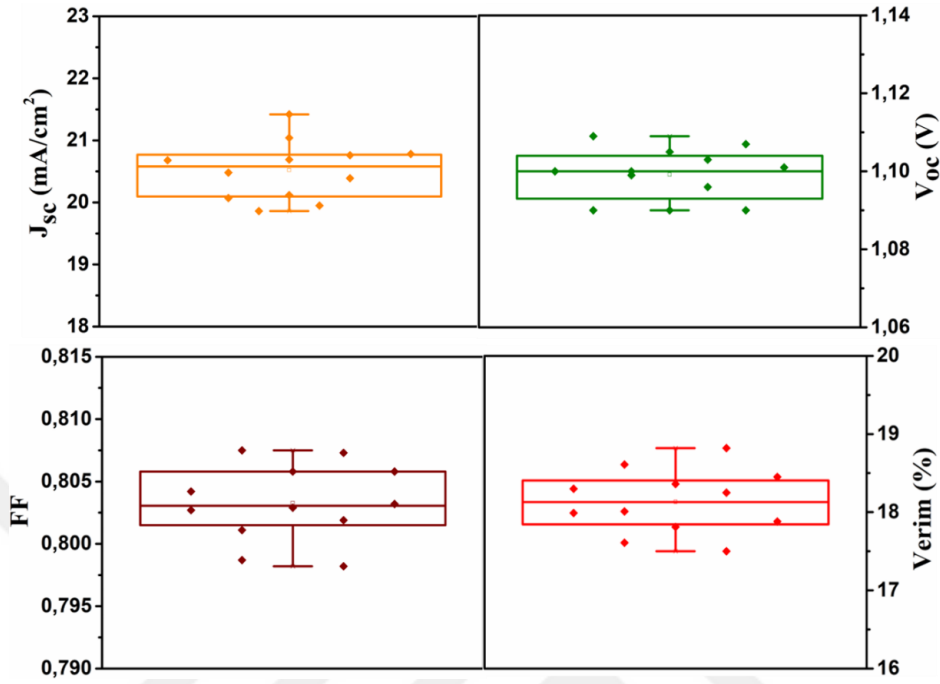
Boşluk taşıyıcı malzeme	Valans bant pozisyonu (eV)	Boşluk mobilitesi ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)
TaTm	-5,4	4×10^{-4}
PTAA	-5,1	$10^{-3}-10^{-2}$
H2	-5,3	$2,5 \times 10^{-2}$
PolyTPD	-5,2	10^{-4}

5.2.1. Üretilen hücrelerin I-V ölçümleri

Üretilen bu hücreler arasından, ilk olarak MoO_3/TaTm 'in boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı ve tamamen buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üretilen hücrenin fotovoltaiik karakterizasyonu tamamlanmıştır. Aynı şartlarda farklı günlerde üretilen 12 hücrenin fotovoltaiik parametrelerinin (J_{sc} , V_{oc} , FF ve verim) standart sapma grafikleri Şekil 5.18'de verilmektedir. Görüldüğü üzere bu hücreleri için J_{sc} : 19,86 - 21,42 mA/cm^2 , V_{oc} = 1,09 -1,109 V, FF : 0,798 – 0,807 ve verim: %17,5-18,8 arasındaki değerlerde değişmektedir.

Burada elde edilen hücrelerin fotovoltaiik parametreleri oldukça dar bir aralıkta dağılım göstermektedir ve bu durum perovskit hücrelerin tekrarlı bir şekilde ısı buhar biriktirme yöntemi ile kolaylıkla üretililebildiğini kanıtlamaktadır. Çözelti esaslı yöntem ile üretilen perovskit hücreler ($\text{m-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{perovskit}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$) için elde edilen değerler (Şekil 5.5, J_{sc} : 21,21- 24,04 mA/cm^2 , V_{oc} : 1,07 -1,107 V, FF : 0,60 - 0,66 ve verim değerlerinin %14,7 - 17,02) anımsanırsa, bu yöntem ile üretilen

hücrelerin özellikle J_{sc} ve FF değerlerinin, ısı buhar biriktirme ile üretilenlerde elde edilen değerlere kıyasla daha geniş bir aralıkta olduğu söylenebilir.

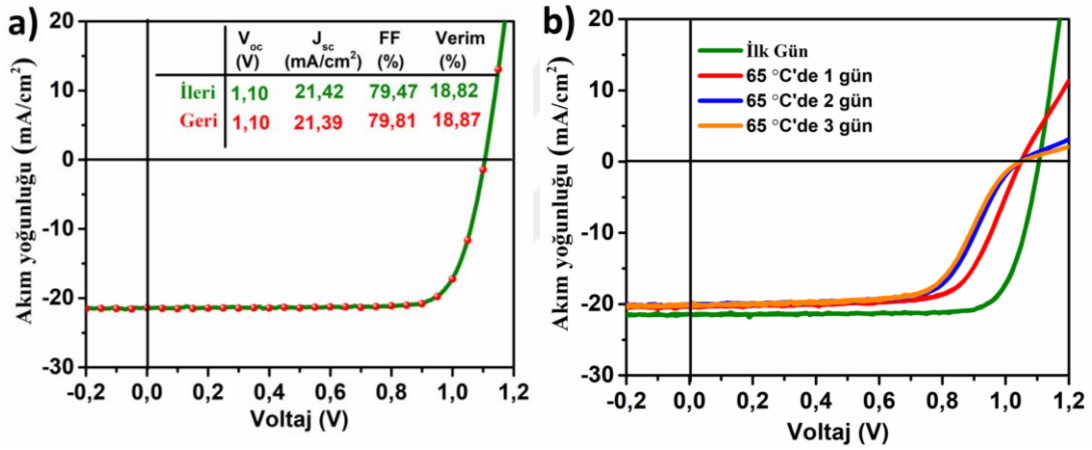


Şekil 5.18. MoO_3/TaTm 'nin boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı ısı buhar biriktirme ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin fotovoltaiik parametrelerinin standart sapma grafikleri

Bunun temel nedeni, ısı buhar biriktirme yöntemi ile kalınlıkları kolaylıkla ayarlanabilen homojen film tabakalarının üretilebilmesi şeklinde düşünülebilir. Bu nedenle, ısı buhar biriktirme yönteminin tekrarlı bir şekilde perovskit hücre üretimi için kısmen daha avantajlı bir yöntem olduğu söylenebilir.

MoO_3/TaTm boşluk taşıyıcı tabakaya sahip hücreye ait J-V grafiği Şekil 5.19 (a)'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, bu hücrenin ileri ve geri beslem ölçümlerinden elde edilen parametreler oldukça benzerdir. Elde edilen en yüksek verim geri beslem ölçümde %18,87 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle histerezis oluşumu da gözlemlenmemiştir. Bölüm 5.1'de de bahsedildiği üzere, perovskit ve taşıyıcı tabakalar arası ara yüzey tuzak seviye yoğunluğu ve yük taşıyıcıların iletkenliği histerezis oluşumunu etkilemektedir. Patel ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada ısı buhar biriktirme ile üretilen perovskit hücrelerde özellikle elektron taşıyıcı tabaka seçiminin hücrenin histerezis davranışını etkilediğini rapor etmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar fulleren esaslı malzemelerin elektron taşıyıcı olarak kullanıldığı perovskit hücrelerde, fulleren-halojen radikallerinin oluşumuna bağlı olarak, perovskit yüzey ve

tane sınırlarındaki tuzak seviyelerinin pasive olduğunu ve yüksek verime sahip, histerezis oluşmayan hücrelerin üretilbildiğini göstermiştir (Deng ve ark., 2018). Bunlara ek olarak fulleren esaslı elektron taşıyıcı tabakaların yüksek elektriksel iletkenliği ve perovskit ile uyumlu bant pozisyonları da foto-uyarım sonucu oluşan elektronların hızla elektron taşıyıcı tabakaya aktarılmasını sağlamakta ve histerezis oluşumunu engellemektedir (Jia ve ark., 2020). Tez kapsamında ısı buhar biriktirme ile üretilen p-i-n konfigürasyonundaki hücrelerde de histerezis oluşumunun gözlemlenmemesi, elektron taşıyıcı olarak kullanılan fullerenin perovskit yüzeyinde pasivasyon etkisi gösterdiğini ve perovskit tabakadan fullerene etkili bir yük aktarımı olduğuna işaret etmektedir. Bu durumun yine çözelti esaslı yöntemlerle üretilen perovskit hücreler ile karşılaştırılması yapılırsa, ısı buhar biriktirme ile p-i-n konfigürasyonunda üretilen hücrelerde histerezis oluşmaması bir avantaj olarak düşünülebilir.



Şekil 5.19. (a) MoO₃/TaTm boşluk taşıyıcı tabakaya sahip hücreye (referans hücre) ait J-V eğrisi, (b) 65 °C kararlılık testi sonrası J-V eğrileri

Bütün katmanları ısı buhar biriktirme ile oluşturulan bu hücrenin (ITO/MoO₃/TaTm/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag), fotovoltaik parametreleri belirlendikten sonra termal kararlılığı incelenmiştir. Bu test için, üretilen hücre eldivenli bir kabin içerisinde bulunan ısıtıcı üzerinde 65 °C'de üç gün boyunca bekletilmiş ve her gün aynı saatte J-V ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.19 (b)'de 65 °C'de bekletilen bir hücreye ait J-V grafikleri verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere ilk gün hücrenin V_{oc} değeri 1,1 V'dan 1,04 V'a, J_{sc} değeri 21,6 mA/cm²'den 20,1 mA/cm²'ye, FF değeri ise 0,79'dan 0,70'e azalmıştır. V_{oc} ve J_{sc} değerleri diğer günler sabit kalsa bile zamana bağlı olarak S-şeklinde bir J-V eğrisi oluşmuştur. Bu da hücrenin FF'inin daha da düşmesine

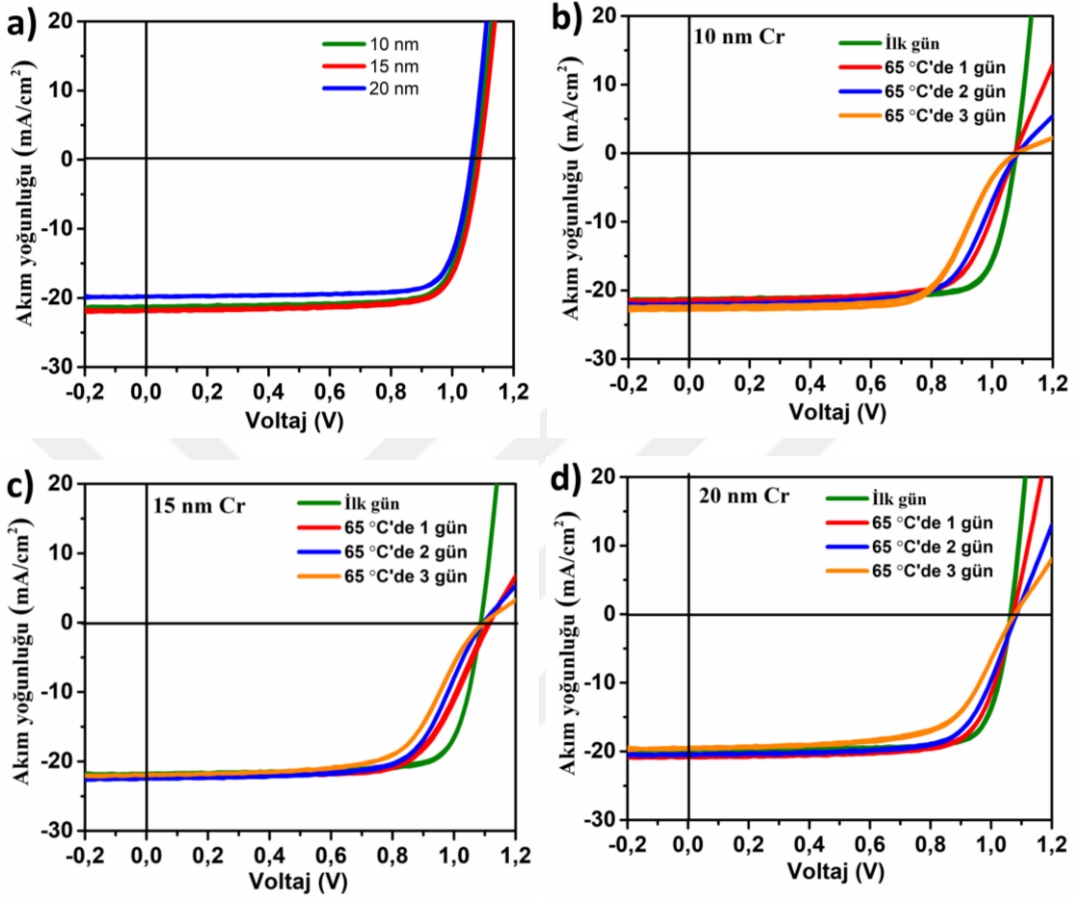
neden olmuştur ve üç gün sonunda FF değerinin 0,64'e kadar gerilediği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak 3 gün süre boyunca 65 °C'de gerçekleştirilen kararlılık testinde kontrol hücresinin verim değeri %18,82'den %13,55'e kadar düşmüş, yani %30 verim kaybı oluşmuştur. Hücrenin J_{sc} değerlerinde dikkate değer bir değişikliğin gözlemlenmemesi soğurucu tabaka olarak görev yapan perovskitin kararlı olduğunu göstermekle birlikte, J-V eğrisinin S-şeklini alması ışık altında üretilen yüklerin aktarılamaması şeklinde yorumlanabilir. Bu da, sorunun taşıyıcı tabakalar veya elektrotlardan kaynaklandığını göstermektedir.

Literatürde mevcut benzer çalışmalar incelendiğinde, Domanski ve ark. n-i-p hücrelerde 70 °C'de gözlemlenen verim kaybının metal elektrot olarak kullanılan Au'nun boşluk taşıyıcı içine doğru difüzyonu ile oluştuğunu göstermişlerdir (Domanski ve ark., 2016). Au ve boşluk taşıyıcı arasına Cr ara tabakası kaplanıldığında hücrelerin termal kararlılığının arttığı görülmüştür. Li ve ark. 85 °C'de yaptıkları kararlılık deneylerinde, p-i-n yapıli hücrelerde MA^+ ve I^- iyonlarının elektron taşıyıcı tabaka boyunca difüzyonu ve Ag elektrotu ile reaksiyona girmesi sonucunda verimin düştüğünü rapor etmişlerdir (Li ve ark., 2017).

Burada 65 °C'de gözlemlenen bu %30'luk verim kaybının da benzer nedenlerden kaynaklanabileceği düşünülmüş ve bunu inceleyebilmek için, mevcut hücrenin Ag ve BCP tabakaları arasına ısı buhar biriktirme yöntemi ile farklı kalınlıklarda Cr ara tabaka kaplanmıştır. 10, 15 ve 20 nm kalınlıkta Cr ara tabaka kullanılarak üretilen hücrelere ait J-V grafikleri Şekil 5.20 (a)'da verilmektedir. 10 nm kalınlıkta Cr ara tabakası kaplanarak üretilen hücrenin V_{oc} , J_{sc} , ve FF değerlerinin sırasıyla 1,08 V, 21,4 mA/cm² ve 0,78, buna bağlı verim değerinin ise %18,2 olduğu görülmektedir. Referans hücre ile karşılaştırıldığında benzer fotovoltaiik parametreler ve verim değeri elde edildiği söylenebilir. 15 nm Cr ara tabakası kaplandığında fotovoltaiik parametrelerin değişmediği fakat kalınlığın 20 nm'ye çıkılması ile birlikte J_{sc} değerinin 19,3, V_{oc} değerinin 1,06 ve FF değerinin ise 0,76'ya kadar gerilediği görülmektedir. Bunun nedeni hücrenin seri direncinin artması olabilir. Cr ara tabaka kalınlığının 15 nm'den 20 nm'ye çıkarılması ile birlikte hücre seri direncinin de artmış olması, herhangi bir mikroskobik karakterizasyon ile doğrulanmamış olmakla birlikte Cr tabakasının ancak 20 nm'de sürekli hale gelmiş olmasından kaynaklanabilir.

Üretilen hücreler 65 °C'de üç gün boyunca bekletilerek, aynı referans hücrede olduğu gibi burada da her gün J-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.20 (b-d)'de bu

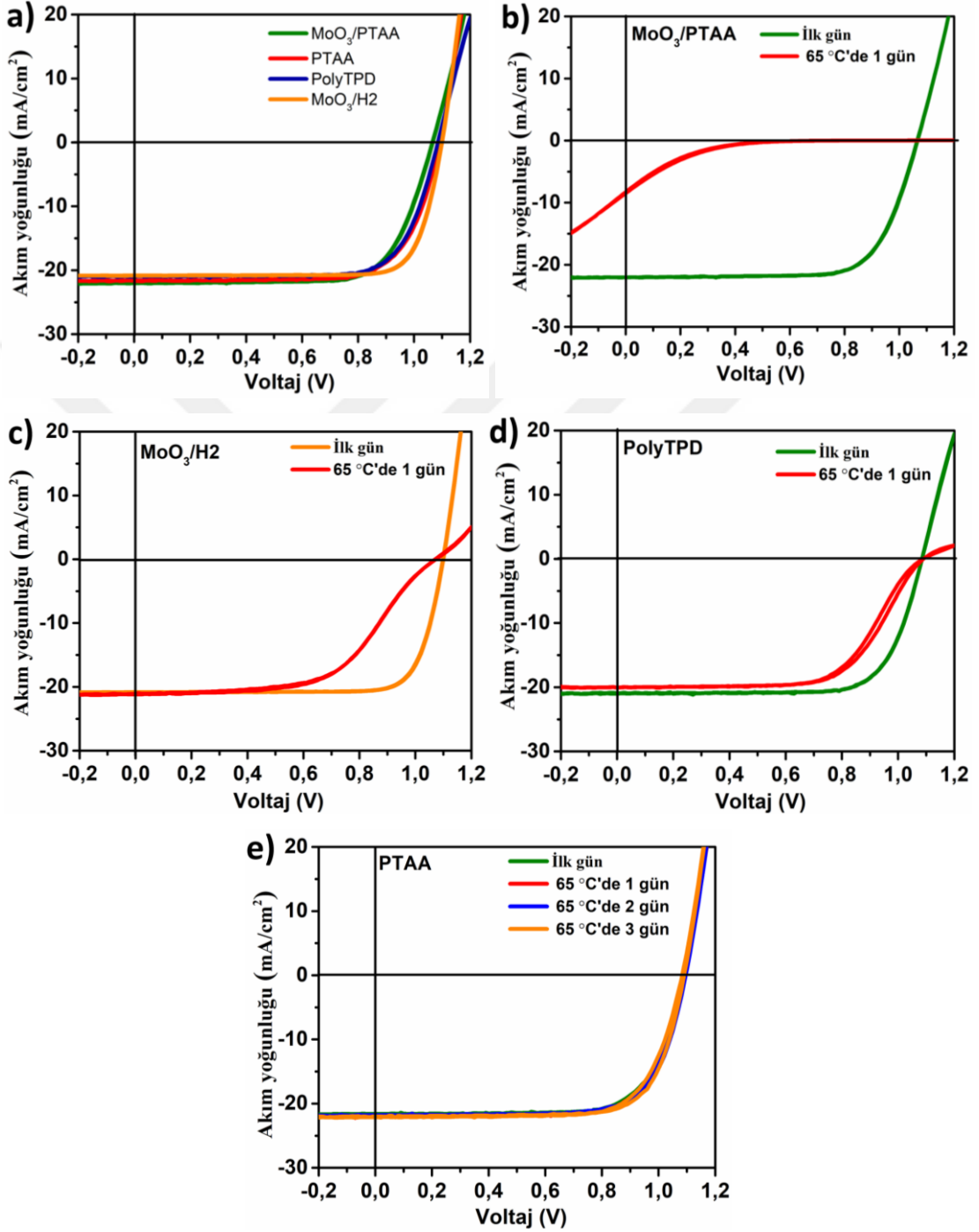
hücrelere ait J-V grafikleri verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere, 65 °C’de yapılan kararlılık testinde Cr tabakasının kalınlığından bağımsız olarak bütün hücrelerde S-şeklinde J-V eğrisi gözlemlenmiştir.



Şekil 5.20. (a) Farklı kalınlıklarda Cr aratabakası kullanılarak üretilen ITO/MoO₃/TaTm/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Cr/Ag hücrelere ait J-V eğrileri **(b)** 10 nm, **(c)** 15 nm, **(d)** 20 nm Cr tabakası kullanılarak üretilen hücrelerin 65 °C kararlılık testi sonrası J-V eğrileri

Cr ara tabakası kullanılarak S-şeklinde J-V eğrisi oluşumunun önüne geçilememesi üzerine, sorunun boşluk taşıyıcı tabakadan kaynaklanabileceği düşünülmüş ve bu sefer de farklı boşluk taşıyıcılar kullanılarak hücreler üretilmiştir. Şekil 5.21 (a)’da MoO₃/PTAA, MoO₃/H₂, PolyTPD, ve PTAA boşluk taşıyıcı tabakaları kullanılarak üretilen güneş hücrelerine ait J-V grafikleri verilmiştir. Çizelge 5.4’te ise üretilen hücrelere ait fotovoltaiik parametreler gösterilmiştir. Şekil ve çizelgeden de görüldüğü üzere MoO₃/H₂ kullanılarak üretilen hücre hariç sentezlenen tüm hücrelerin V_{oc} ve FF değerleri referans hücreye göre daha düşüktür. Bu nedenle de hücrelerin verim değerleri de referans hücreye kıyasla daha düşük olarak bulunmuştur. Diğer taraftan üretilen hücrelerin 65 °C’deki termal kararlılıkları incelendiğinde

MoO₃/PTAA, MoO₃/H₂ ve sadece PolyTPD kullanılarak üretilen hücreler 65 °C’de bir gün bekletildikten sonra S-şeklinde J-V eğrisi gösterirken, PTAA kullanılarak üretilen hücrenin üç gün boyunca kararlı olduğu görülmüştür (Şekil 5.21 (b-d)).



Şekil 5.21. (a) Farklı boşluk taşıyıcılar kullanılarak üretilen hücrelere ait hemen üretim sonrası J-V grafikleri, 65 °C stabilite testi sonrası (b) MoO₃/PTAA, (c) MoO₃/H₂, (d) PolyTPD, (e) PTAA esaslı hücrelere ait J-V grafikleri

MoO₃ kullanılarak üretilen hücrelerin çok hızlı bir şekilde bozunması, Mo katyonunun düşük sıcaklıklarda bile indirgenmesi ve buna bağlı olarak da MoO₃ iş fonksiyonunun düşmesi olabilir (Zhang ve ark., 2013). Diğer taraftan bu termal kararlılık testinde sadece PTAA kullanılarak üretilen hücrenin değişim sergilememesi, PTAA/perovskit arayüzeyinde bir reaksiyon gerçekleşmediğine ve PTAA'nın perovskit bileşiğe karşı inert olduğunu göstermektedir. Boldyreva ve ark. (2020) yaptığı çalışmada, poliarilamin esaslı PTAA'nın perovskit yüzey kusurlarını pasifleştirdiği ve perovskit film ile herhangi bir reaksiyona girmediğini göstermiştir. Bu da PTAA esaslı hücrelerin 65 °C'de gerçekleştirilen termal kararlılık denemelerinde diğerlerine kıyasla daha kararlı kalmasını sağlamış olabilir.

Diğer taraftan, PTAA kullanılarak üretilen hücrenin başlangıç verim değerinin MoO₃/TaTm kullanılarak üretilen hücreye kıyasla daha düşük olması, oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi ve hücre seri direncinin artmasına işaret etmektedir. Bu durum ancak PTAA tabakasının gereğinden fazla kalın olması ile açıklanabilir. Bu nedenle bu noktadan sonra öncelikle PTAA ile üretilen hücrenin veriminin optimize edilmesi üzerine odaklanılmıştır.

Çizelge 5.4. MoO₃/PTAA, PolyTPD, ve PTAA boşluk taşıyıcı tabakaları kullanılarak üretilen güneş hücrelerine ait fotovoltatik parametreler

Boşluk taşıyıcı	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF %	Verim %
MoO ₃ /TaTm	21,42	1,10	79,47	18,82
MoO ₃ /PTAA	22,03	1,06	72,2	16,94
MoO ₃ /H ₂	20,90	1,10	80,0	18,4
PolyTPD	20,94	1,08	74,03	16,83
PTAA	21,65	1,09	72,48	17,11

PTAA tabaka üretiminin optimizasyonu için öncelikle çözelti hazırlama ve döndürmeli kaplama parametreleri yeniden belirlenmiştir. Üretilen mevcut hücrede PTAA, 1,5 mg/mL olacak şekilde toluen içerisinde çözölmüş ve 3000 rpm'de döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Optimizasyon sırasında 1,5 mg/mL'lik oran sabit tutulmuş, ancak hazırlanan çözelti önce 0,25 µm'lik PTFE filtreden geçirildikten sonra 1000, 3000, 5000 ve 7000 rpm gibi farklı dönme hızları kullanılarak farklı kaplamalar elde edilmiştir. ITO altlık üzerinde oluşturulan bu PTAA filmler

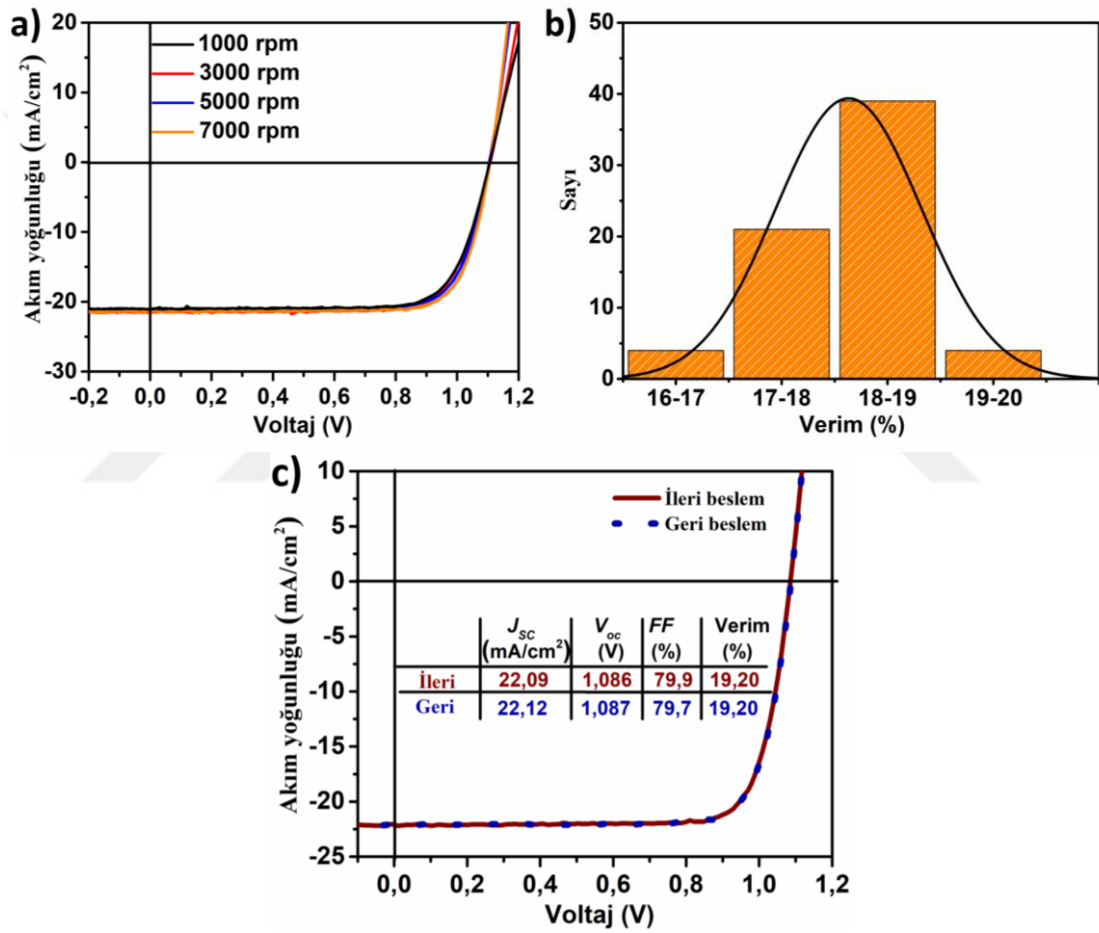
sonrasında hücre üretiminde kullanılmıştır. Çizelge 5.5'te bu hücreler arasından en iyi performans gösteren hücre ve toplamda 16 ayrı hücre üzerinden hesaplanan ortalama fotovoltaiik parametreler verilmektedir. Şekil 5.22 (a)'de ise en iyi performans gösteren hücrelere ait J-V grafikleri verilmektedir. Görüldüğü üzere J_{sc} ($\sim 21 \text{ mA/cm}^2$) ve V_{oc} ($\sim 1,10 \text{ V}$) değerleri kaplama hızından bağımsız olarak bütün hücreler için yaklaşık aynıdır. Bu sonuç, bütün dönme hızlarında, PTTA filmin başarı ile ITO yüzeyine kaplandığını göstermektedir. Diğer taraftan, FF değeri 1000 rpm'de kaplanan PTAA film ile üretilen hücre için 0,759 iken, döndürme hızının artırılması ile 7000 rpm'de 0,784'e kadar çıkmıştır. Bu ilerleme, döndürme hızının artması ile daha ince ve homojen film elde edilmiş olmasına bağlanabilir. Böylelikle hücrenin seri direnci azalmakta ve FF değeri de artmaktadır. Sonuçta da en yüksek verim 7000 rpm'de hazırlanan PTTA film ile üretilen perovskit hücrelerde elde edilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı kalınlıklarda döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanan PTAA üzerine üretilen perovskit hücrelere ait fotovoltaiik parametreler

PTAA kaplama parametresi		J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF	Verim %
1000 rpm	En iyi	21,05	1,10	0,759	17,67
	ortalama	20,65±0,46	1,098±0,004	0,743±0,190	16,99±0,45
3000 rpm	En iyi	21,53	1,10	0,751	17,94
	Ortalama	20,78±0,53	1,100±0,005	0,757±0,280	17,34±0,53
5000 rpm	En iyi	21,07	1,10	0,774	18,03
	Ortalama	20,61±0,50	1,097±0,004	0,764±0,206	17,35±0,42
7000 rpm	En iyi	21,53	1,10	0,784	18,71
	Ortalama	20,91±0,62	1,100±0,005	0,774±0,122	17,92±0,48

7000 rpm'de hazırlanan PTTA film ile üretilen hücrelerin tekrarlı bir şekilde üretilebilirliği 5 farklı günde yapılan deneylerden elde edilen 68 hücre üzerinden test edilmiştir. Bu hücrelere ait histogram grafiği Şekil 5.22 (b)'de verilmektedir. Üretilen bazı hücrelerin verimi %17'nin altında olsa da, büyük bir çoğunluğu için değer %18-%19 arasındadır. Bu hücrelerin yüksek oranda benzer fotovoltaiik parametreler ile tekrarlı bir şekilde üretilebilmesi, PTAA dışındaki bütün tabakaların ısı buhar biriktirme ile elde edilmiş olmasına bağlamak yanlış olmaz. Bu sonuç aynı zamanda ısı buharlaştırma ile hem perovskit tabakanın homojen ve boşluksuz hem de hücrelerde mevcut diğer tabakaların kontrollü kalınlıkta biriktirilebildiğini ortaya koymaktadır.

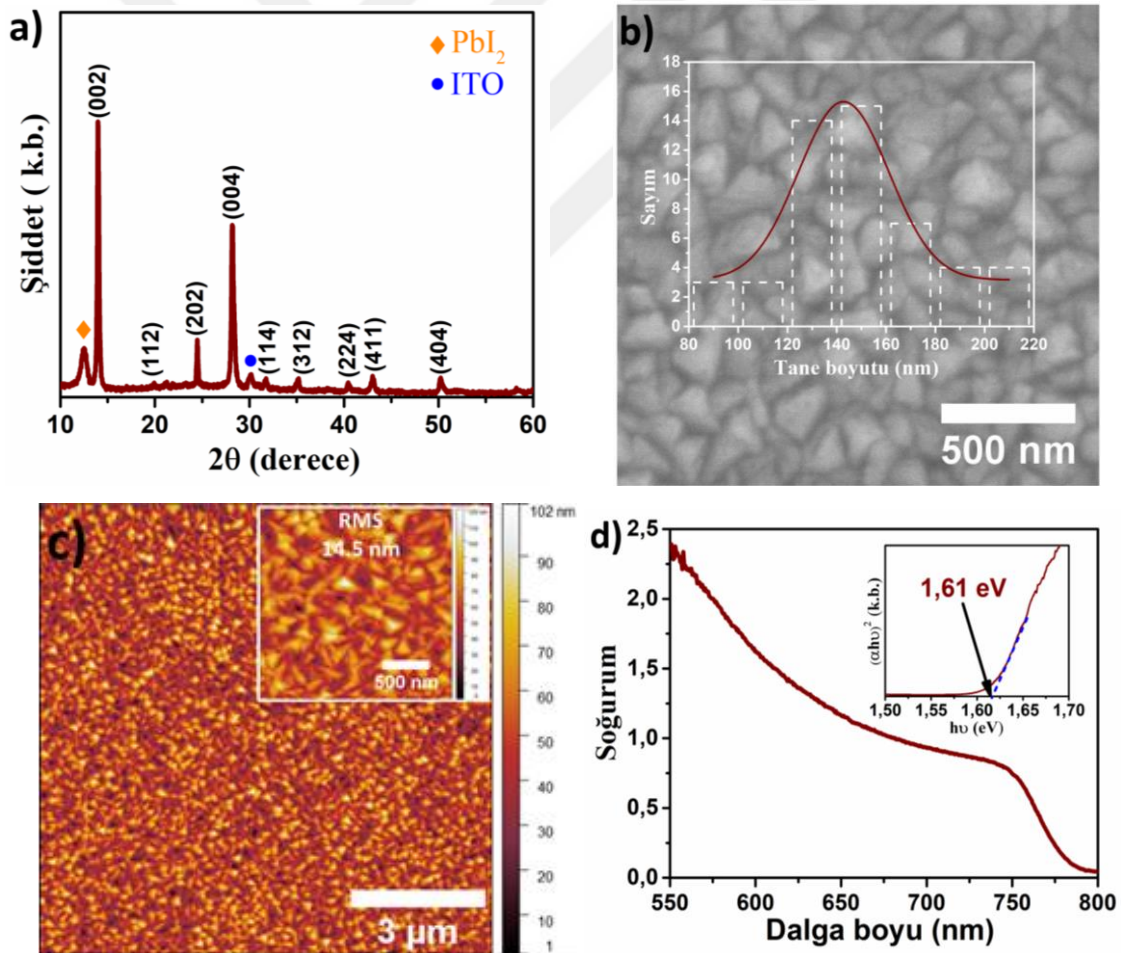
Histogram grafiğinden de görüldüğü üzere, üretilen bazı hücrelerin verimi %19'un da üzerindedir. En yüksek verim elde edilen hücreye ait ileri ve geri beslem J-V grafikleri Şekil 5.22 (c)'de verilmektedir. İleri (-0,2'den 1,2 V) ve geri beslem (1,2'den -0,2 V) sonucu elde edilen J-V eğrileri sırasıyla kırmızı kesintisiz çizgi ve mavi noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere referans hücrede (MoO_3/TaTm) olduğu gibi PTAA kullanılarak üretilen hücrede de histerezis oluşumu ihmal edilecek kadar düşük seviyededir. Üretilen hücrenin J_{sc} , V_{oc} , FF ve verim değerleri de sırasıyla $\sim 22,09 \text{ mA/cm}^2$, $\sim 1,086 \text{ V}$, $\sim 0,799$ ve %19,2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.22. (a) Farklı dönme hızları kullanılarak hazırlanan PTAA ile üretilen perovskit hücrelere ait J-V grafikleri, (b) üretilen 68 hücrenin verim değerlerini gösteren histogram grafiği, (c) en yüksek verim gösteren hücreye ait J-V grafiği

5.2.2. PTAA/ MAPbI_3 / C_{60} /BCP/Ag konfigürasyonunda hücrelerde kullanılan perovskit filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri

Yukarıda bahsedilen cihaz üretim parametrelerinin optimizasyonu tamamlandıktan sonra, PTAA üzerine büyütülen perovskit filmin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri belirlenmiştir. Bu tabakaya ait XRD deseni Şekil 5.23 (a)'da verilmektedir. Desende tetragonal MAPbI₃ fazına ait pikler dışında, altlık olarak kullanılan ITO ve MAPbI₃ fazına dönüşmemiş olan trigonal PbI₂ fazına ait pikler de tespit edilmiştir. Düşük miktarda PbI₂ empüritesi perovskitin tane sınırlarını pasifleştirdiği için hücre performansının artmasında faydalı olarak kabul edilmektedir (Roldán-Carmona ve ark., 2015). Diğer taraftan tetragonal MAPbI₃ fazına ait en şiddetli piklerin $2\theta = 13,98^\circ$ ve $2\theta = 28,18^\circ$ 'lerde olduğu görülmektedir. Bu pikler sırasıyla (002) ve (004) düzlemlerine ait piklerdir. Bu da ısı buhar biriktirme ile PTAA üzerine oluşturulan perovskit filmin [001] yönünde ve tetragonal kristal yapıya sahip tarzda büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 5.23. Üretilen perovskit filme ait (a) XRD deseni, (b) FE-SEM yüzey görüntüsü, (c) AFM görüntüsü, (d) Soğurum spektrumu

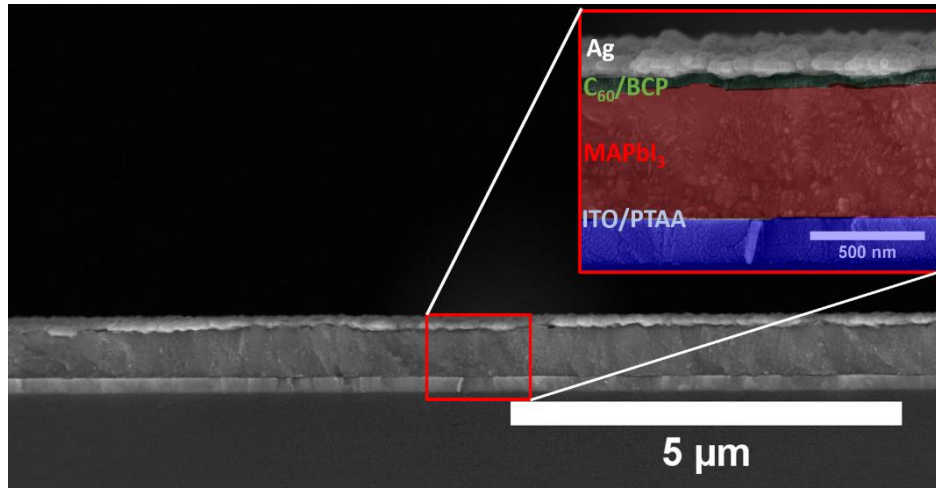
Çözelti esaslı yöntem ile üretilen MAPbI₃'e ait XRD deseni ile karşılaştırıldığında (Şekil 5.2), iki yöntem ile de tetragonal kristal yapıya sahip perovskit bileşiğin üretildiği fakat büyüme yönelimlerinin çok farklı olduğu anlaşılmaktadır. Çözelti esaslı yöntem ile üretilen perovskit bileşikte, en yüksek şiddete sahip kırınım pikleri (220) ve (114) düzlemlerine ait iken, termal buhar biriktirme ile üretilen MAPbI₃'de (220) düzlemine ait kırınım piki görülmemiş ve (114) düzlemine ait pikin şiddetinin de oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

Üretilen filme ait FE-SEM ve AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.23 (b) ve (c)'de verilmektedir. 10x10 µm² geniş alan AFM ve FE-SEM görüntülerinden, ısı buhar biriktirme ile üretilen perovskit filmin boşluksuz bir şekilde elde edilebildiği görülmektedir. FE-SEM görüntüsünden yararlanılarak, filme ait ortalama tane boyutu 150 nm olarak hesaplanmıştır. Çözelti esaslı yöntem ile ~2 µm tane boyutuna sahip MAPbI₃ bileşiklerinin üretilmediği ve tane boyutunun artışı ile hücre performansının olumlu yönde etkilendiği bilinmektedir (Liu ve ark., 2018). Diğer taraftan, literatürde yapılan çalışmalardan, ısı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen MAPbI₃ bileşiğinin tane boyutunun genelde ~100 nm ve dolayısıyla solüsyon esaslı yöntem ile üretilen bileşiklerden daha düşük olduğu bilinmektedir (Momblona ve ark., 2016; La-Placa ve ark., 2019). Bununla birlikte, Lohmann ve ark. (2020)'nin yaptığı çalışmada, ısı buhar biriktirme sırasında altlık sıcaklığının perovskit filmin tane boyutuna etkisi incelemiş ve altlık sıcaklığının -2 °C olduğu durumda tane boyutu ~2,3 µm olan MAPbI₃ filmlerin oluşabildiği gösterilmiştir. Fakat genel kanının aksine, tane boyutunun artması ile hücre performansının düştüğü rapor edilmiş ve bu durum, düşük sıcaklıklarda oluşan MAPbI₃ sitokiyometrisinin oda sıcaklığında üretilenden farklı olması ile açıklanmıştır. En yüksek verim olan %18,2, oda sıcaklığında üretilen ve tane boyutu ~100 nm olan MAPbI₃ ile elde edilmiştir. Buradan yola çıkılarak, bu çalışmada üretilen MAPbI₃ bileşiğinin literatürde yüksek verimli hücrelere benzer tane boyutunu ve stokiyo metrisini sağladığı söylenebilir.

Bunlara ek olarak, Şekil 5.23 (c)'de iç resim olarak verilen 2x2 µm² AFM görüntüsünden, perovskitin RMS yüzey pürüzlülüğü 14,5 nm olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda da ısı buhar biriktirme ile üretilen perovskit bileşiklerde RMS yüzey pürüzlülüğünün 10-20 nm arası olduğu görülmektedir (Hsiao ve ark., 2016; Momblona ve ark., 2016). Perovskit filmin bu şekilde düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olması, üzerine kaplanacak olan taşıyıcı tabaka ile arayüzey

direncini azaltmakta ve yük taşıyıcıların aktarımını kolaylaştırmaktadır (Wang ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2019).

Perovskit tabakanın optik özellikleri UV-Vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Filme ait soğurum spektrumu Şekil 5.23 (d)'de verilmektedir. Soğurum spektrumundan yararlanarak çizilen $ah\nu^2-h\nu$ grafiği de iç resim olarak sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere perovskit filmin direk optik bant aralığı 1,61 eV olarak belirlenmiştir. Literatürde tetragonal MAPbI₃ filmler için verilen teorik ve deneysel değerin ~1,6 eV olduğu ve elde edilen bu sonucun literatür ile uyum içinde olduğu görülmektedir (Leguy ve ark., 2016). Çözelti esaslı yöntem ile üretilen MAPbI₃ ile karşılaştırıldığında (Şekil 5.2, E_g :1,59 eV) ısı buhar biriktirme ile üretilen MAPbI₃ bileşiğinin de çok benzer bir optik bant aralığı değeri gösterdiği açıktır. XRD analizi sonucu çözelti ve vakum esaslı yöntem ile üretilen perovskit kristallerin farklı yönelimde oldukları, FE-SEM analizi sonucu ile de çözelti esaslı yöntem ile üretilen perovskitlerin kolonsal büyüdüğü ve boşluklu bir morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Buna rağmen direk optik bant aralığı değerlerinin benzer olması, perovskit bileşiğin optik özelliklerinin kristal yapı ve morfolojiden çok fazla etkilenmediğini göstermektedir.



Şekil 5.24. ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag konfigürasyonunda üretilen hücrenin FE-SEM kesit görüntüsü

Perovskit tabaka incelemesi yukarıda ayrıntılandırılmış bulunan ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag konfigürasyonunda üretilen hücrenin FE-SEM kesit görüntüsü Şekil 5.24'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, üretim sırasında hücrede mevcut tüm tabakalar, geniş bir alana homojen bir şekilde başarı ile

kaplanabilmiştir. İç resimde bu hücreye ait yüksek büyütmede kaydedilmiş kesit sergilenmektedir. Bu görüntüdeki tabakalar, photoshop programı ile renklendirilmiş ve Image J programı ile her birinin bireysel kalınlıkları tespit edilmiştir. PTAA tabakası oldukça ince biriktirildiğinden tespiti zor olsa da yaklaşık 5-10 nm kalınlığa sahip olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, perovskit filmin kalınlığının ~600 nm, C₆₀/BCP kalınlığının ise ~30 nm olduğu görülmektedir. Bu değerler, ısı buhar biriktirme sırasında QCM sensöründe okunan değerler ile hemen hemen aynıdır. Bu sonuç, daha önceden de belirtildiği üzere, ısı buhar biriktirme yönteminin istenilen kalınlıkta ve homojen perovskit ve taşıyıcı tabakaların üretimine imkan verdiğini göstermektedir.

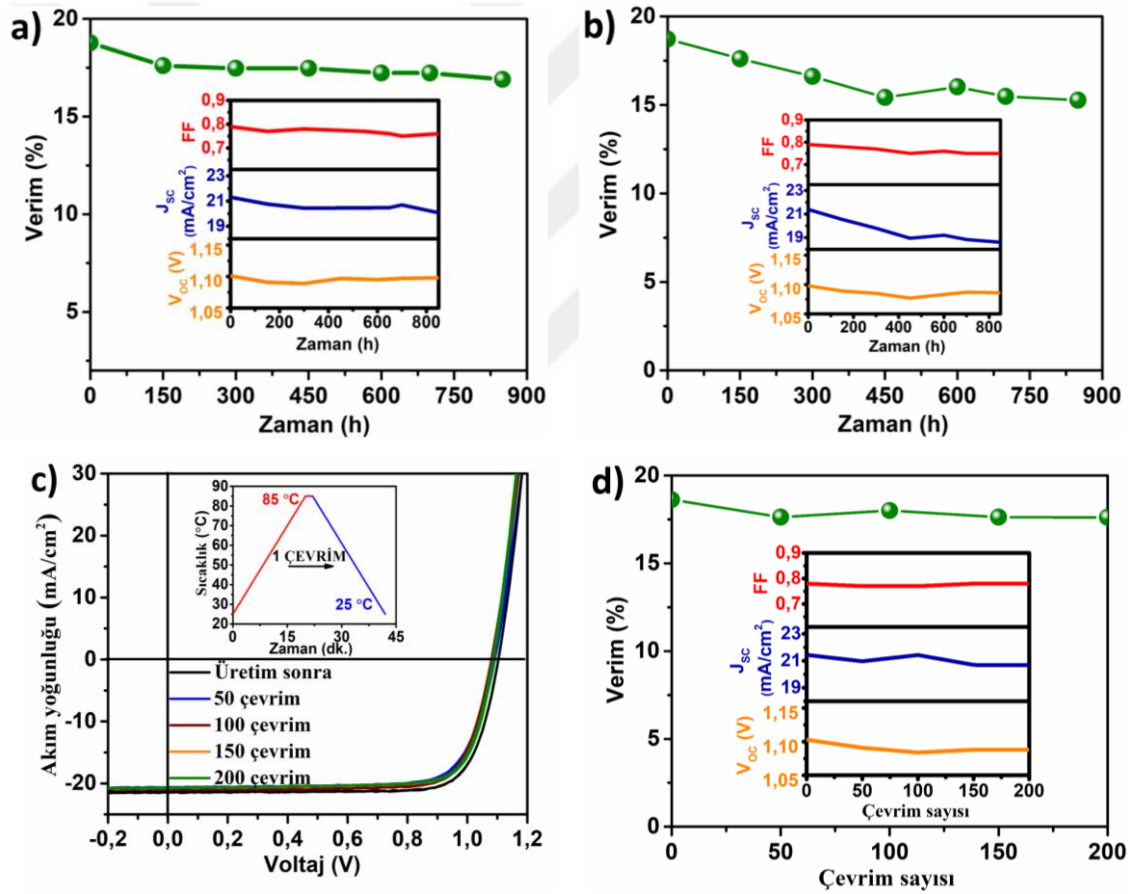
5.2.3. Hücrelerin kararlılık çalışmaları

Yukarıda verilen morfolojik inceleme sonrası, PTAA boşluk taşıyıcı tabakalı olarak üretilen perovskit hücrelerin kararlılık testleri tamamlanmıştır. Bu testlerde, öncelikle hücrelerin oda sıcaklığı ve 65 °C’de raf ömrü testi gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testleri, oda sıcaklığı için azot ortamında ve 25 °C’de, 65 °C için ise bir ısıtıcı plaka üzerinde sabit sıcaklıkta bekletilmek suretiyle, hücrelerin her 150 saatte bir ve toplamda 850 h boyunca J-V ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Hücrelerin, verim ve fotovoltaiik parametrelerinin oda sıcaklığında bekletme ile nasıl değiştiği sırasıyla Şekil 5.25 (a) ve iç resimde gösterilmektedir. Üretilen hücrenin, 850 h sonunda ilk veriminin %91’ini koruduğu görülmektedir. Verim düşüşünün ilk 150 h içinde gerçekleştiği, daha sonra hücrenin oldukça kararlı olduğu tespit edilmiştir. 850 h sonunda, J_{sc} , FF ve V_{oc} değerlerindeki azalma miktarları sırasıyla ~%6, ~%4 ve ~%0,2 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, oda sıcaklığında bekletilen hücrede V_{oc} değerinin sabite yakın seyretmesi nedeni ile verimdeki azalışın asıl nedeninin J_{sc} ve FF değerlerinde meydana gelen azalmaya bağlı olduğunu göstermektedir. V_{oc} değeri neredeyse sabit kalırken, J_{sc} ve FF değerlerinde bir miktar düşüş olması; seri direncin arttığı, perovskit boyunca yük taşınmasının güçleştiği veya perovskit/yük taşıyıcı ara yüzeylerde veya tane sınırlarında e^-h^+ çiftlerinin yeniden birleşme oranında artış olduğunu göstermektedir (Conings ve ark., 2015; Sherkar ve ark., 2017).

Bilindiği üzere kusursuz bir kristal elde etmek mümkün değildir ve kristallerde noktasal, çizgisel ve arayüzey kusurları bulunmaktadır. Organik-inorganik metal halojenür perovskit bileşikler de yüksek kusur toleransına sahip malzemelerdir ve

üretim yöntemine ve şartlarına bağlı olarak kusur miktarları değişiklik göstermektedir. Teroik çalışmalar özellikle noktasal kusurlar üzerine odaklanmış ve MAPbI₃ bileşiğinde 3 ana grupta 12 farklı noktasal kusur oluşabileceğini göstermiştir (Ball ve Petrozza, 2016). Bunlar: atom boşlukları (V_{MA} , V_{Pb} , V_I), arayer atomlar (MA_i , Pb_i , I_i) ve yer alan atom kusurları (MA_{Pb} , MA_I , Pb_{MA} , Pb_I , I_{MA} , ve I_{Pb}) olarak sayılabilir. Kristal yapı içinde görülen noktasal ve çizgisel kusurların ötesinde, perovskit filmlerde kusur yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeler özellikle tane sınırları ve perovskit/taşıyıcı tabaka ara yüzeyleridir. İyonik bağlarla oluşan bir kristal olan MAPbI₃'de, iyonların bu kusurlar nedeniyle yapı içerisinde hareket edebildiği de bilinmektedir (ion migration) (Chen ve Zhou, 2020).



Şekil 5.25. Optimum şartlarda üretilen ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag hücrelerin **(a)** Oda sıcaklığı, **(b)** 65 °C'de zamana bağlı verim değişimleri, **(c)** termal çevrim deneyi sonucu J-V eğrileri, **(d)** termal çevrim ile verim değerlerindeki değişim (**(a)**, **(b)** ve **(d)**'de verilen iç resimler zamanın ve çevrim sayısının fonksiyonu olarak fotovoltaiik parametrelerin değişimini göstermektedir. **(c)**'de verilen iç resim uygulanan termal çevrimin koşullarını göstermektedir.)

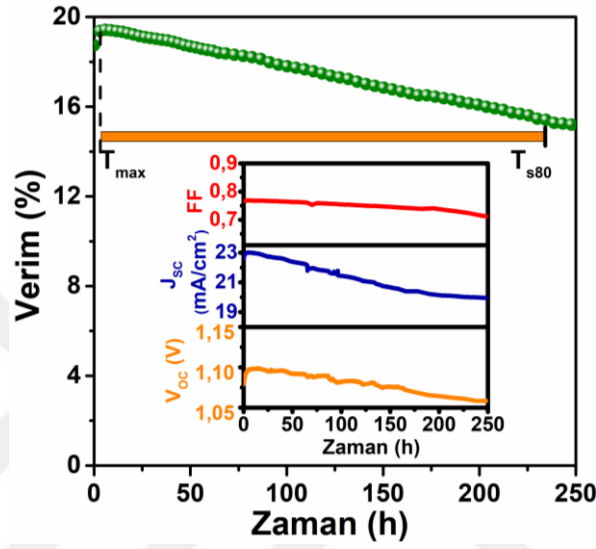
Yapılan teorik hesaplamalar, I⁻, MA⁺ ve Pb⁺² iyonlarının hareketi için gerekli aktivasyon enerjisi değerlerinin sırasıyla 0,08-0,58 eV, 0,46-1,12 eV ve 0,80-2,31 eV

arasında olduğunu göstermiştir (Futscher ve ark., 2019). Özellikle, kristal içerisinde I^- ve MA^+ iyonlarının kolaylıkla hareket edebildiği rapor edilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen raf ömrü kararlılık deneyinde, perovskit hücrenin maruz kaldığı tek stresin ölçüm sırasında olduğu düşünüldüğünde, bu sırada oluşan elektrik alan etkisi ile kristalde bulunan I^- ve MA^+ iyonlarının perovskitte bulunan kusurlar nedeniyle hareket ettiği söylenebilir. Negatif yüklü yükler veya kusurlar, elektron taşıyıcı tabakaya doğru hareket ederken, pozitif yüklü kusur veya hatalar ise boşluk taşıyıcı tabakaya doğru hareket eder. Bu durum, foto-uyarım sonucu oluşan elektrik alanın tersi yönünde iç bir elektrik alan oluşmasına neden olmakta ve foto-uyarım sonucu oluşan yüklerin aktarılmasını zorlaştırmaktadır (Azpiroz ve ark., 2015). Buna ek olarak, hareket eden iyonlar, arayüzeylerde taşıyıcı tabakalar ile reaksiyona girerek, yük aktarımını da zorlaştırabilmektedir (Chen ve ark., 2019). Sonuç olarak oda sıcaklığı kararlılık testinde gözlemlenen J_{sc} ve FF değerlerindeki azalmanın temel nedeninin perovskit içindeki iyonların hareketi olduğu söylenebilir (Nandal ve Nair, 2017).

Şekil 5.25 (b)'de verimin $65^\circ C$ 'de 850 h içinde nasıl değiştiği görülmektedir. İç resimde ise yine oda sıcaklığındaki ölçümlerde olduğu gibi zamana bağlı olarak fotovoltaiik parametrelerin değişimi verilmiştir. Hücrenin, ilk veriminin %82'sini 850 h sonunda hala koruduğu söylenebilir. 850 h sonunda, J_{sc} , FF ve V_{oc} 'deki değişim sırasıyla ~%13, ~%5 ve ~%1'dir. Verimdeki düşüşün özellikle akım yoğunluğundaki kayıptan olduğu anlaşılmakla birlikte, diğer fotovoltaiik parametrelerde de belirgin bir düşüş olduğu söylenebilir. Oda sıcaklığında yapılan deneye kıyasla akım yoğunluğunda gözlemlenen azalma oranı ve buna ek olarak V_{oc} değerinde de belirgin bir azalış sadece iyonların hareketi ile açıklanamaz. Bu durum, perovskit filmin termal stres etkisi ile zarar görmesinden kaynaklanıyor olabilir. Bununla ilgili detaylı tartışma çalışma durumu kararlılık testi sonrası yapılacaktır.

Yukarıda verilen gözlemleri daha iyi açıklayabilmek ve yorumları desteklemek amacı ile üretilen hücrelere 25 ve $85^\circ C$ arasında termal çevrim deneyi uygulanmıştır. Böylece, sıcaklık değişiminin hem perovskit film hem de yük taşıyıcı tabakalar üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi amaçlanmıştır. Deney sırasında, her 50 termal çevrim sonrası hücrelerin J-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.25 (c)'de sunulmaktadır. Elde edilen bu J-V grafikleri sonucu hesaplanan fotovoltaiik parametrelerin değişimi Şekil 5.25 (d)'de verilmiştir. Şekil 5.25 (d) 200 çevrim süresince, verim ve fotovoltaiik parametrelerin nasıl değiştiğini göstermektedir. 200

çevrim sonucu verimdeki düşüş oranı sadece %5 olarak kaydedilmiştir. Bunun temel nedeni de J_{sc} değerlerinde gözlemlenen azalıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen kararlılık testinde de bahsedildiği üzere, bu azalma termal çevrimden çok, ölçüm sırasında perovskit kristalde gerçekleşen iyon hareketlerinden kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuçlar, yukarıda belirtilen tahminin aksine üretilen hücrenin hiçbir tabakasının termal çevrim sırasında zarar görmediğini de açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 5.26. Optimum şartlarda üretilen ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag konfigürasyonundaki hücrenin maksimum güç noktası takibi ile sürekli ışık altında zamana bağlı verim değişimi (iç resim zamana bağlı fotovoltaiik parametrelerin değişimini göstermektedir.)

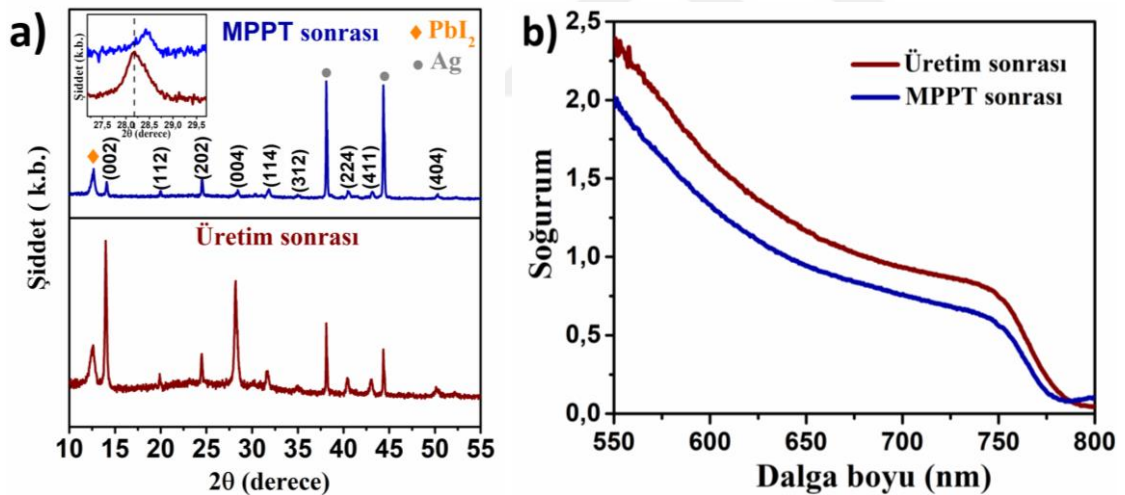
Hücre kararlılığına dair son tespitler, çalışır durumdaki hücrenin fotovoltaiik parametrelerdeki değişimlerinin belirlenmesi üzerine gerçekleştirilmiştir. Çalışma durumu kararlılığı, maksimum güç noktası takibi (MPPT) ile sürekli ışık altında 250 h süresince incelenmiştir. Hücre veriminde ve ayrıca fotovoltaiik parametrelerde gözlemlenen değişim Şekil 5.26'da verilmektedir. Test edilen hücrenin T_{s80} ömrünün (verimin %20'sinin kaybedildiği nokta) 230 h olduğu tespit edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, üretilen hücrenin verimi fotovoltaiik parametrelerde görülen azalmaya bağlı olarak belirli bir eğimle ve artan çalışma zamanı ile birlikte düşmektedir. 250 h sonunda, J_{sc} , FF ve V_{oc} değerlerindeki azalma ~%13, ~%5 ve ~%3 olarak kaydedilmiştir. Çalışır durumda hücrenin, fotovoltaiik parametrelerinde belirlenen düşüş oranları, 65 °C'de 850 h bekletilen hücre için belirlenen oranlar ile oldukça benzerdir. Bu tespit, her iki durumda da verimde görülen kayıpların benzer sebeplerden kaynaklanabileceğini ve ışık altında çalışma durumunda bozunmanın daha da hızlandığını göstermektedir.

Çizelge 5.6 literatürde ısı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen MAPbI₃ esaslı perovskit hücre çalışmalarından derlenmiş verim ve kararlılık sonuçlarını vermektedir. Buraya kadar anlatılanlardan da açık olduğu üzere, hücre yapısında kullanılan bireysel katmanların üretim ve performans optimizasyonuna da bağlı olarak, perovskit hücrelerin oldukça farklı verim değerleri sergilediği görülebilir. Bununla birlikte, bugüne kadar, ısı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üretilen MAPbI₃ esaslı hücrelerden elde edilen en yüksek verim 2016 yılında ITO/C₆₀:PhIm/C₆₀/MAPbI₃/TaTm/TaTm:F6-TCNNQ konfigürasyonuna sahip hücrede %20,3 olarak rapor edilmiştir (Momblona ve ark., 2016). Bu nedenle, bu çalışmada, PTAA kullanılarak üretilen hücreden elde edilen %19,2 verim değerinin, literatür çalışmaları ile kıyaslandığında en yüksek verimlerden bir tanesi olduğu söylenebilir. Diğer taraftan hücrelerin kararlılığı üzerine sonuç bildiren çalışmalar incelendiğinde, Yang ve ark. (2015)'nin yaptığı çalışmada, buhar biriktirme ile üretilen ve kapsüllenmeden atmosfer koşullarında oda sıcaklığı raf ömrü kararlılık testi gerçekleştirilen hücrelerin, 62 gün sonunda sadece %9 verim kaybettiği rapor edilmiş ve yüksek kararlılığa, buhar biriktirme nedeniyle kalıntı solvent içermeyen perovskit bileşik sayesinde ulaşılabildiği bildirilmiştir. Kottokkaran ve ark. (2019) yaptığı çalışmada, 75 °C altlık sıcaklığı kullanarak ürettikleri hücrenin, ışık altında ve V_{oc} durumunda 100 saatte %9 verim kaybettiğini, oda sıcaklığında ürettikleri hücrenin ise %30 verim kaybettiğini belirtmiştir (azot altında). 75 °C altlık sıcaklığında üretilen hücrenin daha kararlı olması, MAPbI₃ yanında oluşan PbI₂ fazının tane sınırlarını pasifleştirmesi ile açıklanmıştır. 2020 yılında Li ve ark. 21 cm² aktif yüzey alanına sahip MAPbI₃ esaslı mini modül üretmiş ve kapsüllemeden farklı koşullarda modülün kararlılık testini gerçekleştirmişlerdir (Li ve ark., 2020). Bu mini modülün, ışık altı ve maksimum güç noktası takibi ile yapılan çalışma durumu kararlılık testinde, verimin 2 h içinde %15'ini (%70 bağıl nem), 65 °C raf ömrü testinde 100 h sonunda %20'sini ve oda sıcaklığı raf ömrü testinde (%30 bağıl nem) ise ~60 günde %5'ini kaybettiği rapor edilmiştir. Atmosfer koşullarında veya nemli ortamda yapılan kararlılık testleri ile bu çalışmada gerçekleştirilen kararlılık test sonuçlarını bir biri ile karşılaştırmak çok zordur. Bu deneylerde kararsızlığın nem, oksijen, ışık veya ısı stresten mi kaynaklandığını anlamak mümkün değildir. Diğer taraftan, mevcut çalışmada üretilen hücrenin hem raf ömrü hem de çalışma koşullarındaki kararlılık açısından umut vadettiği açıktır.

Çizelge 5.6. Isıl buhar biriktirme yöntemi ile üretilen MAPbI₃ esaslı hücrelerin verim ve kararlılık değerleri

Cihaz Konfigürasyonu	η (%)	Kararlılık	Kaynak
FTO/c.l.-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /spiro/Ag	15,4	-	(Liu ve ark., 2013)
ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PC ₆₀ BM/LiF/Ag	16,5	-	(Lin ve ark., 2015)
ITO/PEDOT:PSS/polyTPD/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/Au	12,7	-	(Momblona ve ark., 2014)
ITO/PEDOT:PSS/polyTPD/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/3TPYMB/Au	14,8	-	(Malinkiewicz ve ark., 2014)
FTO/NiO/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Ag	7,26	-	(Subbiah ve ark., 2014)
FTO/CuSCN/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Ag	3,8	-	
ITO/F6-TCNNQ/spiro-MeO-TPD/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /C ₆₀ /Ag	10,9	-	(Polander ve ark., 2014)
ITO/MoO ₃ /NPB/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Al	13,7	-	(Kim ve ark., 2015)
ITO /C ₆₀ :PhIm /C ₆₀ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /TaTm/TaTm:F ₆ -TCNNQ	20,3	-	(Momblona ve ark., 2016)
TiO ₂ /C ₆₀ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / TaTm/ TaTm:F ₆ -TCNNQ/Au	18	-	(Pérez-del-Rey ve ark., 2019)
ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /C ₆₀ /Bphen/Ca/Ag	15,4	-	(Chen ve ark., 2014)
FTO/c.l.-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /spiro/MoO ₃ /Al	12,5	-	(Ng ve ark., 2015)
FTO/c.l.-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /P3HT/Au	13,7	-	(Abbas ve ark., 2015)
FTO/c.l.-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /spiro/Au	16,03	Oda sıcaklığı ve atmosfer koşulları 62 gün %9 verim kaybı	(Yang ve ark., 2015)
ITO /Ca /C ₆₀ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /TAPC /TAPC:MoO ₃ /MoO ₃ /Ag	17,6	-	(Hsiao ve ark., 2016)
FTO/PTAA/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/Al	17,4	Işık altında V _{oc} durumunda, 100 h %9 verim kaybı	(Kottokkaran ve ark., 2019)
FTO/TiO ₂ /PCBM/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro-oMeTAD/Au	18,8	Oda sıcaklığı 60 gün %5 verim kaybı 65 °C'de 100 h %20 verim kaybı Işık altı MPPT 2 h %15 verim kaybı	(Li ve ark., 2020)
ITO/PTAA/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag	19,2	Oda sıcaklığı 850 h %8 verim kaybı, 65 °C 850 h %18 verim kaybı, Işık altı MPPT 230 h %20 verim kaybı	Bu çalışma

Tez çalışmasının son aşamasında, hücrelerde meydana gelen zamana bağlı bozunmanın temel nedenleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, üretilmiş ve ışık altında maksimum güç noktası ile kararlılık testi tamamlanmış hücrelerin XRD ölçümü yapılmış ve test öncesi XRD verisi ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.27 (a)'da alta gösterilen desen, herhangi bir işleme tabi tutulmamış hücreye aittir. XRD deseninde tetragonal MAPbI₃ ve PbI₂'ye ait kırınım pikleri yanında elektrot olarak kullanılan Ag'nin de pikleri tespit edilmiştir. 250 h maksimum güç noktası takibi ile ışık altında yaşlandırılan hücrenin XRD deseni de üstte sergilenmektedir. Bu XRD deseninden görüleceği üzere, üretilmiş hücrenin desenine kıyasla, 250 h sonunda, MAPbI₃'ye ait piklerin şiddetleri azalmaktadır. Fakat, perovskit fazının piklerinde gözlemlenen bu düşüş, PbI₂'ye ait pikin şiddetinde bir artışa da sebep olmamıştır. Bu durum, perovskit fazının ışık altında çalışma durumunda bozunmadan çok kristalinitesinde bir azalmaya işaret etmektedir. Buna ilaveten, iç resiminde görüldüğü üzere (004) düzlemine ait kırınım pikinin $2\theta = 28,18^\circ$ 'den $28,42^\circ$ 'ye kaydığı da belirlenmiştir. Bu da kristal yapıda “c” eksenini boyunca latiste daralma ($12,66 \text{ \AA}$ 'dan $12,56 \text{ \AA}$) olduğunu göstermektedir.

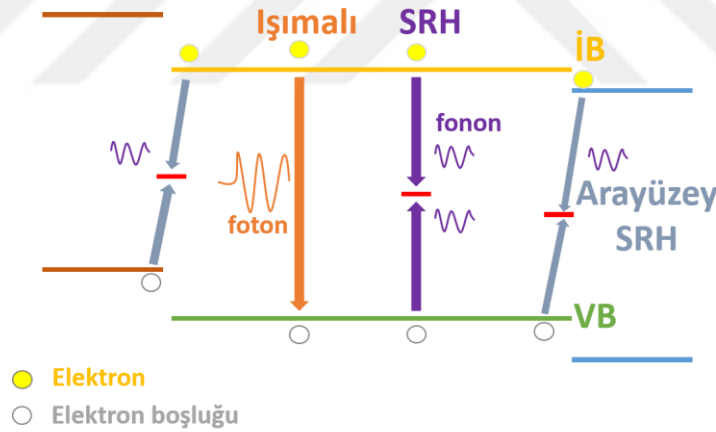


Şekil 5.27. ITO/PTAA/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag konfigürasyonunda üretilen hücrelerin çalışma durumu kararlılık testi öncesi ve sonrası (a) XRD deseni, (b) soğurum grafiği

Daha önce de bahsedildiği üzere, organik-inorganik metal halojenür perovskit bileşikler yüksek kusur toleransına sahip malzemelerdir ve bu malzemelerde bulunan noktasal kusurlar (atom boşlukları, arayer atomlar, yer alan atom kusurları) sıcaklık ve elektrik alan etkisi ile kristal içinde hareket edebilmekte ve ara yüzeyler ile tane sınırlarında birikebilmektedir. Bu kusurların tane sınırlarına yığılması ve hacimsel yoğunluklarının artması ile MAPbI₃ bileşiğinin kristalinitesinin azalacağı teorik

hesaplamalarla da gösterilmiştir. Yapılan bu çalışmada, $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ perovskit bileşiği kullanılarak üretilen hücre, karanlıkta 12 h boyunca 1,2 V gerilime maruz bırakarak kararlılığı incelenmiş ve uygulanan bu stresin özellikle akım yoğunluğunu azalttığı rapor edilmiştir (Di Girolamo ve ark., 2020). XRD incelemesi sonrası, burada bulunan sonuca benzer bir şekilde perovskit bileşiğin kristalinitesinin azaldığı bildirilmiştir. Buna bağlı olarak iletkenliğinin de düştüğü ve perovskit boyunca yük aktarımının zorlaşması sonucu J_{sc} ve FF değerlerinin de azaldığı belirtilmiştir. Bu nedenle, mevcut tez çalışmasında kristalinitede görülen bu düşüşün perovskitin elektriksel iletkenliğini de düşürmesi beklenen bir durumdur.

Bu gözlemin, malzemenin optik özelliklerine etkisini belirlemek için UV-Vis ölçümü gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.27 (b)). Şekilden de görüldüğü üzere kararlılık testi sonrası perovskitin soğurumunda azalma da meydana gelmektedir. Bu durumda kristalinitedeki değişimin optik geçirgenliğe de negatif etki yaptığı söylenebilir. Dolayısı ile hücrenin J_{sc} ve FF değerlerinde meydana gelen azalma doğrudan elektriksel iletkenlik ve soğurumda meydana gelen düşüşlere bağlanabilir.



Şekil 5.28. Perovskit güneş hücrelerinde oluşabilecek yeniden birleşme mekanizmalarının şematik gösterimi (VB: Valans bant pozisyonu, İB: İletim bant pozisyonu)

Geçiş enerji seviyesi, perovskit bant aralığı içinde bulunan kusurlar, foto-uyarım sonucu oluşan elektron veya boşlukların bu konumda tutulmasına neden olmaktadır. Bu konumda tutulan elektron veya boşluğun valans bandında bulunan boşluk veya iletim bandına aktarılan elektron ile yeniden birleşmesi durumuna ışımasız (nonradiative) birleşme denilmektedir. Bu yeniden birleşme oranı Shockley-Read-Hall (SRH) istatistiği ile belirlenmekte ve SRH yeniden birleşmesi olarak da adlandırılmaktadır.

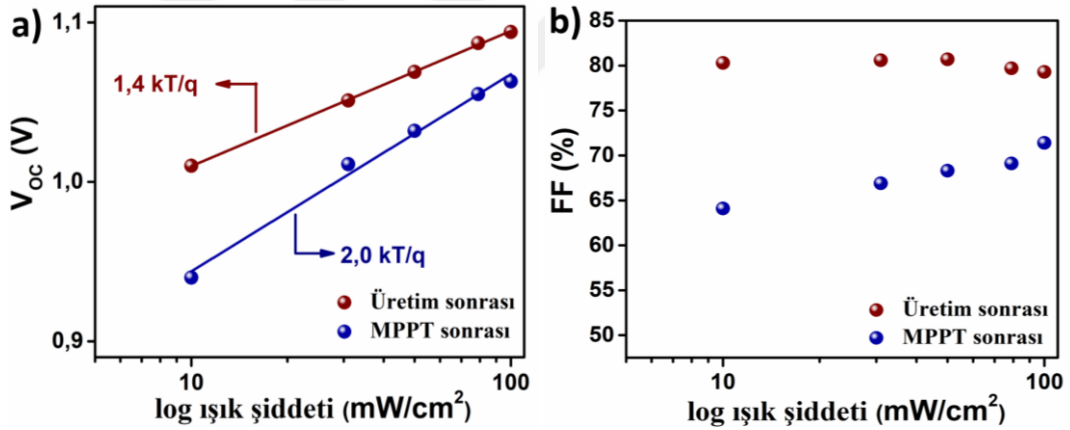
Banttan banda gerçekleşen yeniden birleşmeye ise ışımalı (radiative) yeniden birleşme denilmektedir. Bu yeniden birleşme mekanizmaları şematik olarak Şekil 5.28’de gösterilmektedir (Calado ve ark., 2019). Kusur toleransı yüksek olduğu bilinen perovskit bileşiklerle üretilen hücrelerin, V_{oc} değerinin teorik hesaplamalardan düşük çıkmasının en büyük nedenlerinden birinin SRH yeniden birleşmesi olduğu bilinmektedir (Chen ve Zhou, 2020). Bu nedenle yukarıda XRD verileri ile belirlenen perovskit kristalinitesinde meydana gelen düşüşün, yapıda mevcut noktasal, çizgisel ve ara yüzey kusurlarının yoğunluğunu arttıracak ve buna bağlı olarak SRH yeniden birleşme oranının da artmış olabileceği düşünülmektedir (Ng ve ark., 2016).

Güneş hücrelerinde, taşıyıcıların yeniden birleşme mekanizmasını analiz için, idealite faktörünün değerlendirilmesi en sık kullanılan yöntemdir. İdeale yakın bir hücrede, idealite faktörünün “bir” olduğu ve bu hücrede yeniden birleşmenin banttan banda yani ışımalı olduğu kabul edilir. Bu değer “iki” olması ise kristal içinde veya arayüzeylerde kusur yoğunluğunun yüksek olduğu ve buna bağlı SRH yeniden birleşme oranının arttığını ifade etmektedir. İdealite faktörünü bulmak için kullanılan iki farklı yöntem vardır. Bunlardan ilki karanlık akım yoğunluğu değerinin gerilime bağlı değişiminin incelenmesidir. Fakat bu yöntemde seri direnç idealite faktörünü bulmayı zorlaştırmaktadır. Bu nedenle en sık kullanılan diğer bir yöntem V_{oc} değerinin ışık şiddetine bağlı değişimini incelemektir. Bu çalışmada da hücrelerin ışık şiddetine bağlı V_{oc} ve FF değerlerindeki değişim incelenmiştir ve V_{oc} ’nin ışık şiddetine bağlı değişiminden hücrelerin idealite faktörleri hesaplanmıştır. İdealite faktörü Eşitlik 5.4 ile hesaplanmaktadır (Calado ve ark., 2019).

$$n_{id} = \frac{q}{k_B T} \frac{dV_{oc}}{d \ln(f)} \quad (5.4)$$

Eşitlikte, n_{id} idealite faktörünü, q yük, k_B Boltzman sabiti, T sıcaklık, V_{oc} açık devre gerilimini, f ise foton akış yoğunluğunu ifade etmektedir. Buradan yola çıkarak, V_{oc} değerinin ışık şiddetinin logaritmasına bağlı değişiminin eğimi hücrenin idealite faktörünü vermektedir. V_{oc} ’nin ışık şiddetine bağlı değişim grafiğinden hücrelerin idealite faktörleri işlem görmemiş numune için 1,4, kararlılık testi sonrası ise 2,0 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.29 (a)).

İki hücrede de idealite faktörünün 1 ve 2 değerleri arasında çıkması, iki hücrede de SRH yeniden birleşmesinin olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, çalışma ile birlikte, idealite faktöründe görülen bu artış, hem perovskit kristal yapısındaki hataların gerçekten de arttığını hem de bu hatalara bağlı olarak, elektron boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesinin de arttığını göstermektedir. Diğer taraftan, hücrenin sergilediği FF değerindeki değişim incelendiğinde, işlem görmemiş hücrede, FF değerinin ışık şiddetinin düşürülmesi ile ilk önce arttığı daha sonra ise bir miktar azaldığı farkedilebilir (Şekil 5.29 (b)). FF değerinin ışık şiddetinin düşmesi ile artması yeniden birleşme oranının foto-uyarım sonucu oluşan yük yoğunluğu ile orantılı olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak ışık şiddeti düştükçe, daha az yük oluşması, yeniden birleşmenin düşmesine neden olmaktadır. Bu da yeniden birleşmenin ışıyım saçan yeniden birleşme mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir. Kararlılık testi sonrası hücrede, ışık şiddetinin azalması ile birlikte FF değeri de düşmektedir. Işık şiddetinin azalması ile FF değerinin düşmesi ise, ışık şiddetinin düşmesi ile daha az yük oluşması ve bu yüklerin perovskit kristalde bulunan kusurlarla birleşmesi ile açıklanabilir.



Şekil 5.29. Işık şiddetine bağlı (a) V_{oc} , (b) FF değerlerindeki değişim

Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde, çalışma ile birlikte perovskit kristal yapıda oluşan kusur oranının artmasının SRH yeniden birleşme oranını da arttırdığı yorumu yapılabilir. Sonuç olarak çalışma durumunda hücrenin perovskit tabakasında meydana gelen kristalinite azalmanın, kristal yapıda oluşan hatalardan kaynaklanabileceği ve bunların da hücrenin V_{oc} ve FF değerlerinde azalmaya sebep olduğu söylenebilir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında farklı yaklaşımlar kullanılarak perovskit güneş hücreleri üretilmiştir. Bu yaklaşımlar, hem kullanılacak üretim yöntemlerini hem de bu yöntemler dahilinde ulaşılmak istenilen alternatif malzeme kullanımı, yüksek verimliliğe ve kararlılığa sahip hücrelerin eldesi, raf ömrü ve de çalışma durumunda kararlılığı etkileyen faktörlerin belirlenebilmesi gibi amaçları kapsamaktadır. Hücrelerin sentezinde çözelti ve vakum esaslı olmak üzere iki ayrı biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Çözelti esaslı yöntem ile öncelikle geleneksel boşluk taşıyıcı tabaka Spiro-OMeTAD içeren kontrol hücreleri üretilmiş ve ardından bu tabaka CuSbS_2 partikülleri ile değiştirilerek, yeni bir inorganik boşluk taşıyıcılı perovskit hücre sentezlenmeye çalışılmıştır. Vakum esaslı biriktirmede ise geleneksel tabaka malzemeleri kullanılarak pekçok ayrı konfigürasyonda ve farklı elektron ve boşluk taşıyıcılı hücreler üretilmiş ve bu hücrelerin termal ve çalışma şartlarındaki kararlılıkları incelenmiştir.

Çözelti esaslı hücre üretiminde MAPbI_3 ve $\text{Cs}_{(0,05)}\text{FA}_{(0,85)}\text{MA}_{(0,1)}\text{PbI}_{(2,7)}\text{Br}_{(0,3)}$ olmak üzere iki farklı kompozisyonda perovskit bileşimi kullanılmıştır. $\text{FTO}/\text{k-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{perovskit}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ konfigürasyonunda ve MAPbI_3 bileşiği kullanılarak üretilen hücrelerden en yüksek %7,01 verim elde edilmiş ve bu hücrenin V_{oc} , J_{sc} ve FF değerleri sırasıyla 0,850 V, 19,6 mA/cm^2 ve 0,41 olarak bulunmuştur. MAPbI_3 bileşiğinin yapısal ve morfolojik analizi, perovskit kristallerinin kolonsal büyüme gösterdiğini ve bu nedenle boşluklu bir tabaka oluştuğunu ortaya koymuştur. Perovskit üzerine kaplanan Spiro-OMeTAD tabakası da bu sebeple sürekli bir film şeklinde oluşturulamamış ve elektrot olarak kullanılan Au'nun perovskit ile doğrudan temas ettiği belirlenmiştir. Üretilen bu hücrelerde, literatüre kıyasla daha düşük V_{oc} ve FF değerlerinin elde edilmesinin, perovskit ve Au tabakaları arasında oluşan temas nedeniyle e^-h^+ çiftlerinin yüksek oranda yeniden birleşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Diğer taraftan, yine çözelti esaslı biriktirme yöntemi kullanılarak $\text{Cs}_{(0,05)}\text{FA}_{(0,85)}\text{MA}_{(0,1)}\text{PbI}_{(2,7)}\text{Br}_{(0,3)}$ kompozisyonuna sahip perovskit tabaka içeren hücreler de sentezlenmiş ve fotovoltaiik parametreler V_{oc} : 1,105 V, J_{sc} : 23,38 mA/cm^2 ,

FF: 0,66 değerlerinde ve verim %17,00 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, $k\text{-TiO}_2/m\text{-TiO}_2$ 'ye alternatif olarak SnO_2 'nin elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanıldığı düzlemsel hücrelerin üretimi de gerçekleştirilmiş ve verim değeri %15,06 olan bu hücrenin V_{oc} , J_{sc} ve *FF* değerlerinin sırasıyla 1,091 V, 22,63 mA/cm² ve 0,54 olduğu tespit edilmiştir. Burada sergilenen sonuçlar, geleneksel tabakaların kullanımı durumunda bile perovskit hücrelerin fonksiyonelliğinin üretim basamaklarından oldukça etkilendiğini ve yüksek verimli hücrelere ulaşabilmek için üretimde optimizasyonunun birincil öncelik olduğunu ortaya koymaktadır.

Üretimin optimizasyonu sonrası, Spiro-OMETAD tabakaya alternatif olarak önerilen inorganik CuSbS_2 partikülleri sıcak besleme yöntemi ile sentezlenmiş ve yapısal, morfolojik ve optik özellikleri açısından incelenmiştir. Partiküllerin sentez sıcaklığından bağımsız olarak plaka morfolojisinde ve ortorombik yapıda kristallendiği belirlenmiştir. 230 °C sıcaklıkta sentezlenen partiküllerin diğer sıcaklıklarda elde edilenlere kıyasla daha homojen boyut dağılımında ve tek fazlı olarak oluştuğu görülmüştür. Elde edilen CuSbS_2 partikülleri direk bant geçişi sergilemiş ve bant aralığı değeri 1,5 eV olarak ölçülmüştür. CuSbS_2 boşluk taşıyıcı tabakanın biriktirilmesinde farklı sıvı/katı oranlarında süspansiyonlar ve döndürmeli kaplama yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen hücrelerin performansları değerlendirildiğinde, elde edilen en yüksek verim değerinin %4,3 olduğu ve bu hücrenin fotovoltaiik parametrelerinin (V_{oc} : 0,6 V, J_{sc} : 16,4 mA/cm², *FF*: 0,43) organik boşluk taşıyıcı kullanılarak üretilen hücreye kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuçların, CuSbS_2 partiküllerinin plaka morfolojisinden dolayı istenilen kalınlıkta ve sürekli bir film formunda perovskit tabaka üzerine kaplanamamasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Çalışmanın vakum biriktirme yöntemi ile üretim kısmına ilişkin olarak, ısı buhar biriktirme kullanılarak p-i-n konfigürasyonunda düzlemsel ve MAPbI_3 esaslı perovskit güneş hücreleri üretilmiştir. Kontrol hücresi olarak, bütün tabakaları ısı buhar biriktirme yöntemi ile biriktirilen $\text{ITO/MoO}_3/\text{TaTm}/\text{MAPbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Ag}$ konfigürasyonunda hücreler tercih edilmiştir. Hücrelerin oksijen ve neme karşı korunmasında kapsülleme yaklaşımı benimsenmiş ve bu hali ile hücrelerin sıcaklığa karşı kararlılık davranışları incelenmiştir. Sentezlenen kontrol hücreleri ile %18,82 verime ve fotovoltaiik parametreler açısından V_{oc} : 1,10 V, J_{sc} : 21,42 mA/cm², *FF*: 0,79 değerlerine ulaşılmasına rağmen, bu hücrelerin termal olarak kararsız oldukları görülmüştür.

Hücrelerin kararlılığının artırılmasında iki ayrı yaklaşım denenmiştir. Bunlardan ilki metal elektrot difüzyonunu engellemek amacı ile hücre konfigürasyonunda mevcut BCP ve Ag tabakaları arasına Cr ara tabakası eklemek, diğeri ise kontrol hücresinde bulunan MoO₃/TaTm'e alternatif boşluk taşıyıcı malzemeler kullanmaktır. Fakat ilk yaklaşım, yani Cr ara tabaka kullanımı ile kararlılıkta bir ilerleme kaydedilememiştir. İkinci yaklaşıma yönelik MoO₃/PTAA, MoO₃/H₂, PolyTPD ve PTAA boşluk taşıyıcılara sahip perovskit hücreler yine ısı buhar biriktirme esaslı olarak üretilmiştir. 65 °C'de gerçekleştirilen kararlılık testi sonucu PTAA kullanılarak üretilen hücrenin diğerlerine göre daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu hücrede, V_{oc} : 1,09 V, J_{sc} : 21,65 mA/cm², FF : 0,72 ve %17,11 verim elde edilmiştir. Buradaki verim değerinin MoO₃/TaTm kullanılarak üretilen hücreye kıyasla bir miktar düşük olması nedeni ile öncelikle PTAA boşluk taşıyıcılı hücrenin verimi, bu katmanın biriktirilmesinin optimizasyonu ile geliştirilmiş ve ardından kararlılık davranışlarının incelenmesi üzerine odaklanılmıştır. Optimize hücreler ile %19,2 verim ve V_{oc} : 1,08 V, J_{sc} : 22,12 mA/cm², FF : 0,79 değerlerine ulaşılmıştır.

Bu hücreler ile oda sıcaklığı ve 65 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen raf ömrü kararlılık deneyleri, hücrelerin 850 h sonunda sırasıyla başlangıç verimlerinin %92 ve %82'sini koruyabildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, oda sıcaklığı ve 85 °C arasında gerçekleştirilen 200 termal çevrim sonucu hücrenin başlangıç veriminin %95'ini koruduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, ışık altında maksimum güç noktası takip edilerek gerçekleştirilen çalışma durumu kararlılık testinde %80 verimin 230 h boyunca korunabildiği de gösterilmiştir. Verimde kaydedilen düşüşün nedeni XRD analizi sonucu belirlenen ve ışık altında çalışma durumunda meydana gelen perovskit tabakanın kristalinitesinde azalmaya bağlanmıştır. Uygulanan ışık şiddetine bağlı olarak hücrenin V_{oc} ve FF değerlerinde meydana gelen değişimler tespit edilerek, kristalinitedeki azalmanın noktasal kusur konsantrasyonunda artış ile paralellik sergilediği ve kusur oranının artması ile SRH yeniden birleşme oranının da arttığı ortaya koyulmuştur. Dahası, kristal yapıdaki değişimlerin hücrenin görünür bölge soğurumunu da etkilediği belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler ile perovskit hücrelerde görülen verim kaybının nedenleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

6.2. Öneriler

Yukarıda da belirtildiği üzere, bu tez çalışmasında, çözelti esaslı biriktirme yöntemi ile sentezlenen hücrelerde kullanılan Spiro-OMeTAD boşluk taşıyıcı tabakaya alternatif olarak inorganik CuSbS_2 partiküllerinin kullanımı önerilmiş ve bu partiküller sıcak besleme yöntemi dahilinde sentezlenmiştir. Ancak, elde edilen partiküllerin morfolojik özellikleri nedeni ile, kullanılan yöntemler dahilinde, sürekli bir film halinde boşluk taşıyıcı tabaka kaplaması yapılamamış ve bu hücrelerde istenilen verime ulaşılammıştır. Bu noktada CuSbS_2 ve benzeri inorganik partiküllerin eş-eksenli morfolojide ve daha küçük tane boyut dağılımı sağlayabilecek bir yöntemle üretiminin denenmesi gerektiği açıktır. Bu yöntem yine sıcak besleme yada hidrotermal sentez olabilir. Buradaki en önemli kriter, yöntemin öncelikle tek fazlı malzeme eldesine sonrasında ise tane boyutu kontrolüne olanak sağlamasıdır. Böylece, farklı boyut dağılımına sahip partiküller sentezlenebilir ve bu partiküller belirli oranlarda karıştırılarak paketlenme yoğunluğu yüksek kaplama yapılabilecek süspansiyonlar hazırlanabilir. Ayrıca bu partiküller ile üretilebilecek hücrelerin kararlılık testlerine geçilmeden önce perovskit üzerine kaplama sürecinin detaylı biçimde optimize edilmesi gerekliliği açıktır.

Vakum esaslı yöntem ile üretilen hücrelerde kullanılan boşluk taşıyıcının, termal olarak kararlı hücre üretiminde en önemli tabaka olduğu görülmüştür. PTAA kullanımı ile hem termal olarak kararlı hem de yüksek verimli hücrelerin üretilebileceği anlaşılmıştır. Diğer taraftan, çalışma durumunda MAPbI_3 bileşiğinin kristalinitesinin azaldığı tespit edilmiş ve kararsızlığın temel sebebinin perovskit tabaka olduğu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu noktada, hücre konfigürasyonuna sürekli olarak yeni tabakaların eklenmesi gibi bir yaklaşım yerine, termal buhar biriktirme yöntemi ile üretilebilecek yeni ve daha kararlı perovskit kompozisyonlarının araştırılması /geliştirilmesi önerilebilir. Bu amaca yönelik olarak da çoklu yaklaşım yöntemi benimsenebilir. Biriktirme geometrisinde yapılacak düzenlemeler ile tek seferde pek çok farklı kompozisyonda perovskit film elde edilerek bu filmler sadece kararlılık açısından test edilebilir ve kararlılığı en yüksek kompozisyon belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- Abbas, H.A., Kottokkaran, R., Ganapathy, B., Samiee, M., Zhang, L., Kitahara, A., Noack, M., Dalal, V.L., 2015, High efficiency sequentially vapor grown n-i-p $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with undoped P3HT as p-type heterojunction layer, *APL Materials*, 3 (1), 016105.
- Ahn, N., Son, D.-Y., Jang, I.-H., Kang, S.M., Choi, M., Park, N.-G., 2015, Highly reproducible perovskite solar cells with average efficiency of 18.3% and best efficiency of 19.7% fabricated via lewis base adduct of Lead(II) Iodide, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (27), 8696-9.
- Akin, S., Liu, Y., Dar, M.I., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., Turan, S., Sonmezoglu, S., 2018, Hydrothermally processed CuCrO_2 nanoparticles as an inorganic hole transporting material for low-cost perovskite solar cells with superior stability, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (41), 20327-37.
- Alajlani, Y., Alaswad, A., Placido, F., Gibson, D., Diyaf, A., 2018. Inorganic thin film materials for solar cell applications. In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Eds: Elsevier.
- Alper, K., Tekin, K., Karagöz, S., Ragauskas, A.J., 2020, Sustainable energy and fuels from biomass: a review focusing on hydrothermal biomass processing, *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (9), 4390-414.
- Amat, A., Mosconi, E., Ronca, E., Quarti, C., Umari, P., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., De Angelis, F., 2014, Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting, *Nano Letters*, 14 (6), 3608-16.
- Ansari, M.I.H., Qurashi, A., Nazeeruddin, M.K., 2018, Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 35, 1-24.
- Arora, N., Dar, M.I., Hinderhofer, A., Pellet, N., Schreiber, F., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., 2017, Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%, *Science*, 358 (6364), 768-71.
- Ava, T.T., Al Mamun, A., Marsillac, S., Namkoong, G., 2019, A review: thermal stability of methylammonium lead halide based perovskite solar cells, *Applied Sciences*, 9 (1), 188.
- Ávila, J., Momblona, C., Boix, P.P., Sessolo, M., Bolink, H.J., 2017, Vapor-deposited perovskites: the route to high-performance solar cell production, *Joule*, 1 (3), 431-42.
- Avrutin, V., Izyumskaya, N., Morkoç, H., 2011, Semiconductor solar cells: recent progress in terrestrial applications, *Superlattices and Microstructures*, 49 (4), 337-64.
- Azpiroz, J.M., Mosconi, E., Bisquert, J., De Angelis, F., 2015, Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation, *Energy & Environmental Science*, 8 (7), 2118-27.
- Babaei, A., Zaroni, K.P.S., Gil-Escrig, L., Pérez-del-Rey, D., Boix, P.P., Sessolo, M., Bolink, H.J., 2020, Efficient vacuum deposited P-I-N perovskite solar cells by front contact optimization, *Frontiers in Chemistry*, 7, 936.
- Baker, J., Kumar, R.S., Sneed, D., Connolly, A., Zhang, Y., Velisavljevic, N., Paladugu, J., Pravica, M., Chen, C., Cornelius, A., Zhao, Y., 2015, Pressure induced structural transitions in CuSbS_2 and CuSbSe_2 thermoelectric compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 643, 186-94.

- Ball, J.M., Petrozza, A., 2016, Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells, *Nature Energy*, 1 (11), 16149.
- Behrouznejad, F., Shahbazi, S., Taghavinia, N., Wu, H.-P., Wei-Guang Diao, E., 2016, A study on utilizing different metals as the back contact of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (35), 13488-98.
- Belisle, R.A., Jain, P., Prasanna, R., Leijtens, T., McGehee, M.D., 2016, Minimal effect of the hole-transport material ionization potential on the open-circuit voltage of perovskite solar cells, *ACS Energy Letters*, 1 (3), 556-60.
- Benick, J., Richter, A., Müller, R., Hauser, H., Feldmann, F., Krenckel, P., Riepe, S., Schindler, F., Schubert, M.C., Hermle, M., Bett, A.W., Glunz, S.W., 2017, High-efficiency n-type HP mc silicon solar cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7 (5), 1171-5.
- Bidikoudi, M., Kymakis, E., 2019, Novel approaches and scalability prospects of copper based hole transporting materials for planar perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (44), 13680-708.
- Boldyreva, A.G., Zhidkov, I.S., Tsarev, S., Akbulatov, A.F., Tepliakova, M.M., Fedotov, Y.S., Bredikhin, S.I., Postnova, E.Y., Luchkin, S.Y., Kurmaev, E.Z., Stevenson, K.J., Troshin, P.A., 2020, Unraveling the Impact of Hole Transport Materials on Photostability of Perovskite Films and p-i-n Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (16), 19161-73.
- Bonnet, D., Rabenhorst, H., (1972). New results on the development of a thin film p-CdTe-n-CdS heterojunction solar cell. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 129-31.
- Borchert, J., Milot, R.L., Patel, J.B., Davies, C.L., Wright, A.D., Martínez Maestro, L., Snaith, H.J., Herz, L.M., Johnston, M.B., 2017, Large-area, highly uniform evaporated formamidinium lead triiodide thin films for solar cells, *ACS Energy Letters*, 2 (12), 2799-804.
- Böer, K.W., 2013. The CdS/Cu(InGa)Se₂ Solar Cells. In: Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells. Eds: Böer KW. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 703-20.
- Breeze, P., 2016. The Solar Resource. In: Solar Power Generation. Eds: Breeze P: Academic Press, p. 9-16.
- Buin, A., Comin, R., Xu, J., Ip, A.H., Sargent, E.H., 2015, Halide-dependent electronic structure of organolead perovskite materials, *Chemistry of Materials*, 27 (12), 4405-12.
- Buitrago, E., Novello, A.M., Meyer, T., 2020, Third-generation solar cells: toxicity and risk of exposure, *Helvetica Chimica Acta*, 103 (9), e2000074.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., 2013, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499 (7458), 316-9.
- Calado, P., Burkitt, D., Yao, J., Troughton, J., Watson, T.M., Carnie, M.J., Telford, A.M., O'Regan, B.C., Nelson, J., Barnes, P.R.F., 2019, Identifying dominant recombination mechanisms in perovskite solar cells by measuring the transient ideality factor, *Physical Review Applied*, 11 (4), 044005.
- Carlson, D.E., 1984. Solar Cells. In: Hydrogenated amorphous silicon - part D: device applications. Eds, p. 7-37.
- Carlson, D.E., Wronski, C.R., 1976, Amorphous silicon solar cell, *Applied Physics Letters*, 28 (11), 671-3.

- Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L., 1954, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of Applied Physics*, 25 (5), 676-7.
- Chen, B., Rudd, P.N., Yang, S., Yuan, Y., Huang, J., 2019, Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells, *Chemical Society Reviews*, 48 (14), 3842-67.
- Chen, C.W., Kang, H.W., Hsiao, S.Y., Yang, P.F., Chiang, K.M., Lin, H.W., 2014, Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition, *Adv Mater*, 26 (38), 6647-52.
- Chen, J., Park, N.-G., 2018, Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (25), 14039-63.
- Chen, Y., Zhou, H., 2020, Defects chemistry in high-efficiency and stable perovskite solar cells, *Journal of Applied Physics*, 128 (6), 060903.
- Chen, Z., Zhang, H., Yao, F., Tao, C., Fang, G., Li, G., 2020, Room temperature formation of semiconductor grade α -FAPbI₃ films for efficient perovskite solar cells, *Cell Reports Physical Science*, 1 (9), 100205.
- Cho, K.T., Grancini, G., Lee, Y., Oveisi, E., Ryu, J., Almora, O., Tschumi, M., Schouwink, P.A., Seo, G., Heo, S., Park, J., Jang, J., Paek, S., Garcia-Belmonte, G., Nazeeruddin, M.K., 2018, Selective growth of layered perovskites for stable and efficient photovoltaics, *Energy & Environmental Science*, 11 (4), 952-9.
- Christians, J.A., Schulz, P., Tinkham, J.S., Schloemer, T.H., Harvey, S.P., Tremolet de Villers, B.J., Sellinger, A., Berry, J.J., Luther, J.M., 2018, Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability, *Nature Energy*, 3 (1), 68-74.
- Colsmann, A., Röhm, H., Sprau, C., 2020, Shining light on organic solar cells, *Solar RRL*, 4 (6), 2000015.
- Conings, B., Drijkoningen, J., Gauquelin, N., Babayigit, A., D'Haen, J., D'Olieslaeger, L., Ethirajan, A., Verbeeck, J., Manca, J., Mosconi, E., Angelis, F.D., Boyen, H.-G., 2015, Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite, *Advanced Energy Materials*, 5 (15), 1500477.
- Dänekamp, B., Droseros, N., Tsokkou, D., Brehm, V., Boix, P.P., Sessolo, M., Banerji, N., Bolink, H.J., 2019, Influence of hole transport material ionization energy on the performance of perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (3), 523-7.
- Deng, L.-L., Xie, S.-Y., Gao, F., 2018, Fullerene-based materials for photovoltaic applications: toward efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells, *Advanced Electronic Materials*, 4 (10), 1700435.
- Di Girolamo, D., Di Giacomo, F., Matteocci, F., Marrani, A.G., Dini, D., Abate, A., 2020, Progress, highlights and perspectives on NiO in perovskite photovoltaics, *Chemical Science*, 11 (30), 7746-59.
- Di Girolamo, D., Phung, N., Kosasih, F.U., Di Giacomo, F., Matteocci, F., Smith, J.A., Flatken, M.A., Köbler, H., Turren Cruz, S.H., Mattoni, A., Cinà, L., Rech, B., Latini, A., Divitini, G., Ducati, C., Di Carlo, A., Dini, D., Abate, A., 2020, Ion migration-induced amorphization and phase segregation as a degradation mechanism in planar perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials*, 10 (25), 2000310.
- Ding, B., Li, Y., Huang, S.-Y., Chu, Q.-Q., Li, C.-X., Li, C.-J., Yang, G.-J., 2017, Material nucleation/growth competition tuning towards highly reproducible

- planar perovskite solar cells with efficiency exceeding 20%, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (15), 6840-8.
- Docampo, P., Hanusch, F.C., Giesbrecht, N., Angloher, P., Ivanova, A., Bein, T., 2014, Influence of the orientation of methylammonium lead iodide perovskite crystals on solar cell performance, *APL Materials*, 2 (8), 081508.
- Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Mine, N., Nazeeruddin, M.K., Abate, A., Saliba, M., Tress, W., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016, Not all that glitters is gold: metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells, *ACS Nano*, 10 (6), 6306-14.
- Dunlap-Shohl, W.A., Daunis, T.B., Wang, X., Wang, J., Zhang, B., Barrera, D., Yan, Y., Hsu, Julia W.P., Mitzi, D.B., 2018, Room-temperature fabrication of a delafossite CuCrO_2 hole transport layer for perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2), 469-77.
- Eperon, G.E., Burlakov, V.M., Docampo, P., Goriely, A., Snaith, H.J., 2014, Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells, *Advanced Functional Materials*, 24 (1), 151-7.
- Eperon, G.E., Paternò, G.M., Sutton, R.J., Zampetti, A., Haghighirad, A.A., Cacialli, F., Snaith, H.J., 2015, Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (39), 19688-95.
- Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A.K., Liu, B., Nazeeruddin, M.K., Gratzel, M., 2012, Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells, *J Am Chem Soc*, 134 (42), 17396-9.
- Fan, Y., Meng, H., Wang, L., Pang, S., 2019, Review of stability enhancement for formamidinium-based perovskites, *Solar RRL*, 3 (9), 1900215.
- Fan, Z., Sun, K., Wang, J., 2015, Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic-inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (37), 18809-28.
- Foley, B.J., Girard, J., Sorenson, B.A., Chen, A.Z., Scott Niezgoda, J., Alpert, M.R., Harper, A.F., Smilgies, D.-M., Clancy, P., Saidi, W.A., Choi, J.J., 2017, Controlling nucleation, growth, and orientation of metal halide perovskite thin films with rationally selected additives, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (1), 113-23.
- Fraas, L.M., 2014. History of solar cell development. In: *Low-Cost Solar Electric Power*. Eds: Fraas LM. Cham: Springer International Publishing, p. 1-12.
- Futscher, M.H., Lee, J.M., McGovern, L., Muscarella, L.A., Wang, T., Haider, M.I., Fakharuddin, A., Schmidt-Mende, L., Ehrler, B., 2019, Quantification of ion migration in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells by transient capacitance measurements, *Materials Horizons*, 6 (7), 1497-503.
- Ge, J., Grice, C.R., Yan, Y., 2017, Cu-based quaternary chalcogenide $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin films acting as hole transport layers in inverted perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (6), 2920-8.
- Gil-Escrig, L., Momblona, C., La-Placa, M.-G., Boix, P.P., Sessolo, M., Bolink, H.J., 2018, Vacuum deposited triple-cation mixed-halide perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials*, 8 (14), 1703506.
- Gorjian, S., Ebadi, H., 2020. Introduction. In: *Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Eds: Gorjian S, Shukla A: Academic Press, p. 1-26.
- Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., 2015, Solar cell efficiency tables (Version 45), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23 (1), 1-9.

- Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., 2016, Solar cell efficiency tables (version 48), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24 (7), 905-13.
- Green, M.A., Hishikawa, Y., Dunlop, E.D., Levi, D.H., Hohl-Ebinger, J., Ho-Baillie, A.W.Y., 2018, Solar cell efficiency tables (version 51), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26 (1), 3-12.
- Green, M.A., Hishikawa, Y., Dunlop, E.D., Levi, D.H., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Ho-Baillie, A.W.Y., 2019, Solar cell efficiency tables (Version 53), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27 (1), 3-12.
- Haase, F., Hollemann, C., Schäfer, S., Merkle, A., Rienäcker, M., Krügener, J., Brendel, R., Peibst, R., 2018, Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 186, 184-93.
- Hawash, Z., Ono, L.K., Qi, Y., 2018, Recent advances in Spiro-MeOTAD hole transport material and its applications in organic-inorganic halide perovskite solar cells, *Advanced Materials Interfaces*, 5 (1), 1700623.
- Hou, F., Su, Z., Jin, F., Yan, X., Wang, L., Zhao, H., Zhu, J., Chu, B., Li, W., 2015, Efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells with an MoO₃/PEDOT:PSS hole transporting layer, *Nanoscale*, 7 (21), 9427-32.
- Hsiao, S.-Y., Lin, H.-L., Lee, W.-H., Tsai, W.-L., Chiang, K.-M., Liao, W.-Y., Ren-Wu, C.-Z., Chen, C.-Y., Lin, H.-W., 2016, Efficient all-vacuum deposited perovskite solar cells by controlling reagent partial pressure in high vacuum, *Advanced Materials*, 28 (32), 7013-9.
- Huang, F., Dkhissi, Y., Huang, W., Xiao, M., Benesperi, I., Rubanov, S., Zhu, Y., Lin, X., Jiang, L., Zhou, Y., Gray-Weale, A., Etheridge, J., McNeill, C.R., Caruso, R.A., Bach, U., Spiccia, L., Cheng, Y.-B., 2014, Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells, *Nano Energy*, 10 10-8.
- Huang, M., Hameiri, Z., Gong, H., Wong, W.-C., Aberle, A.G., Mueller, T., 2014, Novel hybrid electrode using transparent conductive oxide and silver nanoparticle mesh for silicon solar cell applications, *Energy Procedia*, 55 670-8.
- Im, J.-H., Jang, I.-H., Pellet, N., Grätzel, M., Park, N.-G., 2014, Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells, *Nature Nanotechnology*, 9 (11), 927-32.
- Im, J.-H., Kim, H.-S., Park, N.-G., 2014, Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃, *APL Materials*, 2 (8), 081510.
- Im, J.H., Lee, C.R., Lee, J.W., Park, S.W., Park, N.G., 2011, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 3 (10), 4088-93.
- Jacobsson, T.J., Schwan, L.J., Ottosson, M., Hagfeldt, A., Edvinsson, T., 2015, Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction, *Inorg Chem*, 54 (22), 10678-85.
- Jamal, M.S., Bashar, M.S., Hasan, A.K.M., Almutairi, Z.A., Alharbi, H.F., Alharthi, N.H., Karim, M.R., Misran, H., Amin, N., Sopian, K.B., Akhtaruzzaman, M., 2018, Fabrication techniques and morphological analysis of perovskite absorber layer for high-efficiency perovskite solar cell: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 98, 469-88.
- Jena, A.K., Kulkarni, A., Miyasaka, T., 2019, Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects, *Chem Rev*, 119 (5), 3036-103.

- Jeon, N.J., Noh, J.H., Kim, Y.C., Yang, W.S., Ryu, S., Seok, S.I., 2014, Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Materials*, 13 (9), 897-903.
- Jeon, N.J., Noh, J.H., Yang, W.S., Kim, Y.C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S.I., 2015, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells, *Nature*, 517 (7535), 476-80.
- Jeong, M., Choi, I.W., Go, E.M., Cho, Y., Kim, M., Lee, B., Jeong, S., Jo, Y., Choi, H.W., Lee, J., Bae, J.-H., Kwak, S.K., Kim, D.S., Yang, C., 2020, Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss, *Science*, 369 (6511), 1615-20.
- Jia, L., Chen, M., Yang, S., 2020, Functionalization of fullerene materials toward applications in perovskite solar cells, *Materials Chemistry Frontiers*, 4 (8), 2256-82.
- Jiang, Q., Chu, Z., Wang, P., Yang, X., Liu, H., Wang, Y., Yin, Z., Wu, J., Zhang, X., You, J., 2017, Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21%, *Advanced Materials*, 29 (46), 1703852.
- Jiang, Q., Zhang, X., You, J., 2018, SnO₂: A wonderful electron transport layer for perovskite solar cells, *Small*, 14 (31), 1801154.
- Jiang, Q., Zhao, Y., Zhang, X., Yang, X., Chen, Y., Chu, Z., Ye, Q., Li, X., Yin, Z., You, J., 2019, Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells, *Nature Photonics*, 13 (7), 460-6.
- Jin, X., Lei, X., Wu, C., Jiang, G., Liu, W., Zeng, H., Chen, T., Zhu, C., 2017, Cu_{2-x}GeS₃: a new hole transporting material for stable and efficient perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (37), 19884-91.
- Jin, Z., Guo, Y., Yuan, S., Zhao, J.-S., Liang, X.-M., Qin, Y., Zhang, J.-P., Ai, X.-C., 2020, Modification of NiO_x hole transport layer for acceleration of charge extraction in inverted perovskite solar cells, *RSC Advances*, 10 (21), 12289-96.
- Jung, E.H., Jeon, N.J., Park, E.Y., Moon, C.S., Shin, T.J., Yang, T.-Y., Noh, J.H., Seo, J., 2019, Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene), *Nature*, 567 (7749), 511-5.
- Jung, K.-H., Seo, J.-Y., Lee, S., Shin, H., Park, N.-G., 2017, Solution-processed SnO₂ thin film for a hysteresis-free planar perovskite solar cell with a power conversion efficiency of 19.2%, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (47), 24790-803.
- Kaneko, R., Kanda, H., Sugawa, K., Otsuki, J., Islam, A., Nazeeruddin, M.K., 2019, Perovskite Solar Cells Using Surface-Modified NiO_x Nanoparticles as hole transport materials in n-i-p configuration, *Solar RRL*, 3 (9), 1900172.
- Kang, D.H., Park, N.G., 2019, On the current-voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis, *Adv Mater*, 31 (34), e1805214.
- Kavadiya, S., Strzalka, J., Niedzwiedzki, Dariusz M., Biswas, P., 2019, Crystal reorientation in methylammonium lead iodide perovskite thin film with thermal annealing, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (20), 12790-9.
- Kieslich, G., Sun, S., Cheetham, A.K., 2014, Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog, *Chemical Science*, 5 (12), 4712-5.
- Kim, B.-S., Kim, T.-M., Choi, M.-S., Shim, H.-S., Kim, J.-J., 2015, Fully vacuum–processed perovskite solar cells with high open circuit voltage using MoO₃/NPB as hole extraction layers, *Organic Electronics*, 17, 102-6.

- 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., 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, J.Y., Lee, J.W., Jung, H.S., Shin, H., Park, N.G., 2020, High-efficiency perovskite solar cells, *Chem Rev*, 120 (15), 7867-918.
- Ko, H.-S., Lee, J.-W., Park, N.-G., 2015, 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: importance of PbI₂ morphology in two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), 8808-15.
- Ko, Y., Kim, Y., Lee, C., Kim, Y., Jun, Y., 2018, Investigation of Hole-Transporting Poly(triarylamine) on Aggregation and Charge Transport for Hysteresisless Scalable Planar Perovskite Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (14), 11633-41.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T., 2009, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17), 6050-1.
- Kottokkaran, R., Gaonkar, H.A., Abbas, H.A., Noack, M., Dalal, V., 2019, Performance and stability of co-evaporated vapor deposited perovskite solar cells, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (6), 5487-94.
- Kumar, S., Nehra, M., Deep, A., Kedia, D., Dilbaghi, N., Kim, K.-H., 2017, Quantum-sized nanomaterials for solar cell applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 821-39.
- La-Placa, M.-G., Gil-Escrig, L., Guo, D., Palazon, F., Savenije, T.J., Sessolo, M., Bolink, H.J., 2019, Vacuum-Deposited 2D/3D perovskite heterojunctions, *ACS Energy Letters*, 4 (12), 2893-901.
- Lee, J.-W., Kim, D.-H., Kim, H.-S., Seo, S.-W., Cho, S.M., Park, N.-G., 2015, Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell, *Advanced Energy Materials*, 5 (20), 1501310.
- Lee, M.M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T.N., Snaith, H.J., 2012, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*, 338 (6107), 643-7.
- Lee, S.-W., Kim, S., Bae, S., Cho, K., Chung, T., Mundt, L.E., Lee, S., Park, S., Park, H., Schubert, M.C., Glunz, S.W., Ko, Y., Jun, Y., Kang, Y., Lee, H.-S., Kim, D., 2016, UV degradation and recovery of perovskite solar cells, *Scientific Reports*, 6 (1), 38150.
- Lee, T.D., Ebong, A.U., 2017, A review of thin film solar cell technologies and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-97.
- Leguy, A.M.A., Azarhoosh, P., Alonso, M.I., Campoy-Quiles, M., Weber, O.J., Yao, J., Bryant, D., Weller, M.T., Nelson, J., Walsh, A., van Schilfegaarde, M., Barnes, P.R.F., 2016, Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites, *Nanoscale*, 8 (12), 6317-27.
- Li, J., Dong, Q., Li, N., Wang, L., 2017, Direct Evidence of Ion Diffusion for the Silver-Electrode-Induced Thermal Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 7 (14), 1602922.
- Li, J., Wang, H., Chin, X.Y., Dewi, H.A., Vergeer, K., Goh, T.W., Lim, J.W.M., Lew, J.H., Loh, K.P., Soci, C., Sum, T.C., Bolink, H.J., Mathews, N., Mhaisalkar, S., Bruno, A., 2020, Highly efficient thermally co-evaporated perovskite solar cells and mini-modules, *Joule*, 4 (5), 1035-53.

- Li, M., Xu, X., Xie, Y., Li, H.-W., Ma, Y., Cheng, Y., Tsang, S.-W., 2019, Improving the conductivity of sol–gel derived NiO_x with a mixed oxide composite to realize over 80% fill factor in inverted planar perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (16), 9578-86.
- Li, X., Bi, D., Yi, C., Décoppet, J.-D., Luo, J., Zakeeruddin, S.M., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016, A vacuum flash–assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells, *Science*, 353 (6294), 58-62.
- Li, Y., Ji, L., Liu, R., Zhang, C., Mak, C.H., Zou, X., Shen, H.-H., Leu, S.-Y., Hsu, H.-Y., 2018, A review on morphology engineering for highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (27), 12842-75.
- Li, Y., Kalnay, E., Motesharrei, S., Rivas, J., Kucharski, F., Kirk-Davidoff, D., Bach, E., Zeng, N., 2018, Climate model shows large-scale wind and solar farms in the Sahara increase rain and vegetation, *Science*, 361 (6406), 1019-22.
- Liang, K., Mitzi, D.B., Prikas, M.T., 1998, Synthesis and characterization of organic–inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique, *Chemistry of Materials*, 10 (1), 403-11.
- Lin, Q., Armin, A., Nagiri, R.C.R., Burn, P.L., Meredith, P., 2015, Electro-optics of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, 9 (2), 106-12.
- Lin, X., Cui, D., Luo, X., Zhang, C., Han, Q., Wang, Y., Han, L., 2020, Efficiency progress of inverted perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 13 (11), 3823-47.
- Liu, J., Pathak, S.K., Sakai, N., Sheng, R., Bai, S., Wang, Z., Snaith, H.J., 2016, Identification and mitigation of a critical interfacial instability in perovskite solar cells employing copper thiocyanate hole-transporter, *Advanced Materials Interfaces*, 3 (22), 1600571.
- Liu, M., Johnston, M.B., Snaith, H.J., 2013, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature*, 501 (7467), 395-8.
- Liu, W.W., Wu, T.H., Liu, M.C., Niu, W.J., Chueh, Y.L., 2019, Recent challenges in perovskite solar cells toward enhanced stability, less toxicity, and large-area mass production, *Advanced Materials Interfaces*, 6 (9), 1801758.
- Liu, Y., Shin, I., Ma, Y., Hwang, I.-W., Jung, Y.K., Jang, J.W., Jeong, J.H., Park, S.H., Kim, K.H., 2018, Bulk heterojunction-assisted grain growth for controllable and highly crystalline perovskite films, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (37), 31366-73.
- Liu, Z., Krückemeier, L., Krogmeier, B., Klingebiel, B., Márquez, J.A., Levchenko, S., Öz, S., Mathur, S., Rau, U., Unold, T., Kirchartz, T., 2019, Open-circuit voltages exceeding 1.26 V in planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells, *ACS Energy Letters*, 4 (1), 110-7.
- Lohmann, K.B., Patel, J.B., Rothmann, M.U., Xia, C.Q., Oliver, R.D.J., Herz, L.M., Snaith, H.J., Johnston, M.B., 2020, Control over crystal size in vapor deposited metal-halide perovskite films, *ACS Energy Letters*, 5 (3), 710-7.
- Luque, A., Hegedus, S., 2011. Handbook of photovoltaic science and engineering, United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd, p. 177-193.
- Lv, M., Zhu, J., Huang, Y., Li, Y., Shao, Z., Xu, Y., Dai, S., 2015, Colloidal CuInS₂ quantum dots as inorganic hole-transporting material in perovskite solar cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (31), 17482-8.
- Lyu, M., Chen, J., Park, N.-G., 2019, Improvement of efficiency and stability of CuSCN-based inverted perovskite solar cells by post-treatment with potassium thiocyanate, *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 367-74.

- Ma, F., Li, J., Li, W., Lin, N., Wang, L., Qiao, J., 2017, Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission, *Chemical Science*, 8 (1), 800-5.
- Ma, M.-G., Cölfen, H., 2014, Mesocrystals — applications and potential, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19 (2), 56-65.
- Maculan, G., Sheikh, A.D., Abdelhady, A.L., Saidaminov, M.I., Haque, M.A., Murali, B., Alarousu, E., Mohammed, O.F., Wu, T., Bakr, O.M., 2015, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ single crystals: inverse temperature crystallization and visible-blind UV-photodetector, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (19), 3781-6.
- Mahesh, S., Ball, J.M., Oliver, R.D.J., McMeekin, D.P., Nayak, P.K., Johnston, M.B., Snaith, H.J., 2020, Revealing the origin of voltage loss in mixed-halide perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 13 (1), 258-67.
- Mahmood, K., Sarwar, S., Mehran, M.T., 2017, Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties, *RSC Advances*, 7 (28), 17044-62.
- Malinkiewicz, O., Roldán-Carmona, C., Soriano, A., Bandiello, E., Camacho, L., Nazeeruddin, M.K., Bolink, H.J., 2014, Metal-oxide-free methylammonium lead iodide perovskite-based solar cells: the influence of organic charge transport layers, *Advanced Energy Materials*, 4 (15), 1400345.
- Mamun, A.A., Ava, T.T., Abdel-Fattah, T.M., Jeong, H.J., Jeong, M.S., Han, S., Yoon, H., Namkoong, G., 2019, Effect of hot-casted NiO hole transport layer on the performance of perovskite solar cells, *Solar Energy*, 188, 609-18.
- Meng, L., Zhang, Y., Wan, X., Li, C., Zhang, X., Wang, Y., Ke, X., Xiao, Z., Ding, L., Xia, R., Yip, H.-L., Cao, Y., Chen, Y., 2018, Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency, *Science*, 361 (6407), 1094-8.
- Mercaldo, L.V., Delli Veneri, P., 2020. Silicon solar cells: materials, technologies, architectures. In: *Solar Cells and Light Management*. Eds, p. 35-57.
- Min, H., Kim, M., Lee, S.-U., Kim, H., Kim, G., Choi, K., Lee, J.H., Seok, S.I., 2019, Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of α -phase formamidinium lead iodide, *Science*, 366 (6466), 749-53.
- Mohamad Noh, M.F., Teh, C.H., Daik, R., Lim, E.L., Yap, C.C., Ibrahim, M.A., Ahmad Ludin, N., Mohd Yusoff, A.R.b., Jang, J., Mat Teridi, M.A., 2018, The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (4), 682-712.
- Mohan, R., Paulose, R., 2019. Brief review on copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells. In: *Photoenergy and Thin Film Materials*. Eds, p. 157-92.
- Momblona, C., Gil-Escrig, L., Bandiello, E., Hutter, E.M., Sessolo, M., Lederer, K., Blochwitz-Nimoth, J., Bolink, H.J., 2016, Efficient vacuum deposited p-i-n and n-i-p perovskite solar cells employing doped charge transport layers, *Energy & Environmental Science*, 9 (11), 3456-63.
- Momblona, C., Malinkiewicz, O., Roldán-Carmona, C., Soriano, A., Gil-Escrig, L., Bandiello, E., Scheepers, M., Edri, E., Bolink, H.J., 2014, Efficient methylammonium lead iodide perovskite solar cells with active layers from 300 to 900 nm, *APL Materials*, 2 (8), 081504.
- Mora-Seró, I., 2018, How do perovskite solar cells work?, *Joule*, 2 (4), 585-7.
- Mufti, N., Amrillah, T., Taufiq, A., Sunaryono, Aripriharta, Diantoro, M., Zulhadjri, Nur, H., 2020, Review of CIGS-based solar cells manufacturing by structural engineering, *Solar Energy*, 207 1146-57.
- Muscarella, L.A., Hutter, E.M., Sanchez, S., Dieleman, C.D., Savenije, T.J., Hagfeldt, A., Saliba, M., Ehrler, B., 2019, Crystal orientation and grain size: do they

- determine optoelectronic properties of MAPbI₃ perovskite?, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10 (20), 6010-8.
- Nagabhushana, G.P., Shivaramaiah, R., Navrotsky, A., 2016, Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113 (28), 7717-21.
- Nandal, V., Nair, P.R., 2017, Predictive modeling of ion migration induced degradation in perovskite solar cells, *ACS Nano*, 11 (11), 11505-12.
- Ng, A., Ren, Z., Hu, H., Fong, P.W.K., Shen, Q., Cheung, S.H., Qin, P., Lee, J.-W., Djurišić, A.B., So, S.K., Li, G., Yang, Y., Surya, C., 2018, A cryogenic process for antisolvent-free high-performance perovskite solar cells, *Advanced Materials*, 30 (44), 1804402.
- Ng, A., Ren, Z., Shen, Q., Cheung, S.H., Gokkaya, H.C., Bai, G., Wang, J., Yang, L., So, S.K., Djurišić, A.B., Leung, W.W.-f., Hao, J., Chan, W.K., Surya, C., 2015, Efficiency enhancement by defect engineering in perovskite photovoltaic cells prepared using evaporated PbI₂/CH₃NH₃I multilayers, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (17), 9223-31.
- Ng, A., Ren, Z., Shen, Q., Cheung, S.H., Gokkaya, H.C., So, S.K., Djurišić, A.B., Wan, Y., Wu, X., Surya, C., 2016, Crystal engineering for low defect density and high efficiency hybrid chemical vapor deposition grown perovskite solar cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (48), 32805-14.
- NREL, 2020, Best research cell efficiencies.
- O'Regan, B., Grätzel, M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353 (6346), 737-40.
- Ono, L.K., Juarez-Perez, E.J., Qi, Y., 2017, Progress on perovskite materials and solar cells with mixed cations and halide anions, *ACS Appl Mater Interfaces*, 9 (36), 30197-246.
- Ono, L.K., Leyden, M.R., Wang, S., Qi, Y., 2016, Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (18), 6693-713.
- Pandya, R.J., Zinzuvadiya, S., Sengunthar, P., Patel, S.S., Thankachen, N., Joshi, U.S., 2021, Microstructural, dielectric, magneto-electric and optical properties of single phase Ca₃CoMnO₆, *Physica B: Condensed Matter*, 601, 412656.
- Papadas, I.T., Savva, A., Ioakeimidis, A., Eleftheriou, P., Armatas, G.S., Choulis, S.A., 2018, Employing surfactant-assisted hydrothermal synthesis to control CuGaO₂ nanoparticle formation and improved carrier selectivity of perovskite solar cells, *Materials Today Energy*, 8, 57-64.
- Park, I.J., Kang, G., Park, M.A., Kim, J.S., Seo, S.W., Kim, D.H., Zhu, K., Park, T., Kim, J.Y., 2017, Highly efficient and uniform 1 cm² perovskite solar cells with an electrochemically deposited NiO_x hole-extraction layer, *ChemSusChem*, 10 (12), 2660-7.
- Park, N.-G., Grätzel, M., Miyasaka, T., Zhu, K., Emery, K., 2016, Towards stable and commercially available perovskite solar cells, *Nature Energy*, 1 (11), 16152.
- Park, N.-G., Zhu, K., 2020, Scalable fabrication and coating methods for perovskite solar cells and solar modules, *Nature Reviews Materials*, 5 (5), 333-50.
- Patel, J.B., Wong-Leung, J., Van Reenen, S., Sakai, N., Wang, J.T.W., Parrott, E.S., Liu, M., Snaith, H.J., Herz, L.M., Johnston, M.B., 2017, Influence of interface morphology on hysteresis in vapor-deposited perovskite solar cells, *Advanced Electronic Materials*, 3 (2), 1600470.

- Pauling, L., 1932, The nature of the chemical bond. IV. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (9), 3570-82.
- Pavlovic, T., Tsankov, P.T., Cekić, N.D., Radonjić Mitić, I.S., 2020. Photovoltaic solar energy conversion. In: *The Sun and Photovoltaic Technologies*. Eds: Pavlovic T. Cham: Springer International Publishing, p. 45-193.
- Pérez-del-Rey, D., Gil-Escrig, L., Zanoni, K.P.S., Dreessen, C., Sessolo, M., Boix, P.P., Bolink, H.J., 2019, Molecular passivation of MoO₃: band alignment and protection of charge transport layers in vacuum-deposited perovskite solar cells, *Chemistry of Materials*, 31 (17), 6945-9.
- Pham, H.D., Gil-Escrig, L., Feron, K., Manzhos, S., Albrecht, S., Bolink, H.J., Sonar, P., 2019, Boosting inverted perovskite solar cell performance by using 9,9-bis(4-diphenylaminophenyl)fluorene functionalized with triphenylamine as a dopant-free hole transporting material, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (20), 12507-17.
- Pitchaiya, S., Natarajan, M., Santhanam, A., Asokan, V., Yuvapragasam, A., Madurai Ramakrishnan, V., Palanisamy, S.E., Sundaram, S., Velauthapillai, D., 2020, A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (1), 2526-57.
- Polander, L.E., Pahner, P., Schwarze, M., Saalfrank, M., Koerner, C., Leo, K., 2014, Hole-transport material variation in fully vacuum deposited perovskite solar cells, *APL Materials*, 2 (8), 081503.
- Powalla, M., Paetel, S., Hariskos, D., Wuerz, R., Kessler, F., Lechner, P., Wischmann, W., Friedlmeier, T.M., 2017, Advances in cost-efficient thin-film photovoltaics based on Cu(In,Ga)Se₂, *Engineering*, 3 (4), 445-51.
- Ramanujam, J., Bishop, D.M., Todorov, T.K., Gunawan, O., Rath, J., Nekovei, R., Artegiani, E., Romeo, A., 2020, Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: a review, *Progress in Materials Science*, 110, 100619.
- Ramanujam, J., Singh, U.P., 2017, Copper indium gallium selenide based solar cells – a review, *Energy & Environmental Science*, 10 (6), 1306-19.
- Ramasamy, K., Sims, H., Butler, W.H., Gupta, A., 2014, Mono-, few-, and multiple layers of copper antimony sulfide (CuSbS₂): a ternary layered sulfide, *J Am Chem Soc*, 136 (4), 1587-98.
- Rao, H.-S., Chen, B.-X., Li, W.-G., Xu, Y.-F., Chen, H.-Y., Kuang, D.-B., Su, C.-Y., 2015, Improving the extraction of photogenerated electrons with SnO₂ nanocolloids for efficient planar perovskite solar cells, *Advanced Functional Materials*, 25 (46), 7200-7.
- Riza, M.A., Ibrahim, M.A., Ahamefula, U.C., Mat Teridi, M.A., Ahmad Ludin, N., Sepeai, S., Sopian, K., 2016, Prospects and challenges of perovskite type transparent conductive oxides in photovoltaic applications. Part I – material developments, *Solar Energy*, 137, 371-8.
- Roldán-Carmona, C., Gratia, P., Zimmermann, I., Grancini, G., Gao, P., Graetzel, M., Nazeeruddin, M.K., 2015, High efficiency methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: the relevance of non-stoichiometric precursors, *Energy & Environmental Science*, 8 (12), 3550-6.
- Romeo, A., 2018. CdTe solar cells. In: *McEvoy's Handbook of Photovoltaics*. Eds, p. 309-69.
- Ru, P., Bi, E., Zhang, Y., Wang, Y., Kong, W., Sha, Y., Tang, W., Zhang, P., Wu, Y., Chen, W., Yang, X., Chen, H., Han, L., 2020, High electron affinity enables fast

- hole extraction for efficient flexible inverted perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials*, 10 (12), 1903487.
- Saliba, M., Matsui, T., Domanski, K., Seo, J.-Y., Ummadisingu, A., Zakeeruddin, S.M., Correa-Baena, J.-P., Tress, W.R., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016, Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance, *Science*, 354 (6309), 206-9.
- Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.-Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., 2016, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy & Environmental Science*, 9 (6), 1989-97.
- Sheibani, E., Yang, L., Zhang, J., 2020, Recent advances in organic hole transporting materials for perovskite solar cells, *Solar RRL*, 4 (12), 2000461.
- Sherkar, T.S., Momblona, C., Gil-Escrig, L., Ávila, J., Sessolo, M., Bolink, H.J., Koster, L.J.A., 2017, Recombination in perovskite solar cells: significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions, *ACS Energy Letters*, 2 (5), 1214-22.
- Shi, D., Guo, Z., Bedford, N., 2015. Nanoenergy materials. In: Nanomaterials and Devices. Eds: Shi D, Guo Z, Bedford N. Oxford: William Andrew Publishing, p. 255-91.
- Shibayama, N., Kanda, H., Kim, T.W., Segawa, H., Ito, S., 2019, Design of BCP buffer layer for inverted perovskite solar cells using ideal factor, *APL Materials*, 7 (3), 031117.
- Sima, C., Grigoriu, C., Antohe, S., 2010, Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO, *Thin Solid Films*, 519 (2), 595-7.
- Singh, R., Singh, P.K., Bhattacharya, B., Rhee, H.-W., 2019, Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells, *Applied Materials Today*, 14, 175-200.
- Sinha, S., Nandi, D.K., Pawar, P.S., Kim, S.-H., Heo, J., 2020, A review on atomic layer deposited buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin film solar cells: past, present, and future, *Solar Energy*, 209, 515-37.
- Sliney, D.H., Bitran, M., Murray, W., 2012. Infrared, visible, and ultraviolet radiation. In: Patty's Toxicology. Eds, p. 169-208.
- Son, D.-Y., Lee, J.-W., Choi, Y.J., Jang, I.-H., Lee, S., Yoo, P.J., Shin, H., Ahn, N., Choi, M., Kim, D., Park, N.-G., 2016, Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells, *Nature Energy*, 1 (7), 16081.
- Son, D.Y., Kim, S.G., Seo, J.Y., Lee, S.H., Shin, H., Lee, D., Park, N.G., 2018, Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering, *Journal of the American Chemical Society*, 140 (4), 1358-64.
- Stolterfoht, M., Wolff, C.M., Amir, Y., Paulke, A., Perdigón-Toro, L., Caprioglio, P., Neher, D., 2017, Approaching the fill factor Shockley–Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 10 (6), 1530-9.
- Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D., Kanatzidis, M.G., 2013, Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties, *Inorganic Chemistry*, 52 (15), 9019-38.

- Stuckelberger, M., Biron, R., Wyrsch, N., Haug, F.-J., Ballif, C., 2017, Review: progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1497-523.
- Subbiah, A.S., Halder, A., Ghosh, S., Mahuli, N., Hodes, G., Sarkar, S.K., 2014, Inorganic hole conducting layers for perovskite-based solar cells, *J Phys Chem Lett*, 5 (10), 1748-53.
- Swarnkar, A., Marshall, A.R., Sanehira, E.M., Chernomordik, B.D., Moore, D.T., Christians, J.A., Chakrabarti, T., Luther, J.M., 2016, Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics, *Science*, 354 (6308), 92-5.
- Swartwout, R., Hoerantner, M.T., Bulović, V., 2019, Scalable deposition methods for large-area production of perovskite thin films, *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, 2 (2), 119-45.
- Targhi, F.F., Jalili, Y.S., Kanjouri, F., 2018, MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites as solar cells: case study on structural, electrical and optical properties, *Results in Physics*, 10, 616-27.
- Uhl, A.R., 2018. Metal counter electrodes for perovskite solar cells. In: Counter Electrodes for Dye-sensitized and Perovskite Solar Cells. Eds, p. 421-56.
- Ummadisingu, A., Grätzel, M., 2018, Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation, *Science Advances*, 4 (2), e1701402.
- Vahidshad, Y., Tahir, M.N., zad, A.I., Mirkazemi, S.M., Ghazemzadeh, R., Tremel, W., 2015, Structural and optical properties of Fe and Zn substituted CuInS₂ nanoparticles synthesized by a one-pot facile method, *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (4), 889-98.
- Wang, J.-F., Zhu, L., Zhao, B.-G., Zhao, Y.-L., Song, J., Gu, X.-Q., Qiang, Y.-H., 2017, Surface engineering of perovskite films for efficient solar cells, *Scientific Reports*, 7 (1), 14478.
- Wang, L., Li, G.-R., Zhao, Q., Gao, X.-P., 2017, Non-precious transition metals as counter electrode of perovskite solar cells, *Energy Storage Materials*, 7 40-7.
- Wang, Q., Bi, C., Huang, J., 2015, Doped hole transport layer for efficiency enhancement in planar heterojunction organolead trihalide perovskite solar cells, *Nano Energy*, 15 275-80.
- Wang, R., Mujahid, M., Duan, Y., Wang, Z.K., Xue, J., Yang, Y., 2019, A review of perovskites solar cell stability, *Advanced Functional Materials*, 29 (47), 1808843.
- Wang, S., Li, X., Wu, J., Wen, W., Qi, Y., 2018, Fabrication of efficient metal halide perovskite solar cells by vacuum thermal evaporation: a progress review, *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 130-40.
- Wang, Y., Dar, M.I., Ono, L.K., Zhang, T., Kan, M., Li, Y., Zhang, L., Wang, X., Yang, Y., Gao, X., Qi, Y., Grätzel, M., Zhao, Y., 2019, Thermodynamically stabilized β -CsPbI₃-based perovskite solar cells with efficiencies >18%, *Science*, 365 (6453), 591-5.
- Way, A., Luke, J., Evans, A.D., Li, Z., Kim, J.-S., Durrant, J.R., Hin Lee, H.K., Tsoi, W.C., 2019, Fluorine doped tin oxide as an alternative of indium tin oxide for bottom electrode of semi-transparent organic photovoltaic devices, *AIP Advances*, 9 (8), 085220.
- Wei, Q., Yang, Z., Yang, D., Zi, W., Ren, X., Liu, Y., Liu, X., Feng, J., Liu, S., 2016, The effect of transparent conductive oxide on the performance CH₃NH₃PbI₃

- perovskite solar cell without electron/hole selective layers, *Solar Energy*, 135 654-61.
- Weller, M.T., Weber, O.J., Frost, J.M., Walsh, A., 2015, Cubic perovskite structure of black formamidinium lead iodide, α -[HC(NH₂)₂]PbI₃, at 298 K, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (16), 3209-12.
- Whittles, T.J., Veal, T.D., Savory, C.N., Welch, A.W., de Souza Lucas, F.W., Gibbon, J.T., Birkett, M., Potter, R.J., Scanlon, D.O., Zakutayev, A., Dhanak, V.R., 2017, Core levels, band alignments, and valence-band states in CuSbS₂ for solar cell applications, *ACS Appl Mater Interfaces*, 9 (48), 41916-26.
- Wilkes, G.C., Deng, X., Choi, J.J., Gupta, M.C., 2018, Laser annealing of TiO₂ electron-transporting layer in perovskite solar cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (48), 41312-7.
- Wilson, G.M., Al-Jassim, M., Metzger, W.K., Glunz, S.W., Verlinden, P., Xiong, G., Mansfield, L.M., Stanbery, B.J., Zhu, K., Yan, Y., Berry, J.J., Ptak, A.J., Dimroth, F., Kayes, B.M., Tamboli, A.C., Peibst, R., Catchpole, K., Reese, M.O., Klinga, C.S., Denholm, P., Morjaria, M., Deceglie, M.G., Freeman, J.M., Mikofski, M.A., Jordan, D.C., Tamizhmani, G., Sulas-Kern, D.B., 2020, The 2020 photovoltaic technologies roadmap, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53 (49), 493001.
- Wolff, C.M., Caprioglio, P., Stolterfoht, M., Neher, D., 2019, Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces, *Advanced Materials*, 31 (52), 1902762.
- Wu, H.W., Emadi, A., de Graaf, G., Leijtens, J., Wolffenbuttel, R.F., 2011, Design and Fabrication of an Albedo Insensitive Analog Sun Sensor, *Procedia Engineering*, 25, 527-30.
- Wu, Y., Shen, H., Walter, D., Jacobs, D., Duong, T., Peng, J., Jiang, L., Cheng, Y.-B., Weber, K., 2016, On the origin of hysteresis in perovskite solar cells, *Advanced Functional Materials*, 26 (37), 6807-13.
- Xiao, M., Huang, F., Huang, W., Dkhissi, Y., Zhu, Y., Etheridge, J., Gray-Weale, A., Bach, U., Cheng, Y.B., Spiccia, L., 2014, A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells, *Angew Chem Int Ed Engl*, 53 (37), 9898-903.
- Xu, L., Chen, X., Jin, J., Liu, W., Dong, B., Bai, X., Song, H., Reiss, P., 2019, Inverted perovskite solar cells employing doped NiO hole transport layers: A review, *Nano Energy*, 63 103860.
- Yang, B., Wang, L., Han, J., Zhou, Y., Song, H., Chen, S., Zhong, J., Lv, L., Niu, D., Tang, J., 2014, CuSbS₂ as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: A combined theoretical and experimental study, *Chemistry of Materials*, 26 (10), 3135-43.
- Yang, D., Yang, Z., Qin, W., Zhang, Y., Liu, S., Li, C., 2015, Alternating precursor layer deposition for highly stable perovskite films towards efficient solar cells using vacuum deposition, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (18), 9401-5.
- Ye, L.-C., Lin, H.X., Tukker, A., 2019, Future scenarios of variable renewable energies and flexibility requirements for thermal power plants in China, *Energy*, 167 708-14.
- Yeo, J.-S., Kang, R., Lee, S., Jeon, Y.-J., Myoung, N., Lee, C.-L., Kim, D.-Y., Yun, J.-M., Seo, Y.-H., Kim, S.-S., Na, S.-I., 2015, Highly efficient and stable planar perovskite solar cells with reduced graphene oxide nanosheets as electrode interlayer, *Nano Energy*, 12 96-104.

- Yin, M., Xie, F., Chen, H., Yang, X., Ye, F., Bi, E., Wu, Y., Cai, M., Han, L., 2016, Annealing-free perovskite films by instant crystallization for efficient solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (22), 8548-53.
- Yu, M., Guo, Y., Yuan, S., Zhao, J.-S., Qin, Y., Ai, X.-C., 2020, The influence of the electron transport layer on charge dynamics and trap-state properties in planar perovskite solar cells, *RSC Advances*, 10 (21), 12347-53.
- Yu, Y., Yang, S., Lei, L., Cao, Q., Shao, J., Zhang, S., Liu, Y., 2017, Ultrasooth perovskite film via mixed anti-solvent strategy with improved efficiency, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (4), 3667-76.
- Yuan, Y., Huang, J., 2016, Ion migration in organometal trihalide perovskite and its impact on photovoltaic efficiency and stability, *Accounts of Chemical Research*, 49 (2), 286-93.
- Zaban, A., Mićić, O.I., Gregg, B.A., Nozik, A.J., 1998, Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots, *Langmuir*, 14 (12), 3153-6.
- Zhang, H., Wang, Y., Wang, H., Ma, M., Dong, S., Xu, Q., 2019, Influence of drying temperature on morphology of MAPbI₃ thin films and the performance of solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 773 511-8.
- Zhang, M., Wilkinson, B., Liao, Y., Zheng, J., Lau, C.F.J., Kim, J., Bing, J., Green, M.A., Huang, S., Ho-Baillie, A.W.-Y., 2018, Electrode design to overcome substrate transparency limitations for highly efficient 1 cm² mesoscopic perovskite solar cells, *Joule*, 2 (12), 2694-705.
- Zhang, W., Zhang, F., Xu, B., Li, Y., Wang, L., Zhang, B., Guo, Y., Gardner, J.M., Sun, L., Kloo, L., 2020, Organic salts as p-type dopants for efficient LiTFSI-free perovskite solar cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (30), 33751-8.
- Zhang, Z., Xiao, Y., Wei, H.-X., Ma, G.-F., Duhm, S., Li, Y.-Q., Tang, J.-X., 2013, Impact of oxygen vacancy on energy-level alignment at MoO_x/organic interfaces, *Applied Physics Express*, 6 (9), 095701.
- Zhao, D., Sexton, M., Park, H.-Y., Baure, G., Nino, J.C., So, F., 2015, High-efficiency solution-processed planar perovskite solar cells with a polymer hole transport layer, *Advanced Energy Materials*, 5 (6), 1401855.
- Zhao, Q., Wu, R., Zhang, Z., Xiong, J., He, Z., Fan, B., Dai, Z., Yang, B., Xue, X., Cai, P., Zhan, S., Zhang, X., Zhang, J., 2019, Achieving efficient inverted planar perovskite solar cells with nondoped PTAA as a hole transport layer, *Organic Electronics*, 71 106-12.
- Zhao, X., Chen, J., Park, N.-G., 2019, Importance of Oxygen Partial Pressure in Annealing NiO Film for High Efficiency Inverted Perovskite Solar Cells, 3 (4), 1800339.
- Zheng, X., Hou, Y., Bao, C., Yin, J., Yuan, F., Huang, Z., Song, K., Liu, J., Troughton, J., Gasparini, N., Zhou, C., Lin, Y., Xue, D.-J., Chen, B., Johnston, A.K., Wei, N., Hedhili, M.N., Wei, M., Alsalloum, A.Y., Maity, P., Turedi, B., Yang, C., Baran, D., Anthopoulos, T.D., Han, Y., Lu, Z.-H., Mohammed, O.F., Gao, F., Sargent, E.H., Bakr, O.M., 2020, Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells, *Nature Energy*, 5 (2), 131-40.
- Zhou, B., Li, M., Wu, Y., Yang, C., Zhang, W.H., Li, C., 2015, Monodisperse AgSbS₂ nanocrystals: size-control strategy, large-scale synthesis, and photoelectrochemistry, *Chemistry*, 21 (31), 11143-51.
- Zhou, L., Chang, J., Liu, Z., Sun, X., Lin, Z., Chen, D., Zhang, C., Zhang, J., Hao, Y., 2018, Enhanced planar perovskite solar cell efficiency and stability using a perovskite/PCBM heterojunction formed in one step, *Nanoscale*, 10 (6), 3053-9.

- Zou, Y., Jiang, J., 2014, Colloidal synthesis of chalcostibite copper antimony sulfide nanocrystals, *Materials Letters*, 123, 66-9.
- Zuo, C., Ding, L., 2015, Solution-processed Cu₂O and CuO as hole transport materials for efficient perovskite solar cells, *Small*, 11 (41), 5528-32.

