



**YENİ NESİL İNORGANİK
NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE
BOŞLUK TAŞIYICI TABAKASI OLARAK
PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ UYGULAMALARI**

Doktora Tezi

Seçkin AKIN

Eskişehir 2019

**YENİ NESİL İNORGANİK NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE BOŞLUK
TAŞIYICI TABAKASI OLARAK PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ
UYGULAMALARI**

Seçkin AKIN

DOKTORA TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

İkinci Danışman: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Şubat 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1610F66 no.lu proje ve TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Seçkin AKIN'ın “Yeni Nesil İnorganik Nanoparçacıkların Sentezi ve Boşluk Taşıyıcı Tabakası Olarak Perovskit Güneş Hücreleri Uygulamaları” başlıklı tezi 22/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Servet TURAN

.....

Üye

: Prof. Dr. Ferhat KARA

.....

Üye

: Prof. Dr. İdris AKYÜZ

.....

Üye

: Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

.....

Üye

: Doç. Dr. Erhan AYAS

.....

Prof. Dr. Ersin YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

YENİ NESİL İNORGANİK NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE BOŞLUK TAŞIYICI TABAKASI OLARAK PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ UYGULAMALARI

Seçkin AKIN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat 2019

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN
İkinci Danışman: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

Son yıllarda fotovoltaik teknolojisinde önemli bir yer edinen perovskit güneş hücreleri (PGH), %23'ün üzerindeki verim değerleri ile ticarileşme yolundaki en önemli engellerden birini aşmış durumdadır. Ancak, yüksek verimli hücrelerde boşluk transfer tabakası (HTL) olarak kullanılan organik tabanlı spiro-OMeTAD'ın yüksek maliyeti ve içerdiği higroskopik katkılar sebebiyle uzun-dönem hücre kararlılığına olumsuz etkileri bu hücre türünün ticarileşme potansiyelini sınırlayan temel etkenlerdir. Bu çalışmada, spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında çok daha ucuza elde edilebilme imkanı sunan ve katkı içermemesi sebebiyle aygıt kararlılığı üzerine olumsuz etkileri bulunmayan inorganik CuCrO_2 (CCO) ve CuFeO_2 (CFO) malzemelerinin HTL olarak n-i-p konfigürasyonlu PGH'lerine entegrasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem ile üretilen HTL malzemelerinin spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında; iyi boşluk mobilitesi sunduğu ve hem perovskit hem de metal üst elektrot ile uyumlu enerji seviyelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda hücre verimleri ihmal edilebilir histeresis ile CCO için %16.7 (16.04 ± 0.40) ve CFO için %15.5 (15.12 ± 0.28) olarak elde edilmiştir. %19.4 (18.87 ± 0.34) verim sunan spiro-OMeTAD tabanlı hücre ile kıyaslandığında kısmen düşük olan bu değerler, arayüzeylerde meydana gelen olası rekombinasyon olaylarına ve akım kaçaklarına atfedilmiştir. Ancak, hem nem miktarına bağlı raf-ömrü (60 gün) hem de operasyonel kararlılık (500 saat) ölçümlerinden inorganik HTL tabanlı hücrelerin başarılı bir duruş sergilediği tespit edilmiştir. Tahmini maliyet analizlerinin de rapor edildiği çalışmada, yüksek verim/maliyet oranı ve uzun dönem kararlılıkları ile inorganik HTL malzemelerinin PGH'lerinin ticarileşme potansiyelinin pratiğe dönüşmesi açısından iyi bir alternatif olduğu söylenebilir.

Anahtar Sözcükler: Perovskit güneş hücreleri, Boşluk taşıyıcı tabaka, Kararlılık, İnorganik malzemeler, Hidrotermal yöntem.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF NEW GENERATION INORGANIC NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATION AS HOLE TRANSPORT LAYER IN PEROVSKITE SOLAR CELLS

Seçkin AKIN

Department of Materials Science and Engineering
Programme in Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Graduate School of Sciences, February 2019

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN
Co-Supervisor: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

Perovskite solar cells (PSCs), which have an important role in photovoltaic technology in recent years, have exceeded one of the most important obstacles in the way of commercialization with efficiency values above 23%. However, the high cost of organic-based spiro-OMeTAD, which is used as a hole transport layer (HTL) in high efficiency cells, and its adverse effects on long-term cell stability due to the hygroscopic additives inside, are main factors that limit the commercialization potential of this cell type. In this study, the integration of inorganic CuCrO_2 (CCO) and CuFeO_2 (CFO) materials into the n-i-p configuration PSCs were successfully carried out. These inorganic materials can be obtained with a much cheaper price as compared to spiro-OMeTAD as well as do not have any negative effect on the stability of the device due to lack of additives. As compared to spiro-OMeTAD, HTL materials produced by hydrothermal method offer good hole mobility and have suitable energy levels with both perovskite and metal top electrode. As a result of the optimization studies, conversion efficiencies were obtained as 16.7% (16.04 ± 0.40) for CCO and 15.5% (15.12 ± 0.28) for CFO with negligible hysteresis. These slightly lower values, as compared to the spiro-OMeTAD-based cell with 19.4% (18.87 ± 0.34) efficiency, were attributed to possible recombination events and current leakages occurring at the interfaces. However, it has been found that inorganic HTL based cells exhibit a successful posture from both humidity dependent shelf-life (60 days) and operational stability (500 hours) measurements. Estimated cost analysis is also reported and it can be said that inorganic HTL materials with high efficiency/cost ratio and long term stability are good alternative for the transformation of commercialization potential of PSCs into practice.

Keywords: Perovskite solar cells, Hole transport layer, Stability, Inorganic materials, Hydrothermal method.

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımın yanında kişisel gelişimim ve mesleki hayatıma çok önemli katkılar sağlayan, bana her konuda yol gösteren, tez konusunun belirlenmesinden tez çalışmasının sonlandırılmasına kadar her aşamada büyük emekleri olan, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Savaş Sönmezoğlu'na teşekkürlerimi sunarım. Bu sürecin her aşamasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, değerli geri bildirimleri ile bu süreci yönlendiren ve her konuda öğrencisine pozitif ayrımcılık tanıyan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Servet Turan'a teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarımın önemli bir bölümünü gerçekleştirdiğim İsviçre'de bulunan Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) bünyesindeki Laboratory of Photonics and Interfaces (LPI) laboratuvarlarına beni kabul eden, görüş ve önerileriyle çalışmama yön veren değerli bilim insanı Prof. Michael Grätzel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yine EPFL bünyesindeki Laboratory of Photomolecular Science (LSPM) laboratuvarlarının direktörü Prof. Anders Hagfeldt'e sunduğu laboratuvar imkanlarından dolayı teşekkür ederim. Tez izleme toplantıları boyunca değerli görüşlerini benimle paylaşarak tezime önemli katkılar sağlamış olan Sayın Prof. Dr. Ferhat Kara ve tez izleme toplantılarının yanısıra tez çalışması kapsamında üretilen nanoparçacıklar konusunda deneyimlerini paylaşan ve beni yönlendiren Sayın Doç. Dr. Hasan Akyıldız'a çok teşekkür ederim. Ayrıca tezimin savunma jürisinde yer alan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. İdris Akyüz ve Sayın Doç. Dr. Erhan Ayas'a da teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım için gerekli olan alt yapıyı kullanımına sunan ve doktora eğitimi süresince gerek Eskişehir'e gerekse İsviçre'ye gidiş-gelişlerimde bana imkan sağlayan, mensubu olduğum Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi (KMÜ) Mühendislik Fakültesi Dekanlığı ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim. Aynı zamanda lisansüstü eğitimim boyunca bir bütün olarak gelişimime katkı sağlamış olan Eskişehir Teknik Üniversitesi (ESTÜ) Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve çok değerli bölüm hocalarımızın her birine teşekkürü bir borç bilirim. TEM analizleri konusunda vermiş olduğu destekten dolayı Araş. Gör. Dr. Umut Savacı'ya ayrıca teşekkür ederim.

Bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığı'na (Proje No: 1610F667) ve çalışmamın deneysel kısımlarının önemli bir bölümünü EPFL'de

gerçekleştirmem için olanak sağlayan TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Programı'na teşekkür ederim.

İnorganik HTL malzemeleri konusundaki deneyimleri ile bana yol gösteren arkadaşlarım Dr. İbrahim Dar ve Dr. Neha Arora'ya, perovskit reçetesi konusunda tecrübelerinden yararlandığım mentörüm Dr. Yuhang Liu'ya ve tez çalışmasının deneysel kısımlarını yakından takip edip geri bildirimlerle bana yol gösteren değerli bilim insanı Dr. Shaik Zakeeruddin'e teşekkürlerimi sunarım. Gerek karakterizasyon aşamalarında bana destek olan gerekse bilimsel tartışmalar sayesinde kendilerinden çok şey öğrendiğim LPI & LSPM'deki laboratuvar arkadaşlarım Dr. Ji-Youn Seo, Dr. Hui-Seon Kim, Dr. Jingshan Luo, Anwar Alanazi, Yang Li, Faranak Sadegh, Thomas Baumeler ve Li Hong'a çok teşekkür ederim. KMÜ Mühendislik Fakültesi bünyesinde bulunan Nanoteknoloji Ar-Ge laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Cihan Kaya, Dr. Mahir Gülen, Uzman Erdi Akman, Ayşe Culu ve Hanife Arslan'a doktora çalışmalarım boyunca verdikleri her türlü desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bugün var olduğum kişi olmamda çok büyük emekleri olan, her ihtiyacım olduğunda yanımda olacaklarını hissettirerek hayatta adımlar atmamı kolaylaştıran değerli annem Canan Akın, değerli babam Dursun Akın ve sevgili kardeşim Anıl Akın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bütün çalışmalarımda olduğu gibi tez çalışmamda da sonsuz desteğini, fedakârlığını ve sabrını esirgemeyen sevdiğim kadın, eşim Cansu Çağlar Akın'a ve evimizin neşe kaynağı, prensesim, canım kızım Masal Akın'a göstermiş oldukları sevgi ve anlayıştan dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, ömrünü bizlere adanmış, eğitimdeki başarımı ile daima gözleri parlamış, şu an aramızda olmasa da yine gözlerinin parladığını hissettiğim sevgili dedem Gani Akın'a çok teşekkür eder; doktora tez çalışmamı kendisine ithaf ederim.

Seçkin Akın

Şubat 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Seçkin AKIN

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji İhtiyacı ve Mevcut Enerji Kaynaklarının Durumu	1
1.2. Fotovoltaik Teknolojisi	3
1.3. Perovskit Güneş Hücreleri	7
1.4. Perovskit Güneş Hücresinin Bileşenleri ve Çalışma Prensibi.....	9
1.5. Güneş Hücresinin Karakteristikleri.....	14
1.6. Perovskit Güneş Hücrelerinde Verim-Kararlılık-Maliyet Üçgeni	16
1.7. Tez Çalışmasının Amacı ve Genel Düzeni	19
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	21
2.1. Perovskit Güneş Hücrelerinin Gelişimi ve Boşluk Taşıyıcı Tabakalar	21
2.1.1. Polimerik ve küçük organik molekül tabanlı boşluk taşıyıcı tabakalar	25
2.1.2. İnorganik malzeme tabanlı boşluk taşıyıcı tabakalar	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler	35
3.2. CCO Nanoparçacıkların Sentezi	36
3.3. CFO Nanoparçacıkların Sentezi.....	36
3.4. Hücre Üretimi.....	37
3.4.1. Alttaşların temizlenmesi	37
3.4.2. Kompakt TiO ₂ tabakasının üretimi	37
3.4.3. Mezoporoz TiO ₂ tabakasının üretimi.....	38
3.4.4. Perovskit çözeltisinin sentezi ve film üretimi	39

3.4.5. Spiro-OMeTAD çözeltisinin sentezi ve film üretimi	40
3.4.6. CCO ve CFO HTL tabakalarının üretimi	40
3.4.7. Au kontakların metalizasyonu	41
3.5. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri	41
3.5.1. Üretilen film ve nanoparçacıkların karakterizasyonu	42
3.5.1.1. XPS analizleri	42
3.5.1.2. Yüzey morfolojisi analizleri	42
3.5.1.3. Temas açısı analizleri	43
3.5.1.4. Absorpsiyon analizleri	43
3.5.1.5. XRD analizleri	44
3.5.1.6. Fotolüminesans analizleri	44
3.5.1.7. UPS analizleri	44
3.5.1.8. SCLC analizleri	45
3.5.2. Üretilen hücrelerin karakterizasyonu	45
3.5.2.1. Akım-voltaj (I-V) karakteristikleri	45
3.5.2.2. Kuantum verimlilik spektrumları	46
3.5.2.3. Kararlılık testleri	46
3.5.2.4. Empedans ölçümleri	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Nanoparçacık ve Filmlere Ait Bulgular	48
4.1.1. CCO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri ...	48
4.1.2. CFO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri....	52
4.1.3. FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ filmlerin yapısal ve morfolojik analizleri	56
4.1.4. HTL malzemelerinin elektriksel özellikleri	56
4.1.5. Perovskit/HTL filmlerin yapısal analizleri	57
4.1.6. Perovskit/HTL filmlerin spektroskopik analizleri	58
4.1.7. Perovskit/HTL filmlerin temas açısı analizleri	61
4.1.8. HTL malzemelerin UPS analizleri ve enerji seviyeleri	62
4.1.9. CCO HTL tabakasının optimizasyonu	64
4.1.10. CFO HTL tabakasının optimizasyonu	69
4.1.11. Optimizasyon sonrası perovskit/HTL yüzeylerin morfolojik özellikleri	72
4.2. Hücrelerin Fotovoltaik Performans Analizleri	76

4.2.1. Üretilen hücrelerin fotovoltaiik analizleri	76
4.2.2. Üretilen hücrelerin kararlılık testleri.....	83
4.3. Üretilen hücrelerin maliyet analizi	85
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
5.1. Sonuçlar	87
5.2. Öneriler	88
KAYNAKÇA	90
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. PGH'lerinde kullanılan bazı organik HTL malzemelerinin ticari satış fiyatlarının inorganik CCO malzemesi ile karşılaştırması	29
Tablo 4.1. Farklı çözücüler ile hazırlanan CCO malzemelerinin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi	65
Tablo 4.2. Farklı dönme hızları ile hazırlanan CCO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi	66
Tablo 4.3. Farklı katlarda hazırlanan CCO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi	67
Tablo 4.4. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CCO HTL malzemelerinin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi	68
Tablo 4.5. Farklı dönme hızları ile hazırlanan CFO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi	70
Tablo 4.6. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CFO HTL malzemelerinin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi	72
Tablo 4.7. Farklı HTL tabanlı hücrelere ait ileri beslem ve geri beslem fotovoltik performans değerleri	81
Tablo 4.8. Farklı HTL tabanlı hücrelere ait şampiyon ve ortalama (20 piksel) fotovoltaiik performans değerleri	81
Tablo 4.9. Spiro-OMeTAD ve CCO HTL malzemeleri için yaklaşık maliyet araştırması	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Farklı kaynaklardan elektrik üretiminin yıllara göre değişimi	2
Şekil 1.2. Güneş ışığı spektrumu	3
Şekil 1.3. Shockley-Quesisser limit gösterimi.....	4
Şekil 1.4. Yarıiletken bir malzeme içerisindeki kayıp mekanizmalarının şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.5. PGH tabanlı yayın sıyısının ve sertifikalı verimlilik değerlerinin yıllara göre değişimi	7
Şekil 1.6. Güneş hücrelerinde kullanılan perovskit bileşiğinin yapısı	8
Şekil 1.7. Perovskit güneş hücrelerine ait hücre mimarilerinin şematik gösterimi	9
Şekil 1.8. Perovskit güneş hücresine ait tabakaların enerji seviyeleri ve hücre içindeki yük taşınımı.....	10
Şekil 1.9. Gelen fotonun enerjisinin E_g değerinden büyük ve küçük olduğu durumlarda olası soğurum durumları	11
Şekil 1.10. Bir elektronun foton tarafından soğurulmasıyla değerlik bandından iletim bandına uyarım mekanizması (Termalizasyon ve rekombinasyon dinamiklerini de içermektedir).....	13
Şekil 1.11. Farklı rekombinasyon mekanizmaları	14
Şekil 1.12. (a) Güneş hücresinin ışınlam altındaki tipik J-V grafiği, (b) Voltajın bir fonksiyonu olarak güç çıkışı	14
Şekil 1.13. PGH'lerinin olası bozunum yolları. a) su molekülü: bozunum reaksiyonunu başlatmak için gereklidir. b) HI (hidrojen iyodür: suda çözünür. c) metilamonyum: uçucu ve suda çözünür. d) PbI_2 : sarı faz.....	17
Şekil 1.14. Moleküler oksijen varlığında perovskit filmin muhtemel bozunum reaksiyonu	18
Şekil 2.1. NREL tarafından sertifikalanmış güneş hücrelerine ait verimlilik çizelgesi .	23
Şekil 2.2. İdeal bir HTL malzemesinin sahip olması gereken özellikler.....	24
Şekil 3.1. CCO ve CFO nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile eldesi: (a) hidrotermal ünite, (b) CCO çözeltisi, (c) CCO tozu, (d) CFO çözeltisi, (e) CFO tozu	37
Şekil 3.2. Kompakt TiO_2 tabakasının kaplama işlemi: (a) kompakt TiO_2 çözeltisi, (b) püskürtme ve tavlama işlemi, (c) tavlama sonrasında c- TiO_2 filmi	38

Şekil 3.3. Mezoporoz TiO_2 tabakasının kaplama işlemi: (a) TiO_2 pasta çözeltisi, (b) tavlama sırasında (c) tavlama sonrasında mp- TiO_2 filmi	39
Şekil 3.4. Perovskit filmin kaplanma işlemi: (a) perovskit çözeltisi, (b) perovskit filmi	39
Şekil 3.5. Elde edilen hücrelerin bir görüntüsü: (a) spiro-OMeTAD kaplı yüzey, (b) tez kapsamında üretilen hücrelerden bir kesit.....	40
Şekil 3.6. (a) CCO ve (b) CFO çözeltilerinin (c) ultrasonik homojenizatör sonrası görüntüleri	41
Şekil 3.7. Hücre üretiminin şematik gösterimi	42
Şekil 3.8. I-V ölçümlerinde kullanılan numune tutucunun (a) boş ve (b) dolu model görüntüleri, (c) I-V ölçümlerinin gerçekleştirildiği çoklu-kanal potentiostat ve solar simulator ile komple ölçüm sisteminin görüntüsü.....	46
Şekil 3.9. (a) Kararlılık ölçüm sistemi hücre tutucu, b) kararlılık ölçüm sistemi kontrol ünitesi, (c) operasyonel kararlılık ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü	47
Şekil 4.1. Hidrotermal yöntem ile üretilen CCO nanoparçacıklarına ait XRD deseni ...	48
Şekil 4.2. CCO nanoparçacıkların genel ve elemental XPS spektrumları.....	49
Şekil 4.3. (a) CCO nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü ve SAED analizi (iç), (b) ortalama kristal boyut dağılım histogramı	50
Şekil 4.4. CCO nanoparçacıklarına ait (a) HR-TEM ve (b) STEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.5. CCO nanoparçacıklarına ait AFM görüntüsü.....	51
Şekil 4.6. CCO filmine ait Tauc eğrisi	51
Şekil 4.7. Hidrotermal yöntem ile üretilen CFO nanoparçacıklarına ait XRD deseni ...	52
Şekil 4.8. CFO nanoparçacıkların genel ve elemental XPS spektrumları	53
Şekil 4.9. (a) CFO nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü, (b) ortalama kristal boyut dağılım histogramı.....	54
Şekil 4.10. CFO nanoparçacıklarına ait (a) HR-TEM görüntüsü ve (b) EDAX grafiği.	54
Şekil 4.11. CFO nanoparçacıklarına ait AFM görüntüsü	55
Şekil 4.12. CFO filmine ait Tauc eğrisi.....	55
Şekil 4.13. FTO, FTO/c- TiO_2 ve FTO-c- TiO_2 /mp- TiO_2 yapılarına ait yüzey FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)	56
Şekil 4.14. FTO/HTL/Au mimarisinde üretilen hücrelerin SCLC eğrileri.....	57
Şekil 4.15. Tek-adımlı solüsyon yöntemi ile üretilen HTL içeren/içermeyen perovskit filmlerine ait XRD desenleri	58

Şekil 4.16. HTL içeren/içermeyen perovskit filmlere ait soğurum grafikleri ve perovskit filmin yasak enerji band aralığı (iç şekil)	59
Şekil 4.17. Perovskit ve perovskit/HTL filmlerin kararlı-hal PL analizleri	60
Şekil 4.18. Perovskit ve perovskit/HTL filmlerin TRPL analizleri.....	61
Şekil 4.19. Perovskit/CCO, perovskit/CFO ve perovskit/spiro-OMeTAD filmlerine ait zamana bağlı su temas açısı testleri	62
Şekil 4.20. CCO nanoparçacıkların UPS analizi	63
Şekil 4.21. CFO nanoparçacıkların UPS analizi.....	63
Şekil 4.22. Farklı HTL tabanlı hücre mimarisine ait enerji seviyeleri ve yük transfer mekanizması	64
Şekil 4.23. FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /perovskit alttaş yüzeyine biriktirilmiş 1 ve 20 mg/mL konsantrasyonlu CCO filmlerinin üstten FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)	69
Şekil 4.24. FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ alttaş yüzeyine biriktirilmiş perovskit filmin (a) üstten FE-SEM (bar uzunluğu 200 nm) ve (b) AFM görüntüleri.....	73
Şekil 4.25. FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ alttaş yüzeyine biriktirilmiş perovskit/HTL filmlerinin üstten FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 200 nm)	74
Şekil 4.26. Spiro-OMeTAD ve inorganik HTL katmanlı hücrelerin kesit alan FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)	75
Şekil 4.27. Farklı HTL tabakalara sahip en yüksek verimli hücrelerin J-V eğrileri.....	77
Şekil 4.28. Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin Nyquist grafikleri ($V_{app} = 0$ mV), İç şekil analiz için kullanılan eşdeğer devre modelini göstermektedir	78
Şekil 4.29. Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin IPCE spektrumları ve integre J_{sc} değerleri	78
Şekil 4.30. Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin 60 sn süre ile MPP noktasında ölçülen kararlı verimleri.....	79
Şekil 4.31. Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin ileri beslem ve geri beslem J-V karakteristikleri	80
Şekil 4.32. Spiro-OMeTAD (20 piksel), CCO (20 piksel) ve CFO (20 piksel) HTL tabanlı hücrelerin PV metrikleri.....	82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AM	: Air mass
a-Si	: Amorf silisyum
Au	: Altın
BDGH	: Boya duyarlı güneş hücresi
CdTe	: Kadmiyum tellür
CH(NH ₂) ₂	: Formamidinyum
CH ₃ NH ₃	: Metilamonyum
CIGS	: Bakır indiyum galyum selenyum
CsI	: Sezyum iyodür
c-TiO ₂	: Kompakt titanyum dioksit
CuCrO ₂	: Bakır krom oksit
CuFeO ₂	: Bakır demir oksit
CuI	: Bakır iyodür
CuSCN	: Bakır tiyosiyanat
d	: Atomik tabakalar arası mesafe
DEH	: 4-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
e	: Elektron
E _c	: İletim bandının en alt düzeyi
E _g	: Yasak enerji band aralığı
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektrometresi
ETL	: Elektron iletim tabakası
eV	: Elektron-volt
E _v	: Değerlik (valans) bandının en üst düzeyi
FAPbI ₃	: Formamidinyum kurşun iyodür
FE-SEM	: Alan-emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FF	: Dolum faktörü
FTO	: Flor-katkılanmış kalay oksit

GaAs	: Galyum arsenik
h	: Boşluk
HCl	: Hidroklorik asit
HI	: Hidrojen iyodür
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
HTL	: Boşluk iletim tabakası
IPCE	: Fotonun akıma dönüşüm verimi
ITO	: İndiyum-katkılı kalay oksit
I-V	: Akım-voltaj
JCPDS	: International centre for diffraction data
$J_{\max}$	: Maksimum akım yoğunluğu
J_{sc}	: Kısa-devre akım yoğunluğu
LED	: Işık yayan diyot
Li-TFSI	: Li-bis(trifluoromethanesulfonylimide)
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MAPbI ₃	: Metilamonyum kurşun iyodür
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MPP	: Maksimum güç noktası
mp-TiO ₂	: Mezoporoz titanyum dioksit
η	: Verim
nm	: Nanometre
NREL	: National renewable energy laboratory
P3HT	: Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PbI ₂	: Kurşun iyodür
PbS	: Kurşun sülfür
PCBM	: 6,6-fenil C61 bütirik asit metil ester
PEDOT:PSS	: (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))
PGH	: Perovskit güneş hücresi
P_{in}	: Gelen ışık şiddetinin gücü
PL	: Fotoluminesans
$P_{\max}$	: Maksimum güç

Pt	: Platin
PTAA	: Poly(triarylamine)
Rb	: Rubidyum
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
RH	: Bağlı nem
RMS	: Ortalama pürüzlülük değeri
Rpm	: Dakikadaki devir sayısı
R_{rec}	: Rekombinasyon direnci
SAED	: Selected area electron diffraction
SCLC	: Space-charge-limited-current
SFX	: Spiro[fluorene-9,90 -xanthene]
Si	: Silisyum
STEM	: Taramalı-geçirimli elektron mikroskobu
TAPC	: 4,4'-cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl) benzenamine]
tBP	: 4-tert-butylpyridine
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TRPL	: Zamana-bağılı fotoluminesans
TTF-1	: Tetrathiafulvalene
UPS	: Mor-ötesi fotoelektron spektroskopisi
UV(O ₃)	: Mor-ötesi ozon
UV-Vis	: Mor-ötesi ve görünür bölge
V_{app}	: Uygulanan voltaj
V_{max}	: Maksimum voltaj
V_{oc}	: Açık devre voltajı
W	: Watt
XPS	: X-ışını fotoelektron spektrometresi
XRD	: X-ışını kırınım deseni
λ	: Dalgaboyu
τ_{av}	: Ortalama rekombinasyon yaşam ömrü
	: Ohm
μm	: Mikrometre

1. GİRİŞ

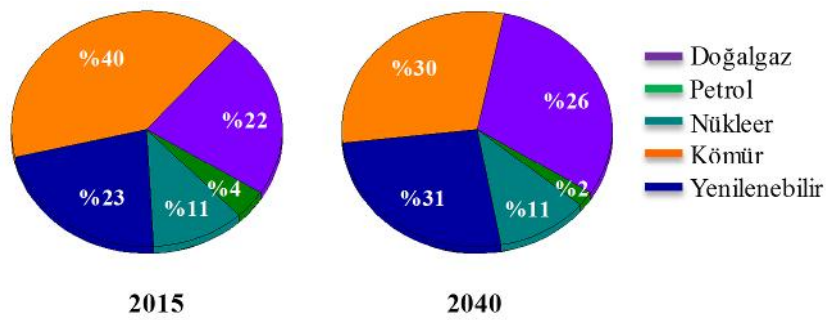
İnsanlığın varoluşu ile başlayan enerji kaynaklarının kullanımı, günümüzde hızlı nüfus artışı, şehirleşme ve sanayileşmeye bağlı olarak ekonomik, sosyal, çevresel ve siyasal etkileri olan ciddi bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu bölümde artan enerji ihtiyacı ve mevcut enerji kaynaklarının durumlarına giriş yapılarak yenilenebilir enerji kaynakları arasında fotovoltaiik teknolojisinin yeri tartışılmıştır. Daha sonra güneş hücrelerinin tarihsel gelişimi paylaşılarak III. nesil güneş hücre türlerinden olan perovskit güneş hücrelerinin (PGH) çalışma prensibi ve mevcut problemleri üzerinde durulmuştur. Bu kapsamda mevcut problemlerin çözümüne yönelik geliştirilen öneriler tez çalışmasının amaçları doğrultusunda açıklanmıştır.

1.1. Enerji İhtiyacı ve Mevcut Enerji Kaynaklarının Durumu

Bir ülkenin ekonomik ve sosyal kalkınmasının en önemli girdilerinden biri enerjidir. Artan nüfus, sanayi devrimiyle başlayan makineleşme süreci ve gelişen teknolojiye bağlı olarak enerjiye duyulan ihtiyaç da sürekli olarak artmakta; geleneksel enerji kaynakları olarak adlandırdığımız fosil yakıtlar bu ihtiyacı karşılayamaz hale gelmektedir (Sum ve Mathews, 2014; Prentiss, 2015; Green ve Ho-Baillie, 2017). Geleneksel enerji kaynaklarının yakın gelecekte tükenecek olması bir tarafa, fosil tabanlı bu yakıtların kullanımı her geçen gün daha da ciddi bir tehlike haline gelen çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Öyle ki; bu kirlilik küresel iklimi çok hızlı bir şekilde değiştirmekte ve bütün ekolojik dengenin tehdit edilmesine sebep olmaktadır. Böylece yeni kuşakların yaşam kalitesine dair çok ciddi kaygılar ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde ve tüm dünyada sosyo-ekonomik kalkınmanın temel göstergesi olan enerjiye gün geçtikçe daha çok ihtiyaç duyulması, enerji kaynaklarının sınırlı olması ve sürekli tüketilmesi gerçeğinin daha geniş kesimlerce anlaşılması, ülkeleri; enerji politikalarını yeniden gözden geçirmeye ve enerjiyi daha etkin kullanmaya yöneltmiştir (Coyle ve Simmons, 2014). Dünyanın yaşanabilirlik ortamının korunması ve sürekliliğinin sağlanması amacıyla Kyoto protokolü gibi ulusal ve uluslararası birçok hukuki düzenleme yapılmış; enerji üretimi, tüketimi ve taşınması esnasında çevreye tahribat vermemesi koşulu getirilmiştir.

Bu ve benzeri düzenlemeler bilim ve sanayi dünyasını enerji ihtiyacını karşılayabilmek için yeni ve sürdürülebilir çözümler üretmeye yönlendirmiştir. Birçok enerji uzmanı nükleer gücü iklim değişikliği stratejisinde gerekli en önemli bileşen olarak

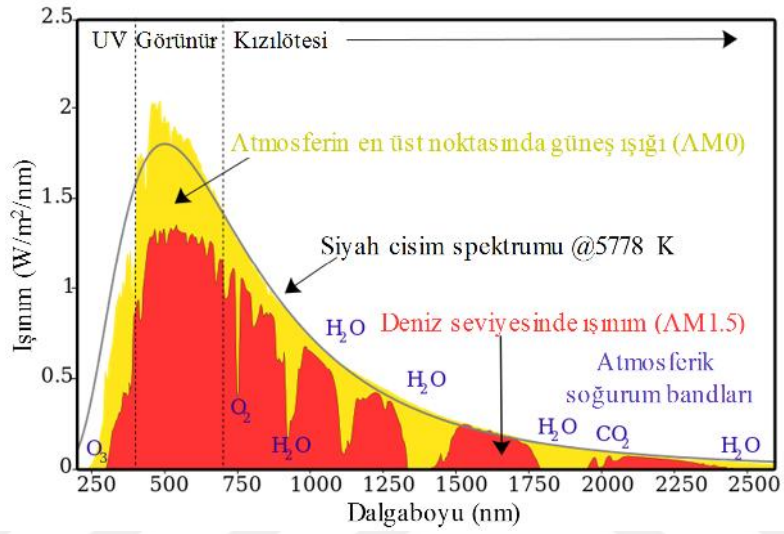
ilan etmiş ve nükleer kaynaklardan elektrik üretimi son yıllarda yıllık %1.5 oranında büyüme göstermiştir (Nuclear Energy Series, 2017). Bu anlamda, nükleer enerji dünyanın en hızlı büyüyen enerji kaynağı olarak fosil yakıtlara alternatif oluşturmuştur. Ancak, özellikle 2011 yılında Japonya’da meydana gelen deprem ve tsunami sonucunda nükleer kaza risklerinin oluşması ülkeleri daha güvenli enerji teknolojilerinin kullanımına yönlendirmiştir. Bunun bir sonucudur ki; 2040 yılında dünya üzerindeki nükleer kaynaklardan elektrik üretiminin herhangi bir artış göstermeyerek 2015 yılındaki %11’lik oranda kalacağı öngörülmektedir (Şekil 1.1). Aynı raporda, yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretiminin önümüzdeki 25 yıl içerisinde kömürden sağlanan elektrik üretimini geçerek %31 ile en yüksek paya sahip olacağı da öngörülmektedir. The US Energy Information Administration kurumunun 2017 yılındaki Annual Energy Outlook başlıklı raporunda, fotovoltaik modüllerden elektrik üretim maliyetinin nükleer güçten elektrik üretim maliyetinden daha ucuz olacağı rapor edilmiştir (Annual Energy Outlook, 2017). Bu da fotovoltaik sektörünün yakın gelecekte enerji pazarında söz sahibi bir konuma geleceğinin açık bir göstergesidir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında gerek sınırsız ve basit bir teknoloji gerektirmesi gerekse çevreci olması sebebiyle birçok enerji formu için birincil kaynak olan güneş enerjisi büyüyen küresel enerji ihtiyacını karşılayacak odak noktası olmuştur. Güneş, tüm ülkelerin yararlanabileceği ortak bir enerji kaynağı olduğundan ülkelerin enerji arz güvenliğini tehdit eden enerji açısından bağımlılıklarını da ortadan kaldıracak potansiyele sahiptir.



Şekil 1.1. Farklı kaynaklardan elektrik üretiminin yıllara göre değişimi

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) açığa çıkan ışıma enerjisidir. Dünyadan 150 milyon km uzakta olan güneşten atmosferinin dışına ulaşan enerjinin şiddeti, yaklaşık olarak 1370 W/m^2

değerindedir (Wurfel, 1982), ancak yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferdeki kayıplardan dolayı 0-1100 W/m² değerleri arasında değişim göstermektedir (Şekil 1.2) (Luque ve Hegedus, 2003). Güneş elektromanyetik ışıma formunda dünyamıza günlük ortalama 4x10¹⁵ kWh enerji sağlamaktadır. Bu değer tüm dünyanın yıllık enerji tüketiminin yaklaşık 10000 kat fazlasıdır. Bu gerçek, fotovoltaik teknolojisini dünyada yıllık yaklaşık 50 GW yeni kapasite artışı ile en hızlı büyüyen yenilenebilir enerji teknolojisi yapmıştır.



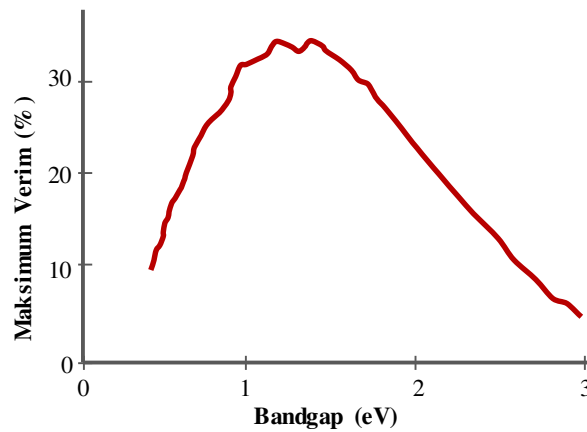
Şekil 1.2. Güneş ışığı spektrumu

1.2. Fotovoltaik Teknolojisi

Güneş enerjisi elektrik enerjisine fotovoltaik aygıtlar yardımı ile dönüştürülür. Fotovoltaik aygıtların çıkış noktası, “fotovoltaik olay”ın keşfedilmesi ile başlamıştır. Endüstriyel anlamda, fotovoltaik etki ilk defa 1839 yılında fizikçi Alexandre-Edmund Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Becquerel elektrolitik hücrelerde ışığın etkisi üzerine çalışırken elektrolit içerisine daldırılmış platin elektrotlar arasındaki gerilimin elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemlemiştir. Katı cisimlerde ise benzer bir olay ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından rapor edilmiştir. 1914 yılında fotovoltaik hücrelerin dönüşüm verimliliği %1 değerine ulaşmış olsa da gerçek anlamda güneş enerjisini %6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren hücreler katıhal aygıt teknolojisinin gelişimi ile ilk defa 1954 yılında Bell laboratuvarlarında silisyum kristali üzerine gerçekleştirilmiştir (Chapin, Fuller ve Pearson, 1954).

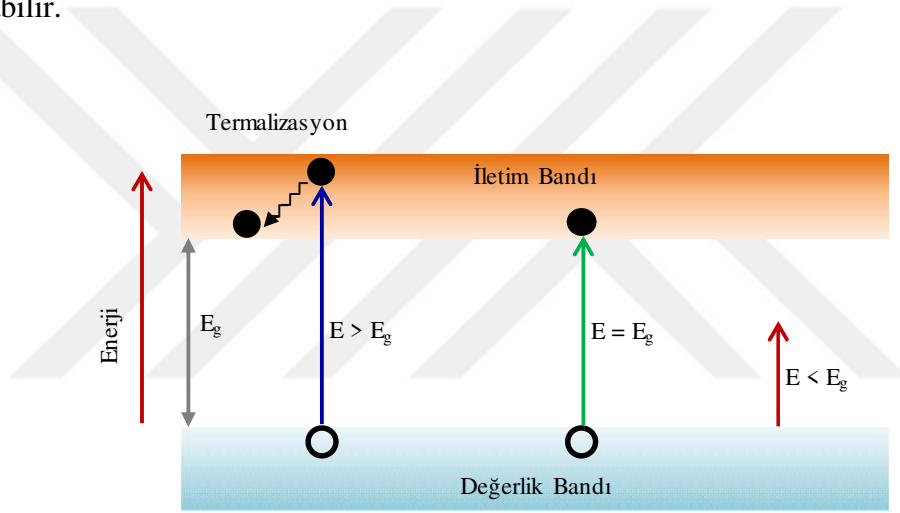
Günümüze kadar, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren fotovoltaik enerji kaynaklarının en önemlisi olan güneş hücrelerinin üretim teknolojilerinde büyük ilerlemeler sağlanmış, kullanılan malzemenin kalınlığı ve maliyetinin düşürülmesi yönünde sayısız araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır. 1950’li yıllarda, I. nesil güneş hücreleri olarak bilinen silisyum (Si) ve galyum arsenik (GaAs) tabanlı güneş hücreleriyle başlayan bu teknoloji, özellikle 1980’li yıllardan sonra ince film tabanlı bakır indiyum selenyum/bakır indiyum galyum selenyum (CIS/CIGS), kadmiyum tellür (CdTe) ve amorf silisyum (a-Si) çalışmalarıyla II. nesil güneş hücreleri olarak devam etmiştir. Ancak, I. ve II. nesil güneş hücreleri performans/maliyet oranında istenilen tatminkarlığı sağlayamamıştır. Öyle ki; yüksek performans sunmalarına rağmen yüksek kurulum maliyetlerinden dolayı I. nesil güneş hücreleri o yıllarda sadece uzay uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktaydı. Maliyet dezavantajını gidermek için geliştirilen II. nesil güneş hücreleri ise performans konusunda yeterli tatminkarlığı sağlayamamıştır (Yan ve Saunders, 2014; Polman vd., 2016; Akin ve Sonmezoglu, 2018).

Bu noktada en yüksek dönüşüm verimliliği üzerindeki teorik kısıtlamalardan bahsetmek yararlı olacaktır. Enerji dönüşüm verimini etkileyen etmenler, 1961 yılında William Shockley ve Hans Queisser tarafından yapılan bir araştırmada belirlenmiş ve Shockley-Queisser limiti olarak adlandırılmıştır (Shockley ve Queisser, 1961). Tek p-n eklemlili bir hücrenin en yüksek teorik verimini belirten Shockley-Queisser limiti, gelen ışınının her fotonu başına üretilen elektrik miktarına bağlı olarak hesaplanmaktadır. Limit, ~1.34 eV band aralığına sahip tek bir p-n eklemin, AM1.5 (air mass 1.5) güneş spektrumu koşullarında, güneş enerjisinin elektriğe dönüşümünde en yüksek verimin yaklaşık %34 olabileceğini belirtir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Shockley-Queisser limit gösterimi

Bu verim değerin belirlenmesinde güneş ışığının polikromatik doğasından dolayı oluşan kayıplar göz önünde bulundurulmuştur. Öyle ki; güneş ışığının polikromatik doğasından dolayı oluşan kayıplar hücre içerisinde meydana gelen toplam kayıpların yarısından fazlasını oluşturmaktadır (Şekil 1.4). Bu kayıp miktarı ise iki farklı bileşenden oluşmaktadır. İlki düşük enerjili fotonlardan dolayı ara-yasak enerji bölgesi geçişlerindeki kayıplar ($E < E_g$ durumunda); ikincisi ise çok yüksek enerjili fotonlardan dolayı meydana gelen sıcak yük taşıyıcılarıdır ($E > E_g$ durumunda). Bu sıcak yük taşıyıcılarının fotoaktif soğurucu tabaka içerisindeki relaksasyonu termalizasyon olarak bilinmektedir. Tek p-n eklemli hücre için belirlenen bu varsayımların hiçbiri mutlaka doğru değildir ve temel sınırı önemli ölçüde aşmak için farklı yaklaşımlar yapılabilir.



Şekil 1.4. Yarıiletken bir malzeme içerisindeki kayıp mekanizmalarının şematik gösterimi

Günümüzde ise çalışmalar O'Regan ve Grätzel tarafından 1991 yılında keşfedilen ve III. nesil güneş hücreleri olarak bilinen boya duyarlı güneş hücrelerine (BDGH) kaymış durumdadır (Oregan ve Gratzel, 1991). Bu alanda farklı üretim teknikleri, hücre mimarisi ve malzeme kullanımlarıyla daha yüksek verimlere ulaşma çalışmaları hızla devam etmektedir (Akin vd., 2016; Ates Sonmezoglu vd., 2016; Akin, Erol ve Sonmezoglu, 2017; Akin vd., 2018b; Roose vd., 2018; Xiong vd., 2018). Organik güneş hücreleri ve kuantum nokta güneş hücreleri de bu grup altında sınıflandırılabilirler. BDGH'leri gerek kolay üretim şartları gerekse yüksek verimleri ile odak noktası olmuştur. Tüm dünyada bu alanda yapılan bilimsel çalışmaların sayısının her geçen gün artması da BDGH'lerin önemini vurgulamaktadır.

BDGH alanında yapılan çalışmalar temelde katıhal ve sıvı elektrolit bazlı olmak üzere ikiye ayrılabilir. Sıvı elektrolit bazlı BDGH'lerinde kullanılan ve maliyetin büyük bir kısmını oluşturan rutenyum bazlı boyalar ile platin (Pt) karşıt elektrotlar bu hücrelerin ticarileşmesi yolunda en önemli engellerdir. Sıvı elektrolit bazlı BDGH'lerin en önemli problemlerinden bir diğeri de sıvının akışkanlığından dolayı üretim aşamasında iyi bir izolasyon (sealing) gerektirmesi ve güneş ışığı ile ısınan hücre içindeki sıvının buharlaşarak uçması ya da bozunuma uğraması sebebiyle ayrıca kullanılan sıvı elektrolitin içerdiği ve insan sağlığına zararlı uçucu organik bileşenler, kaçak akım problemi, düşük korozyon direnci ve ısıl kararlılık problemi son yıllarda sıvı elektrolit bazlı BDGH'leri alanında yapılan çalışmaların yönünü katıhal BDGH'lerine çevirmiş durumdadır (Sundstrom, 2010; Polman vd., 2016). Katıhal BDGH'lerinin en büyük problemi ise yapı içerisindeki mezoporoz (gözenekli) boşluklar sebebiyle literatürde rapor edilmiş mevcut çalışmalarda düşük dönüşüm verimliliğidir. %11 civarında bir dönüşüm verimliliğine sahip katıhal BDGH'lerinde yeni yapı arayışları yoğun bir şekilde devam etmektedir (Cao vd., 2017).

Farklı hücre mimarisi ve yeni malzeme arayışları üzerine yapılan çalışmalar arasında fotovoltaiğin yakın tarihinde en büyük ilgiyi şüphesiz katıhal perovskit güneş hücreleri (PGH) çekmiştir. İlk perovskit tabanlı güneş hücresi Miyasaka ve arkadaşları tarafından 2009 yılında üretilmiş ve perovskit malzemesinin boya olarak kullanıldığı BDGH ile %3.8 verimlilik rapor edilmiştir (Kojima vd., 2009). Perovskit malzemesinin asıl önem kazandığı çalışma ise 2012 yılında ilk defa katıhal güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılarak %9 verim elde edilen çalışmadır (Lee vd., 2012). Kısa sürede yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler, yüksek soğurum katsayısı ve geniş bir bölgede soğurum yapabilme özelliğinden dolayı perovskit malzemesinin güneş hücrelerinde kullanılabilecek uygun bir soğurucu malzeme olabileceğini göstermiştir (Marronnier vd., 2018; Turren-Cruz, Hagfeldt ve Saliba, 2018; Chang vd., 2019). Kristalli yapısı sayesinde yüksek yük taşıma kapasitesine sahip olan perovskit, güneş ışığı etkisiyle harekete geçen taşıyıcıların daha az enerji kaybı ile daha uzun mesafeye taşınmasına da imkan sağlamaktadır. Ayrıca, doğada çok miktarda bulunması ve kolay işlenebilir bir malzeme olması perovskiti daha da çekici kılmaktadır. BDGH'lerin bir türevidir olan katıhal PGH'leri sıvı elektrolit kullanılan BDGH'lerin sahip olduğu düşük dönüşüm verimliliği, düşük korozyon direnci ve izolasyon gereksinimi gibi dezavantajların üstesinden gelmiş ve fotovoltaiğin sektöründe söz sahibi silisyum tabanlı güneş hücrelerine alternatif

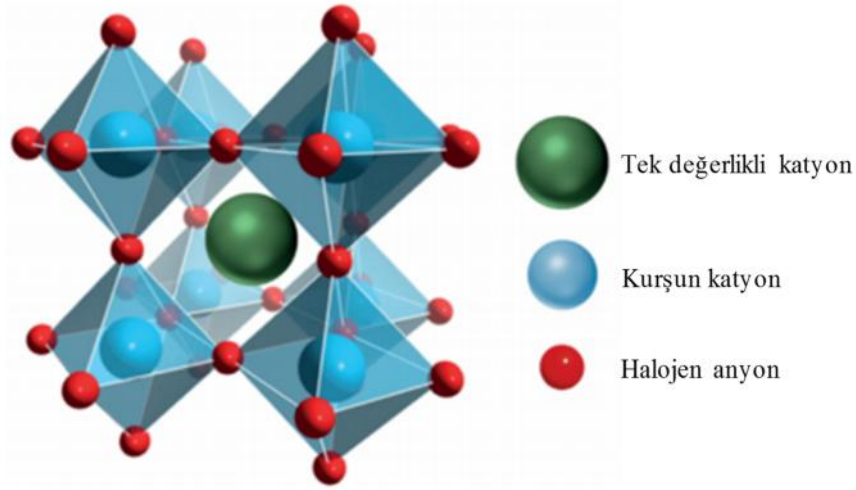
olabilecek bir gelişme sergilemiştir. Perovskit hücrelerin hızlı yükselişi hem bilim dünyasında hem de fotovoltaik sektöründe derin bir etki yaratmıştır. Kısa sürede bu alanda alınan patentlerin ve webofscience verilerine göre (http-1) yüksek etki değerli dergilerde yayımlanan bilimsel çalışmaların sayısı da bunun açık bir göstergesidir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. PGH tabanlı yayın sayısının ve sertifikalı verimlilik değerlerinin yıllara göre değişimi

1.3. Perovskit Güneş Hücreleri

Perovskit minerali 1839 yılında Ural dağlarında Rus mineralog Lev Perovski tarafından bulunmuştur. Güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılan perovskit malzemesi ise ilgili mineral ile aynı yapıya sahip bir bileşiktir. Asıl perovskit minerali CaTiO_3 formunda olup kalsiyum, titanyum ve oksijenden oluşmaktadır. Perovskit yapısı ise ABX_3 (A: organik/inorganik katyon grubu; B: metal katyon grubu; X: tuz elementi) formunda olup perovskit minerali ile aynı kristalografik yapıya sahiptir. Şekil 1.6'da gösterildiği gibi, B katyonlarının (mavi) köşelere yerleşmiş X-anyonları (kırmızı) tarafından çevrelenmiş oktahedralin ortasında konumlandığı ideal bir kübik simetri yapısı (BX₆ oktahedral düzeni) oluşturmaktadır. A katyonları (yeşil) ise üç boyutlu düzende sekiz eş oktahedralin oluşturduğu boşluğu doldurduğu ve böylece tüm ağırlık dengesini sağladığı görülmektedir. A konumu CH_3NH_3^+ , $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ gibi organik ya da Cs^+ , Rb^+ gibi inorganik katyonlar tarafından paylaşılırken; daha küçük B konumu ise çoğunlukla Pb^{+2} (bazen Sn^{+2}) katyonu tarafından işgal edilir. X konumu ise I^- , Br^- ve/veya Cl^- tuzları tarafından paylaşılır.

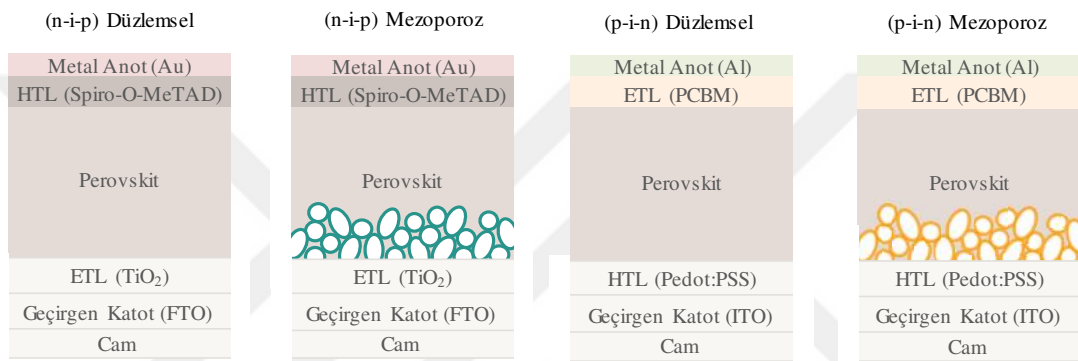


Şekil 1.6. Güneş hücrelerinde kullanılan perovskit bileşiğinin yapısı

Perovskit direkt band yapılı bir malzeme olup yüksek soğurum katsayısına sahiptir. Bu özelliğinden dolayı Si güneş hücrelerinin aksine çok daha ince bir tabaka ile büyük miktarda fotonun soğurulmasına imkan sunmaktadır. Bu da son ürün maliyetini önemli ölçüde düşürmektedir. Perovskit malzemesinin bir diğer önemli avantajı da yüksek taşıyıcı mobilitesi ve uzun difüzyon yoludur (0.1-1.0 μm) (Stranks vd., 2013; Xing vd., 2013; Ma vd., 2016). Bu özelliğinden dolayı hücre içerisindeki rekombinasyon kayıplarını azaltmak ve kısmen daha kalın bir tabaka ile daha yüksek soğurum şiddeti elde etmek mümkündür. Fotovoltaik uygulamalarda perovskit malzemesinin bir diğer avantajı da eksiton bağlanma enerjisidir. Perovskit malzemesi yüksek dielektrik sabitli olup düşük eksiton bağlanma enerjisine sahiptir (Xing vd., 2013; La-o-vorakiat vd., 2015; Miyata vd., 2015). Bu özelliğinden dolayı oda sıcaklığında bir termal enerji eksiton seviyesindeki rekombinasyon kayıplarını azaltan serbest elektron-boşluk çiftini oluşturmak için yeterlidir.

Literatürde perovskit soğurucu tabakasının farklı hücre mimarilerinde kullanımı rapor edilmiştir. Şekil 1.7’de ilgili hücre mimarilerinin şematik gösterimi verilmiştir. Her bir hücre mimarisinin kendine özgü avantajlarının yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Örneğin, n-i-p yapılı düzlemsel (planar) mimari uzun taşıyıcı yaşam ömrü ve uzun yük difüzyon yolu sunsa da bu yapılar için homojen ve uniform bir perovskit film oluşturmak kritik öneme sahiptir. Çünkü, küçük çapta da olsa oluşabilecek iğne-delikleri (pin-hole) akım kaçaklarına neden olmaktadır. Bu gibi riskler mezoporoz hücre mimarisi ile giderilirken; bu yapıda mezoporoz tabakanın kristallenmesi için gerekli yüksek sıcaklık ise önemli bir maliyet dezavantajı oluşturmaktadır. Öte yandan, p-i-n yapılı ters (inverted)

hücre mimarisi özellikle inorganik tabanlı HTL malzemelerinin kullanımı açısından büyük bir rahatlık sunsa da bu mimaride HTL üzerine istenilen kalitede ve uniform bir pervoskite film büyütülmesi oldukça zordur. Özetle, bir hücre mimarisinin diğerlerinden daha üstün özelliklere (maliyet, performans, kararlılık, v.b.) sahip olduğunu söylemek mümkün olmayıp; bu durum mimarideki diğer tabakalar ve üretim koşulları ile yakından ilgilidir. Ancak literatürde rapor edilen ve sertifikalandırılmış yüksek verim değerlerine sahip bir çok çalışmada mezoporoz n-i-p yapılı hücre mimarisinin tercih edildiği açıkça görülmektedir (Arora vd., 2017; Luo vd., 2018; Wang vd., 2019).



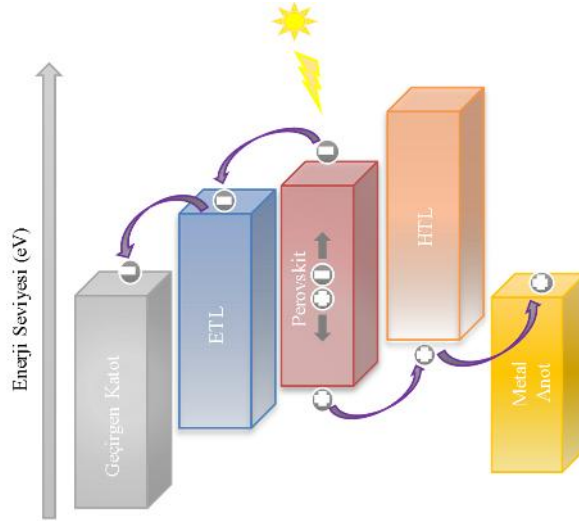
Şekil 1.7. Perovskit güneş hücrelerine ait hücre mimarilerinin şematik gösterimi

1.4. Perovskit Güneş Hücresinin Bileşenleri ve Çalışma Prensibi

Temel bir PGH;

- i. İletken malzeme kaplı geçirgen bir alttaş
- ii. Boşluk engelleyici tabaka
- iii. Elektron transfer tabakası
- iv. Soğurucu tabaka
- v. Boşluk transfer tabakası
- vi. Metal üst kontak

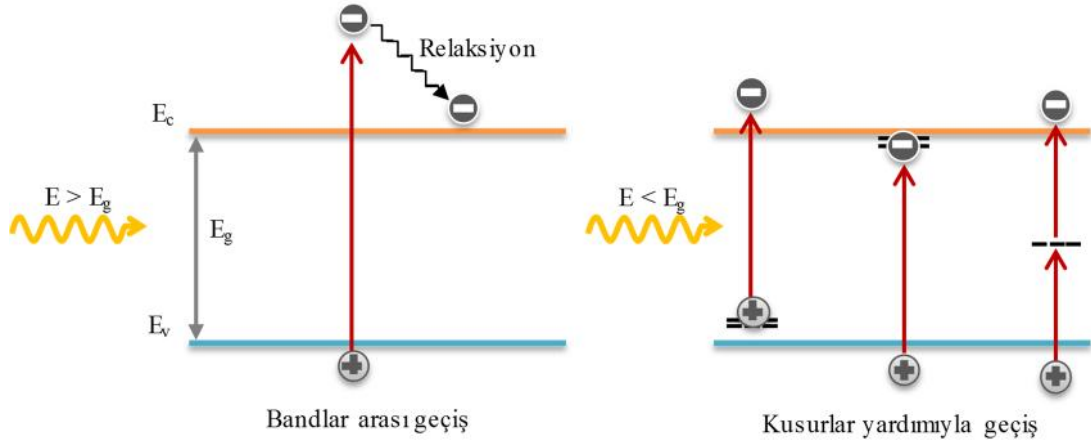
olmak üzere 6 farklı tabakadan oluşmaktadır. İlgili tabakaların enerji seviyelerini ve hücre içindeki yük taşınımını gösteren tipik bir hücrenin şematik görüntüsü Şekil 1.8’de verilmiştir.



Şekil 1.8. Perovskit güneş hücresine ait tabakaların enerji seviyeleri ve hücre içindeki yük taşınımı

Işığın hücre mimarisinde soğurucu tabaka olarak görev alan perovskit malzeme tarafından soğurulması ile değerlik bandından bir elektron iletim bandına uyarılmış olur ve bir elektron-boşluk çifti oluşturulur. Oluşan elektron ve boşluklar perovskit malzemesinin dengeli ve yüksek yük mobilitesi ve uzun yük difüzyon uzunluğu sayesinde ilgili elektrotlara ulaşmak için perovskit boyunca difüze olarak ilgili elektrotlarda toplanırlar. Hücre üzerine düşen fotonun elektrik enerjisine çevrim aşamaları aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır (Marchioro vd., 2014).

i. *Gelen fotonun soğurumu:* Bir güneş hücresinde güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümünde ilk adım ışığın soğurumudur. Güneş enerjisi yeryüzüne foton adı verilen enerji paketleri şeklinde ulaşmaktadır. Gelen fotonun enerjisi kullanılan soğurucu tabakanın yasak enerji band aralığına eşit ya da büyük olduğunda foton soğurumu gerçekleşir. Böylece değerlik bandındaki negatif yüklü bir elektron iletim bandına uyarılmış olur. Bu işlem değerlik bandında da artı yüklü bir boşluk üretilmesine sebep olur. Soğurucu tabaka içerisinde gerçekleşen bu geçişler $E > E_g$ durumunda bandlar arası (band-to-band); $E < E_g$ durumunda ise kusurlar yardımı ile olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilir (Şekil 1.9) (Zhang, 2017).



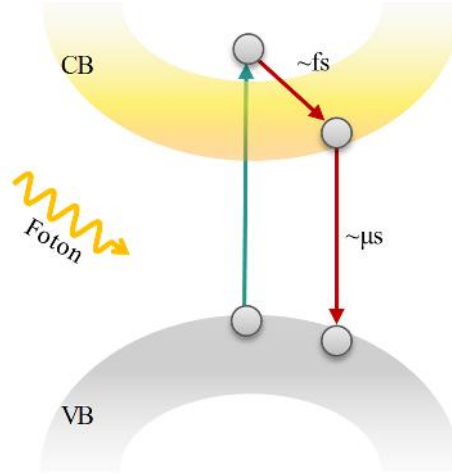
Şekil 1.9. Gelen fotonun enerjisinin E_g değerinden büyük ve küçük olduğu durumlarda olası soğurum durumları

ii. *Serbest elektron-boşluk (e-h) çiftinin oluşumu:* Foton soğurumu elektronun iletim bandına uyarılması ile sonuçlanırken değerlik bandında bir de boşluk oluşmaktadır. Bu foto-uyarılmış e-h çifti birbirlerini Coulomb kuvveti ile çekmektedirler. Bu kuvvet altındaki e-h çifti bağlı olmayan bir elektronun ve boşluğun enerjisinden kısmen daha düşük bir enerji düzeyinde kararlılık kazanır. Coulomb etkileşmesi nedeni ile bağlı elektron-boşluk çifti “eksiton” olarak tanımlanır. Yani, fotonun soğurumu ile serbest e-h çifti üretmek için ekstra enerjiye ihtiyaç duyan eksitonlar üretilmiş olur. Fotovoltaik uygulamalar için eksitonların bağlanma enerjilerinin kT eşitliği ile tanımlanan (burada k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır) termal enerjiden daha düşük olması istenmektedir. Oda sıcaklığındaki termal enerji yaklaşık 26 meV düzeyindedir. Eğer eksitonun bağlanma enerjisi 26 meV değerinden düşük ise serbest e-h çiftinin oluşumu gerçekleşecektir. Ancak, eksitonun bağlanma enerjisi termal enerjiden daha yüksek ise foton soğurumu eksitonları üretecek ve serbest e-h çifti üretmek için ekstra bir enerjiye ihtiyaç duyacaktır. Eksiton bağlanma enerjisi malzemenin dielektrik sabitinin bir fonksiyonudur. Yüksek dielektrik sabitli malzemelerin e-h çifti arasındaki Coulomb çekim kuvveti zayıf olup bu da daha düşük bağlanma enerjisi demektir. Örneğin, kristal silisyumun ve perovskitin dielektrik sabitleri sırasıyla ~12 ve ~60 olup eksiton bağlanma enerjileri ise sırasıyla 15 meV ve 0.6 meV olarak rapor edilmiştir (Zang, 2012; Grancini vd., 2015; Miyata vd., 2015).

iii. *Serbest yük taşıyıcıların transferi:* Fotovoltaik aygıtlardan elektrik üretimi için bir sonraki adım ise foto-uyarılmış serbest yük taşıyıcılarının ayrılması ve toplanmasıdır. Bu

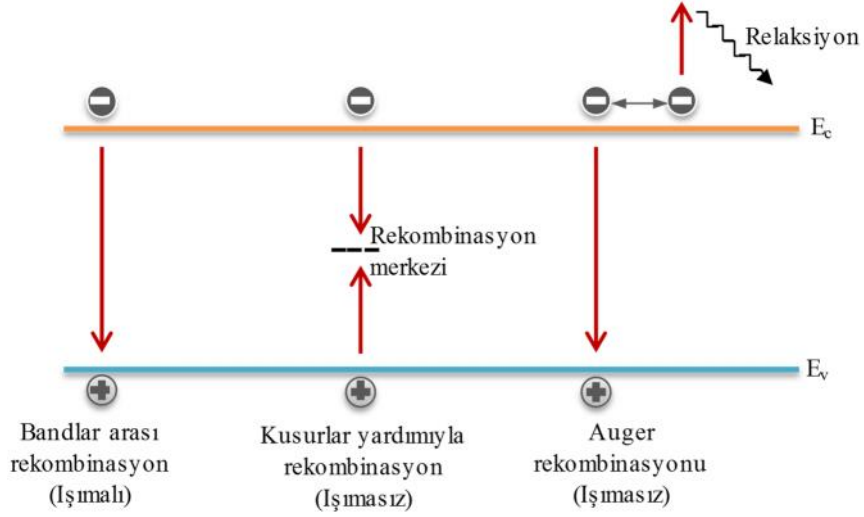
işlem fotovoltaiik aygıtlarda difüzyon tabanlı transfer mekanizması ile açıklanabilir. Bunun için elektron ve boşluk tabakalarının potansiyel farkından dolayı oluşan elektrik alandan faydalanılır. Bu aşamada engelleyici ya da yük seçici tabakalar olarak da adlandırılan elektron ve boşluk transfer tabakaları önem kazanmaktadır. Bu tabakaların ana rolü yanlış yüklerin elektrotlara ulaşmasını engellerken doğru yüklerin geçişine izin vermektir. Bu da kullanılan ETL/HTL malzemeleri ile hücre mimarisindeki perovskit malzemesinin enerji seviyelerinin uyumlu seçimi ile ilgilidir. İyi bir HTL malzemesinin iletim bandı (ya da LUMO seviyesi) perovskit malzemesinin çok üstünde ve aynı zamanda değerlik bandı (ya da HOMO seviyesi) perovskit malzemesinin değerlik bandının çok az üstünde olması gerekir. Benzer durumun tersi de ETL malzemesi için istenmektedir (Şekil 1.8). Aksi bir durumda; örneğin, bir elektron metal kontağa ulaştığında orada bulunan boşlukların herhangi biri ile ışımasız olarak yeniden birleşir (McGee ve Wilson, 1989). İstenmeyen bu durum foto-uyarılmış yüklerin kaybına neden olmaktadır.

iv. *Yük taşıyıcıların elektrotlarda toplanması*: Fotovoltaiik sürecin son adımı ise foto-uyarılmış taşıyıcıların toplanmasıdır. Taşıyıcıların elektrotlara transferinden sonra, yarıiletken ve elektrot arasındaki bir omik kontak tarafından toplanması gerekmektedir. Şekil 1.8’de de gösterildiği gibi elektronları toplamak için yarıiletkenin iş fonksiyonunun elektrotun iş fonksiyonundan büyük olması gerekir. Benzer şekilde, boşlukları toplamak için de elektrotun iş fonksiyonunun yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olması gerekir. Bir elektron uyarıldığında, iletim bandının minimum enerji seviyesine düşmesi çok hızlı bir şekilde olup bir-kaç femtosaniye sürmektedir. Öte yandan elektronun değerlik bandına rekombinasyonu daha yavaş bir mekanizma ile gerçekleşip bir-kaç mikro saniye sürmektedir. Bu da hücreye elektronların elektrotlara taşınımı için yeterli süreyi vermektedir. Bu süreç Şekil 1.10’da şematize edilmiştir.



Şekil 1.10. Bir elektronun foton tarafından soğurulmasıyla değerlik bandından iletim bandına uyarım mekanizması (Termalizasyon ve rekombinasyon dinamiklerini de içermektedir)

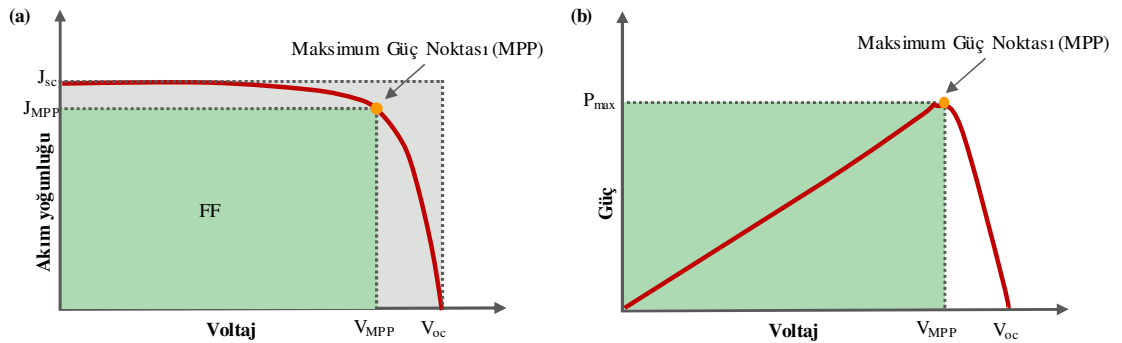
Fotonun soğurulmasından yük taşıyıcıların elektrotlarda toplanmasına kadar geçen süreçte foto-uyarılmış taşıyıcıların toplanma verimini düşüren çeşitli mekanizmalar vardır. Arayüzeylerde, tane sınırlarında ve/veya perovskit içerisindeki kusurlarda meydana gelebilen bu kayıp mekanizmalarından en önemlisi rekombinasyondur. Bunun en tipik örneği ise uyarılmış bir elektronun iletim bandından temel duruma dönmek için değerlik bandındaki bir boşluk ile yeniden birleşmesidir. Bu rekombinasyon ya ışımalı ya da ışımasız olabilir. Eğer fazla enerji foton formunda serbest bırakılıyorsa ışımalı; ısı olarak serbest bırakılıyorsa ışımasız rekombinasyon adını alır. Işımalı rekombinasyon hücrenin ışık yaydığı luminesans olayına neden olurken elektron uyarma kaynağı malzeme tarafından birincil ışık soğurumu olduğunda ise bu süreç fotoluminesans (PL) olarak adlandırılır. Bandlar arası, tuzak/kusur yardımcı (Shockley-Read-Hall) ve Auger rekombinasyonu olmak üzere üç temel rekombinasyon mekanizması vardır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Farklı rekombinasyon mekanizmaları

1.5. Güneş Hücresinin Karakteristikleri

Fotovoltaik sistemler genellikle belli bir ışıma şiddetinde (AM1.5 spektrum altında 1000 W/m^2 ışıma şiddeti) uygulanan gerilime (V) göre değişen akım değerinin (I) ölçülmesi ile karakterize edilmektedir. Devreden geçen akım miktarı hücrenin aktif alanına bağlı olduğundan daha çok akım yoğunluğu (J) terimi kullanılarak alan etkisi ortadan kaldırılır. Şekil 1.12’de örnek bir güneş hücresi için çizilen J-V ve güç-voltaj grafikleri sunulmuştur. Fotovoltaik hücrelerin karakteristiklerini tanımlayan beş temel parametre vardır. Bunlar; kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), maksimum güç noktası (MPP), dolum faktörü (FF) ve verimdir ().



Şekil 1.12. (a) Güneş hücresinin ışıma altındaki tipik J-V grafiği, (b) Voltajın bir fonksiyonu olarak güç çıkışı

Açık devre şartlarında, foto-uyarılmış taşıyıcılar enjekte edilen taşıyıcılara eşittir ve herhangi bir akım gözlenmezken, kontaklar arasındaki akımın sıfır olduğu anda, V_{oc} maksimum değerini alır. Bir diğer ifadeyle; üretilen tüm eksitonların rekombinasyon gerçekleştirdiği durumdur. Kısa devre şartlarında ise, tüm foto-uyarılmış taşıyıcılar diyot boyunca ilerler ve J_{sc} maksimum değerini alır. Kontaklardan kaynaklanan dirençlerin sıfır kabul edildiği durumda, foto-akıma eşit olan bu değer ışıma şiddetine ve ışımanın spektrumuna bağlıdır. Ayrıca, soğurucu tabakanın mobilite veya soğurma katsayısı gibi opto-elektronik özellikleri de kısa devre akımını direkt olarak etkilemektedir. Güneş hücresine V gerilimi uygulanırken elde edilen güç ise uygulanan potansiyelde oluşan akım ile potansiyelin çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek olduğu noktaya Maksimum Güç Noktası (MPP) denir ve bu noktadaki J ve V değerleri de güneş hücresinin maksimum akım yoğunluğu (J_{MPP}) ve maksimum voltajı (V_{MPP}) olarak ifade edilir. V_{MPP} ve J_{MPP} köşegenlerinin kaplamış olduğu alan ise P_{max} değerini verir. FF terimi ise dolum faktörü olup, hücrenin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür. Hücre verimi, η , ise güneş hücresinin performansının ifadesi olup, elde edilen maksimum gücün (P_{max}), hücre yüzeyine gelen ışık şiddetinin gücüne (P_{in}) oranıdır. İlgili terimler arasındaki ilişki Denklem 1.1’de verilmiştir.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{P_{in}} = FF \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (1.1)$$

Elde edilen verim değeri, tarama hızı ve ön koşullar gibi voltaj tarama yönüne de (V_{oc} ’den 0’a ya da 0’dan V_{oc} ’ye) bağlıdır. Bu olgu perovskit tabanlı hücrelerin ticarileşmesi yolunda önemli bir engel olup J-V histeresis olarak bilinmektedir. Perovskitlerin yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı iyon göçü, ışığa duyarlı yapısal değişiklikler ve ferroelektrik davranış hücre içindeki histeresisin ana nedenleri olarak gösterilmektedir (Bergmann vd., 2014; Eames vd., 2015). PGH’lerindeki potansiyel ferroelektrik davranışın J-V histeresisinde görünenden çok daha kısa zaman aralığında olması beklendiğinden, ferroelektrik davranışın aslında ana neden olmadığı görülmektedir. Öyle ki; ferroelektrik $CH_3NH_3PbI_3$ ve ferroelektrik olmayan PbI_2 aktif tabakaları ile hazırlanan her iki hücrenin de J-V histeresis sergilediği rapor edilmiş ve histeresisin ferroelektrik özelliklere bağlı olmadığı deneysel olarak da ispatlanmıştır (Beilsten-Edmands vd., 2015). Benzer şekilde ışığa duyarlı fiziksel değişikliklerin de histeresisin bir nedeni olmadığı farklı ışık enerjileri ile gerçekleştirilen ölçümlerle

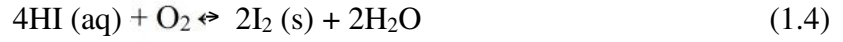
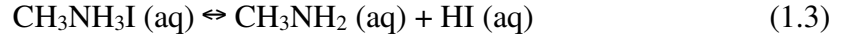
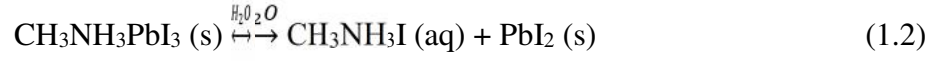
deneysel olarak kanıtlanmıştır (Pazoki vd., 2017). Bu durumda en önemli etkenin hücre içindeki iyon (metilamonyum, iyodür gibi) göçü ve/veya arayüzeydeki yük birikimi olabileceği kabul edilmektedir.

1.6. Perovskit Güneş Hücrelerinde Verim-Kararlılık-Maliyet Üçgeni

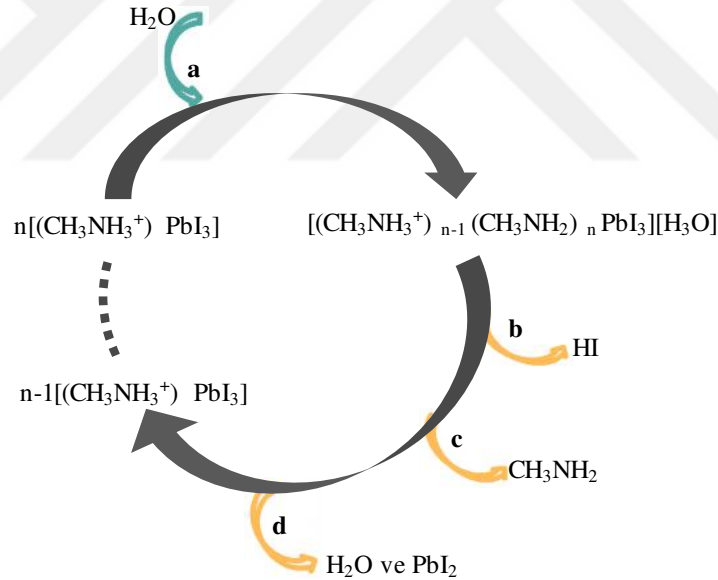
PGH dönüşüm verimliliğini arttırmak için son yıllarda ağırlıklı olarak anot ve soğurucu tabakaların modifikasyonu üzerine ciddi çalışmalar yapılmıştır. PGH'lerinin popüler olmaya başladığı yıllarda perovskit tabakası olarak metilamonyum kurşun iyodür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, MAPbI_3) malzemesi kullanılsa da son yıllarda formamidinyum (FA) gibi organik; sezyum (Cs), rubidyum (Rb), sodyum (Na) gibi inorganik katyonlar eklenerek iki, üç hatta dört katyonlu yapıların tercih edildiği görülmektedir (Saliba vd., 2016a; Abdi-Jalebi vd., 2018). Benzer şekilde sıkça kullanılan iyodür tuzuna bromür ve klorür tuzlarının da farklı oranlarda eklenmesi ile çoklu tuz içeren çeşitli kombinasyonlarda yapılar elde edilmiştir. Böylece hem kristal yapı ve tane boyutu hem de optik özellikler istenildiği gibi ayarlanabilmektedir. Bu ve benzeri kimyasal süreçlerin PGH'lerinin hem performans hem de kararlılık problemlerine önemli ölçüde çözüm getirdiği görülmektedir.

PGH için verimlilik sorunu kısa vadede kısmen aşılmış görünse de geri planda çok daha ciddi sorunlar yer almaktadır. Perovskit malzemeler doğal olarak kararsız olup dış etkenler ile yapısındaki organik bileşenlerden dolayı hızlı bir şekilde bozunuma uğrayabilirler. Perovskit yapısı özellikle su ve oksijene karşı çok duyarlı olup tersinir olmayan PbI_2 , CH_3NH_2 ve hidrojen iyodür (HI) oluşumuna sebep olmaktadır (Habisreutinger vd., 2014; Zhao ve Zhu, 2014). Yüksek termal sıcaklık ve UV-ışık da yine perovskit bozunumuna neden olan dış etkenlerdendir. Nem faktörünün PGH performansı açısından hem olumlu hem de olumsuz olarak değerlendirildiği çalışmalara rastlamak mümkündür. Bazı çalışmalarda kontrollü nem ortamının perovskit filmin reaktif türlerini kısmen çözerek yeniden oluşum sürecini geliştirdiği ve böylece tane sınırlarının kayarak birleştiği ve mevcut iğne-deliklerini azaltarak daha büyük tanelerin oluşumuna neden olduğu rapor edilmiştir (Zhou vd., 2014). Ayrıca perovskit fazın oluşumunda itici güç olarak bilinen nemin daha sıkı ve düzgün perovskit film oluşumuna neden olduğu da rapor edilmiştir (Wu vd., 2015a). Öte yandan, H_2O molekülleri perovskit filmlerin bozunumunda ana faktör olarak da bilinmektedir. Farklı gruplar tarafından hem deneysel hem de teorik olarak farklı komplekslerin son ürün olarak oluştuğu bozunum

mekanizmaları rapor edilse de genel olarak perovskit filmlerin muhtemel bozunum reaksiyonları aşağıdaki denklem serileri ile verilmektedir (Niu, Guo ve Wang, 2015):



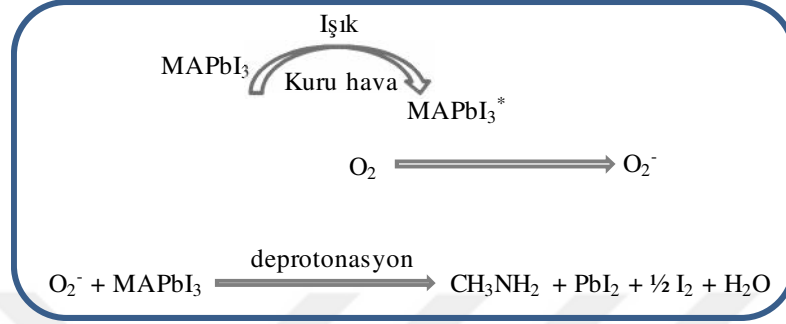
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, su molekülleri ile hidrolize uğrayıp $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ve PbI_2 oluşturma eğilimindedir. Oluşan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ise kolay bir şekilde CH_3NH_2 ve HI solüsyonlarına ayrışabilmektedir. Ayrıca, HI oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek I_2 ve H_2O oluşturabilir. HI 'nın fotokimyasal reaksiyonu ise ışınım altında Denklem 1.5'deki gibi olacaktır. Bu döngü Şekil 1.13'te şematize edilmiştir (Aristidou vd., 2015).



Şekil 1.13. PGH'lerinin olası bozunum yolları. a) su molekülü: bozunum reaksiyonunu başlatmak için gereklidir. b) HI (hidrojen iyodür: suda çözünür. c) metilamonyum: uçucu ve suda çözünür. d) PbI_2 : sarı faz

Oksijen molekülleri de perovskit filmin bozunumuna neden olan ana etkenlerden biridir. Özellikle ışık altında moleküler oksijenin perovskitin bozunumuna yol açtığı bilinmektedir. Kuru-hava ve ışık altında perovskit yapısındaki foto-uyarılmış elektronlar moleküler oksijen ile etkileşime girerek süperoksit anyonları (O_2^-) oluşturmaktadır

(Aristidou vd., 2015). Böylece süperoksit ve metilamonyum katyonları arasında PbI_2 , iodine ve su moleküllerinin oluşumuna neden olan ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), XRD ve/veya Raman spektroskopisi ile de kolaylıkla analiz edilebilen bozunum reaksiyonu meydana gelir. Muhtemel bozunum reaksiyonu Şekil 1.14'te gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Moleküler oksijen varlığında perovskit filmin muhtemel bozunum reaksiyonu

Perovskit tabakasını dış etkilerden korumak amacı ile perovskit/HTL arayüzeyinin modifiye edildiği bir çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların birçoğunda bozunum reaksiyonları geciktirilse de kullanılan arayüz malzemesinin ve fazladan oluşturulan bir arayüzeyin yük transferini kısmen engellediği ve verimi düşürdüğü bilinmektedir. Diğer taraftan, uygun bir HTL malzemesi seçimi ile perovskit tabakasını dolaylı olarak dış etkenlerden korumak da mümkündür. PGH mimarisinde boşluk transfer tabakası olarak kullanılan HTL malzemesi aslında perovskit tabakasını fiziksel olarak da korumaktadır. Yüksek verimli PGH'lerinde HTL malzemesi olarak genellikle 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) tercih edilmektedir. Spiro-OMeTAD, hücre mimarisinde perovskit tabakasıyla uygun bir enerji band seviyesine sahip olup elektronların metal elektrota transferini engellerken boşluk transferini de etkin bir biçimde yapmaktadır. Ancak spiro-OMeTAD çok pahalı bir malzeme olup tek başına aygıt maliyetinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Hücre maliyetinde önemli bir paya sahip olan spiro-OMeTAD, amorf doğasından dolayı da katkısız halde düşük p-tipi iletkenlik ($1.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) ve boşluk mobilitesi ($8.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) sunmaktadır (Seo vd., 2018). Literatürde rapor edilen yüksek verimli hücrelerde li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI) ve/veya 4-tert-butylpyridine (tBP) gibi redoks aktif p-tipi katkı maddeleri kullanılmaktadır (Wang vd., 2018). Ancak kullanılan katkı maddelerinin hem maliyeti arttırdığı hem de nem tutma özelliğinden dolayı aygıt kararlılığı açısından tehlike oluşturduğu bilinmektedir (Pham vd., 2018; Liu

vd., 2019). Öyle ki, kullanılan HTL malzemesinin kararlılık problemi perovskit tabakasını doğrudan ilgilendiren bir durumdur. Ayrıca, Li iyonlarının yüksek mobilitelerinden dolayı ışık altında önce perovskit tabakasına ve sonra da ETL malzemesine doğru ilerleyerek etkileşime girdiği ve bozunuma neden olduğu da bilinmektedir.

2018 yılında Seo ve arkadaşları tarafından rapor edilen bir çalışmada Li-TFSI yerine Zn-TFSI₂ kullanılarak hem fotovoltaiik parametrelerin iyileştiği hem de sürekli ışınlam altında (1000 saat) herhangi bir bozunum olmadığı rapor edilmiştir (Seo vd., 2018). Bu çalışma PGH alanında kararlılık problemi üzerine önemli bir yere sahip olsa da hücre mimarisinde kullanılan spiro-OMeTAD'ın maliyet problemine bir çözüm getirememektedir. Bu anlamda yapılan çalışmalardan biri de HTL malzemesi kullanmadan (HTL-free) hücre üretimidir. Ancak HTL-free hücre verimlerinde düşük V_{oc} ve FF değerlerinden dolayı henüz %11-12 verim bandı aşılamamıştır (Grancini vd., 2017; Wagner vd., 2018).

Hem kararlılık hem de maliyet problemlerine birlikte çözüm sunabilecek yöntem ise alternatif ve yeni HTL malzemesi arayışıdır. Alternatif HTL arayışları organik tabanlı malzemeler ile başlasa da yapı içerisindeki organik kısmın kararlılık problemi ve birçoğunun yüksek mobilite ve iletkenlik sunması için katkılanma ihtiyacı son yıllarda yapılan çalışmaların yönünü inorganik tabanlı HTL malzemelerine kaydırmıştır. Uygun inorganik HTL malzemeleri ile PGH'lerinin hem maliyet hem de kararlılık problemlerinin birlikte giderilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

1.7. Tez Çalışmasının Amacı ve Genel Düzeni

Bu tez çalışmasının genel amacı, PGH'lerinin özellikle düşük kararlılık ve yüksek maliyet problemlerine kabul edilebilir bir verim değeri ile çözüm sunmaktır. Bu kapsamda, delafosit yapılı inorganik CuCrO₂ (CCO) ve CuFeO₂ (CFO) nanokristalleri hidrotermal yöntem ile üretilmiş ve üçlü katyon Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ perovskit tabanlı PGH'lerinde HTL malzemesi olarak kullanılmıştır. CCO ve CFO HTL tabanlı hücrelerin sürekli ışınlam altında spiro-OMeTAD tabanlı hücreden çok daha iyi bir kararlılık sergilediği tespit edilmiştir. Hücre üretim maliyetlerinin de hesaplandığı bu çalışmada önerilen her iki malzemenin de spiro-OMeTAD'ın getirdiği maliyet problemini önemli ölçüde giderdiği belirlenmiştir.

İlgili tez çalışması beş ana bölümden oluşmakta olup; tez çalışmasının düzeni aşağıda verilmiştir.

Birinci bölümde; dünyanın gün be gün artan enerji ihtiyacı ve bu ihtiyacı karşılamak için geliştirilen fotovoltaik teknolojisinden bahsedilmiştir. PGH teknolojisinin detaylı olarak anlatıldığı bu bölümde hücre mimarileri ve bu hücrelerin mevcut sorunları ile olası çözüm yolları da tartışılmıştır.

İkinci bölümde; maliyet ve kararlılık problemlerine çözüm getirmek amacıyla geliştirilen alternatif HTL malzemeleri ile yapılan literatürdeki çalışmalardan bazıları paylaşılmıştır. Literatürde rapor edilen organik ve inorganik tabanlı HTL malzemeleri önerilen CCO ve CFO malzemeleri ile de karşılaştırılmış, önerilen malzemelerin üstün ve zayıf yönleri tartışılmıştır.

Üçüncü bölümde; güneş hücresini oluşturan tüm tabakaların sentez aşamaları ve hücre üretimi detaylı olarak paylaşılmıştır. CCO ve CFO nanokristallerin fiziksel ve morfolojik karakterizasyonları ile üretilen hücrelerin fotovoltaik karakterizasyonlarının nasıl ve hangi şartlar altında gerçekleştirildiği de yine bu bölümde paylaşılmıştır.

Dördüncü bölümde; ilgili malzemelerin fiziksel ve morfolojik analiz sonuçları ile ve bu malzemeler ile üretilen hücrelerin fotovoltaik karakterizasyon sonuçları verilmiş ve olası nedenleri tartışılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar spiro-OMeTAD tabanlı hücre ile de kıyaslanmıştır.

Beşinci bölümde; elde edilen bulguların genel bir değerlendirmesi yapılarak mevcut tez çalışmasının geliştirilmesi amacıyla gelecekte yapılması planlanan çalışmalar paylaşılmış, bu alanda çalışan bilim insanlarına/lisansüstü öğrencilerine önerilerde bulunulmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

PGH'lerinin ticarileşmesi ve fotovoltaik pazarda söz sahibi bir teknoloji haline gelebilmesi için son yıllarda önemli çalışmalar rapor edilmiştir. Bu amaçla rapor edilen çalışmaların bir kısmı da HTL malzemesi olarak kullanılan ve hücrenin kararlılık ve maliyet problemlerinin çıkış noktası olarak kabul edilen spiro-OMeTAD malzemesine alternatif olabilecek potansiyele sahip boşluk transfer tabakası üzerine yapılan çalışmalardır. Bu bölümde PGH'lerinin gelişimi ve fotovoltaik sektöründeki yeri paylaşılarak yapı içerisinde HTL malzemesi olarak kullanılan alternatif malzemeler organik ve inorganik tabanlı olmak üzere iki ana başlık altında elde edilen sonuçlarıyla tartışılmıştır.

2.1. Perovskit Güneş Hücrelerinin Gelişimi ve Boşluk Taşıyıcı Tabakalar

Sanayi devrimiyle başlayan makineleşme sürecinden, günümüz modern hayatına kadar kullandığımız teknolojinin gelişmesiyle toplumsal hayatın pek çok alanında ihtiyaç duyduğumuz enerji, artık günümüz klasik yöntemleriyle karşılanamaz hale gelmiştir. Bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme tehlikesi ve çevresel etkileri bir tarafa, enerji güvenliği açısından da ciddi riskler taşımaktadır. Öyle ki, 1973 yılında yaşanan ve küresel ölçekli bir krize yol açan “Petrol Krizi”, enerji güvenliğinin ne kadar önemli olduğunun basit bir göstergesidir. Petrol üreticisi ülkelerin özellikle Amerika, Avrupa ve Japonya'ya uyguladığı amborga nedeniyle bu ülkeler alternatif enerji kaynakları konusunda büyük bütçeli ve geniş kapsamlı araştırma ve geliştirme çalışmalarına yönelmiştir. Bu anlamda hem bilim dünyasında hem de çok uluslu şirketlerin Ar-Ge birimlerinde özellikle güneş hücreleri alanında ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir.

Bir yandan fotovoltaik endüstrisinin en büyük pazar payına sahip silisyum tabanlı güneş hücrelerinin maliyetini düşürme çabaları sürerken, diğer yandan daha düşük maliyetle elde edilebilen ince film güneş hücrelerinin verimlerini iyileştirme çalışmalarına hız verilmiştir. Ancak, fotovoltaik teknolojisindeki en heyecan verici gelişmeler şüphesiz III. nesil güneş hücreleri olarak tanımlanan hücre türünde gerçekleşmiştir. Özellikle 1970'li yıllarda iletken polimerlerin keşfi düşük maliyet ile yüksek optik soğurum sunan organik tabanlı güneş hücrelerinin popüler bir tür olarak gelişimine öncülük etmiştir. İşleme kolaylığı, hafiflik, toksik olmama, esneklik, düşük maliyet gibi avantajlarına rağmen organik malzemelerin düşük dielektrik katsayısı ve moleküler bozunuma uğrama ihtimali bu hücrelerin verimini sınırlamış ve ticarileşmesi

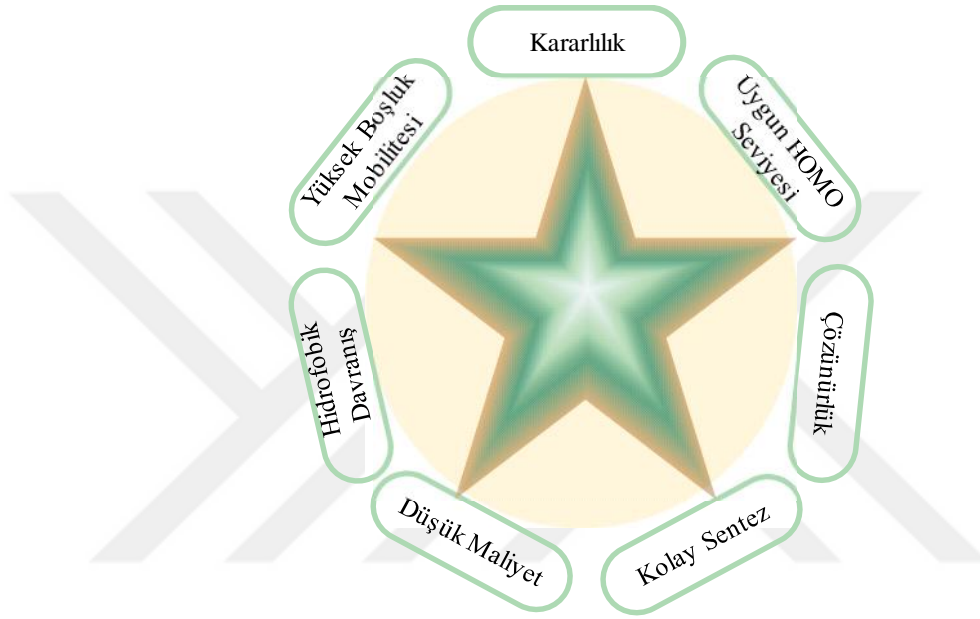
yolunda önemli bir set olmuştur. III. nesil güneş hücreleri alanında yaşanan önemli gelişmelerden bir diğeri de 1991 yılında O'Regan ve Gratzel tarafından boya duyarlı güneş hücrelerinin (BDGH) keşfi olmuştur (O'Regan ve Gratzel, 1991). Yüksek dielektrik sabite sahip TiO_2 malzemesinin boya ile duyarlaştırılarak foto-anot tabakası olarak kullanıldığı bu hücre türü yapı içerisindeki sıvı elektrolit ve platin tabakasına rağmen düşük üretim maliyeti ve kolay üretim aşamaları nedeniyle ticarileşme olanağı bulmuştur. Son yıllarda yaşanan en heyecan verici gelişme ise yüksek soğurum katsayısı ve geniş bir bölgede soğurum yapabilme kabiliyetine sahip perovskit malzemesinin sıvı elektrolit BDGH'lerinde boya olarak kullanılması olmuştur. Perovskit malzemesinin üstün özellikleri daha sonra katıhal BDGH'lerinde aktif soğurucu tabaka olarak kullanılmış ve günümüzde perovskit güneş hücresi (PGH) olarak tanımladığımız hücre türünün ortaya çıkmasına esin kaynağı olmuştur.

Perovskit yapısının kendine özgü özellikleri bütün dünyanın PGH'lerine ilgi göstermesine neden olmuş ve çok kısa bir sürede PGH'lerinin verimi %20 oranını aşmıştır. Bu gün rekor verimi %23.7 olarak National Renewable Energy Laboratory (NREL) tarafından duyurulan PGH'lerinin verimi (http-2), üzerinde uzun yıldır çalışılan ikinci nesil a:Si, CIGS ve CdTe güneş hücrelerinin üzerinde, birinci nesil kristal silisyum tabanlı hücrelerinkine ise eşdeğerdır (Şekil 2.1). Bu değer PGH'lerinin ticarileşmesi yolundaki en büyük engellerden biri olan verimlilik adına büyük bir adımdır. Diğer iki engel ise hücre mimarisinde HTL olarak kullanılan spiro-OMeTAD malzemesinden kaynaklı yüksek maliyet ve kararlılık problemleridir.



23

Hücre maliyetinin önemli bir kısmını oluşturan ve yapısındaki nem tutucu katkılar nedeniyle dolaylı olarak perovskit tabakasının bozunumuna neden olan spiro-OMeTAD'ın yerine alternatif HTL malzemeleri kullanılarak mevcut problemlerin çözümüne yönelik çalışmalar rapor edilmiştir. Bir HTL malzemesinin PGH'lerinde kullanılması için sahip olması gereken özellikler Şekil 2.2'de verilmiştir (Akin vd., 2018a).



Şekil 2.2. İdeal bir HTL malzemesinin sahip olması gereken özellikler

Etkin bir HTL malzemesinin en önemli rolü, perovskit tabakasından boşluk transferine imkan sunmasıdır. Bir hücrenin aktif bir şekilde çalışabilmesi için HTL malzemesinin hücre içerisinde kullanılan perovskit tabakanın değerlik bandı ile uyumlu bir HOMO enerji seviyesine sahip olması gerekir. Hem kısa devreyi önlemek hem de yük transferini etkin bir şekilde gerçekleştirmek için belirlenen uygun bir HTL kalınlığında iyi bir mobilite sunması da önemlidir. Ticari uygulamalar için kolay sentezlenebilir olmasının yanında düşük bir maliyetle elde edilebilmesi de önem taşımaktadır. Ayrıca, HTL malzemesi su moleküllerine karşı hidrofobik bir davranış göstermesi halinde perovskit tabakanın kararlılığı açısından da dolaylı olarak bir koruyucu tabaka görevi üstlenmektedir.

2.1.1. Polimerik ve küçük organik molekül tabanlı boşluk taşıyıcı tabakalar

Bilimsel çalışmalarda kullanılan HTL malzemeleri küçük organik moleküller, polimerik moleküller ve inorganik moleküller olmak üzere üç temel kategoriye ayrılabilir. Literatürde spiro-OMeTAD malzemesine alternatif HTL tabakası çalışmalarının büyük çoğunluğunu polimerik ve küçük organik molekül tabanlı çalışmalar oluşturmaktadır. HTL malzemesi olarak kullanılan polimerik ve küçük organik molekül tabanlı malzeme arayışları ve rapor edilen sonuçlar aşağıda kronolojik sırayla paylaşılmıştır.

Bi ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada spiro-OMeTAD, poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) ve 4-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH) malzemelerini HTL olarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tabanlı güneş hücrelerinde kullanmışlar ve sırasıyla %8.5, %4.5 ve %1.6 dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir (Bi vd., 2013). Hem yük transfer süresinin hem de yük yaşam ömrünün spiro-OMeTAD > P3HT > DEH sıralamasında olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, elektron yaşam ömrü deneylerinden aygıt içerisindeki rekombinasyon oranının spiro-OMeTAD kullanılan hücrede P3HT kullanılan aygıttan 10 kat, DEH kullanılan aygıttan ise 100 kat daha yavaş olduğu da vurgulanmıştır.

Kwon ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, p-tipi Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl)ethene] (PDPPDBTE) HTL malzemesini 0.09 cm^2 aktif alana sahip hücrelerde kullanmış ve verimlilik değerini %9.2 olarak rapor etmişlerdir (Kwon vd., 2014). Spiro-OMeTAD kullanılan yapının boşluk mobilitesi $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ mertebesinde iken aynı yük yoğunluğunda HTL tabakası olarak PDPPDBTE malzemesinin kullanıldığı yapının boşluk mobilitesi $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir. Elde edilen verimlilik değerini kullanılan polimerin oksidasyon potansiyeline (5.4 eV) ve yüksek yük taşıyıcı mobilitesine atfetmişlerdir. Su temas açılarının da incelendiği çalışmada temas açısı spiro-OMeTAD için 70° , PDPPDBTE için 105° olarak belirlenmiş ve bu verilerin PDPPDBTE tabakasının yapıya dahil edilmesiyle iyileşen kararlılık değerleri ile uyumlu olduğu vurgulanmıştır.

Matteocci ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada spiro-OMeTAD ve P3HT malzemelerini 0.1 cm^2 aktif alana sahip güneş hücrelerinde HTL tabakası olarak kullanmışlardır (Matteocci vd., 2014). Elde edilen verimlilik değerlerini spiro-OMeTAD ve P3HT tabanlı güneş hücreleri için sırasıyla %5.88 ve %6.28 olarak rapor etmişlerdir. Kararlılık testleri sonucunda, P3HT tabanlı hücrenin verimlilik değerinin 170 saat

sonunda başlangıç değerine göre %80 oranında, spiro-OMeTAD tabanlı güneş hücresinin verimlilik değerinin ise 335 saat sonunda başlangıç değerine göre %40 oranında düştüğünü bildirmişlerdir.

Liu ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ boşluk mobilitesine sahip tetrathiafulvalene (TTF-1) türevi bir malzemenin HTL tabakası olarak kullanıldığı 0.09 cm^2 aktif alana sahip bir hücre üretmişlerdir (Liu vd., 2014). Elde edilen malzemenin HOMO ve LUMO seviyeleri perovskit tabaka ile uyumlu olup sırasıyla -5.20 eV ve -2.21 eV olarak belirlenmiştir. Yapılan analiz sonuçlarından V_{oc} değerini 0.86 V, J_{sc} değerini 19.9 mAcm^{-2} , dolum faktörünü 0.644 ve dönüşüm verimliliğini %11.03 olarak rapor etmişlerdir. Spiro-OMeTAD kullanılan referans hücrenin verimlilik değerini ise saf halde %6.18 iken Li-TFSI katkılı halde %11.4 olarak bildirmişlerdir. Aynı şartlar altında 1 cm^2 aktif alana sahip bir hücre ürettiklerinde ise verimlilik değerinin %11.03 değerinden %8.08 değerine düştüğünü bildirmişlerdir. Ayrıca, yapılan kararlılık testleri sonucunda TTF-1 malzemesinin kullanıldığı hücrenin spiro-OMeTAD malzemesi kullanılan hücreye göre 500 saat sonunda daha iyi bir kararlılık gösterdiği vurgulanmıştır.

Li ve arkadaşları 2015 yılında CW3, CW4 ve CW5 isimli spiro-acridine-fluorene tabanlı malzemeleri mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/HTL yapılı hücrelerde HTL malzemesi olarak kullanmışlar ve tBP ve Li-TFSI katkısı ile CW4 için %16.56 verimlilik elde etmişlerdir (Li vd., 2015a). Her üç malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (127-148 °C arasında) da referans olarak kullanılan spiro-OMeTAD'inkinden (125 °C) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Aynı şartlar altında ürettikleri spiro-OMeTAD tabanlı hücrenin verimliliği ise %14.32 olarak rapor edilmiştir.

Wang ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada HTL malzemesi olarak Poly(triarylamine) (PTAA) kullanarak perovskit tabanlı güneş hücresi üretmişlerdir (Wang, Bi ve Huang, 2015). 2,3,5,6-Tetrafluoro- 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ) katkısının PTAA üzerinde ve aygıt performansı üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmada F4-TCNQ katkısı ile arayüzeyde oluşan direnç düşürülmüş ve katkı seviyesinin optimizasyonu ile katkısız haldeki %14.8 değerinden %17.5 dönüşüm verimliliğine ulaşılmıştır. PTAA, Yang ve arkadaşları tarafından da 2016 yılında yapılan bir çalışmada geniş soğurum spektrumuna sahip formamidinium kurşun iyodür (FAPbI₃) perovskit tabakası ile birlikte kullanılmış ve %20.2 verimlilik rapor edilmiştir (Yang vd., 2015).

Xu ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada düşük maliyetli spiro[fluorene-9,90 -xanthene] (SFX) malzemesini HTL tabakası olarak kullanmışlardır

(Xu vd., 2016). Li-TFSI ve tBP katkıları kullanıldığında $1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ boşluk mobilitesine ve $1.1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğe sahip SFX malzemesinin HTL tabakası olarak kullanılmasıyla %19.84 dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Spiro-OMeTAD tabakasının kullanıldığı hücrenin boşluk mobilitesi ($8.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) ve iletkenlik ($1.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) değerleriyle kıyaslandığında boşluk mobilitesinin iyileştiği ancak iletkenlik değerinde bir miktar düşüş olduğu görülmüştür.

Jiang ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada düşük maliyetli poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) iletken polimerini sentezlemiş ve PGH üretiminde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Jiang vd., 2017). 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene (DBEDOT) monomerinden katıhal polimerizasyon adımı ile doğrudan $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ perovskit tabakasının üzerine büyütilen PEDOT filmin HOMO enerji seviyesi -5.5 eV olarak bulunmuştur. Altın üst kontak yerine düşük maliyetli ve vakum gerektirmeyen karbonun kullanıldığı çalışmada en yüksek hücre verimi %17 olarak rapor edilmiştir.

Yang ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada 4,4'-cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl) benzenamine] (TAPC) molekülünü p-i-n PGH yapısında PEDOT:PSS HTL malzemesine alternatif olarak kullanmışlardır (Yang vd., 2017). Uniform ve hidrofobik TAPC tabakası herhangi bir katkı maddesi olmadan 5-90 nm aralığında test edilmiştir. Optimizasyon sonrası %18.8 dönüşüm verimliliği elde edilen hücrelerin PEDOT:PSS (%12.9) ile kıyaslandığında yüksek nemli ortamda iyi bir kararlılık sergilediği de görülmektedir.

Yang ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada diphenylamine katkılı carbazole malzemelerinin HTL malzemesi olarak kullanıldığı PGH'leri üretmişlerdir (Yang vd., 2017). V885 (%18.92) ve V911 (%18.86) olarak adlandırdıkları iki yeni HTL malzemesi Spiro-OMeTAD (%18.79) tabanlı hücreye nazaran kısmen daha iyi bir verimlilik sunmuştur. Ayrıca Spiro-OMeTAD için 125 °C olarak ölçülen camsı geçiş sıcaklığı (Luo vd.) V885 ve V911 için 139 °C olarak ölçülmüştür. Bu da önerilen yeni malzemelerin iyi bir termal kararlılık sunduğunun bir göstergesidir.

Ge ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada OMe-TATPyr molekülünü sentezlemiş ve PGH'lerinde HTL malzemesi olarak test etmişlerdir (Ge vd., 2018). Bir pyrene çekirdeği ve dört phenyl-thiophene bağlı triaryllamine grubundan oluşan iki boyutlu bu molekülün laboratuvar şartlarında üretim maliyeti 50 \$/gr olarak hesaplanmıştır. En yüksek hücre veriminin 0.09 cm^2 aktif alan için %20.6 olarak rapor

edildiği çalışmada 1.08 cm^2 aktif alana sahip hücre verimi ise %17.3 olarak verilmiştir. Bu performans aynı şartlarda üretilen ve ölçülen Spiro-OMeTAD tabanlı hücrelerin performansından (%18.4) çok daha iyidir. Empedans ölçümleri ile hesaplanan rekombinasyon yaşam ömrü değeri ise OMe-TATPyr ve Spiro-OMeTAD için sırasıyla 426 μs ve 311 μs olarak belirlenmiştir. Bu sonuç OMe-TATPyr'in arayüzey rekombinasyonunu geciktirerek hücre performansını iyileştirdiğini göstermektedir.

Pham ve arkadaşları 2018 yılında ACE-ANT-ACE ve TPA-ANT-TPA anthanthrone malzemesini PGH üretiminde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Pham vd., 2018). ACE-ANT-ACE ve TPA-ANT-TPA HTL malzemeleri için herhangi bir katkı malzemesi kullanılmazken spiro-OMeTAD klasik yöntem ile hazırlanmıştır. Uygun üretim şartlarının optimize edilmesiyle TPA-ANT-TPA HTL tabanlı PGH ihmal edilebilir bir histeresis ile %17.5 verimlilik sunmuştur. Bu değer spiro-OMeTAD için rapor edilen %16.8 değerinden yüksektir. Laboratuvar üretim maliyetleri de analiz edilmiş ve 1 gr TPA-ANT-TPA üretim maliyetinin (67 \$/g) aynı miktar spiro-OMeTAD (170-475 \$/g) ödenmesi gereken tutardan çok daha az olduğu hesaplanmıştır.

Zhang ve arkadaşları 2018 yılında X26 ve X36 olarak spiro[fluorene-9,9'-xanthene] (SFX)-tabanlı pendant grubu iki yeni organik molekül geliştirmiş ve PGH'lerinde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Zhang vd., 2018). Her iki molekül de hem iletkenlik ve enerji seviyelerinde hem de yüzey morfolojisi üzerinde önemli etkiler göstermiştir. Spiro-OMeTAD tabakasının kullanıldığı yapının boşluk mobilitesi $1.26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ olarak belirlenirken bu değer X26 için $1.97 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. X26 HTL malzemesi ile %20.2 verimlilik rapor edilmiştir. Ayrıca %20 nemli ve karanlık ortamda 5 ay boyunca bekletilen hücrelerin son verimlilikleri %18.8 olarak kaydedilmiştir.

Jeon ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada yüksek camsı geçiş sıcaklığına ($\sim 160^\circ\text{C}$) sahip florin modifiyesi ile spiro-OMeTAD türevi HTL malzemesini ($\text{N}^2, \text{N}^2', \text{N}^7, \text{N}^7'$ -tetrakis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)- $\text{N}^2, \text{N}^2', \text{N}^7, \text{N}^7'$ -tetrakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene]-2,2',7,7'-tetraamine) PGH'lerinde kullanmış ve $\sim 0.094 \text{ cm}^2$ aktif alan için %22.6, $\sim 1 \text{ cm}^2$ aktif alan için ise %20.9 verimliliği sertifikalandırmayı başarmışlardır (Jeon vd., 2018). Önerilen malzemenin spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında çok daha iyi bir termal kararlılık sergilediği de vurgulanan çalışmada 60°C sıcaklık altında 500 saat sonunda başlangıç değerine göre %95 verimin kaldığı da vurgulanmıştır.

Yukarıda detaylandırılan çalışmaların yanında literatürdeki benzer çalışmalarda; aynı şartlar altında hazırlanan spiro-OMeTAD ile karşılaştırıldığında benzodithiophene (DR3TBDTT) (Zheng vd., 2014), 2,2',5,5'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-3,30-bithiophene (KTM3) (Krishnamoorthy vd., 2014), 4-(4-phenyl-4- α naphthylbutadienyl)-N,N-bis(4-benzyl)-aniline (PNBA) (Xiao vd., 2014), 1,3,6,8-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)pyrene (Py-C) (Jeon vd., 2013) ve quinolizino acridine bileşiği (Fused-F) (Qin vd., 2014b) HTL malzemeleri için verimlilik değerleri sırasıyla %8.8 (%8.9), %11.0 (%11.4), %11.03 (%11.4), %11.4 (%13.0), %12.4 (%12.7) ve %12.8 (%11.7) olarak rapor edilmiştir.

Yukarıda sonuçları kısaca bahsedilen ve spiro-OMeTAD türevi olmayan çalışmalar arasında sadece PTAA, P3HT ve TTF-1 malzemeleri spiro-OMeTAD malzemesine performans açısından kısmen de olsa alternatif olabilecek potansiyele sahiptir. Ancak bu malzemelerin sahip oldukları yüksek maliyet, bu hücre mimarisinin ticarileşebilmesi açısından son derece büyük bir engel teşkil etmektedir. Tablo 2.1'de PGH'lerinde kullanılan yüksek performanslı organik malzemelerin güncel satış maliyetleri verilmiştir. Tablo 2.1'den de açık bir şekilde görüldüğü gibi spiro-OMeTAD malzemesinin 1 gramı için ödenen tutar ile yaklaşık 500 gram CCO sentezlemek mümkündür. CCO sentezi ile ilgili maliyet yaklaşımı Bölüm 4.3'de maliyet hesabı başlığı altında detaylı olarak verilmiştir. Ayrıca, literatürdeki mevcut çalışmaların büyük çoğunluğunda kararlılık testlerinin yapılmamış olması bu malzemelerin uzun dönemde nasıl bir performans sergileyeceği konusunda ciddi endişeler yaratmakta ve ticarileşme potansiyeli konusunda soru işaretleri doğurmaktadır. Öyle ki, yapı içerisinde organik bir malzeme olduğu gerçeği bu malzemelerin doğasından dolayı hem termal kararlılık hem de korozyon direnci konularındaki endişeleri haklı çıkarmaktadır.

Tablo 2.1. PGH'lerinde kullanılan bazı organik HTL malzemelerinin ticari satış fiyatlarının inorganik CCO malzemesi ile karşılaştırması

HTL Malzemesi	Miktar	Katalog Numarası	Fiyat (Euro)
Spiro-OMeTAD	1 Gr.	792071	~423
PTAA	0.1 Gr.	702471	~513
P3HT	1 Gr.	445703	~687
TTF-1	1 Gr.	183180	~249
CCO	1 Gr.	Sentez	~1

2.1.2. İnorganik malzeme tabanlı boşluk taşıyıcı tabakalar

Mevcut problemlerin çözümüne yönelik yeni alternatif malzeme arayışları hem bu konuda çalışan bilim insanlarının hem de bu alanda faaliyet gösteren çokuluslu şirketlerin Ar-Ge faaliyetleri arasında ilk sırayı almıştır. Bu kapsamda yapılan yaklaşımlardan en önemlisi şüphesiz inorganik malzemelerin kullanılması olmuştur. Yüksek maliyet, düşük mobilité, düşük kararlılık gibi problemleri olan spiro-OMeTAD yerine inorganik malzemeler geliştirilmiş ve PGH üretiminde HTL malzemesi olarak denenmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan inorganik HTL malzemeleri ve karakterizasyon sonuçlarından elde edilen değerler aşağıda paylaşılmıştır.

Bu anlamda çalışılan ilk malzemelerden biri bakır iyodür (CuI) olmuştur. Christians ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada p-tipi katot malzemesi olarak hem spiro-OMeTAD hem de CuI malzemeleri kullanılmış ve sırasıyla %7.9 ve %6.0 verimlilik değerleri elde edilmiştir (Christians, Fung ve Kamat, 2014). Spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında iki kat yüksek iletkenlik sunmasına karşın yüksek rekombinasyon oranına bağlı olarak düşük V_{oc} değeri ve dolayısıyla daha düşük bir dönüşüm verimliliği sunmuştur. 2 saat süre ile 100 mW/cm^2 ’lik ışıma maruz bırakılan güneş hücrelerinden CuI HTL tabakalı güneş hücresinin deney süresince J_{sc} değerinin sabit kaldığı spiro-OMeTAD HTL tabakalı güneş hücresinin ise aynı süre boyunca yaklaşık %10 düştüğü görülmüştür. CuI malzemesinin ümit verici kararlılığına rağmen V_{oc} değerinin yaklaşık 1 saat sonunda %20 düştüğü de rapor edilmiştir.

Qin ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada hem yakın kızılötesi bölgede hem de görünür bölgede yüksek geçirgenlik sunan bakır tiyosiyanat (CuSCN) malzemesi çözelti tabanlı yöntem ile sentezlenmiş ve 600-700 nm kalınlığında HTL malzemesi olarak PGH’lerinde kullanılmıştır (Qin vd., 2014c). Yüksek ($0.01\text{--}0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) boşluk mobilitesi, boşluk transferi için uygun enerji band seviyesi (HOMO: -5.3 eV) ve yüksek kimyasal kararlılık gösteren CuSCN tabanlı aygıtın kısa devre akım yoğunluğunu 19.7 mAcm^{-2} , açık devre gerilimini 1016 mV ve dolum faktörünü 0.62 olarak hesaplamışlar ve dönüşüm verimliliğinin %12.4 olduğunu bildirmişlerdir.

Ito ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/CuSCN/Au yapısında güneş hücresini üretilen fotovoltaiik karakterizasyonunu yapmışlardır (Ito vd., 2014). CuSCN tabakasının HTL malzemesi olarak kullanıldığı çalışmada %4.86 dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Ayrıca kullanılan CuSCN tabakasının kullanılmadığı yapıda siyah MAPbI₃ kristalinin

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit yapısından hegzagonal PbI_2 yapısına dönüşmesi sebebiyle siyah renkten sarı renge değiştiği de rapor edilmiş, kullanılan CuSCN tabakasının ışık altındaki kararlılık testlerinde iyi bir kararlılığa sahip olduğu vurgulanmıştır.

Zhu ve arkadaşları 2014 yılında yapmış oldukları çalışmada NiO nanokristalleri sol-jel yöntemiyle elde etmiş ve perovskit güneş hücrelerinde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Zhu vd., 2014). Farklı kalınlık değerlerinde NiO tabakaların kullanıldığı hücrelerde 40 nm kalınlıklı NiO tabakasının %9.11 ile maksimum verimlilik sunduğu çalışmada, düşük kalınlık değerlerinin daha yüksek kaçak akıma neden olduğu daha yüksek kalınlık değerlerinde ise seri direncin arttığı vurgulanmıştır. NiO nanokristallerin Fermi seviyesinin (-5.36 eV) perovskit tabakasından uygun boşluk ekstraksiyonu yapabilecek seviyede yüksek olduğu da belirlenmiştir.

Liu ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada HTL tabakası olarak NiO malzemesini perovskit güneş hücrelerinin üretiminde kullanmışlardır (Liu vd., 2015). Perovskit ile kıyaslandığında daha yüksek iletim bandına (LUMO: -1.8 eV) sahip olması sebebiyle elektron bariyeri gibi davranan NiO aynı zamanda da uygun enerji band seviyesi sayesinde (HOMO: -5.2 eV) boşlukların iletimini de sağlamaktadır. Bu özelliklerin ön plana çıktığı çalışmada $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{NiO}/\text{C}$ yapılı güneş hücresinden %11.4 dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Fotoluminesans ölçümleri yardımıyla yaşam ömrünün 5.3 ns olarak hesaplandığı hücrelerin empedans sonuçlarından rekombinasyon direncinin uygulanan gerilimin değerine bağlı olarak 10^3 mertebesinde 10^2 mertebesine düştüğü rapor edilmiştir.

Li ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada perovskit güneş hücrelerinde HTL tabakası olarak kolloidal yöntemle sentezlenmiş kurşun sülfür (PbS) kuantum noktaları kullanmışlardır (Li vd., 2015b). 1.37 eV değerinde yasak enerji band aralığına sahip PbS nanokristallerin boyutlarını TEM analizi yardımıyla yaklaşık 3.6 nm olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -5.2 ve -3.8 eV olarak rapor edilen çalışmada, perovskit tabakası bir ve iki-adımlı olarak farklı süreçlerle elde edilmiştir. Fotovoltaik analiz sonuçlarından en iyi verimlilik değerlerinin iki adımlı süreçte elde edildiği belirlenirken, PbS tabakasının kullanıldığı hücrenin verimliliği %7.88 olarak bildirilmiştir. Ayrıca hücrelerin kararlılık testleri 25 °C sıcaklıkta ve 4 gün süre ile yapılmış, test sonunda verimlilik değerinin %7.02 değerine düştüğü ve hücrenin %11 bozunuma uğradığı görülmüştür.

Wu ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada kesterit yapıdaki $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) malzemesini HTL tabakası olarak kullanmış elde edilen sonuçları spiro-OMeTAD tabakalı hücreler ile karşılaştırmışlardır (Wu vd., 2015b). Fotovoltaik ölçüm sonuçlarından CZTS ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrelerin V_{oc} , J_{sc} ve FF değerleri sırasıyla 1.06/1.07 V, 20.54/18.94 mA/cm^2 ve 0.59/0.65 olarak hesaplanmıştır. Dönüşüm verimliliği değerleri ise spiro-OMeTAD tabanlı hücre için %13.23, CZTS tabanlı hücresi için %12.75 olarak rapor edilmiştir.

CuS nanoparçacıklar ilk defa Rao ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada ters düzlemsel PGH'lerinde HTL malzemesi olarak kullanılmıştır (Rao vd., 2016). CuS malzemesinin HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -5.1 eV ve -2.9 eV olarak bulunmuştur. CuS tabanlı hücrelerde boşluk ekstraksiyon veriminde iyileşme gözlenirken bu durum yüzey iş fonksiyonunun 4.9 eV değerinden 5.1 eV değerine yükselmesi ile açıklanmıştır. Optimizasyon sonrası %16.2 verimin rapor edildiği çalışmada CuS tabanlı hücrelerin iyi kararlılığa sahip olduğu da vurgulanmıştır.

You ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada organik spiro-OMeTAD tabakası yerine ~80 nm kalınlıkta inorganik NiO_x malzemesini boşluk taşıyıcı olarak perovskit güneş hücrelerinde kullanmışlardır (You vd., 2016). UPS analizlerinden NiO_x malzemesinin iş fonksiyonunu ~-5.2 eV olarak belirledikleri çalışmada bu malzemesinin 300-900 nm aralığında yüksek bir geçirgenlik sunduğunu da rapor etmişlerdir. Fotovoltaik ölçümlerden NiO_x HTL tabakası kullanılan aygıtın verimlilik değerinin %16.1 olduğu rapor edilen çalışmada kararlılık testleri de yapılmıştır. Organik yük transfer tabakalı (PEDOT:PSS) aygıt ile karşılaştırıldığında, 25 °C sıcaklıkta ve %30-50 nemli bir ortamda 60 gün süre ile yapılan kararlılık çalışması sonucunda inorganik yapının aygıt mimarisinde kullanılmasıyla aygıtın su ve oksijen bozunumuna karşı iyi bir direnç gösterdiği ve ilk verimlilik değerinin %90'ını koruduğu da bildirilmiştir. Farklı kalınlık değerlerinde ürettikleri NiO_x malzemelerinin hücre performansına etkilerinin de incelendiği çalışmada çok ince (20 nm) tabakada aygıtın kaçak akım değerinin arttığı ve düşük şönt direnci gösterdiği bunun da düşük V_{oc} ve FF değerlerine sebep olduğu belirtilirken çok kalın (120 nm) tabakalarda aygıt içerisindeki seri direncin arttığı rapor edilmiştir.

Yu ve arkadaşları 2016 yılında yapmış oldukları çalışmada ultra ince inorganik Cu_2O malzemesini termal oksidasyon yöntemi ile üretmiş ve PGH'lerinde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Yu vd., 2016). Cu_2O tabakasının kalınlık değişiminin

fotovoltaik performans üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmada en yüksek verimlilik değeri %11.03 değeri ile 5 nm kalınlıklı yapı mimarisinden elde edilmiştir. Kararlılık testlerinin yapılmadığı çalışmada artan kalınlık değeri ile hücre performansının düştüğü tespit edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada CuGaO_2 delafosit yapısını ilk defa PGH üretiminde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Zhang vd., 2017a). $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ yapısının perovskit tabakası olarak kullanıldığı çalışmada perovskit ve HTL tabakalarının enerji uyumundan dolayı etkin bir boşluk ekstraksiyonu ve düşük rekombinasyon rapor edilmiştir. Yüzey görüntülerinden homojen ve sıkı bir kaplamanın olduğu da görülmektedir. 50-75 nm çapında hidrotermal yöntem ile elde edilen nanoparçacıkların kullanıldığı çalışmada en yüksek hücre verimi %18.51, spiro-OMeTAD tabanlı hücre verimi ise %17.14 olarak rapor edilmiştir.

Dunlap-Shohl ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada CCO HTL malzemesini $\text{ITO/CCO/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP/Ag}$ ters düzlemsel yapılu hücrede kullanmış ve %14.2 verimlilik elde etmişlerdir (Dunlap-Shohl vd., 2018). Hidrotermal yöntem ile yaklaşık 10 nm boyutlarında üretilen CCO nanoparçacıklar ITO yüzeyine homojen bir şekilde büyütülerek HTL kalınlığının fotovoltaik parametreler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Bashir ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada Co_3O_4 nanoparçacıkları kimyasal çöktürme yöntemi ile üretmişler ve PGH yapısında HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Bashi vd., 2018). Co_3O_4 nanoparçacıkların detaylı olarak karakterize edildiği çalışmada kullanılan perovskit tabaka ile mükemmel bir enerji seviyesi uyumu gösterdiği rapor edilmiştir. Üst elektrot olarak karbon kullanılan çalışmada inorganik HTL malzemesi kullanılarak üretilen PGH verimi 0.09 cm^2 aktif alanlı hücre için %13.27 olarak bildirilmiştir. Perovskit modülün de üretilip test edildiği çalışmada 70 cm^2 aktif alana sahip modülün verimi ise %11.39 olarak rapor edilmiştir.

Arora ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada çözelti tabanlı CuSCN filmini HTL olarak kullandıkları üçlü katyon soğurucu tabakalı PGH'lerinde %20.4 verim elde etmişlerdir (Arora vd., 2017). Zamana bağlı fotoluminesans (Time-resolved photoluminescence, TRPL) ölçümlerinden CuSCN tabanlı hücrenin perovskit/CuSCN arasında etkin bir boşluk ekstraksiyonu sunduğu belirlenmiştir. CuSCN ve Au tabakaları arasında indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanarak aygıt kararlılığında önemli bir

iyileşmenin sağlandığı çalışmada ayrıca 85 °C’de 1000 saat süre ile gerçekleştirilen termal kararlılık testleri de başarılı sonuçlar vermiştir.

Mevcut çalışmalardan da görüldüğü gibi organik malzemelere nazaran inorganik HTL tabanlı PGH’leri hücre kararlılığı açısından daha başarılı sonuçlar vermiştir. Ancak inorganik HTL tabanlı hücre çalışmalarının sayısı özellikle n-i-p konfigürasyonuna sahip hücre mimarisinde kullanılabilecek çözücüler sebebiyle kısıtlıdır. Öyle ki; kullanılan HTL çözücüsünün hem malzemeyle homojen bir çözelti oluşturması hem de perovskit tabakasına zarar vermemesi gerekmektedir. Son yıllarda özellikle döndürerek-kaplama tekniğinde dinamik modun kullanılmasıyla bu problem kısmen çözülmüş ve daha başarılı sonuçlar elde edilmeye başlanmıştır. Bu ilerlemenin n-i-p konfigürasyonlu PGH’lerinde inorganik HTL malzemelerinin tercih edilme potansiyelini arttıracakları açıktır. Tez çalışması kapsamında üretilen CCO ve CFO nanoparçacıkların HTL malzemesi olarak kullanılmasının literatürdeki bu açığın kapatılmasına katkı sağlayacak büyük bir potansiyele sahip olduğunu düşünülmektedir. Öyle ki, gerek CCO ve CFO tabanlı malzemelerin ince film analiz sonuçları gerekse bu yapıların sıvı elektrolit BDGH’lerindeki uygulama sonuçları bu potansiyeli açık bir şekilde göstermektedir (Nattestad vd., 2011; Xu vd., 2014; Jiang vd., 2016; Zhu vd., 2016).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Opto-elektronik aygıtların performansları yapı içerisinde kullanılan materyal ve üretim süreçleri ile yakından ilişkilidir. Altaş temizliği, ETL kalınlığı, perovskit reçetesi, özellikle inorganik HTL malzemelerinin çözücüsü ve tabaka kalınlığı, metal üst kontağın metalizasyon hızı ve tüm tabakaların üretiminde kullanılan teknikler aygıt performansı üzerinde söz sahibi olan parametrelerden bazılarıdır. Daha iyi bir hücre performansı elde edebilmek için tabakaların hem istenilen bireysel özelliklerde elde edilmesi hem de birbirleriyle iyi bir uyum göstermesi gerekmektedir. Bunu belirlemenin en basit yolu da ilgili tabakaların hem ayrı ayrı hem de hücre içindeki performanslarının çeşitli analiz yöntemleri ile karakterize edilmesidir. Bu bölümde hücre üretiminde kullanılan tüm tabakaların elde edilme yöntemleri detaylı olarak paylaşılmış ve hangi yöntemler ile hangi şartlar altında analiz edildikleri anlatılmıştır.

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Altaş olarak kullanılan flor-katkılı kalay oksit (fluorine-doped tin oxide, FTO) geçirgen-iletken altaşlar Nippon Sheet Glass firmasından temin edilmiştir. FTO altaşların temizliğinde kullanılan Hellmanex çözeltisi Hellma Analytics firmasından temin edilirken yine temizlik için gerekli aseton ve etanol teknik kalitede kullanılmıştır. Kompakt TiO_2 (c- TiO_2) tabakası için hazırlanan spray çözeltisinde titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) (Sigma Aldrich) ve etanol (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Mezoporoz TiO_2 (mp- TiO_2) tabakası için hazırlanan pasta çözeltisi için ortalama 30 nm tanecik boyutlu geçirgen titanyum pastalar (30-NR-D, Dyesol) kullanılmıştır. Perovskit tabakasının üretimi için CsI (%99.999, Sigma-Aldrich), FAI (%98, Ossila), MABr (%98, Ossila), PbI_2 (%99, Sigma-Aldrich) ve PbBr_2 (%98, Sigma-Aldrich) başlangıç kimyasalları kullanılmıştır. Çözelti hazırlama işlemlerinde çözücü olarak dimetilformamid (DMF, % 99, Sigma-Aldrich) ve dimetil sülfoksit (DMSO, %99.9, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Spiro-OMeTAD tabakası için hazırlanan çözelti spiro-OMeTAD (%99, Sigma-Aldrich) başlangıç kimyasalı klorobenzen (%99.8, Sigma-Aldrich) içerisinde çözündürülerek hazırlanmıştır. Katkı maddeleri olarak asetonitril (%99.8, Sigma-Aldrich) içerisinde hazırlanan Li-TFSI (%99, Sigma-Aldrich) ve tBP (%96, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. CCO ve CFO nanoparçacıkların hazırlanmasında bakır (II) nitrat hemipentahydrate (%99.99, Sigma-Aldrich), krom (III) nitrat nonahydrate (%99.8, Sigma-Aldrich) ve demir (III) klorür hexahydrate (%98, Sigma-Aldrich)

başlangıç kimyasalları ile sodyum hidroksit (%98, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Üst metal kontak olarak altın (%99.999, Kurt J. Lesker) tercih edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan hiçbir kimyasal ayrıca bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan direkt olarak kullanılmıştır.

3.2. CCO Nanoparçacıkların Sentezi

CCO nanoparçacıklar Şekil 3.1a'da gösterilen hidrotermal yöntem kullanılarak literatürdeki benzer çalışmaların modifiye edilmesi ile elde edilmiştir (Xiong vd., 2012; Kaya, Sevindik ve Akyildiz, 2016). Kısaca, 20 mmol bakır (II) nitrat hemipentahydrate ve 20 mmol krom (III) nitrat nonahydrate başlangıç kimyasalları de-iyonize su içerisinde çözündürülmüştür. Aynı zamanda, belirli miktardaki sodyum hidroksit de-iyonize su içerisinde çözündürülerek karışmakta olan ilk çözelti içerisine aktarılmıştır. Toplamda 70 mL hacimde elde edilen koyu yeşil renkteki çözelti yaklaşık 10 dk oda sıcaklığında karıştırılmış ve homojen bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.1b). Mevcut çözelti önce teflon içerisine aktarılmış daha sonra ilgili teflon titanyum (Ti) çelik alaşımı hidrotermal ünite içerisinde ~220 °C sıcaklık ve ~2.15 MPa basınç altında 48 saat süre ile bekletilmiştir. Reaksiyon bitiminde hidrotermal ünite kapalı bir şekilde ve doğal yollarla oda sıcaklığına soğutulmuş ve sistem açılarak çökeltme ürünleri toplanmıştır. Toplanan nanoparçacıklar kağıt filtre kullanılarak, hidroklorik asit ve etanol ile dörder kez temizlenmiş ve son ürün 12 saat süre ile 90 °C sıcaklıktaki fırın ortamında kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.1c).

3.3. CFO Nanoparçacıkların Sentezi

CFO nanoparçacıklar hidrotermal yöntem kullanılarak literatürdeki benzer çalışmaların modifiye edilmesi ile elde edilmiştir (Dong vd., 2014; Xiong vd., 2015). Kısaca, 20 mmol bakır (II) nitrat hemipentahydrate ve 20 mmol demir (III) klorür hexahydrate başlangıç kimyasalları de-iyonize su içerisinde çözündürülmüştür. Aynı zamanda, belirli miktardaki sodyum hidroksit de-iyonize su içerisinde çözündürülerek karışmakta olan ilk çözelti içerisine aktarılmıştır. Toplamda 70 mL hacimde elde edilen kahverengi renkteki çözelti yaklaşık 10 dk oda sıcaklığında karıştırılmış ve homojen bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.1d). Mevcut çözelti önce teflon içerisine aktarılmış daha sonra ilgili teflon hidrotermal ünite içerisinde ~130 °C sıcaklık ve ~1.35 MPa basınç altında 24 saat süre ile bekletilmiştir. Reaksiyon bitiminde hidrotermal ünite kapalı bir

şekilde ve doğal yollarla oda sıcaklığına soğutulmuş ve sistem açılarak çökelme ürünleri toplanmıştır. Toplanan nanoparçacıklar kağıt filtre kullanılarak, amonyak ve etanol ile dörder kez temizlenmiş ve son ürün 12 saat süre ile 90 °C sıcaklıktaki fırın ortamında kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.1e).



Şekil 3.1. CCO ve CFO nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile eldesi: (a) hidrotermal ünite, (b) CCO çözeltisi, (c) CCO tozu, (d) CFO çözeltisi, (e) CFO tozu

3.4. Hücre Üretimi

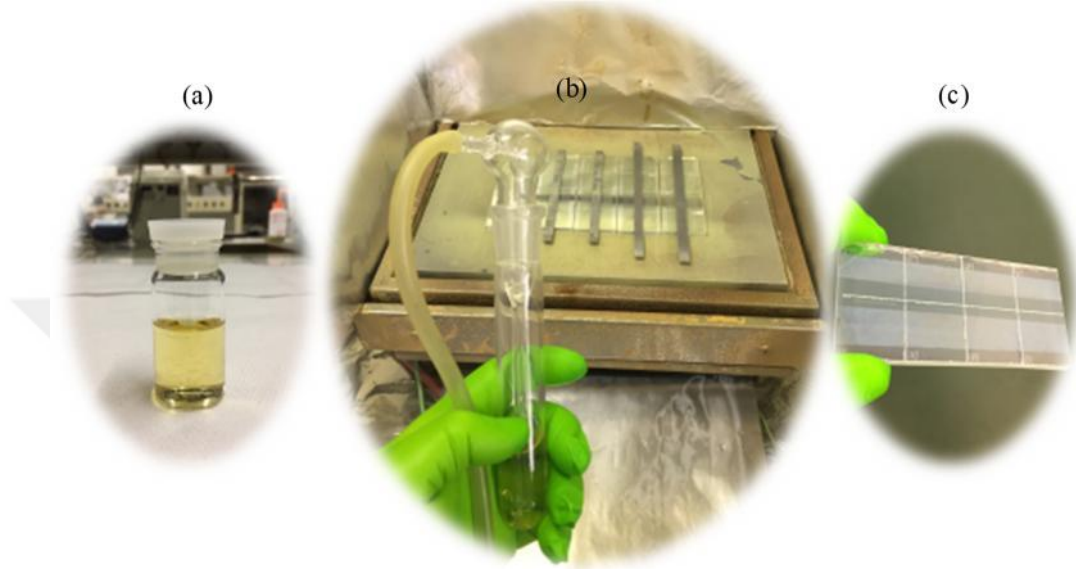
3.4.1. Altaşların temizlenmesi

Hücre üretiminde altaş olarak lazer ile aşındırılmış 1.5 cm x 2.5 cm boyutlarında ve ~10 ohm/sq dirence sahip FTO altaşlar kullanılmıştır. Kullanım öncesinde altaşlar öncelikle %2 Hellmanex çözeltisi içerisinde 20 dk süre ile ultrasonik olarak yıkanmıştır. De-iyonize su ile durulanan altaşlar daha sonrasında etanol ve aseton içerisinde 10'ar dk süre ile ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi sonrasında hava ile kurutulan altaşlar organik kalıntıların ve izlerin yüzeyden tamamen temizlenmesi amacı ile 15 dk UV-O₃ işlemine maruz bırakılmıştır.

3.4.2. Kompakt TiO₂ tabakasının üretimi

Yaklaşık 30-nm-kalınlıkta kompakt TiO₂ (c-TiO₂) tabakası oksijen gazı aracılığı ve spray pyrolysis (püskürtme) tekniği ile 450 °C sıcaklıkta temiz FTO altaşların yüzeyine kaplanmıştır (Şekil 3.2b). Başlangıç kimyasalı olarak kullanılan titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) etanol içerisinde 1:9 oranında seyreltilerek hazırlanmıştır (Şekil 3.2a). Püskürtme işlemi için basit ticari bir püskürtme tabancası (nozzle) kullanılmış, püskürtme

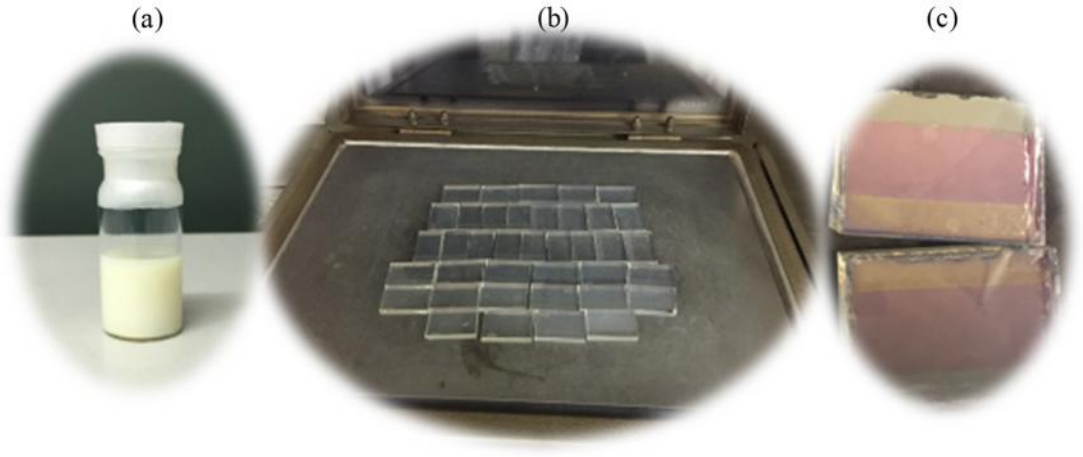
basıncı, mesafesi ve açısı optimize edilerek en uygun parametreler belirlendikten sonra büyütme işlemleri yapılmıştır. Püskürtme işlemi sonrası yine 450 °C sıcaklıkta 15-20 dk süre ile tavlama işlemine bırakılan alttaşlar (Şekil 3.2c) oda sıcaklığına soğutularak bir sonraki işlem için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.2. Kompakt TiO_2 tabakasının kaplama işlemi: (a) kompakt TiO_2 çözeltisi, (b) püskürtme ve tavlama işlemi, (c) tavlama sonrasında c- TiO_2 filmi

3.4.3. Mezoporoz TiO_2 tabakasının üretimi

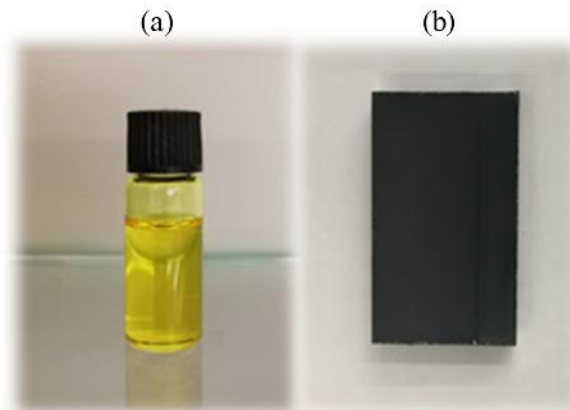
Oda sıcaklığına soğutulan c- TiO_2 tabakalı alttaşların yüzeylerine döndürerek-kaplama (spin-coating) tekniği ile mezoporoz TiO_2 (mp- TiO_2) çözeltisi (Şekil 3.3a) kaplanmış ve 450 °C sıcaklıkta 30 dk süre ile yeniden tavlama işlemine maruz bırakılmıştır (Şekil 3.3b). Tavlama işlemi sonrasında perovskit tabakasının kaplanması için mp- TiO_2 kaplı alttaşlar (Şekil 3.3c) <2 neme sahip (çiğlenme noktası ~ -30 °C) kuru-hava atmosferli glove-box (eldivenli kutu) içerisine transfer edilmiştir.



Şekil 3.3. Mezoporoz TiO_2 tabakasının kaplama işlemi: (a) TiO_2 pasta çözeltisi, (b) tavlama sırasında (c) tavlama sonrasında mp- TiO_2 filmi

3.4.4. Perovskit çözeltisinin sentezi ve film üretimi

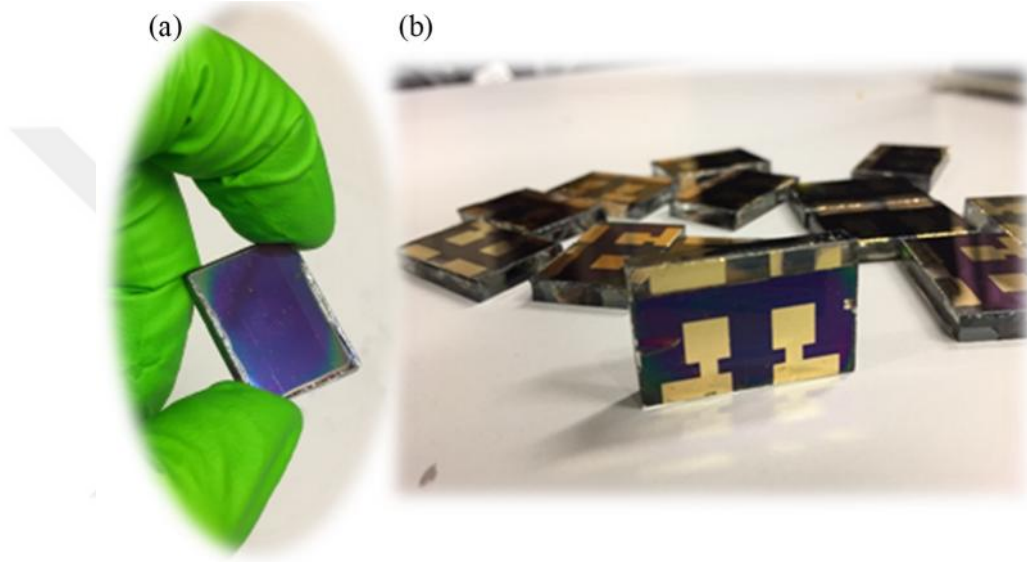
Başlangıç malzemesi olarak kullanılan 0.05 M CsI, 0.85 M FAI, 0.15 M MABr, 0.85 M PbI_2 ve 0.15 M $PbBr_2$ kimyasalları hacimce 4:1 oranında dimetilformamid / dimetil sülfoksit içerisinde çözdürülerek perovskit çözeltisi hazırlanmıştır (Şekil 3.4a). Perovskit büyütme işlemi de döndürerek-kaplama tekniği ile tek-adımlı olarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi 10 sn 2000 rpm hızında ve 30 sn 6000 rpm hızında olacak şekilde iki adımda gerçekleştirilmiştir. Döndürme işleminin bitimine 10 sn kala, 100 μ l klorobenzen alttaş yüzeyine damlatılarak perovskit filmin hızlı bir şekilde kristallenmesi sağlanmıştır. Kaplama sonrası filmler 100 °C sıcaklıkta 45 dk boyunca tavlamanarak siyah renkli perovskit filmin oluşumu tamamlanmıştır (Şekil 3.4b). Tavlama işlemi sonunda HTL filmlerin kaplanması için perovskit filmler soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.4. Perovskit filmin kaplanma işlemi: (a) perovskit çözeltisi, (b) perovskit filmi

3.4.5. Spiro-OMeTAD çözeltisinin sentezi ve film üretimi

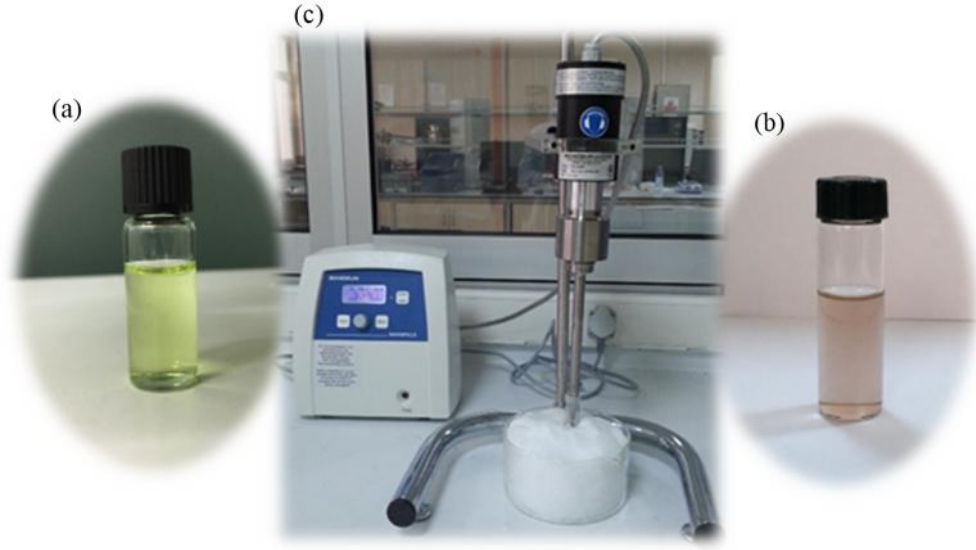
70 mM konsantrasyonlu spiro-OMeTAD çözeltisi klorobenzen içerisinde Li-TFSI (1 mL asetonitril içerisinde hazırlanan 520 mg Li-TFSI stok çözeltisinden) ve tBP katkı maddelerinin de eklenmesiyle hazırlanmıştır. Spiro-OMeTAD:Li-TFSI:tBP konsantrasyonu molar olarak 1.0:0.5:3.3 oranında hazırlanmıştır. Spiro-OMeTAD çözeltisi perovskit filmin üzerine döndürerek-kaplama tekniği ile büyütülmüştür (Şekil 3.5a). Kaplama işlemi 20 sn 4000 rpm olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Elde edilen hücrelerin bir görüntüsü: (a) spiro-OMeTAD kaplı yüzey, (b) tez kapsamında üretilen hücrelerden bir kesit

3.4.6. CCO ve CFO HTL tabakalarının üretimi

CCO ve CFO nanoparçacıklar 2-propanol çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda (1-5-10-20 mg/mL) dispers edilmiş (Şekil 3.6a-b) ve döndürerek-kaplama tekniği ile perovskit filmin üzerine büyütülmüştür. Kaplama işlemi yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında CCO filmi için 30 sn 5000 rpm, CFO filmi için 30 sn 6000 rpm olarak dinamik modda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süspansiyonlar mevcut aglomerasyonların dağıtılması amacıyla önce 3 saat boyunca ultrasonikasyonda dağıtılmış sonra da 0.45 m çaplı PTFE filtreden geçirilmiştir (Şekil 3.6c). Kaplama sonrası filmler 100 °C sıcaklıkta 15 dk boyunca tavlansak çözücünün ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.



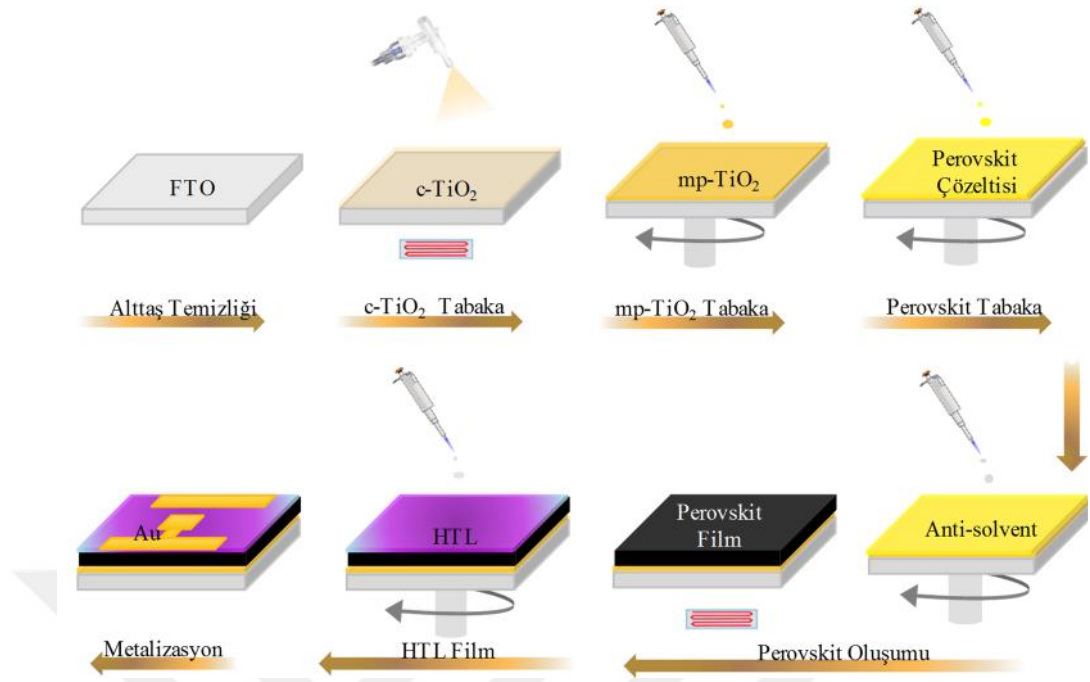
Şekil 3.6. (a) CCO ve (b) CFO çözeltilerinin (c) ultrasonik homojenizatör sonrası görüntüleri

3.4.7. Au kontakların metalizasyonu

Son olarak metal kontakların kaplanması amacıyla filmler termal buharlaştırma ünitesine alınmıştır. Uygun bir maske yardımıyla ~80 nm kalınlıkta Au üst kontaklar HTL malzemenin üstüne buharlaştırılmıştır (Şekil 3.5b). Metalizasyon işlemi 10^{-6} torr basınç altında gerçekleştirilmiştir. Hücre üretiminin tüm aşamaları Şekil 3.7’de şematize edilmiştir.

3.5. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında gerek hücreyi oluşturan tabakaların fiziksel ve morfolojik karakterizasyonlarında gerekse hücrenin fotovoltaiik performansının belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon teknikleri anlatılmıştır. Öncelikle üretilen nanoparçacıkların ve elde edilen hücre tabakalarının kimyasal, morfolojik, spektroskopik ve yapısal karakterizasyonları, daha sonra ise üretilen hücrelerin fotovoltaiik performans ölçümlerinde kullanılan karakterizasyon yöntemleri anlatılmıştır.



Şekil 3.7. Hücre üretiminin şematik gösterimi

3.5.1. Üretilen film ve nanoparçacıkların karakterizasyonu

3.5.1.1. XPS analizleri

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri, 400 μm ışın çaplı 24.8 W gücünde monokromatik bir Al-K α X-ışını kullanılarak Thermo Scientific XPS mikroprobu ile yapılmıştır. Genel spektrum 1.0 eV, elemental spektrum ise 0.1 eV enerji basamağı boyutunda kaydedilmiştir. Tüm pikler, bağlanma enerjilerinin yük kaymasını düzeltmek için 284.6 eV değerindeki C 1s piki kullanılarak kalibre edilmiştir. Elemental analiz hesaplamaları ise PHI Multipak yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

3.5.1.2. Yüzey morfolojisi analizleri

Güneş hücresine ait tüm tabakaların morfolojik analizleri (üstten görünüm ve kesit alan morfolojileri) Zeiss Merlin marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı ile farklı büyütme oranlarında alınmıştır. Farklı büyütme oranlarında görüntü alınmasıyla filmlerin yüzey morfolojilerinin detaylı bir şekilde incelenmesi amaçlanmıştır. Görüntü eldesinde in-lens dedektörle 3 kV'a kadar hızlandırılmış elektron ışınları kullanılmıştır.

Bununla birlikte, CCO ve CFO nanoparçacıkların mikroyapısı ve kristal boyutları JEOL, 2100F model TEM cihazı kullanılarak aydınlık alan görüntülerinden belirlenmiştir.

Kullanılan HTL malzemesinin perovskit tabaka yüzeyine homojen ve uniform kaplanmasına etkiyen en önemli faktörlerden birisi yüzey pürüzlülüğüdür. Düşük pürüzlülük değeri genellikle iyi film kalitesine işaret etmektedir. Yüzey pürüzlülüğünü belirlemenin en basit yollarından biri de yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobu olan atomik kuvvet mikroskobudur (AFM). CCO ve CFO filmlerin yüzey topografisi, Nanomagnetics marka AFM cihazı ile analiz edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü değerleri ise NMI viewer yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

3.5.1.3. Temas açısı analizleri

Hücre kararlılığını etkiyen en önemli dış etkenlerden biri şüphesiz nem faktörüdür. Kullanılan HTL tabakası perovskit tabakasını dolaylı olarak dış etkenlerden koruma fonksiyonuna da sahiptir. Tercih edilen HTL malzemesinin su tutma kabiliyeti perovskit tabakasının ve böylece hücrenin kararlılığını da etkilemektedir. Zamanın bir fonksiyonu olarak perovskit/HTL yüzeylerinin hidrofiliği, ortam sıcaklığında damla şekli analizörü (KRÜSS, DSA100) yardımıyla temas açısı ölçümü ile değerlendirilmiştir. Temas açısı, sıvı ile katı arasındaki ıslatma derecesinin bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Bir şırınga yardımıyla sabit hacimde bir su damlası film yüzeyine damlatılmış ve damlanın görüntüsü sistemde bulunan yüksek çözünürlüklü bir kamera kullanılarak çekilmiştir. Temas açısı değeri varsayılan cihaz yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

3.5.1.4. Absorpsiyon analizleri

Soğurma, geçirme ve yansıma gibi optik olaylar fotovoltaiik aygıtların temel çalışma prensibidir. Perovskit tabakaların geniş bir dalgaboyu aralığında yüksek soğurma yapması bunun en güzel örneklerinden biridir. Optik soğurma yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji band aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra band yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Hem perovskit filmlerin hem de HTL tabakalarının optik absorpsiyon spektrumları UV-vis-NIR spektrometresi (Varian CARY-500) ile 300-900 nm aralığında oda sıcaklığında incelenmiştir. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak, geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir.

3.5.1.5. XRD analizleri

X-ışını difraksiyonu (XRD) bir numunede mevcut kristal fazları belirlemek ve tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özellikleri incelemek için kullanılan bir tekniktir. Üretilen perovskit filmlerin ve hidrotermal yöntem ile elde edilen CCO ve CFO nanoparçacıkların kristal yapıları Bruker D8 Advance model difraktometre ile Cu K α radyasyonu kullanılarak elde edilen kırınım desenleri yardımıyla analiz edilmiştir.

3.5.1.6. Fotoluminesans analizleri

Perovskitlerin fotovoltaiik ve LED gibi opto-elektronik teknolojisinde yaygın kullanımı, bu malzemelerin emisyon davranışının analizini önemli kılmıştır. Kararlı-hal (steady-state) PL ve TRPL spektrumları perovskit filmlerin ve perovskit tabanlı aygıtların kalitesini analiz etmek için kullanılan temel spektroskopik yöntemlerdendir. PL analizleri ilgili tez çalışmasında perovskit/HTL arayüzeyinde meydana gelen yük transferini ve rekombinasyon kinetiğini analiz etmek amacıyla kullanılmıştır. PL ve TRPL spektrumları perovskit ve perovskit/HTL filmleri için Fluorolog 322 model spektrofloreometre ile kaydedilmiştir. PL analizi için filmler 460 nm dalgaboyunda uyarılarak 650-850 nm aralığında emisyon taraması gerçekleştirilmiştir (pulse genişliği ~ 2 ps, pompa akısı ~0.1 $\mu\text{J cm}^{-2}$, spot çapı ~0.1 mm). Zamanla-ilişkili tek-foton sayma (time-correlated single-photon counting, TCSPC) modunda da çalışan aynı spektrometre, fotoluminesans bozunum kinetiklerinin nano-saniye altı zaman çözünürlüğüne sahip ölçümleri için kullanılmıştır. Boşluk enjeksiyon incelemesi için numuneler üst taraftan uyarılmıştır (EPL-405, uyarma dalgaboyu 405 nm, darbe genişliği 49 ps).

3.5.1.7. UPS analizleri

HTL tabakası olarak kullanılacak CCO ve CFO nanoparçacıkların enerji seviyelerinin belirlenmesi için Morötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS) yöntemi kullanılmıştır. UPS yöntemi vakum ortamındaki yüzeylere mor-ötesi enerjili fotonların düşürülerek numuneden elektron kopartılması esasına dayanır. UPS tarafından gönderilen fotonların enerjisi ve numune yüzeyinden kopan elektronların kinetik enerjisi arasındaki fark ile yüzeyin iş fonksiyonu hesaplanır. Bu tez çalışmasında, uyarım kaynağı olarak helyum lamba (He-I, 21.2 eV) ve Kratos AXIS Supra model UPS cihazı kullanılmıştır.

3.5.1.8. SCLC analizleri

Hücre performansını etkileyen etkenlerden biri de yük transfer yeteneğidir. Bir malzemenin yük transfer kinetiği mobilite ölçümlerinden analiz edilebilir. J-V eğrileri üzerinden elde edilen SCLC (space-charge-limited-current) modellemesi mobilite ölçümlerinde kullanılan bir yöntemdir. Ölçüm yapılacak mobilite türüne göre numunenin hazırlanması gerekir. Boşluk mobilitesi ölçülecek bir HTL malzemesi FTO/HTL/Au yapısında hazırlanmalıdır. Elde edilen J-V eğrisinde genellikle düşük voltajlarda ($m \sim 1$) J-V eğrisi omik davranış sebebiyle lineer olarak gözlemlenir. Yüksek voltajlara doğru gidildikçe ($m \sim 2$) sistem içerisine enjekte edilen taşıyıcıların baskın olduğu, bir elektrottan diğerine sürüklenen yük taşıyıcılarının davranışı gözlenir. Bu tip durumlarda akım yoğunluğu Mott–Gurney eşitliği olarak bilinen aşağıdaki denklemi takip eder ve bu denklem üzerinden yük taşıyıcısı mobilitesi hesaplanılabilir (Mihailitchi, Wildeman ve Blom, 2005).

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_h \frac{V^2}{L^3} \quad (3.1)$$

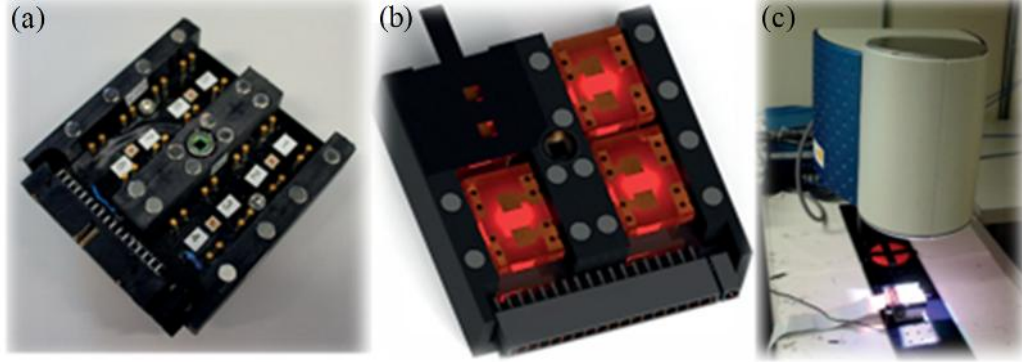
Burada; J_{SCLC} ölçülen akım yoğunluğu, V voltaj, ϵ_0 , ϵ_r sırasıyla vakum sabiti ve malzemenin dielektrik sabiti, L film kalınlığı, μ_h boşluk mobilitesidir.

3.5.2. Üretilen hücrelerin karakterizasyonu

3.5.2.1. Akım-voltaj (I-V) karakteristikleri

Hücrelerin akım-voltaj (I-V) karakteristikleri oda sıcaklığında ve dış ortamda ölçülmüştür. Hücreler, kullanılan problemlerin metal kontak noktalarına zarar vermesini engellemek ve ölçüm sırasında meydana gelecek olası yer değiştirmeleri önlemek amacıyla özel olarak dizayn edilmiş numune tutucular yardımıyla analiz edilmiştir (Şekil 3.8a-b). Hücreye ışık altında herhangi bir ön-koşullandırma olmaksızın bir dış gerilim uygulanırken, üretilen fotoakım Keithley 2400 model dijital bir sistem ile 20 mV/s tarama hızında kaydedilmiştir. Işık kaynağı olarak 450 W gücünde Xenon lamba (Oriol) kullanılmıştır (Şekil 3.8c). AM1.5G ve güneş simülatörü arasındaki spektral uyumsuzluk, bir Schott K113 Tempax filtresi (Prazisions Glas & Optik GmbH) ile kalibre edilmiştir. Net ışık yoğunluğu, her ölçümden önce bir kızılötesi kesme filtresi (KG-3, Schott) bulunan Si referans foto-diyot kullanılarak belirlenmiştir. Hücreler, yanlardan ışık saçılmasını önlemek ve aktif alanı belirlemek amacıyla açıklık alanı, 0.16 cm² olan ve

yansıtıcı olmayan siyah metal bir maske ile kapatılmıştır (Şekil 3.8b). Fotovoltaik parametreler Igor7 isimli yazılım ile ölçüm sonrasında otomatik olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 3.8. *I-V ölçümlerinde kullanılan numune tutucunun (a) boş ve (b) dolu model görüntüleri, (c) I-V ölçümlerinin gerçekleştirildiği çoklu-kanal potentiostat ve solar simulator ile komple ölçüm sisteminin görüntüsü*

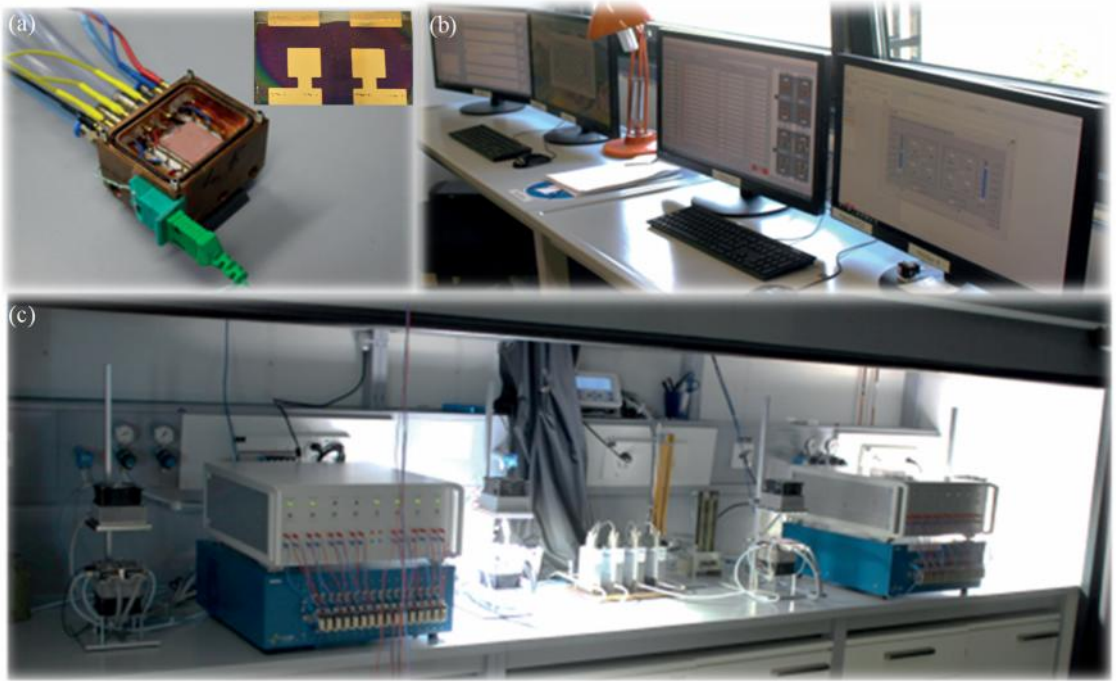
3.5.2.2. Kuantum verimlilik spektrumları

Güneş hücrelerinin fotovoltaik karakterizasyonunda kullanılan bir diğer yöntem de gelen fotonların ne kadarının akıma dönüştüğünün hesaplanmasını sağlayan (Incident photon to current efficiency, IPCE) kuantum verimlilik analizidir. Bu teknik dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak yük üretiminin nasıl değiştiğini göstermesi açısından oldukça önemlidir. Bir diğer ifadeyle monokromatik bir ışık kaynağından hücre yüzeyine belirli dalgalarda gönderilen foton sayısı ile hücre tarafından üretilen elektron-boşluk sayısının oranlanması prensibine dayanır. IPCE spektrumları, 300 W Xenon lambaya sahip bir cihaz (Aegeo-Ariadne, Cicci Research s.r.l) ile kaydedilmiştir. Ölçüm sırasında herhangi bir dış gerilim uygulanmamış olup kısa-devre şartları kullanılmıştır.

3.5.2.3. Kararlılık testleri

Hücrelerin raf-ömrü kararlılık performansı hem kuru-hava ortamında hem de ~%40 bağıl neme sahip açık hava şartlarında gerçekleştirilmiştir. Karanlık ortamda bekletilen hücreler belirli aralıklarla dış ortama alınmış ve fotovoltaik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hücrelerin operasyonel kararlılık testleri ise Biologic MPG2 potansiyostatlı 100 mWcm^{-2} ışık şiddeti yoğunluğuna sahip beyaz ışık yayan diyot (Loper vd.) lamba altında, özel olarak tasarlanmış numune tutucular yardımıyla ölçülmüştür (Şekil 3.9a). Hücreler bir

MPPT algoritması kullanılarak maksimum güç noktasında tutulurken; veriler Şekil 3.9b’de arayüzü görülen yazılım aracılığıyla 5 dk aralıkla yaklaşık 500 saat boyunca otomatik olarak toplanmıştır. Hücre alanı 0.16 cm^2 olacak şekilde maskelenmiştir. AM 1.5G ve güneş simülatörü arasındaki spektral uyumsuzluk Schott K113 Tempax filtresi tarafından kalibre edilirken, ışık yoğunluğu bir silisyum foto-diyot ile kalibre edilmiştir. Operasyonel kararlılık testlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzeneğin genel bir görüntüsü Şekil 3.9c’de verilmiştir.



Şekil 3.9. (a) Kararlılık ölçüm sistemi hücre tutucu, b) kararlılık ölçüm sistemi kontrol ünitesi, (c) operasyonel kararlılık ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü

3.5.2.4. Empedans ölçümleri

Hücre davranışı, Biologic SP300 model potentiostat kullanılarak, 500 kHz ila 1 Hz frekans aralığında aydınlık (100 mWcm^{-2}) ortamda elektrokimyasal empedans spektrometresi (EIS) ile karakterize edilmiştir. Ölçüm için FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskit/HTL/Au mimarisine sahip hücreler kullanılmıştır. Hücre üzerine herhangi bir dış gerilim uygulanmamıştır. Elde edilen verilerin analizi EC-Lab yazılımı yardımıyla çizilen eşdeğer devre üzerinden gerçekleştirilmiştir.

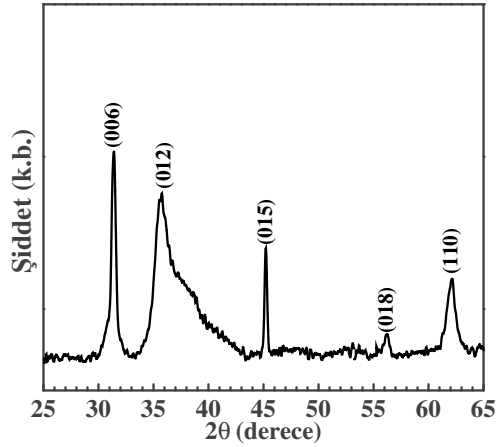
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Nanoparçacık ve Filmlere Ait Bulgular

Bu bölümde, CCO ve CFO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri sonucunda elde edilen bulgular paylaşılmıştır. Ayrıca, üretilen güneş hücrelerine ait diğer katmanların karakterizasyon sonuçları ve HTL tabakalarının optimizasyon sonuçlarına dair bulgular da bu bölümde sunulmuş ve tartışılmıştır.

4.1.1. CCO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri

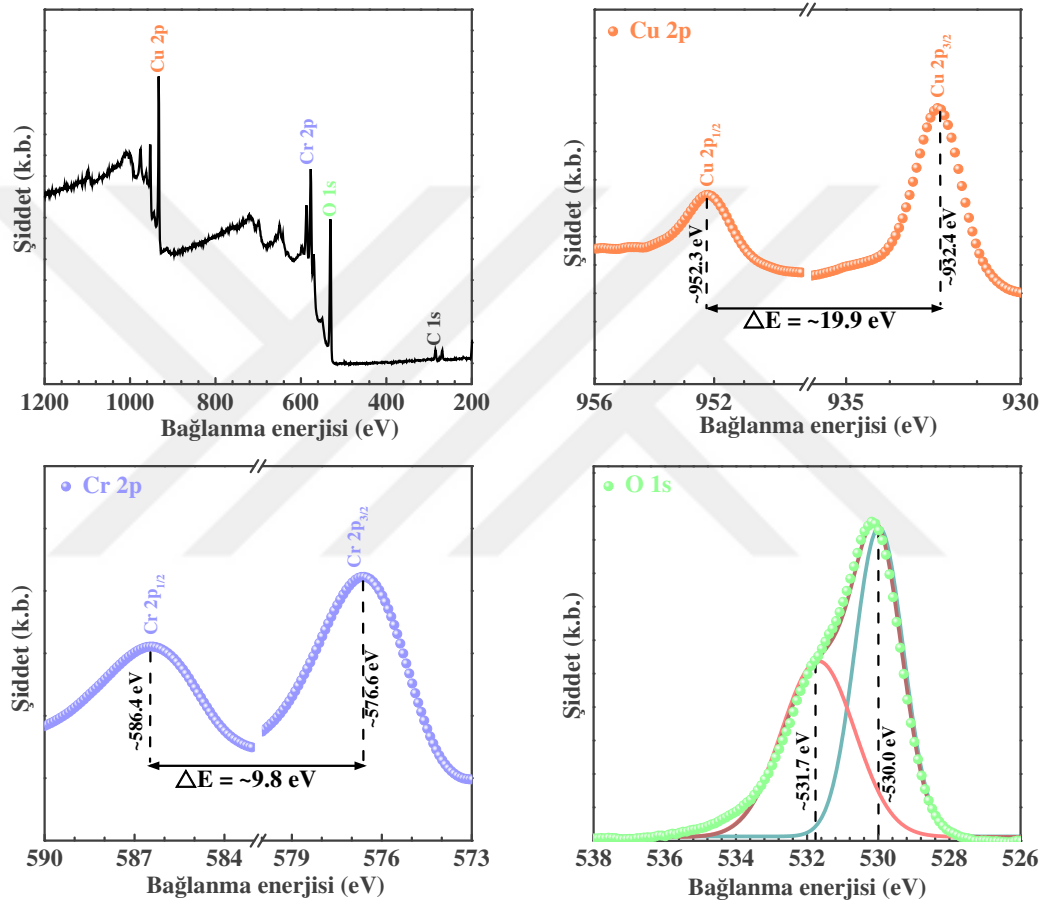
Üretilen CCO malzemelerinin yapısal özellikleri XRD yöntemi ile analiz edilmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen CCO nanoparçacıklara ait XRD desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. (006), (012), (015), (018) ve (110) düzlemlerine ait piklerin rombohedral $R\bar{3}m$ (JCPDS Kart No: 39–0247) kristal yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. XRD desenlerinde CuO , Cr_2O_3 , ve/veya CuCr_2O_4 gibi istenmeyen ikincil fazlara rastlanmamış olup; düşük pik şiddeti ve yayvan pik şekli numuneye ait kristal boyutunun küçük olabileceğini işaret etmektedir. Nitekim, Scherrer denklemi yardımı ile (006) düzlemi üzerinden kristal boyutu yaklaşık 10.3 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. Hidrotermal yöntem ile üretilen CCO nanoparçacıklarına ait XRD deseni

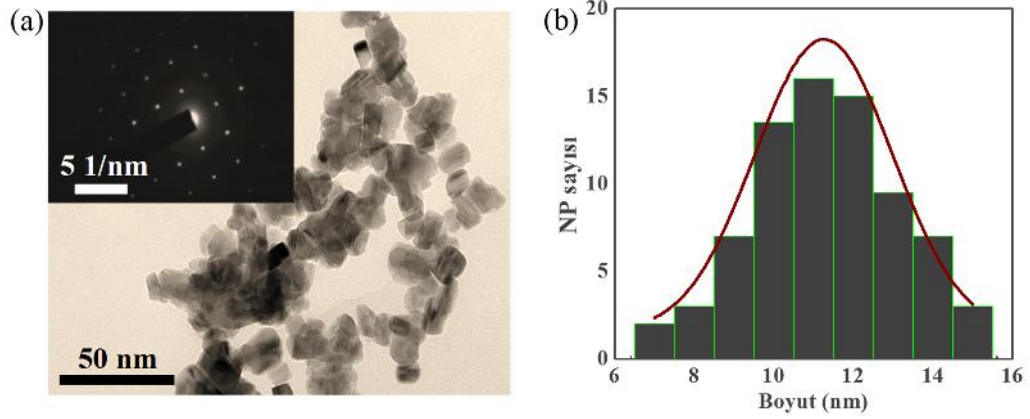
CCO nanoparçacıkların kimyasal kompozisyonları ve değerlik durumları XPS ölçümleri ile belirlenmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.2’de sunulmuştur. 952.3 eV ve 932.4 eV bağlanma enerjilerinde görülen şiddetli pikler sırası ile $\text{Cu } 2p_{1/2}$ ve $\text{Cu } 2p_{3/2}$ durumlarına aittir. Bu değerler CCO yapısındaki Cu iyonlarının +1 oksidasyon değerliğine sahip olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde $\text{Cr } 2p_{1/2}$ ve $\text{Cr } 2p_{3/2}$ durumları için 586.4 ve 576.6 eV bağlanma enerjilerinde pikler görülmekte olup bu pikler Cr

iyonlarının oksidasyon değerinin +3 olduğunu ifade etmektedir. 530.0 eV ve 531.7 eV değerlerindeki O 1s piki ise sırasıyla CCO yapısındaki latis oksijenine (O^{-2}) ve oksijen kusurlarına aittir (Han vd., 2012; Lei vd., 2014). Tüm bu değerler literatürde rapor edilmiş olup rombohedral CCO yapısına aittir (Crepelliere vd., 2016). XPS yüzey analizlerinden ayrıca, Cu:Cr:O oranı 0.96:1.00:1.96 olarak hesaplanmıştır. Bu oran istenilen CCO stokiyo-metrisine oldukça yakın bir yapı elde edildiğini göstermektedir.



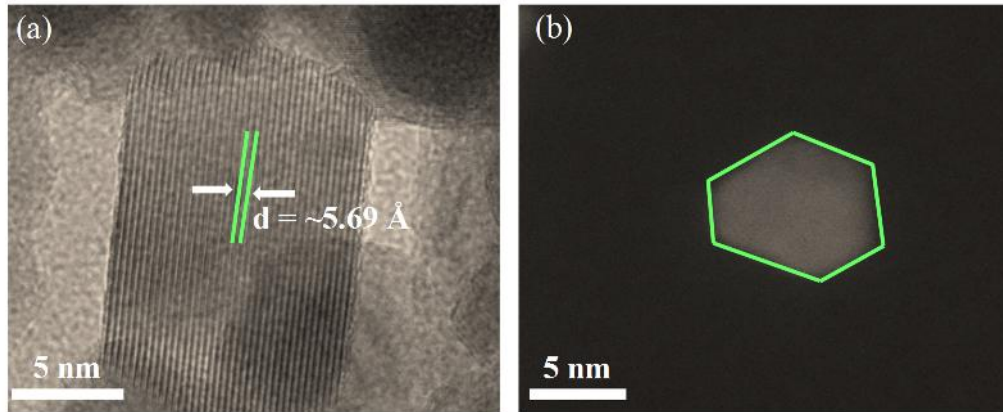
Şekil 4.2. CCO nanoparçacıkların genel ve elemental XPS spektrumları

CCO nanoparçacıkların küçük tane boyutu, Şekil 4.3a’da verilen aydınlık alan TEM görüntüsü ile de desteklenmektedir. Ayrıca, CCO nanoparçacıkların polikristal yapısı SAED analizi yardımı ile de doğrulanmıştır (Şekil 4.3a, iç). Yaklaşık 80 tane üzerinden yapılan ortalama kristal boyut dağılımı Şekil 4.3b’de histogram olarak verilmiş olup; boyut dağılımı 7-15 nm aralığında, ortalama boyut ise 10.8 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç XRD ölçümleri ile de iyi bir uyum göstermektedir.



Şekil 4.3. (a) CCO nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü ve SAED analizi (iç), (b) ortalama kristal boyut dağılım histogramı

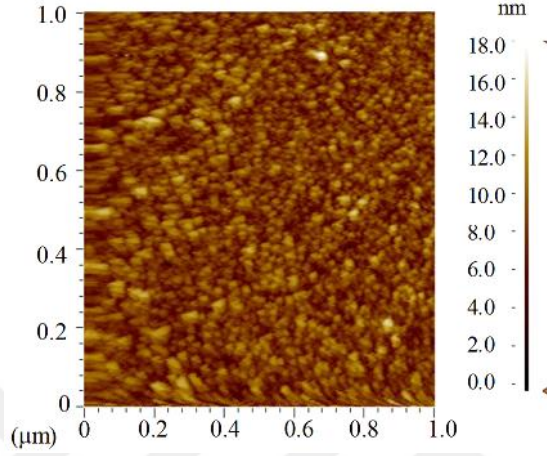
Şekil 4.4a’da verilen yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) analizi ile de c-ekseni boyunca uzanan Cu düzlemlerinin düzlemlerarası mesafesi literatürde benzer yöntem ile elde edilen CCO nanoparçacıklar ile uyumlu olup; $\sim 5.69 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır (Kaya vd., 2018). Şekil 4.4b’de verilen STEM görüntülerinden numunelerin yaklaşık olarak 10-12 nm boyutlarında olduğu ve hegzagonal morfolojide kristallendiği açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.4. CCO nanoparçacıklarına ait (a) HR-TEM ve (b) STEM görüntüleri

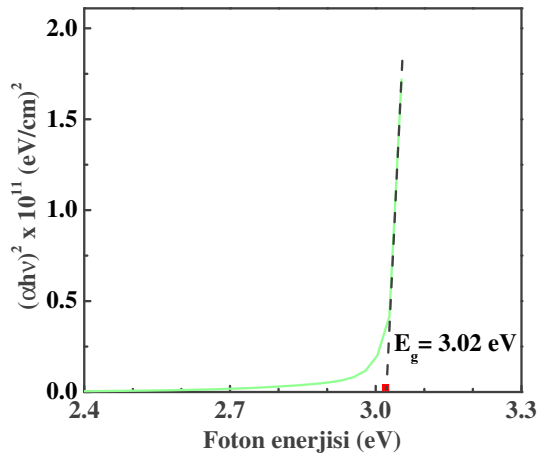
Şekil 4.5’te mikroskop camı üzerine büyütülen CCO malzemesine ait AFM görüntüsü verilmiştir. Numunelerin alttaş yüzeyine pürüzsüz ve homojen bir büyüme gerçekleştirdiği gözlenen AFM görüntüsü yardımı ile hesaplanan ortalama kare kök pürüzlülük değeri (RMS) 2.04 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürde PGH’lerinde inorganik HTL olarak rapor edilen diğer inorganik tabanlı malzemelerin RMS

değerlerinin çoğundan daha küçüktür (Zhang vd., 2017a; Dunlap-Shohl vd., 2018). Küçük RMS değeri CCO yapısının hidrokarbon içermemesine atfedilmiş olup; homojen yüzey kaplaması ve dolayısıyla aygıt performansı açısından son derece önemlidir (Zhang vd., 2017a).



Şekil 4.5. CCO nanoparçacıklarına ait AFM görüntüsü

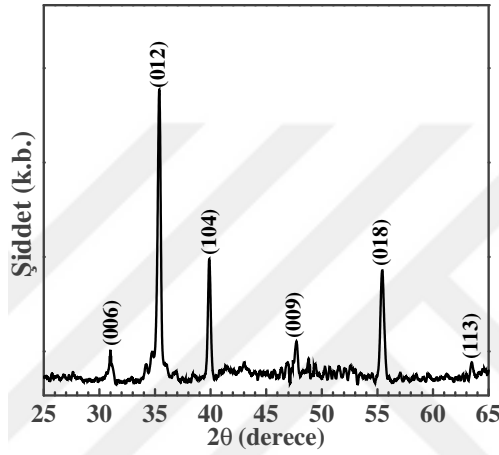
Kullanılan HTL malzemesinin soğurum spektrumu yardımıyla elde edilen E_g değeri enerji seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Şekil 4.6’da verilen Tauc eğrisi yardımıyla CCO malzemesinin E_g değeri ~3.02 eV olarak elde edilmiştir. Bu değer hidrotermal yöntem ile üretilmiş CCO malzemesi için literatürde rapor edilen değerler ile uyum içerisindedir (Kaya vd., 2018).



Şekil 4.6. CCO filmine ait Tauc eğrisi

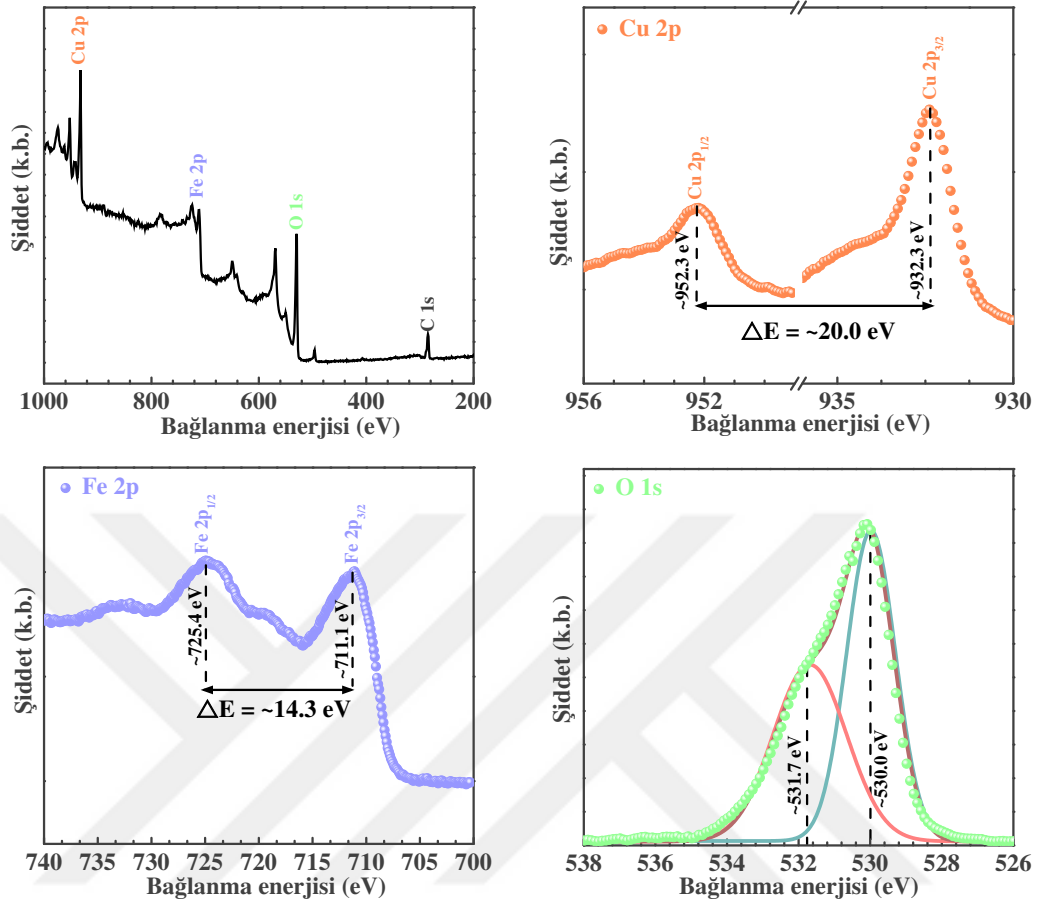
4.1.2. CFO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri

Hidrotermal yöntemle elde edilen CFO nanoparçacıklara ait XRD desenleri Şekil 4.7’de sunulmuştur. (006), (012), (104), (009), (018) ve (113) düzlemlerine ait piklerin rombohedral $R\bar{3}m$ (JCPDS Kart No: 12-0752) kristal yapısına ait olduğu tespit edilmiş; CuO, Cu₂O, Fe₂O₃ ve CuFe₂O₄ gibi istenmeyen fazlara rastlanmamıştır. Elde edilen XRD deseni literatürde benzer yöntem ile elde edilmiş CFO malzemesine ait XRD deseni ile uyum içerisinde (Qiu vd., 2012; Dong vd., 2014; Xiong vd., 2015).



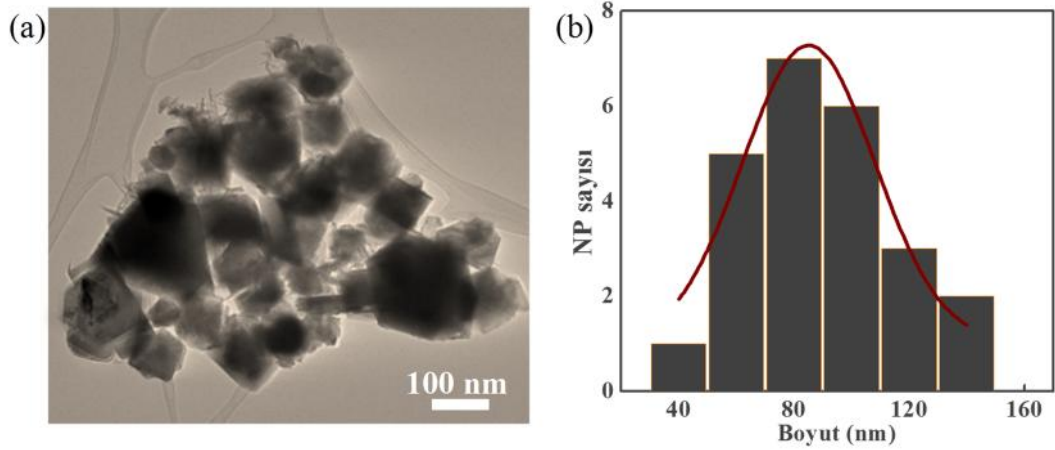
Şekil 4.7. Hidrotermal yöntem ile üretilen CFO nanoparçacıklarına ait XRD deseni

CFO nanoparçacıkların kimyasal kompozisyonları ve değerlik durumları XPS ölçümleri ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de verilmiştir. 952.3 eV ve 932.3 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler sırası ile Cu 2p_{1/2} ve Cu 2p_{3/2} spin-orbital bileşenlerine aittir. Bu değerler CFO yapısındaki Cu iyonlarının +1 oksidasyon değerliğine sahip olduğunu ifade etmektedir. CCO yapısından farklı olarak, CFO yapısında ~934-935 eV civarında düşük şiddetli satellite piki dikkati çekmektedir. Bu durum yapı içerisinde +2 değerlikli Cu iyonlarının olabileceğini işaret etmektedir ancak düşük pik şiddetinden dolayı bunların ihmal edilebilir olduğu söylenebilir. Benzer şekilde Fe 2p_{1/2} ve Fe 2p_{3/2} fotoelektron sinyalleri için 725.4 ve 711.1 eV bağlanma enerjilerinde pikler görülmekte olup; bu pikler Fe iyonlarının oksidasyon değerinin +3 olduğunu ifade etmektedir. 530.0 eV ve 531.7 eV değerlerindeki O 1s piki ise sırasıyla CFO yapısındaki latis oksijenine (O²⁻) ve oksijen kusurlarına aittir (Han vd., 2012; Lei vd., 2014). Benzer değerler literatürde rapor edilmiş olup rombohedral CFO yapısı ile uyum içerisinde (Han vd., 2012; Lei vd., 2014).



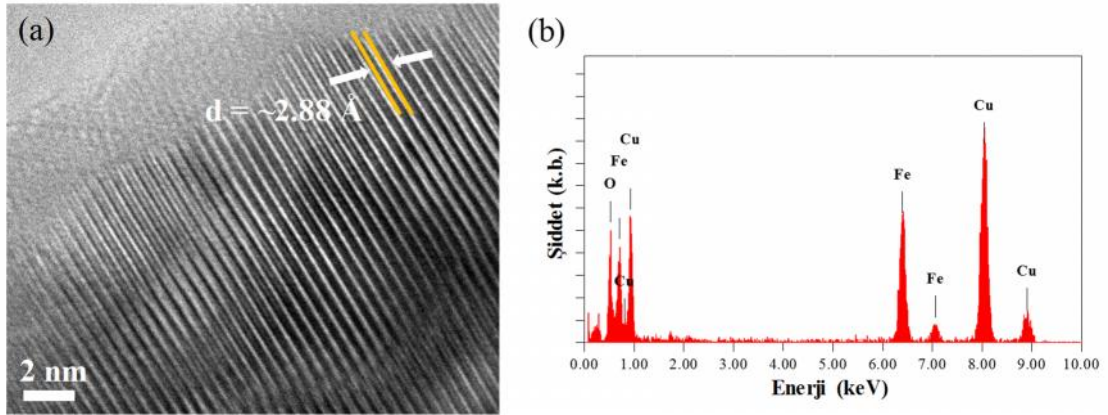
Şekil 4.8. CFO nanoparçacıkların genel ve elemental XPS spektrumları

CFO nanoparçacıkların aydınlık alan TEM görüntüsü Şekil 4.9a’da verilmiştir. CFO nanoparçacıkların CCO nanoparçacıklardan farklı olarak daha büyük çapta ve nanoplate yapıda kristallendiği görülmektedir. Nanoplate yapısı hem CFO malzemesi hem de diğer bir çok delafosit malzeme için oldukça sık karşılaşılan bir kristal formdur (Yu, Draskovic ve Wu, 2014). Şekil 4.9b’de verilen boyut dağılımı histogramından da görüldüğü gibi kristal boyut dağılımı 40-150 nm aralığında oldukça geniş olup; ortalama boyut ise 85 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.9. (a) CFO nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü, (b) ortalama kristal boyut dağılım histogramı

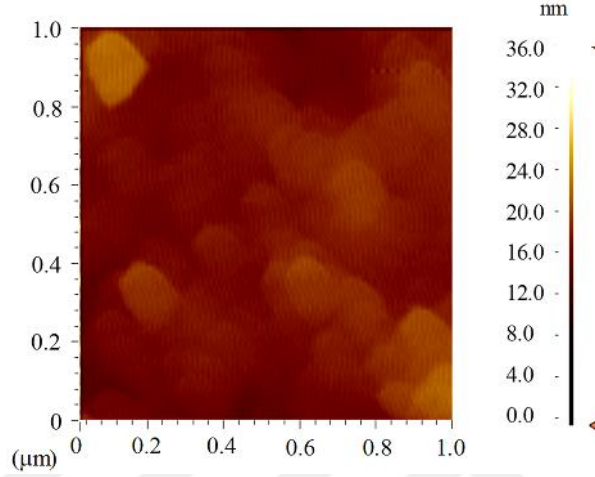
Şekil 4.10a’da verilen HR-TEM analizi ile düzlemlerarası mesafe literatürde benzer yöntem ile elde edilen CFO nanoparçacıklar ile uyumlu olup; (006) düzlemi için ~ 2.88 Å olarak hesaplanmıştır (Kaya vd., 2018). Şekil 4.10b’de verilen EDAX grafiğinden numunelerin Cu, Fe ve O elementlerinden oluştuğu, yapı içerisinde herhangi bir safsızlık olmadığı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.10. CFO nanoparçacıklarına ait (a) HR-TEM görüntüsü ve (b) EDAX grafiği

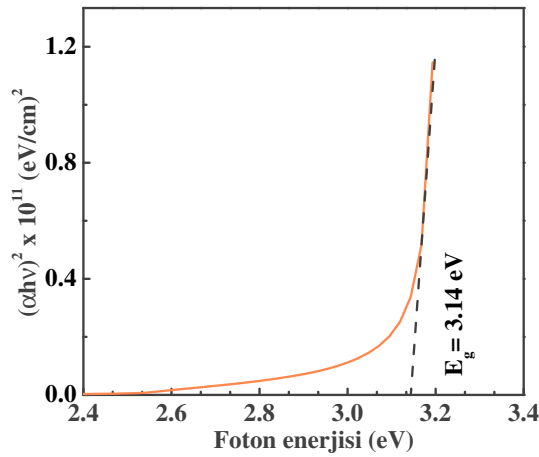
Şekil 4.11’de mikroskop camı üzerine büyütülen CFO malzemesine ait AFM görüntüsü verilmiştir. Nanoplate formda oluşan film yüzeyinde tane boyutlarının 100-200 nm aralığında değiştiği görülmektedir. Numunelerin alttaş yüzeyine homojen bir büyüme gerçekleştirdiği gözlenen AFM görüntüsü yardımı ile hesaplanan RMS değeri 18.59 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürde PGH’lerinde inorganik HTL olarak rapor edilen delafosit CuGaO_2 nanoplate yapısı için rapor edilen değere oldukça yakın bir

değer olduğu görülmektedir (Zhang vd., 2017a). Ancak, tez çalışması kapsamında üretilen CCO filminden elde edilen yüzey pürüzlülüğü ile kıyaslandığında bu değer perovskit tabaka üzerinde homojen bir film oluşumu için bir dezavantaj oluşturabileceği söylenebilir.



Şekil 4.11. CFO nanoparçacıklarına ait AFM görüntüsü

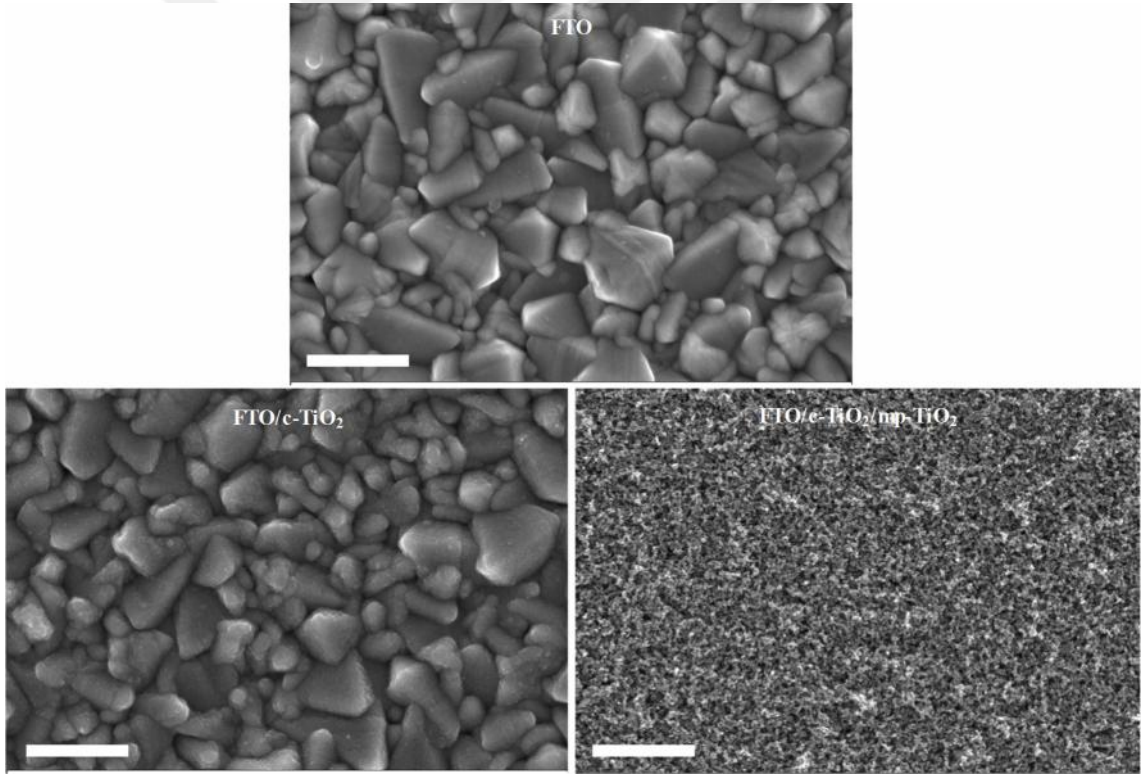
Malzemenin LUMO enerji seviyesinin belirlenmesinde kullanılan E_g değeri soğurum spektrumu yardımıyla ~3.14 eV olarak hesaplanmış ve ilgili Tauc eğrisi Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu değer hidrotermal yöntem ile üretilmiş CFO malzemesi için literatürde rapor edilen değerler ile uyum içerisindedir (3.10 - 3.38 eV) (Chen ve Wu, 2012; Deng vd., 2013).



Şekil 4.12. CFO filmine ait Tauc eğrisi

4.1.3. FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ filmlerin yapısal ve morfolojik analizleri

Hücre üretiminde alttaş olarak kullanılan FTO ve FTO/ETL yüzeylerine ait FE-SEM görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Keskin hatlara sahip FTO kristallerinin yüzeylerine c-TiO₂ kaplanmasıyla kısmen beyazımsı bir renk oluştuğu (flulaştığı) FE-SEM görüntülerinden net bir şekilde görülmektedir. Yaklaşık 30 nm kalınlıkta kaplanan boşluk engelleyici c-TiO₂ tabakasının FTO yüzeyine homojen olarak kaplandığı ve film genelinde uniform bir film oluşturduğu söylenebilir. Benzer şekilde, mp-TiO₂ yüzeyine ait FE-SEM görüntülerinden FTO alttaşın yüksek yüzey pürüzlülüğü nedeniyle iyi bir şekilde kaplanmayan bölgelerinin de kaplanarak iğne-deliği içermeyen homojen bir kaplamanın elde edildiği görülmektedir. Bu durum mezoskopik hücre mimarisinin düzlemsel hücre mimarisinden performans açısından neden daha üstün olduğunu göstermektedir.

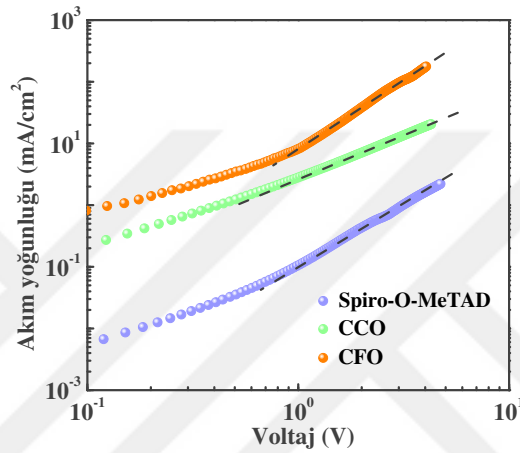


Şekil 4.13. FTO, FTO/c-TiO₂ ve FTO-c-TiO₂/mp-TiO₂ yapılarına ait yüzey FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)

4.1.4. HTL malzemelerinin elektriksel özellikleri

CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL malzemelerinin mobilite değerlerinin belirlenmesinde SCLC yöntemi kullanılmıştır. SCLC analizi için FTO/CCO/Au,

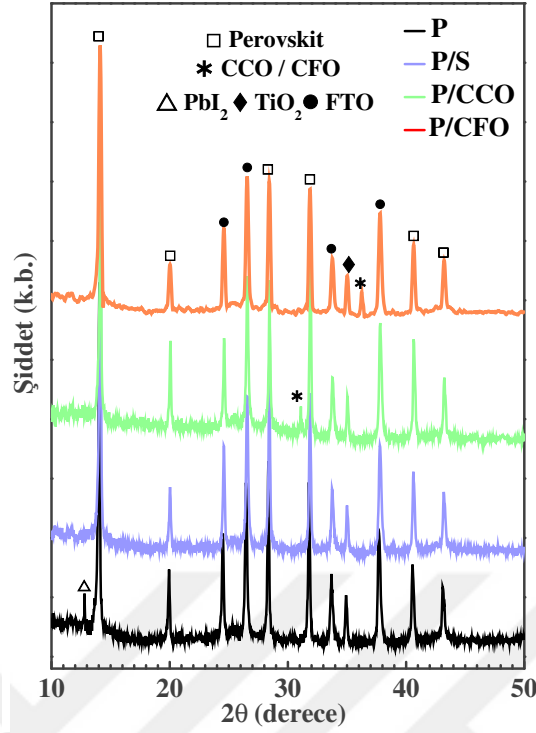
FTO/CFO/Au ve FTO/spiro-OMeTAD/Au mimarisinde üretilen (hole-only) hücrelerin karanlık ortam I-V ölçümleri alınmış ve sonuçlar Şekil 4.14'te paylaşılmıştır. Her iki malzeme de omik bölgede lineer bir davranış sergilerken SCLC bölgesinde ($J \propto V^2$) Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanan mobilite değerleri CCO, CFO ve spiro-OMeTAD için sırasıyla 4.7×10^{-1} , 5.9×10^{-1} ve $6.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bu değerler hücre mimarisinde HTL olarak kullanılacak CCO ve CFO malzemeleri için iyi bir potansiyel göstergesidir.



Şekil 4.14. FTO/HTL/Au mimarisinde üretilen hücrelerin SCLC eğrileri

4.1.5. Perovskit/HTL filmlerin yapısal analizleri

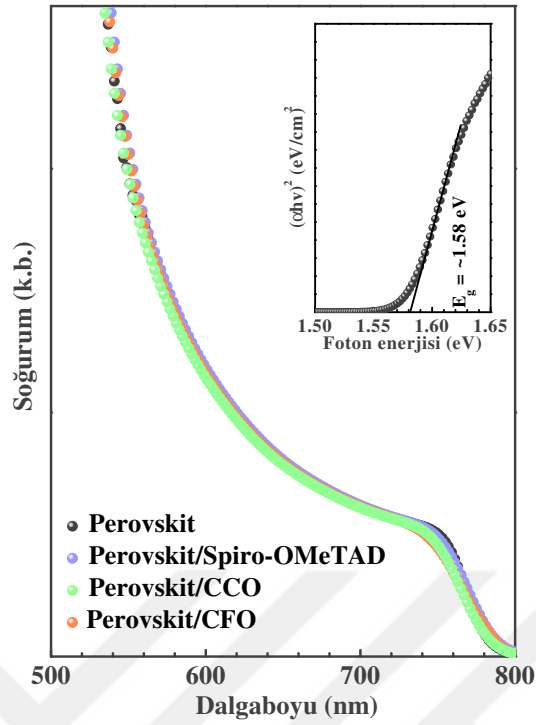
Üretilen perovskit filmlerin kristal kalitelerini analiz etmek amacıyla FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskit ve FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskit/HTL yapılı filmlere ait XRD desenleri Şekil 4.15'te verilmiştir. HTL içermeyen perovskit filmin XRD deseni incelendiğinde tüm piklerin üçlü katyon perovskit için literatürde rapor edilen pik değerleriyle örtüştüğü ve iyi bir kristallenmenin olduğu görülmektedir (Saliba vd., 2016b). Tüm numunelerde alttaştan gelen FTO ve TiO₂ piklerinin yanısıra HTL içermeyen filmin XRD deseninde yaklaşık 12.8° civarında görülen PbI₂ pikinin yapı içerisinde kullanılan PbI₂ fazlalığından ya da film oluşumundan ölçüm alınma kadar geçen süreçte perovskit filmin bozunumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. HTL kaplı perovskit filmlerde ilgili PbI₂ piki görülmezken kristal yönelimlerde de herhangi bir değişim olmamıştır.



Şekil 4.15. Tek-adımlı solüsyon yöntemi ile üretilen HTL içeren/içermeyen perovskit filmlerine ait XRD desenleri

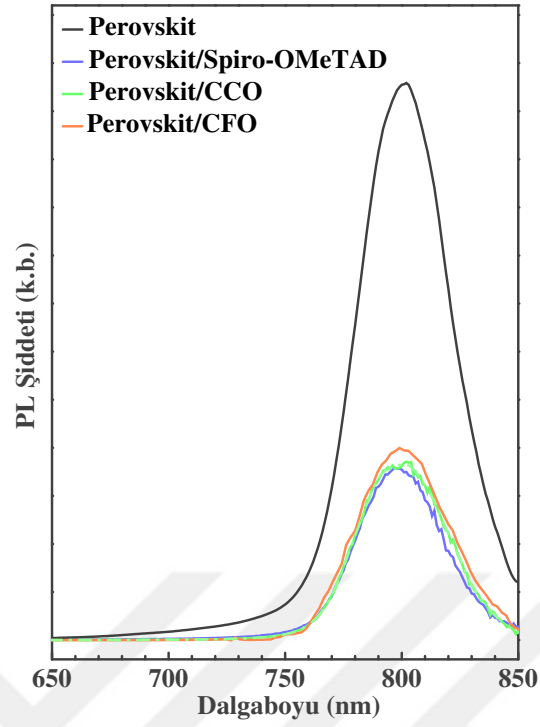
4.1.6. Perovskit/HTL filmlerin spektroskopik analizleri

Hücre mimarisinde soğurucu tabaka olarak kullanılan perovskit tabakasının soğurum karakteristiği hücre verimliliği açısından son derece önemlidir. Şekil 4.16'da verilen soğurum grafiği dikkate alındığında perovskit tabakasının güneş ışığı spektrumunun geniş bir bölgesini iyi derecede soğurduğu ve soğurum kenarının yaklaşık 790 nm (1.58 eV) olduğu görülmektedir. Bu sonuç mevcut soğurum tabakaları kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin fotovoltaiik performansı açısından ümit verici bir sonuçtur. Bu durum literatürde prestijli çalışmalarda soğurum tabakaları ile benzer ve kıyaslanabilir (Saliba vd., 2016b). Perovskit üzerine HTL malzemelerinin kaplanması ile elde edilen perovskit/HTL filmlerin soğurum eğrilerinden ilgili HTL tabakalarının soğurum kenarında önemli bir değişime neden olmadığı da görülmektedir. Bu da HTL malzemelerinin geniş yasak enerji band aralığından (> 3 eV) dolayı perovskit tabakası ile soğurum konusunda herhangi bir çekişme yaşamamasına atfedilebilir (Qin vd., 2014a).



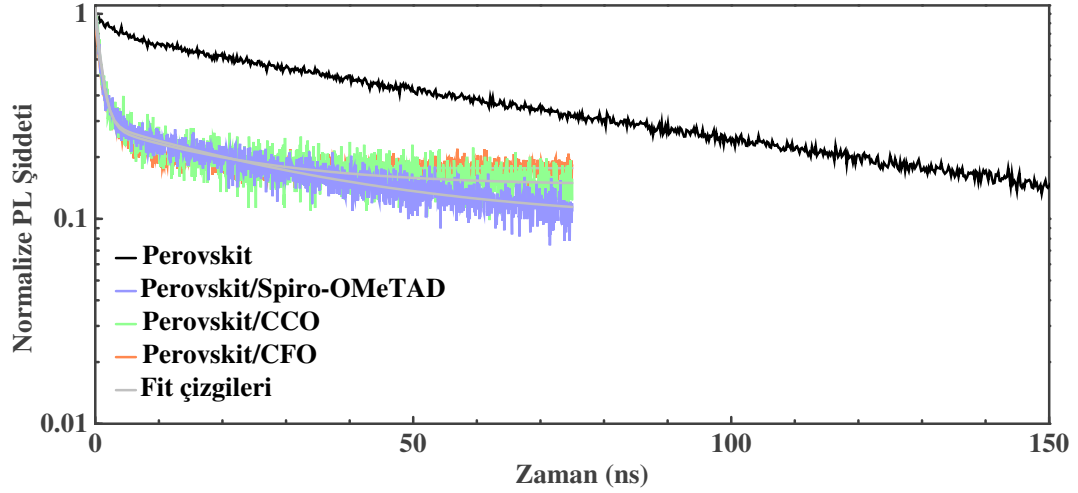
Şekil 4.16. HTL içeren/içermeyen perovskit filmlere ait soğurum grafikleri ve perovskit filmin yasak enerji band aralığı (iç şekil)

Diğer taraftan Şekil 4.17’de verilen PL analizi dikkate alındığında HTL içermeyen perovskit filmin 790 nm civarında bir pik verdiği bunun da mevcut soğurum spektrumu ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Yüksek pik şiddeti ise perovskit filmin kaliteli yüzey özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Perovskit film üzerine CCO, CFO ve spiro-OMeTAD kaplandığında ise PL şiddetinin belirgin şekilde bastırıldığı görülmektedir. Bu durum arayüzey boyunca meydana gelen taşıyıcı ekstraksiyonuna atfedilebilir (Arora vd., 2017; Akin vd., 2018b). HTL içermeyen perovskit film ile kıyaslandığında PL şiddetindeki düşüş CCO, CFO ve spiro-OMeTAD kaplı perovskit filmler için sırasıyla %75, %71 ve %76 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler ışığında, CCO ve CFO kaplı perovskit filmler arasında ihmal edilebilir fark ise iki malzeme arasındaki tane boyutu, pürüzlülük gibi yüzey parametrelerindeki farklılıklar ile açıklanabilir. Sonuç olarak, CCO ve CFO HTL malzemelerinin spiro-OMeTAD ile kıyaslanabilir bir boşluk ekstraksiyonu sağladığı söylenebilir.



Şekil 4.17. Perovskit ve perovskit/HTL filmlerin kararlı-hal PL analizleri

Ayrıca, perovskit malzemesinde foto-uyarılmış boşluk dinamikleri hakkında fikir edinmek için TRPL ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. PL bozunum eğrileri Şekil 4.18’de gösterilmektedir. HTL içermeyen perovskit film için yüksek eksitonik kaliteyi gösteren ortalama rekombinasyon yaşam ömrü (τ_{av}) değeri diferansiyel oran yasasına göre 89 ns olarak elde edilmiştir (Bi vd., 2018). Bilindiği gibi, uzun bozunum süresi, perovskit yapısında uzun bir yaşam-ömrü, iyi bir eksiton difüzyon uzunluğu ve düşük kusur yoğunluğuna işaret etmektedir. Diğer yandan, perovskit yüzeyinde HTL malzemelerinin kullanılması arayüzeyde meydana gelen yük transferinden dolayı PL bozunumunu önemli ölçüde hızlandırmaktadır. Spiro-OMeTAD için τ_{av} değeri ~17 ns’ye düşerken, CCO ve CFO HTL için sırasıyla ~22 ve ~23 ns olarak elde edilmiştir. Bu özellik, perovskit/spiro-OMeTAD arayüzündeki boşluk transferinin perovskit/CCO ve perovskit/CFO arayüzlerindeki daha hızlı olduğunu ifade etmektedir. Üstün taşıyıcı mobilitesine rağmen CCO ve CFO HTL malzemelerinin bu davranışı, Şekil 4.17 ile de desteklendiği gibi arayüzey tuzakları içermesi ile açıklanabilir (Jin vd., 2017).

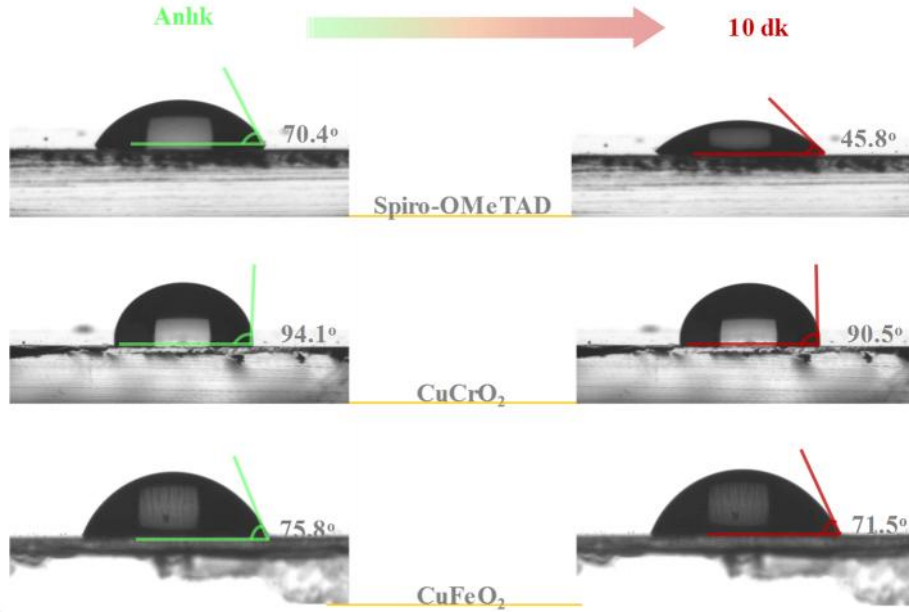


Şekil 4.18. Perovskit ve perovskit/HTL filmlerin TRPL analizleri

4.1.7. Perovskit/HTL filmlerin temas açısı analizleri

Üretilen inorganik nanoparçacıkların HTL malzemesi olarak kullanımındaki beklenen en önemli etkilerden biri de nem önleyici etkisi ile uzun dönem aygıt kararlılığını iyileştirmesidir. HTL malzemesi perovskit tabakasının üstünde olması bakımından boşluk transferine katkısının yanısıra dolaylı olarak bir koruyucu tabaka görevi de görmektedir. CCO ve CFO nanoparçacıkların hidrofobitesi temas açısı ölçümleri ile zamanın bir fonksiyonu olarak analiz edilmiştir. Perovskit/CCO, perovskit/CFO ve perovskit/spiro-OMeTAD filmlerine ait temas açısı ölçümleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Perovskit/CCO ve perovskit/CFO filmleri başlangıçta sırasıyla 94.1° (90.5° ; 10 dakika sonra) ve 75.8° (71.5° ; 10 dakika sonra) temas açısı verirken; perovskit/spiro-OMeTAD filmine ait temas açısı değeri içerisindeki higroskopik (neme duyarlı) katkılar sebebiyle 70.4° (45.8° ; 10 dakika sonra) olarak tespit edilmiştir. CCO ve CFO yapısı zamana bağlı olarak kararlı bir nem hassasiyeti sergilerken spiro-OMeTAD kısa sürede yüzeydeki su ile etkileşime girmiştir.

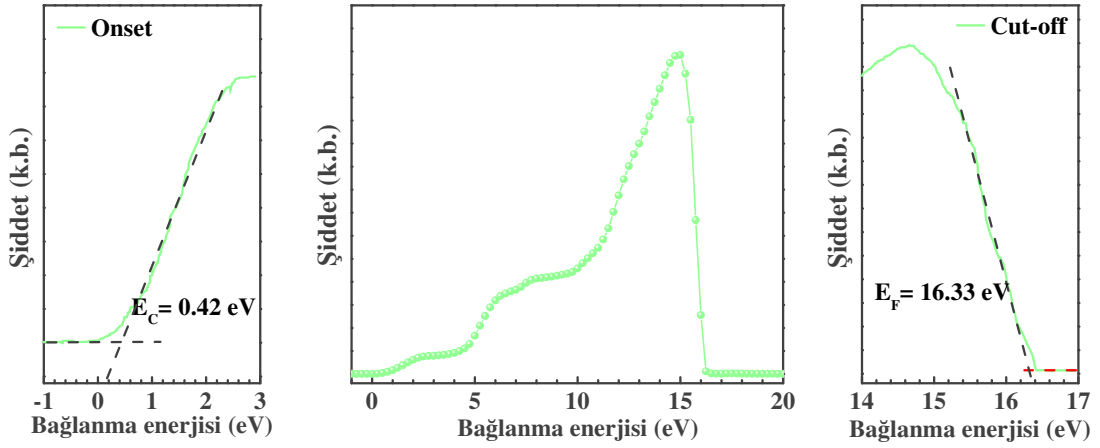
İnorganik nanoparçacıkların hidrofilik davranış sergilediği bilinse de inorganik tabanlı filmlerin hidrofobitesi çoğunlukla yüzey enerjisi ve porozite ile de ilişkilidir. Poroz yapılar malzemelerin hidrofobitesini düşüren hem iç porlara hem de tanecikler arasında sınır boşluklarına sahiptir. Perovskit/CCO filmin hidrofobik davranışı non-poroz ve yoğun yapısı ile açıklanabilir. Tüm bu veriler ışığında CCO ve CFO nanoparçacıkların $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.85})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ yapıları PGH’lerinde inorganik HTL malzemesi olarak oldukça ümit vaadeden malzemeler olduğu söylenebilir.



Şekil 4.19. Perovskit/CCO, perovskit/CFO ve perovskit/spiro-OMeTAD filmlerine ait zamana bağlı su temas açısı testleri

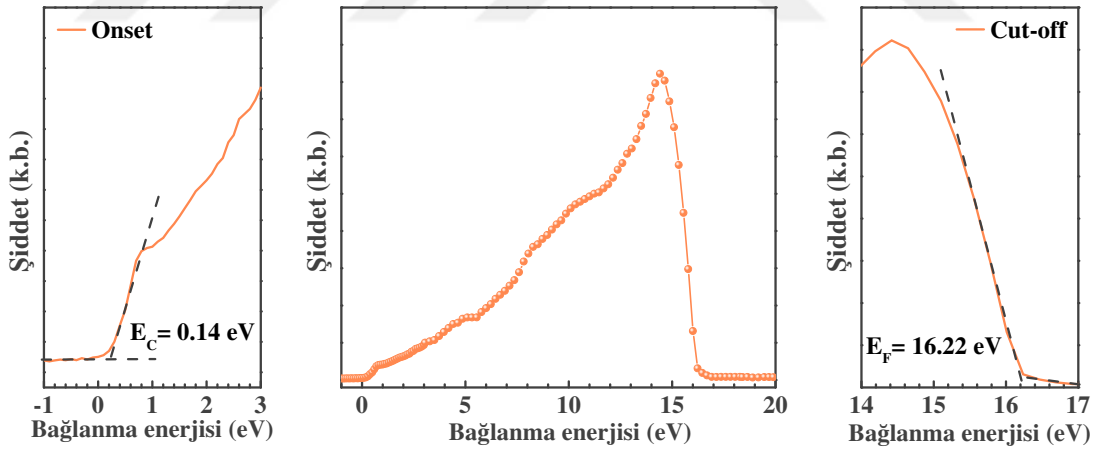
4.1.8. HTL malzemelerin UPS analizleri ve enerji seviyeleri

HTL malzemesi olarak önerilen malzemelerin yüksek boşluk mobilitesi, düşük pürüzlülük ve hidrofobik davranış gibi tatmin edici bireysel özelliklerinin yanı sıra, bu malzemelerin hücre mimarisindeki diğer tabakalarla uyumu da oldukça önemlidir. Opto-elektronik bir aygıtta tabakalar arası uyumu belirlemenin en temel yolu ise enerji seviyelerinin belirlenmesidir. Tez çalışması kapsamında üretilen CCO ve CFO nanoparçacıkların enerji seviyeleri UPS ölçümleriyle incelenmiştir. Şekil 4.20’de açık bir şekilde görüldüğü gibi, CCO malzemesi için HOMO değeri ~ 5.3 eV olarak belirlenirken, yasak enerji band aralığından (3.02 eV) hesaplanan iletim band minimumu ~ 2.3 eV olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde CCO malzemesi için rapor edilen sonuçlarla uyum içindedir (Jeong, Seo ve Shin, 2018).



Şekil 4.20. CCO nanoparçacıkların UPS analizi

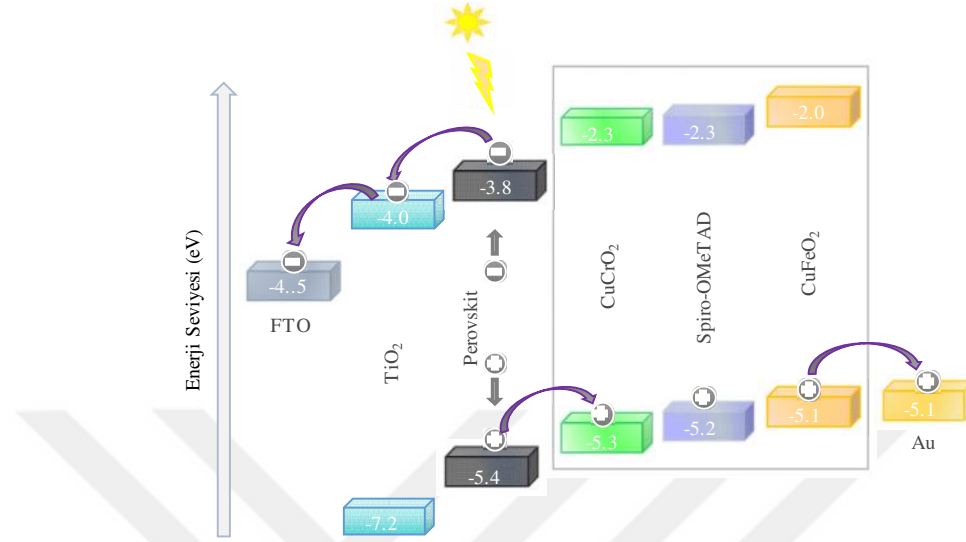
Benzer şekilde CFO malzemesi için Şekil 4.21’de gösterildiği gibi, HOMO değeri ~ 5.1 eV olarak belirlenirken, yasak enerji band aralığından (3.14 eV) hesaplanan iletim band minimumu ~ -2.0 eV olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde CFO malzemesi için rapor edilen sonuçlarla uyum içindedir (Sivula ve Van de Krol, 2016).



Şekil 4.21. CFO nanoparçacıkların UPS analizi

Hücre mimarisine ait enerji seviyeleri Şekil 4.22’de şematik olarak verilmiştir. Perovskit tabakasından kısmen yüksek bir LUMO seviyesi elektronların HTL tabakasına geçişini engellerken, perovskitin HOMO seviyesinden (~ 5.4 eV) daha yüksek bir HOMO seviyesi ise boşlukların etkin bir şekilde perovskit/HTL arayüzeyinden aktarımına imkan tanımaktadır. Metal üst kontak olarak kullanılan Au ile de uyumlu olan HTL HOMO

seviyesi hem CCO/Au hem de CFO/Au arayüzeylerinden boşlukların etkin bir şekilde kontaklara taşınmasına da imkan sunmaktadır.



Şekil 4.22. Farklı HTL tabanlı hücre mimarisine ait enerji seviyeleri ve yük transfer mekanizması

4.1.9. CCO HTL tabakasının optimizasyonu

Tez çalışması kapsamında üretilen CCO nanoparçacıkların hücre verimi üzerindeki etki derecesini belirlemek amacıyla çeşitli optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunlardan ilki özellikle n-i-p konfigürasyonlu PGH'lerinde inorganik HTL malzemelerinin kullanımını sınırlayan en önemli etkenlerden de biri olan uygun çözücünün belirlenmesidir. CCO nanoparçacıkların hem homojen olarak çözücü içerisinde dağıtılması hem de perovskit tabakanın kullanılan çözücünden etkilenmemesi amacıyla uygun çözücünün belirlenmesi kritik bir öneme sahiptir. Spiro-OMeTAD, PTAA gibi organik tabanlı HTL malzemelerinde çözücü olarak genellikle toluene, klorobenzen gibi apolar çözücüler tercih edilmektedir. Ancak bu tür çözücüler inorganik nanoparçacıkların çözülmesinde ya da dispers edilmesinde yeterli etkiye sahip olmadıklarından dolayı tercih edilememektedir. İnorganik malzemeler için genellikle etanol, metanol, 2-propanol gibi yüksek polarite indeksli çözücüler kullanılmaktadır (Jin vd., 2017; Zhang vd., 2017a). Tez çalışması kapsamında üretilen nanoparçacıklar ilgili üç çözücü ile de 20 mg/mL sabit konsantrasyonda hazırlanmış ve hücrenin fotovoltaik performansı üzerindeki etkileri test edilmiştir. Kaplama işlemi 4000 rpm dönme hızında 30 sn süre ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi sonunda yüzeyde kalan çözücülerin buharlaşması ve nanoparçacıkların perovskit yüzeyinde uniform bir film oluşturmalarını

sağlamak amacıyla 15 dk süre ile 100 °C’de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir çözelti için 2 adet hücre (4 piksel) üretilerek elde edilen verim değerleri Tablo 4.1’de paylaşılmıştır.

Tablo 4.1. Farklı çözücüler ile hazırlanan CCO malzemelerinin fotovoltatik parametreler üzerindeki etkisi

Çözücü/Hücre No		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
Etanol	#1	0.87	20.06	0.52	9.08
	#2	0.88	19.46	0.56	9.59
	#3	0.92	19.96	0.56	10.28
	#4	0.91	20.19	0.49	9.00
	Ortalama	0.90	19.92	0.53	9.49
Metanol	#1	0.78	19.55	0.49	7.47
	#2	0.84	19.69	0.49	8.10
	#3	0.83	19.40	0.52	8.37
	#4	0.80	20.09	0.54	8.68
	Ortalama	0.81	19.68	0.51	8.16
2-propanol	#1	0.98	20.10	0.59	11.62
	#2	1.00	20.26	0.62	12.56
	#3	0.99	20.25	0.62	12.43
	#4	1.02	20.59	0.60	12.60
	Ortalama	1.00	20.30	0.61	12.30

Ortalama hücre verimleri değerlendirildiğinde, etanol (%9.49) ve metanol (%8.16) çözücülerini ile hazırlanan HTL tabanlı hücrelerin 2-propanole (%12.30) göre daha düşük verim sunduğu görülmektedir. Bu durum etanol ve metanolün hem yüksek polarite indeksi sebebiyle perovskit yüzeyi ile etkileşim derinliğine hem de yüksek buharlaşma sıcaklığına atfedilebilir (Parsch ve Engels, 2002). Çözücü optimizasyonu sonucunda ilgili tez çalışmasında CCO HTL malzemelerinin 2-propanol ile hazırlanmasına karar verilmiştir.

HTL çözücüsü-perovskit etkileşim derinliğini azaltmak amacıyla düşük polariteli çözücüler ile döndürerek-kaplama işleminde dinamik mod tercih edilmektedir. Dinamik modda film kalınlığının kontrol edilmesi hücre verimi ve tekrarlanabilirliği açısından son derece önemlidir. Kısa devre durumlarından kaçınmak için HTL tabakasının yeterli bir kalınlıkta olması gereklidir; ancak, kalınlık artışı ile seri direnç değerinde de bir miktar artış gözlenmektedir. Bu nedenle, seri direnci azaltmak ve aynı zamanda etkili bir boşluk

ekstraksiyonu elde etmek için istenen iletkenlik ve boşluk mobilitesini sağlayan optimum bir HTL kalınlığı elde etmek esastır (Ameen vd., 2016). Döndürerek-kaplama tekniğinde film kalınlığını optimize etmenin en temel yolları ise dönüş hızı, tabaka sayısı ve konsantrasyon optimizasyonudur. 2-propanol çözücüsünde hazırlanan HTL filmin oluşumunda kullanılan döndürerek-kaplama tekniği 30 sn sabit dönme süresinde farklı hızlar (3000-4000-5000-6000 rpm) ile optimize edilmiştir. Kaplama işlemi sonunda yüzeyde kalan çözücülerin buharlaşması ve nanoparçacıkların perovskit yüzeyinde uniform bir film oluşturmalarını sağlamak amacıyla 15 dk süre ile 100 °C’de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir dönme hızı için 2 adet hücre (4 piksel) üretilerek ölçülen verim değerleri Tablo 4.2’de paylaşılmıştır. 4000 rpm dönme hızına ait veriler Tablo 4.1’den alınmıştır.

Tablo 4.2. Farklı dönme hızları ile hazırlanan CCO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi

Dönme Hızı/Hücre No		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
3000 rpm	#1	0.95	19.96	0.52	9.86
	#2	0.92	20.50	0.49	9.24
	#3	0.91	20.63	0.52	9.76
	#4	0.89	20.00	0.54	9.61
	Ortalama	0.92	20.27	0.52	9.62
4000 rpm	#1	0.98	20.10	0.59	11.62
	#2	1.00	20.26	0.62	12.56
	#3	0.99	20.25	0.62	12.43
	#4	1.02	20.59	0.60	12.60
	Ortalama	1.00	20.30	0.61	12.30
5000 rpm	#1	1.00	20.46	0.62	12.53
	#2	1.01	21.09	0.67	14.22
	#3	1.00	21.10	0.66	13.91
	#4	1.01	21.22	0.66	13.67
	Ortalama	1.01	20.97	0.65	13.76
6000 rpm	#1	0.98	20.12	0.63	12.42
	#2	0.98	20.27	0.63	12.51
	#3	1.00	20.71	0.62	12.84
	#4	0.97	20.21	0.61	12.96
	Ortalama	0.98	20.33	0.62	12.43

Ortalama hücre verimleri değerlendirildiğinde, düşük hızlarda çözücü-perovskit etkileşiminin uzun sürmesinden dolayı film kalitesi düşmüş ve buna bağlı olarak hücrelerin FF değerlerinde çok ciddi bir düşüş yaşanmıştır. Öte yandan 6000 rpm hızında kısmen iyi bir verim değeri elde edilse de muhtemel ince film kalınlığının perovskit yüzeyinde yer yer boşluklara neden olarak akım kaçaklarına neden olduğu ve böylece fotovoltaiik parametrelerin kötüleşmesine yol açtığı düşünülmektedir. Döndürerek-kaplama tekniği dönme hızı optimizasyonu sonucunda ilgili tez çalışmasında CCO HTL malzemelerinin 5000 rpm dönme hızında kaplanmasına karar verilmiştir.

Kalınlık optimizasyonu kapsamında yapılan optimizasyon çalışmalarından bir diğeri de tabaka sayısının belirlenmesidir. Bu kapsamda 20 mg/mL sabit konsantrasyonda 2-propanol içerisinde hazırlanan HTL çözeltisi bir, iki ve üç katlı olarak perovskit yüzeyinde büyütülerek hücrelerin fotovoltaiik karakterizasyonları analiz edilmiştir (Tablo 4.3). Her kaplama işlemi sonunda yine 15 dk süre ile 100 °C’de tavlama işlemi gerçekleştirilmiş, filmler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra bir sonraki HTL tabakası kaplanmıştır. Benzer hızlarda Tablo 4.1’den alınan tek katlı HTL tabanlı hücre verimleri ile kıyaslandığında artan kat sayısının fotovoltaiik parametreler üzerinde olumsuz bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı katlarda hazırlanan CCO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi

Kat Sayısı/Hücre No		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
1-Kat	#1	1.00	20.46	0.62	12.53
	#2	1.01	21.09	0.67	14.22
	#3	1.00	21.10	0.66	13.91
	#4	1.01	21.22	0.66	13.67
	Ortalama	1.01	20.97	0.65	13.76
2-Kat	#1	0.98	21.09	0.62	12.82
	#2	0.96	21.09	0.62	12.55
	#3	0.98	20.24	0.63	12.50
	#4	0.97	20.95	0.62	12.60
	Ortalama	0.97	20.84	0.62	12.62
3-Kat	#1	0.92	19.86	0.56	10.23
	#2	0.94	19.67	0.57	10.54
	#3	0.94	20.21	0.57	10.83
	#4	0.90	20.14	0.55	13.37
	Ortalama	0.93	19.98	0.56	10.40

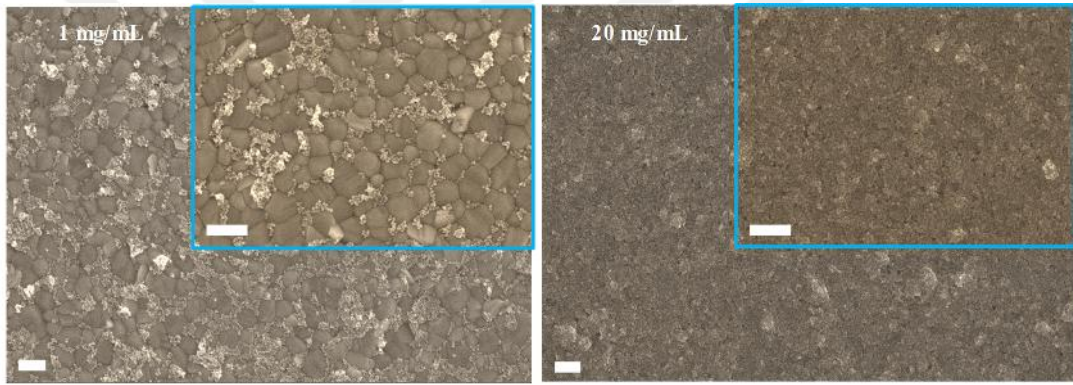
Bu durum artan tabaka sayısı ile birlikte oluşan arayüzey durumlarına ve perovskit tabakanın uzun süre termal işleme maruz kalması ile açıklanabilir. Özellikle V_{oc} ve FF parametrelerinde gözlenen düşüş arayüzeylerde meydana gelen olası tuzak durumlarından dolayı artan rekombinasyon oranına ve artan seri direnç değerine atfedilebilir (Zhang vd., 2017a; Teimouri ve Mohammadpour, 2018). Tabaka sayısı optimizasyonu sonucunda ilgili tez çalışmasında CCO HTL malzemelerinin tek kat olarak kaplanmasına karar verilmiştir.

HTL filmin yüzey morfolojisinin hücre verimi üzerine etkisinin test edildiği bir diğer optimizasyon çalışması da HTL malzemesinin konsantrasyonudur. Bu kapsamda 1, 5, 10 ve 20 mg/mL konsantrasyonda hazırlanan HTL çözücüler perovskit film yüzeyine yukarıda belirlenen parametreler ile büyütülmüş ve hücrelerin fotovoltaiik performansları test edilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CCO HTL malzemelerinin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi

Konsantrasyon/Hücre No		V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
1 mg/mL	#1	0.88	19.83	0.46	8.08
	#2	0.90	17.63	0.41	6.50
	#3	0.91	18.99	0.45	7.78
	#4	0.86	18.26	0.44	6.91
	Ortalama	0.89	18.68	0.44	7.30
5 mg/mL	#1	1.00	22.22	0.54	12.00
	#2	1.00	21.19	0.54	11.44
	#3	1.00	21.88	0.58	12.69
	#4	0.99	21.59	0.60	12.82
	Ortalama	1.00	21.72	0.57	12.24
10 mg/mL	#1	1.04	22.79	0.69	16.34
	#2	1.01	23.02	0.69	16.05
	#3	1.03	23.19	0.67	15.97
	#4	1.03	23.04	0.68	16.14
	Ortalama	1.03	23.01	0.68	16.13
20 mg/mL	#1	1.00	20.46	0.62	12.53
	#2	1.01	21.09	0.67	14.22
	#3	1.00	21.10	0.66	13.91
	#4	1.01	21.22	0.66	13.67
	Ortalama	1.01	20.97	0.65	13.76

Tablo 4.4'te açık bir şekilde görüldüğü gibi en iyi performans değerlerine 10 mg/mL konsantrasyonunda ulaşılmış ve ilgili tez çalışmasında CCO HTL malzemelerinin bu konsantrasyon değerinde hazırlanmasına karar verilmiştir. Düşük ve yüksek konsantrasyonlarda fotovoltaiik parametrelerdeki değişim Şekil 4.23'te verilen FE-SEM yüzey görüntüleri ile de desteklenmektedir. Düşük konsantrasyonlarda perovskit film üzerindeki homojen olmayan (sadece perovskit tane sınırlarında biriken) zayıf HTL kaplaması perovskit/metal üst elektrot arasındaki doğrudan temasa neden olurken; yüksek konsantrasyonlarda bazı bölgelerde ısıtılma ile birlikte aglomerasyonların oluşması metal üst elektrot ve perovskit ile iyi (stacked) bir arayüzey oluşumunu engellemektedir. Bu durum da hücre içerisindeki elektriksel ve optik özelliklerde bozulmaya neden olarak fotovoltaiik performansı olumsuz etkilemektedir.



Şekil 4.23. FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskit alttaş yüzeyine biriktirilmiş 1 ve 20 mg/mL konsantrasyonlu CCO filmlerinin üstten FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)

4.1.10. CFO HTL tabakasının optimizasyonu

CCO HTL tabakası için gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarının bir kısmı CFO HTL malzemesi için de gerçekleştirilmiştir. CCO malzemesi ile kıyaslandığında tane boyut farklılığı dikkati çektiğinden ve tane boyutunun film kaplama işleminde döndürme hızı ve konsantrasyonuna bağlı olarak hücre performansını da önemli derecede etkileyeceğinden ilgili optimizasyon çalışmaları CFO malzemesi için de ayrıca denenmiştir. Gerek çözücü optimizasyonu gerekse farklı kat çalışmaları benzer karakterdeki CFO malzemesi için de ayrıca denenmemiş; CCO malzemesi için belirlenen optimum koşullar (2-propanol çözücüsünde, 1 kat kaplama) CFO HTL malzemesi için de aynen uygulanmıştır.

2-propanol çözücüsünde 10 mg/mL olarak hazırlanan CFO nanoparçacıklar için film oluşumunda kullanılan döndürerek-kaplama tekniği 30 sn sabit dönme süresinde farklı hızlar (3000-4000-5000-6000 rpm) ile optimize edilmiştir. Kaplama işlemi sonunda yüzeyde kalan çözücülerin buharlaşması ve nanoparçacıkların perovskit yüzeyinde uniform bir film oluşturmalarını sağlamak amacıyla 15 dk süre ile 100 °C’de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir dönme hızı için 2 adet hücre (4 piksel) üretilerek ölçülen verim değerleri Tablo 4.5’te paylaşılmıştır.

Tablo 4.5. Farklı dönme hızları ile hazırlanan CFO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi

Dönme Hızı/Hücre No		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
3000 rpm	#1	0.87	20.58	0.46	8.24
	#2	0.85	20.62	0.49	8.59
	#3	0.87	19.98	0.50	8.69
	#4	0.87	20.21	0.50	8.79
	Ortalama	0.87	20.35	0.49	8.58
4000 rpm	#1	0.94	21.16	0.59	11.74
	#2	0.94	21.22	0.59	11.77
	#3	0.92	21.63	0.58	11.54
	#4	0.93	21.82	0.57	11.57
	Ortalama	0.93	21.46	0.58	11.65
5000 rpm	#1	0.97	22.96	0.64	14.25
	#2	0.96	23.29	0.65	14.53
	#3	0.97	23.23	0.65	14.65
	#4	0.97	22.82	0.66	14.61
	Ortalama	0.97	23.08	0.65	14.51
6000 rpm	#1	1.00	23.10	0.64	14.78
	#2	0.99	23.39	0.64	14.82
	#3	1.00	22.89	0.65	14.88
	#4	0.99	23.30	0.65	14.99
	Ortalama	1.00	23.17	0.65	14.87

CCO filmin optimizasyonunda elde edilen sonuca benzer olarak ortalama hücre verim değerlerinin 3000-4000 rpm gibi düşük dönme hızlarında %8.6-%11.7 arasında değiştiği görülmektedir. Bu durum çözücü-perovskit etkileşiminin uzun sürmesinden dolayı film kalitesinin düşmesine ve FF değerlerinde çok ciddi bir düşüş yaşanması ile

açıklanabilir. Ayrıca CFO tane boyutunun büyük olması düşük dönme hızlarında alttaş yüzeyinde biriken büyük parçacıkların yüzeyden atılmasını engelleyeceğinden alttaş yüzeyinde bir birikme de söz konusu olabilir. Öte yandan; 5000 rpm hızında kabul edilebilir bir verim değeri elde edilse de 6000 rpm dönme hızında muhtemel aglomerasyonların azlığından dolayı kısmen daha iyi bir verim elde edilmiştir. Özellikle V_{oc} parametresinin yaklaşık 30 mV gibi bir artışın meydana gelmesi azalan HTL film kalınlığı ile olası rekombinasyon oranının azalmasına atfedilebilir (Zhang vd., 2017a; Teimouri ve Mohammadpour, 2018). Döndürerek-kaplama tekniği dönme hızı optimizasyonu sonucunda ilgili tez çalışmasında CFO HTL malzemelerinin 6000 rpm dönme hızında kaplanmasına karar verilmiştir.

CFO HTL filmin yüzey morfolojisinin hücre verimi üzerine etkisinin test edildiği bir diğer optimizasyon çalışması da çözeltinin konsantrasyonudur. CCO malzemesi için optimize edilen çözücü ve tabaka sayısı gibi parametreler CCO, CFO gibi benzer karakteristik özelliklere sahip delafosit malzemeler için tane boyutunun bir fonksiyonu olmasa da, çözelti konsantrasyonu tane boyutuna oldukça bağlı olup film kalitesini etkileme potansiyeli yüksektir. Bu kapsamda; 1, 5, 10 ve 20 mg/mL konsantrasyonda hazırlanan HTL çözücülerini perovskit film yüzeyine yukarıda belirlenen parametreler ile büyütülmüş ve hücrelerin fotovoltaiik performansları test edilmiştir. 10 mg/mL konsantrasyon değerine ait veriler Tablo 4.5'ten alınmıştır.

Tablo 4.6'da açık bir şekilde görüldüğü gibi en iyi performans değerlerine 5 mg/mL konsantrasyonunda ulaşılmış ve ilgili tez çalışmasında CFO HTL malzemelerinin bu konsantrasyon değerinde hazırlanmasına karar verilmiştir. 1 mg/mL gibi düşük bir konsantrasyonda perovskit film yüzeyinde homojen olmayan bir film kaplaması perovskit ile metal elektrot arasında doğrudan bir temas neden olurken; 10-20 mg/mL gibi yüksek konsantrasyonlarda elde edilen düşük verim değeri özellikle tane boyutunun kısmen büyük olduğu CFO malzemesinin bazı bölgelerde aglomerasyonlara neden olarak hem yüzey pürüzlülüğünü arttırmasına hem de metal üst elektrot ve perovskit ile iyi bir arayüzey oluşumunu engellemesine atfedilebilir (Zhu vd., 2016; Teimouri ve Mohammadpour, 2018). Ayrıca konsantrasyona bağlı olarak artan HTL film kalınlığı da yüksek rekombinasyon oranını arttırarak özellikle V_{oc} parametresinin düşüşüne neden olmaktadır. Bu durum da hücre içerisindeki elektriksel ve optik özelliklerde bozulmaya neden olarak fotovoltaiik performansı olumsuz etkilese de yüksek konsantrasyonlarda (5-10-20 mg/ml) hücre verimindeki değişim miktarı düşük konsantrasyonlardakinden çok

daha azdır. Bu durum da perovskit tabaka yüzeyindeki boşluklu bir HTL yapısının aglomera olmuş bir HTL yapısından çok daha olumsuz etkileri olduğunu göstermektedir.

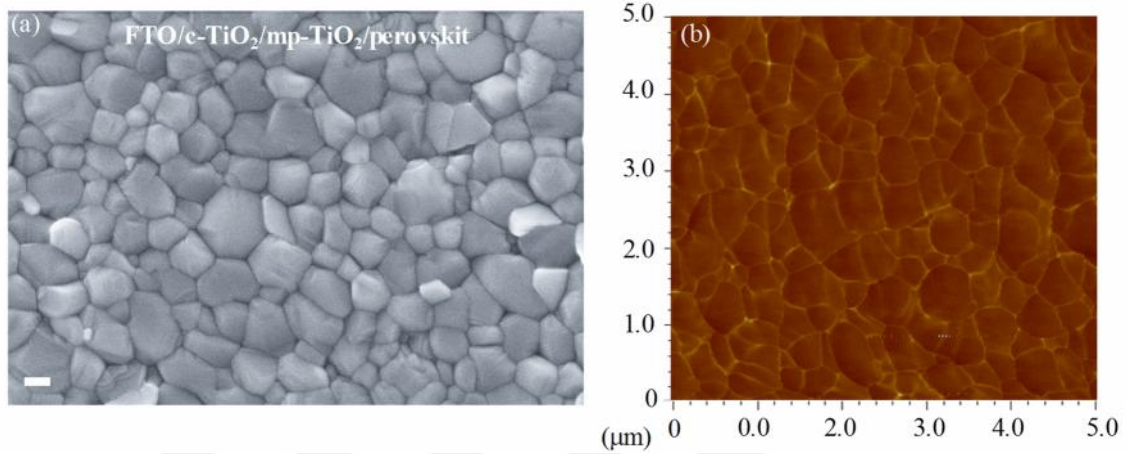
Tablo 4.6. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CFO HTL malzemelerinin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi

Konsantrasyon/Hücre No		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
1 mg/mL	#1	0.83	20.81	0.42	7.25
	#2	0.89	20.40	0.41	7.44
	#3	0.84	18.36	0.45	6.94
	#4	0.86	19.86	0.46	7.86
	Ortalama	0.86	19.86	0.44	7.37
5 mg/mL	#1	1.00	23.61	0.65	15.35
	#2	1.01	23.41	0.64	15.13
	#3	1.01	23.60	0.65	15.49
	#4	0.99	23.55	0.65	15.15
	Ortalama	1.00	23.54	0.65	15.28
10 mg/mL	#1	1.00	23.10	0.64	14.78
	#2	0.99	23.39	0.64	14.82
	#3	1.00	22.89	0.65	14.88
	#4	0.99	23.30	0.65	14.99
	Ortalama	1.00	23.17	0.65	14.87
20 mg/mL	#1	0.98	22.76	0.62	13.83
	#2	0.96	22.99	0.62	13.68
	#3	0.95	21.90	0.62	12.90
	#4	0.96	22.68	0.60	13.06
	Ortalama	0.96	22.58	0.62	13.37

4.1.11. Optimizasyon sonrası perovskit/HTL yüzeylerin morfolojik özellikleri

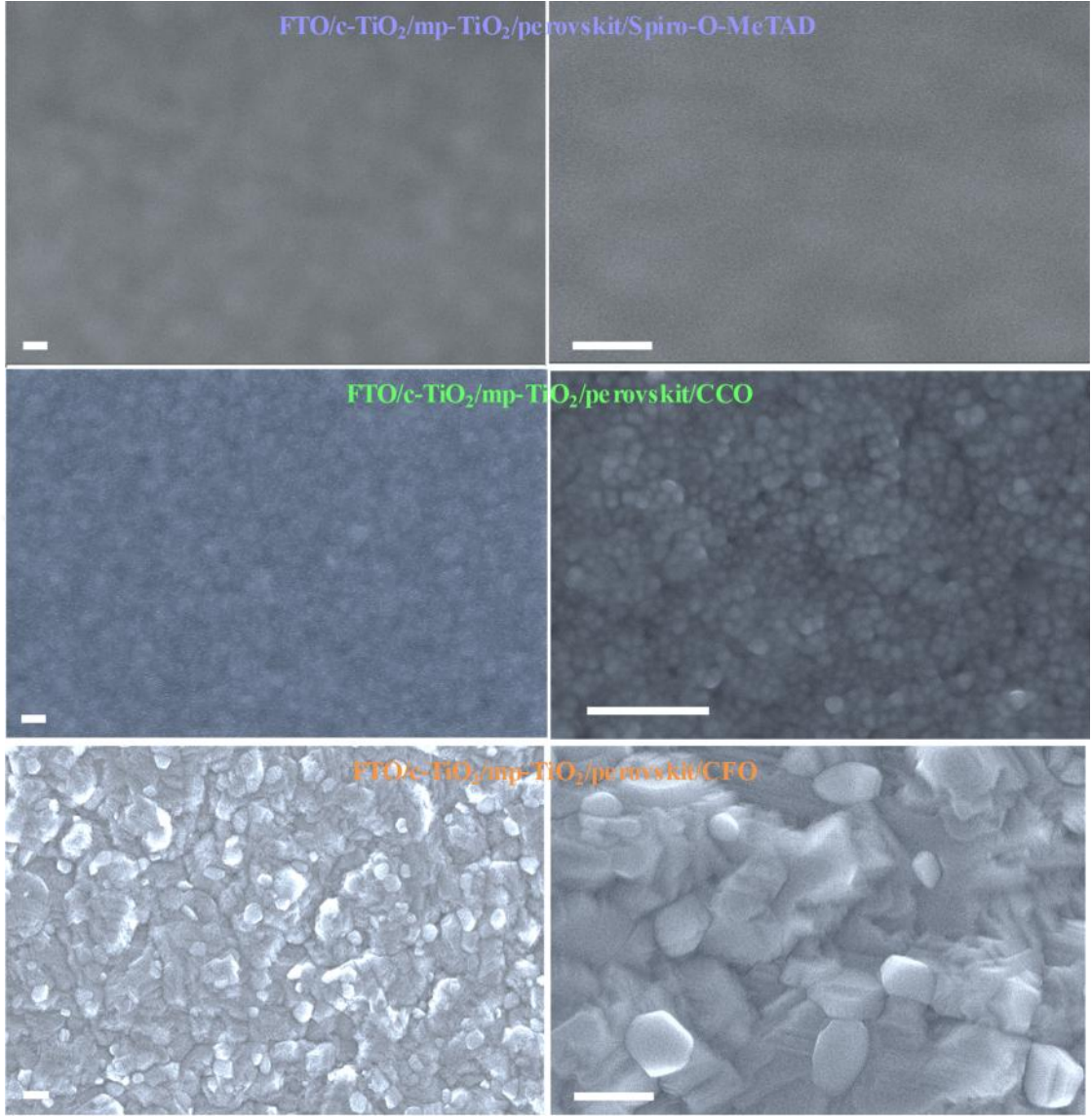
Perovskit filmin yüzey kalitesi fotovoltaiik performans açısından son derece önemlidir. Tane sınırlarında oluşan çatlaklar ya da boşluklar hem rekombinasyona hem de akım kaçaklarına neden olacağından mümkün oldukça sıkı ve düşük pürüzlülüğe sahip bir film eldesi tercih edilmektedir. Tez çalışması kapsamında üretilen üç katyonlu perovskit filme ait FE-SEM ve AFM görüntüleri Şekil 4.24’te verilmiştir. HTL içermeyen perovskit filmin uniform bir şekilde büyüdüğü ve tane sınırlarında iğne-delikleri bulunmayıp iyi morfolojik kalitede oluştuğu söylenebilir. Ortalama tane boyutunun 300-500 nm aralığında değiştiği görüntünün kaliteli bir HTL kaplaması için uygun bir

pürüzlülüğe sahip olduğu da görülmektedir. Yüzey görüntülerinden elde edilen bilgiler doğrultusunda perovskit tabakanın üretimi için hazırlanan çözeltinin, büyütme işleminin ve ortam koşullarının yeterli derecede iyi olduğu; deneysel süreçlerde herhangi bir problem olmadığı söylenebilir.



Şekil 4.24. *FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ alttaş yüzeyine biriktirilmiş perovskit filmin (a) üstten FE-SEM (bar uzunluğu 200 nm) ve (b) AFM görüntüleri*

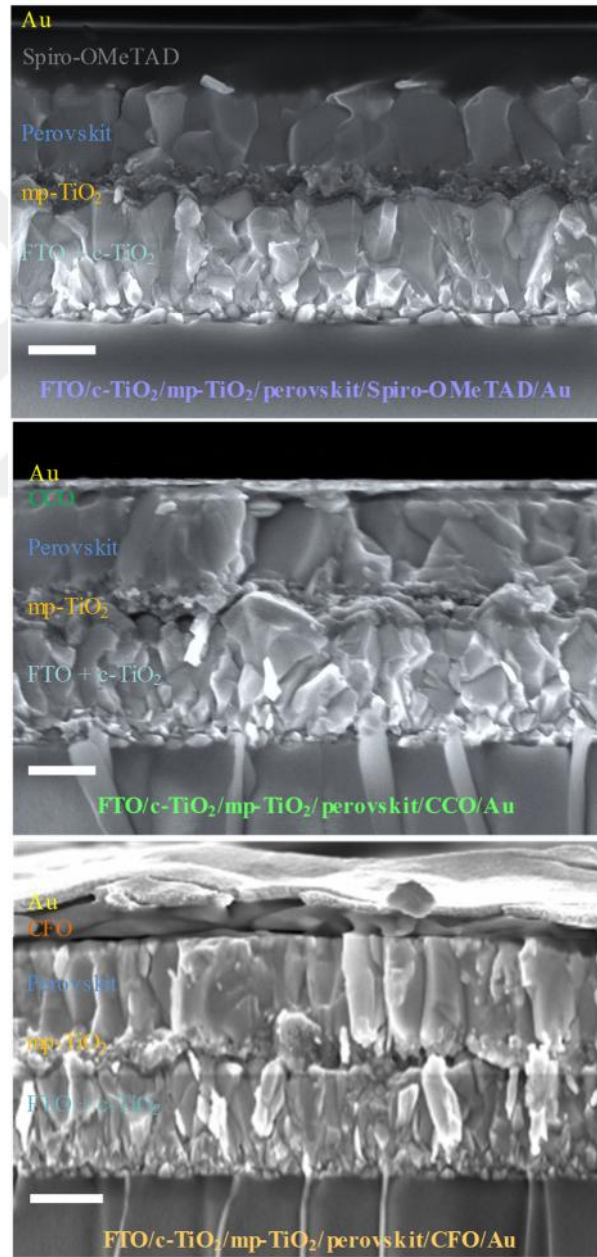
Şekil 4.25'te optimum koşullarda hazırlanan HTL filmlerin üç katyonlu perovskit tabaka üzerindeki FE-SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında verilmiştir. Perovskit/spiro-OMeTAD yüzey görüntüsü incelendiğinde spiro-OMeTAD'ın perovskit yüzeyinde homojen ve iğne-deligi içermeyen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Polimerik yapısından dolayı net bir görüntü elde edilemese de perovskit tabakanın tamamen kaplandığı açık bir şekilde görülmektedir. Mevcut görüntü perovskit/spiro-OMeTAD için literatürde rapor edilen görüntüler ile benzer bir morfoloji sunmaktadır (Zhang vd., 2017b). 10 mg/mL konsantrasyonda hazırlanan CCO çözeltisinin de perovskit yüzeyinde homojen dağılımlı uniform bir film oluşturduğu söylenebilir. Bu durum CCO nanoparçacıkların düşük yüzey pürüzlülüğü ve tane boyutu ile açıklanabilir. Öte yandan CCO ile kıyaslandığında daha büyük tane boyutu ve pürüzlülük değerine sahip CFO filmin perovskit tabaka yüzeyinde uniform bir film oluşturduğu ancak daha pürüzlü olduğu görülmektedir. Büyük tane boyutunun yük taşınımında bir avantaj sağlaması beklenirken pürüzlü yüzey morfolojisinin metal üst kontak ve perovskit arayüzeyler ile temas noktalarında sorun yaşanması da beklenmektedir.



Şekil 4.25. FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ alttaş yüzeyine biriktirilmiş perovskit/HTL filmlerinin üstten FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 200 nm)

Hem spiro-OMeTAD hem de inorganik HTL tabanlı hücrelerin tüm katmanlarına ait kesit alan FE-SEM görüntüleri Şekil 4.26’da verilmiştir. Kesit alan FE-SEM görüntülerinden spiro-OMeTAD ve CCO HTL tabanlı hücrelerin tüm katmanlarının iyi bir arayüz ile birbirine bağlandığı anlaşılmaktadır. Her iki hücre için de spiro-OMeTAD malzemesinin polimerik doğasının, CCO malzemesinin ise küçük tane boyutunun perovskit yüzey pürüzlülüğünün ve tane sınırlarının doldurmasında aktif bir rol oynadığı söylenebilir. CFO HTL tabanlı hücrenin kesit alan FE-SEM görüntüsü incelendiğinde ise pürüzlü yüzey morfolojisinin beklenildiği gibi hem perovskit hem de Au üst elektrot ile

bazı bölgelerde bağlantı problemleri yaşandığı görülmektedir. Bu durum Au elektrotun yüzey morfolojisindeki dalgalanmalardan da net bir şekilde belli olmaktadır. Arayüzeyde meydana gelen boşlukların yük taşınımında ve iletiminde sınırlayıcı bir rol oynaması olasıdır. Tüm hücrelerde c-TiO₂, mp-TiO₂, perovskit ve altın tabakalarının kalınlıklarının sırasıyla ~30, ~150, ~500 ve ~80 nm olduğu tespit edilmiştir. İlgili hücrelerdeki HTL film kalınlıkları ise spiro-OMeTAD, CCO ve CFO için sırasıyla ~240, ~70 ve ~170 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.26. Spiro-OMeTAD ve inorganik HTL katmanlı hücrelerin kesit alan FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)

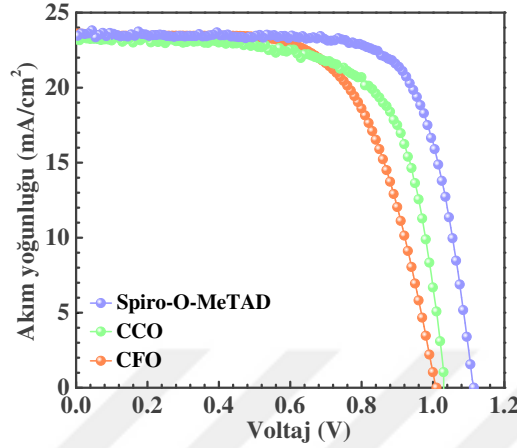
4.2. Hücrelerin Fotovoltaik Performans Analizleri

Bu bölümde, spiro-OMeTAD ve inorganik HTL tabanlı hücrelerin aynı şartlar altında ölçülen fotovoltaik analizler sonucunda elde edilen bulgular paylaşılmıştır. Ayrıca, üretilen güneş hücrelerinin arayüzey durumları hakkında bilgi sunan empedans analizleri ile kararlılık test sonuçlarına dair bulgular da bu bölümde sunulmuş ve tartışılmıştır.

4.2.1. Üretilen hücrelerin fotovoltaik analizleri

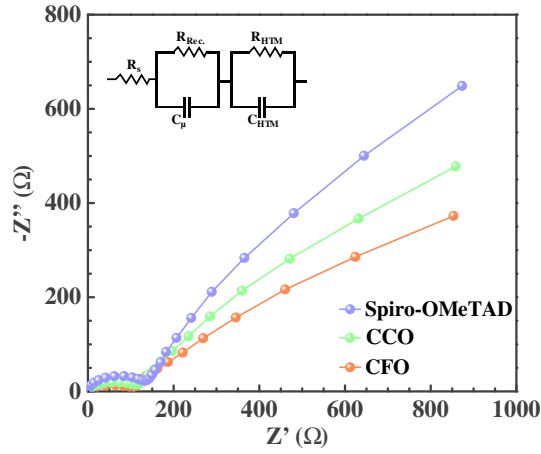
Gerekli optimizasyon çalışmaları sonrasında CCO ve CFO HTL malzemelerinin hücre mimarisine başarılı bir şekilde entegrasyonundan sonra ilgili hücrelerin fotovoltaik özellikleri incelenmiştir. Tez kapsamında üretilen CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı güneş hücrelerinden en yüksek verime sahip hücrelerin J-V eğrileri Şekil 4.27’de verilmiş olup; ortalama aygıt performans değerleri Tablo 4.8’de sunulmuştur. Üretilen 20 piksel içinde en iyi fotovoltaik performansa sahip CCO HTL tabanlı hücre için V_{oc} değeri 1.04 V, J_{sc} değeri 23.20 mA/cm² ve FF değeri 0.69 olarak ölçülmüş ve %16.68 verim değeri elde edilmiştir. Benzer şekilde CFO HTL tabanlı en iyi performansa sahip hücre için bu değerler $V_{oc} = 1.01$ V, $J_{sc} = 23.61$ mA/cm² ve FF = 0.65 olarak ölçülmüş ve %15.52 verim değeri elde edilmiştir. Benzer şartlar altında gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarından en iyi performansa sahip kontrol hücresinin verim değeri ise %19.36 olarak tespit edilmiştir. Tablo 4.8 incelendiğinde benzer J_{sc} değerinin yanısıra; CCO HTL tabanlı hücrenin özellikle V_{oc} ve FF parametrelerinin spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücreden daha düşük olduğu dikkati çekmektedir. Yüksek mobilite ve uyumlu enerji seviyeleri dikkate alındığında küçük tane boyutuna sahip CCO nanoparçacıkların birim alanda daha fazla tane sınırı içermesinden dolayı, yüklerin taşınmasında daha yüksek dirençle karşılaştıkları ve bu nedenle daha düşük hücre performansına neden olduğu sonucuna varılmıştır (Li vd., 2016; Maciejczyk, Ivaturi ve Robertson, 2016; Chu vd., 2017). Ayrıca, kristal doğasından dolayı CCO HTL malzemesinin gerek perovskit/CCO gerekse CCO/Au arayüzeylerinde yük tuzaklarına neden olması da düşük V_{oc} ve FF değerlerinin nedenleri arasında olabilir. CFO HTL tabanlı hücrenin ise CCO HTL tabanlı hücreden kısmen daha iyi bir J_{sc} değeri sunduğu görülmektedir. Bu durum büyük tane boyutundan (daha az tane sınırı) dolayı CFO HTL filmin yükleri Au elektrota daha etkin bir şekilde iletmesine atfedilebilir (Bi vd., 2015; Jeon vd., 2018). Ancak, yüzey ve kesit alan FE-SEM görüntülerinden de net bir şekilde görüldüğü gibi arayüzeyde meydana gelen tuzak

durumlarının hücre içerisindeki rekombinasyon olasılığını arttırması ve arayüzeyde bir dirence sebep olması sebebiyle daha düşük V_{oc} ve FF değerleri elde edilmiştir. Bu durum Şekil 4.18’de verilen TRPL analizleri ile de desteklenmektedir.



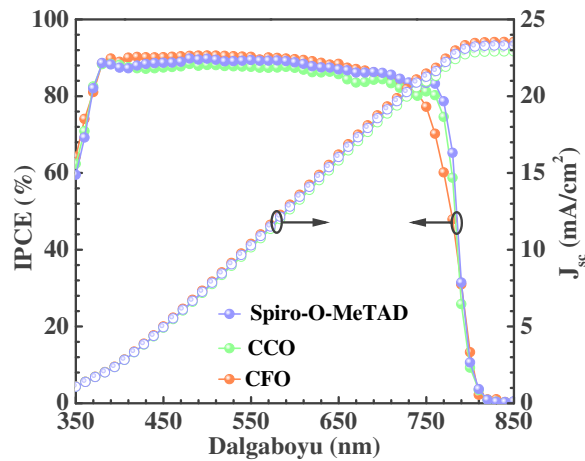
Şekil 4.27. Farklı HTL tabakalara sahip en yüksek verimli hücrelerin J-V eğrileri

Perovskit/HTL arayüzeyindeki rekombinasyon ve yük difüzyon kinetiğini daha iyi anlamak amacıyla, hücre içindeki yük taşıma özellikleri empedans analizleri (EIS) yardımıyla incelenmiştir (Şekil 4.28). Açık devre koşullarında (0 mV beslem ve 100 mW/cm² ışık yoğunluğu altında) gerçekleştirilen ölçüm sonucunda elde edilen Nyquist eğrisinde görülen yüksek frekans arkı HTL boyunca boşluk difüzyonuna atfedilmekte ve R_{HTL} (HTL direnci) olarak ifade edilmektedir. CCO (0.12 k Ω) ve CFO (0.11 k Ω) HTL tabanlı hücrelerin spiro-OMeTAD (0.14 k Ω) ile kıyaslandığında kısmen daha düşük bir R_{HTL} direncine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum perovskit tabakadan ekstrakte edilen boşlukların Au metal elektrota etkin bir şekilde iletildiğini ifade etmektedir. Öte yandan, rekombinasyon direnci (R_{rec}) olarak adlandırılan ve perovskit/HTL arayüzeyindeki rekombinasyona karşı gösterilen direncin bir ölçüsü olan düşük frekans arkında CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrelerin direnç değerleri sırasıyla 1.84 k Ω , 1.59 k Ω ve 2.31 k Ω olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.28’de verilen eş-devre modeli kullanılarak elde edilen bu sonuç, CCO tabanlı hücrede düşük V_{oc} değerinin arayüzeydeki rekombinasyon olabileceğini desteklemektedir. Bu sonuç Şekil 4.17 ve 4.18’de verilen PL analizleri ile de örtüşmektedir.



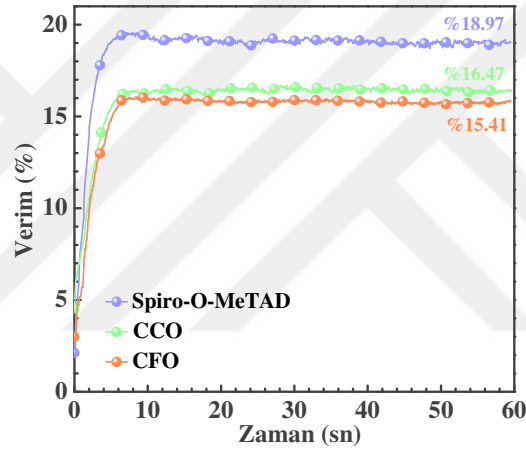
Şekil 4.28. Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin Nyquist grafikleri ($V_{app} = 0$ mV), İç şekil analiz için kullanılan eşdeğer devre modelini göstermektedir

Şekil 4.29’da verilen IPCE spektrumlarından tüm hücrelerin geniş bir dalgaboyu aralığında iyi bir elektron dönüşüm verimliliği sunduğu görülmektedir. IPCE spektrumunda yaklaşık 800 nm civarında görülen on-set değeri de hem soğurum hem de PL analizleri ile uyum içindedir. Integre J_{sc} ölçümlerinden (Şekil 4.29) CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücreler için sırasıyla 23.01, 23.39 ve 23.26 mA/cm^2 J_{sc} değeri elde edilmiş olup bu değerler J-V eğrilerinden elde edilen J_{sc} değerlerini desteklemektedir. Farklı ışık kaynakları ile elde edilen J_{sc} değerleri ışık kaynaklarından kaynaklanabilecek olası şiddet ve dalgaboyu kayması hatalarının ilgili hücreler için söz konusu olmadığını göstermektedir.



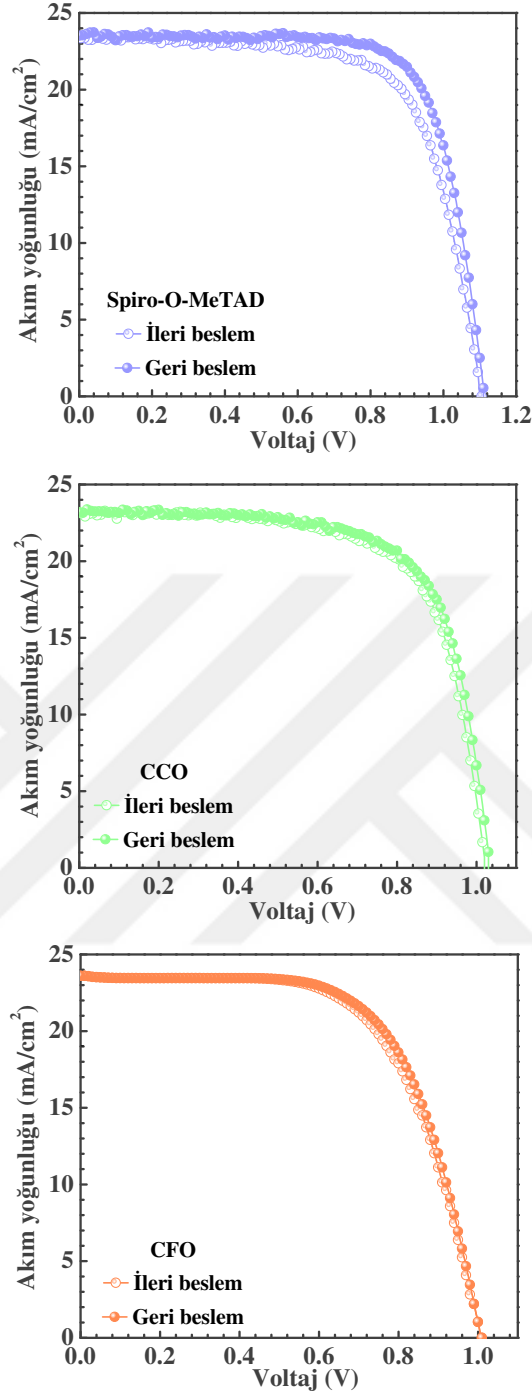
Şekil 4.29. Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin IPCE spektrumları ve integre J_{sc} değerleri

Bir fotovoltaik aygıtın ticarileşmesi aşamasında anlık veriminin yanında zamana bağlı olarak kararlı bir verim sunması da önemli bir kriterdir. MPP noktasında 60 sn süre ile ölçülen kararlı güç dönüşüm verimi CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücreler için sırasıyla %16.5, %15.4 ve %19.0 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.30). Verim kararlılıkları kıyaslandığında CCO ve CFO HTL tabanlı hücreler ölçüm boyunca kararlı bir değer gösterirken spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrenin ölçümün ilk saniyelerinde küçük bir boyun verdiği ve verimin kısmen düşerek kararlı kaldığı görülmektedir. Bu durum spiro-OMeTAD ve katkılı bir çok HTL malzemesi için bilinen bir karakteristik davranış olup hücre içerisindeki yük dengesizliğinden ve iyon göçünden kaynaklandığı bilinmektedir (Seo vd., 2018).



Şekil 4.30. Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin 60 sn süre ile MPP noktasında ölçülen kararlı verimleri

Yüksek verimliliğine karşın spiro-OMeTAD HTL tabakasının önemli sorunlarından biri de içeriğindeki katkılardan dolayı iyon akümülyasyonuna ve iyon göçüne karşı göstermiş olduğu düşük dirençtir. Histeresis etkisi olarak da tanımlanan bu etki ileri beslem ve geri beslem J-V ölçüm sonuçlarındaki farklılıklardan belirlenebilmektedir. Şekil 4.31’de açık bir şekilde görüldüğü gibi histeresis etkisi CCO ve CFO HTL tabanlı hücreler için ihmal edilir derecede küçükken (her iki hücre için de ~%0.4); spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücre için yaklaşık ~%1.1 verim farkına sebep olmaktadır (Tablo 4.7).



Şekil 4.31. Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin ileri beslem ve geri beslem J-V karakteristikleri

Elde edilen sonuçlar Şekil 4.30’da verilen MPP tarama sonuçları ile de uyum içindedir. Bu durum CCO ve CFO malzemelerinin yüksek boşluk mobilitesinden dolayı arayüzeyde yük birikimine mücadele etmemesine ve katkı iyonu içermemesine atfedilebilir (Nejand vd., 2016; Jin vd., 2017).

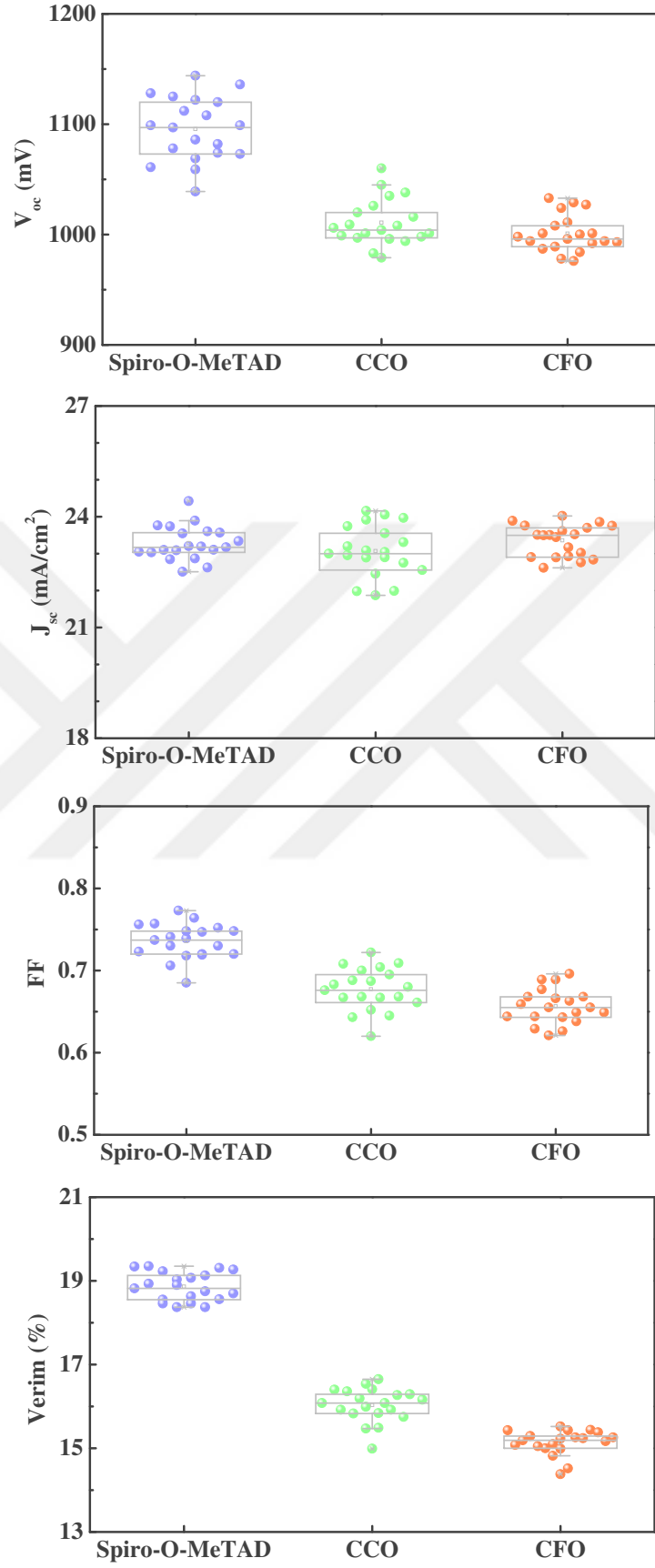
Tablo 4.7. Farklı HTL tabanlı hücrelere ait ileri beslem ve geri beslem fotovoltik performans değerleri

Hücre		V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
Spiro-OMeTAD	İleri Beslem	1.10	23.36	0.71	18.24
	Geri Beslem	1.11	23.52	0.74	19.31
CCO	İleri Beslem	1.02	23.16	0.67	15.84
	Geri Beslem	1.03	23.19	0.68	16.24
CFO	İleri Beslem	1.00	23.58	0.64	15.09
	Geri Beslem	1.01	23.57	0.65	15.47

İhmal edilebilir hysteresis ve MPP noktasında ölçülen kararlı verime ek olarak, tekrarlanabilirlik de PGH'lerinin ticarileşmesi yolunda önemli faktörlerden biridir. Tüm hücre türlerinde fotovoltik metriklerin dar bir istatistiksel dağılımına sahip mükemmel tekrarlanabilirlik, Şekil 4.32 ve Tablo 4.8'de görülmektedir. V_{oc} , J_{sc} ve FF parametreleri için tüm hücreler benzer bir güvenilirlik dağılımı gösterirken bunun bir sonucu olarak verim değerleri ± 0.3 ile ± 0.4 arasında dar bir aralıkta elde edilmiştir. Tüm bu özellikler, kararlı ve sürdürülebilir PGH'leri için inorganik CCO ve CFO malzemelerini umut verici HTL malzemeleri olarak ön plana çıkarmaktadır.

Tablo 4.8. Farklı HTL tabanlı hücrelere ait şampiyon ve ortalama (20 piksel) fotovoltik performans değerleri

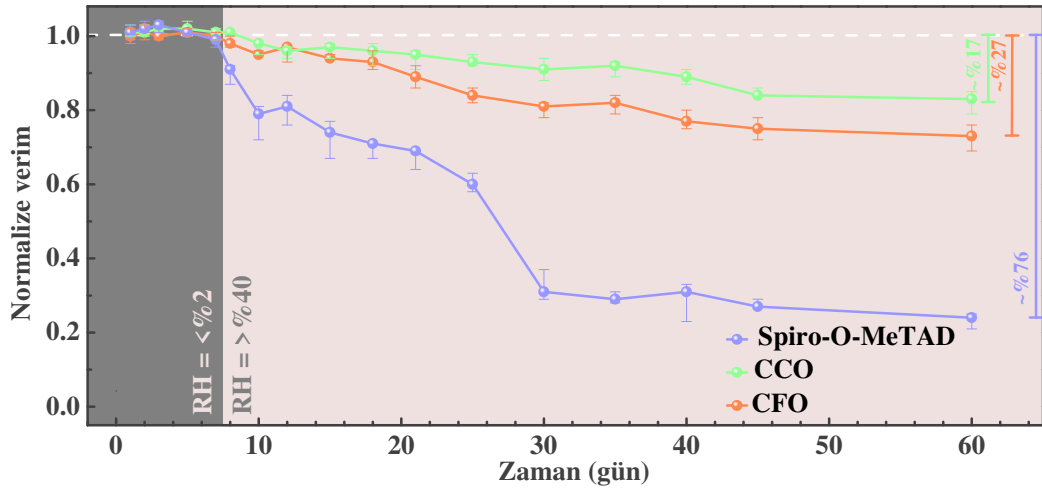
Hücre		V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
Spiro-OMeTAD	Şampiyon	1.11	23.48	0.74	19.36
	Ortalama	1.10 $\pm$ 0.03	23.28 $\pm$ 0.46	0.74 $\pm$ 0.02	18.87 $\pm$ 0.34
CCO	Şampiyon	1.04	23.20	0.69	16.68
	Ortalama	1.01 $\pm$ 0.02	23.07 $\pm$ 0.69	0.68 $\pm$ 0.03	16.04 $\pm$ 0.40
CFO	Şampiyon	1.01	23.61	0.65	15.52
	Ortalama	0.99 $\pm$ 0.02	23.36 $\pm$ 0.43	0.66 $\pm$ 0.02	15.12 $\pm$ 0.28



Şekil 4.32. Spiro-OMeTAD (20 piksel), CCO (20 piksel) ve CFO (20 piksel) HTL tabanlı hücrelerin PV metrikleri

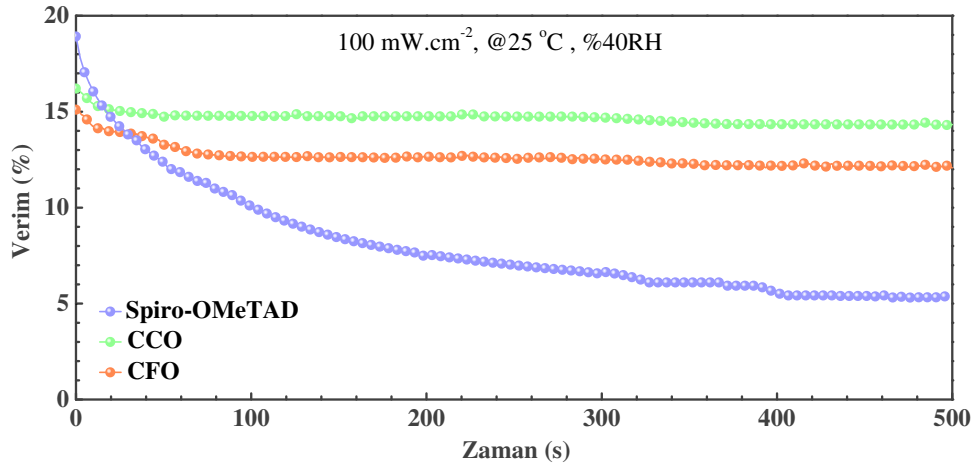
4.2.2. Üretilen hücrelerin kararlılık testleri

PGH'lerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engellerden biri şüphesiz kararlılıktır. İlgili tez çalışması kapsamında üretilen hücrelerin kararlılık testleri hem kuru-hava (<%2 nem) ve dış ortam (>%40 nem) koşullarında raf-ömrü kararlılığı hem de sürekli ışınlam altında operasyonel kararlılık olmak üzere farklı şekillerde gerçekleştirilmiştir. Her HTL tabanlı hücreden 4 piksel üretilerek raf-ömrü testleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.33'te sunulmuştur. Hücreler ilk 7 gün süre ile kuru-hava içerisinde ve karanlık bir ortamda bekletilerek belli zaman aralıklarında J-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 7 günlük verim çizelgesi dikkate alındığında tüm hücre türlerinin benzer bir karakteristik davranış sergilediği ve kuru-hava ortamında ilgili süre boyunca kararlı bir verim sunduğu görülmektedir. Daha sonra, tüm hücreler ~%40-50 bağıl neme sahip karanlık bir ortamda 53 gün boyunca bekletilmeye devam etmiştir. Belli zaman aralıklarında J-V ölçümleri alınan hücrelerin verim çizelgesine bakıldığında spiro-OMeTAD tabanlı hücrenin çok kısa bir sürede nemden ve oksijenden hızla etkilenecek bozulmaya başladığı dikkati çekmektedir. Bu durum spiro-OMeTAD HTL tabakası içerisinde bulunan higroskopik karakterli Li ve tBP iyonlarına atfedilebilir. Öyle ki; yüksek mobilite değerine sahip Li iyonlarının perovskit yapısına hatta ETL tabakasına kadar penetre olarak aygıt performansını olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (Seo vd., 2018; Wang vd., 2018). Öte yandan, CCO ve CFO HTL tabanlı hücrelerin 60 gün sonunda başlangıç verim değerlerine göre sırasıyla %83 ve %74'ünü koruduğu tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 4.19'da verilen temas açısı ölçümlerinden de görüldüğü gibi katkı maddesi içermeyen CCO ve CFO malzemelerinin perovskit tabakası üzerinde nem ve oksijene karşı engelleyici bir tabaka gibi davranışına ve hidrofobik doğasına atfedilebilir (Yadav vd., 2017).



Şekil 4.33. Farklı HTL tabakalı hücrelerin uzun dönem raf kararlılıkları

Raf-ömrü kararlılık testlerinin yanında operasyonel kararlılık testleri de oldukça önemlidir. Elde edilen hücrelerin operasyonel kararlılık testleri MPP koşullarında 100 mWcm² ışınım altında ve ~%40 nemli azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında herhangi bir termal işlem uygulanmamış hücreler peltier yardımıyla oda sıcaklığında tutulmuştur. CCO ve CFO HTL tabanlı hücreler, başlangıç verimlerinin yaklaşık %88'ini 500 saate kadar koruyarak olağanüstü bir foto-kararlılık göstermiştir (Şekil 4.34). Buna karşılık, spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrenin verimi ilk saatlerde hızlı bir bozunum eğrisi gösterirken bozunum hızı daha sonra yavaşlayarak devam etmiştir. İlk saatlerde meydana gelen hızlı bozunum spiro-OMeTAD HTL tabanlı PGH'lerinde ışınım-maruziyeti (light-exposure) etkisi olarak bilinmektedir. Spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrenin verimi ise 500 saat sonunda %70 oranında azalmıştır. Kararlılık sorunu, esasen spiro-OMeTAD'deki perovskit tabakaya nüfuz etme eğiliminde olan çok hareketli Li iyonlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, amorf spiro-OMeTAD malzemesinin uzun operasyonel koşullarda artan sıcaklığa bağlı olarak kristallenmeye başlaması ve buna bağlı olarak film kalitesindeki yaşanan kötüleşme de kararlılık problemini tetikleyen etkenlerdendir. Tez kapsamında üretilen CCO ve CFO HTL tabanlı hücrelerin yüksek operasyonel kararlılık göstermesi PGH'lerinde inorganik HTL malzemelerinin kullanımının ne kadar önemli bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.34. Farklı HTL tabakalı hücrelerin uzun dönem operasyonel kararlılıkları

4.3. Üretilen hücrelerin maliyet analizi

Kararlılığa ek olarak, maliyet de PGH'lerinin ticarileşmesi yolunda önemli faktörlerden biridir. Özellikle hücre üretim maliyetinin büyük bir kısmının spiro-OMeTAD HTL filminden kaynakladığı düşünülürse alternatif malzemelerin maliyet avantajına sahip olup olmadığı sorusu da önemli bir araştırma konusu olmaktadır. Tez çalışması kapsamında üretilen inorganik HTL tabanlı hücrelerin spiro-OMeTAD tabanlı hücre ile kıyaslanabilir verim ve üstün kararlılık performanslarına ek olarak maliyet avantajını vurgulamak amacıyla yaklaşık maliyet analizi de yapılmıştır (Tablo 4.9). Benzer başlangıç malzemeleri ve üretim koşulları sebebiyle yalnızca CCO içeren çözeltinin spiro-OMeTAD HTL çözeltisi ile kıyaslaması yapılmıştır. Bu maliyet karşılaştırması işgücü maliyeti, enerji tüketimi v.b. gibi diğer harcamalar göz önüne alınmadan yapılmış olup kullanılan kimyasal malzemeler için Sigma-Aldrich firması referans alınmıştır.

Tez çalışmasının deneysel kısmında detaylı olarak verildiği gibi ilgili HTL çözeltilerini elde etmek için kullanılan başlangıç malzemelerinin miktarları Tablo 4.9'da paylaşılmıştır. 90 mg spiro-O-MeTAD tozunun 1 mL klorobenzen çözücüsünde çözündürülmesi ile elde edilen spiro-O-MeTAD çözeltisi ile yaklaşık olarak 25 adet hücre üretilabilmektedir. Bu da hücre başına spiro-O-MeTAD HTL maliyetinin yaklaşık 1.4 € civarında olduğunu ifade etmektedir. Öte yandan, yaklaşık 1.8 g CCO tozunu elde etmek için başlangıç malzemeleri ve geri yıkama süreçleri dahil toplamda 17.34 € değerinde bir maliyet gereklidir. CCO çözeltisinin 10 mg/mL optimum konsantrasyonda hazırlandığı göz önünde bulundurulduğunda elde edilen toz miktarı ile 180 mL çözelti

hazırlanabilmekte ve yaklaşık 4500 adet hücre üretilebilmektedir. Bu da CCO HTL malzemesi için hücre başına maliyetin yaklaşık 0.004 € civarında yani yaklaşık 350 kat daha ucuz olduğu anlamına gelmektedir. Sonuç olarak PGH'lerinin üretim maliyeti Si tabanlı hücreler ile kıyaslandığında hücre/modül bazında kat be kat ucuz olsa da; kendi içerisinde üretim maliyetinin çok ciddi bir kısmını spiro-O-MeTAD tabakası oluşturmaktadır. Ancak hem bu tez çalışmasında hem de literatürde inorganik HTL tabanlı malzemeler için rapor edilen maliyet oranları göz önünde bulundurulduğunda uygun bir inorganik HTL malzemesinin zaten avantajlı olan PGH'lerini ticarileşme yolunda çok daha cazip kılacağı aşıkardır.

Tablo 4. 9. *Spiro-OMeTAD ve CCO HTL malzemeleri için yaklaşık maliyet araştırması*

HTL	Malzemeler	Kullanılan Miktar	Maliyet (€)	Çözeltili Miktarı	Hücre Sayısı (adet)	Hücre Başına Maliyet (€)
Spiro-O-MeTAD	Spiro-O-MeTAD	90 mg	34.15	1 ml	25	1.39
	CB	1 ml	0.24			
	Li-TFSI (ACN)	20.6 µl	0.09			
	tBP	35.6 µl	0.12			
	Toplam		34.60 €			
CCO	Cu(NO ₃) ₂	4.75 g	2.41	1.8 g	4500	0.004
	Cr(NO ₃) ₃	8.08 g	8.65			
	NaOH	8 g	0.33			
	DIW	100 ml	0.20			
	HCl	50 ml	1.92			
	Etanol	50 ml	3.83			
	Toplam		17.34 €			

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu bölümde tez çalışması kapsamında elde edilen bulguların genel bir değerlendirmesinin yapıldığı sonuçlar ve bu alanda çalışan bilim insanlarına/lisansüstü öğrencilerine çeşitli önerilerin paylaşıldığı öneriler bölümleri yer almaktadır.

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında perovskit hücre mimarisinde HTL olarak kullanılan spiro-OMeTAD malzemesinin yüksek maliyet, kararlılık problemi gibi olumsuz yönlerini bertaraf etmek amacı ile hidrotermal yöntemle elde edilen inorganik delafosit malzemelerin n-i-p konfügurasyonlu hücre mimarisinde HTL olarak kullanımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda üretilen CCO ve CFO malzemelerinin HTL malzemesi olarak kullanılabilirliğini test etmek amacıyla enerji seviyelerinin belirlenmesi, su temas açısı ölçümleri, pürüzlülük değerleri ve mobilite ölçümleri gibi çeşitli analizler gerçekleştirilmiş ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Çeşitli optimizasyon çalışmaları neticesinde delafosit malzemeler kullanılarak elde edilen güneş hücrelerinin fotovoltaiik karakterizasyonları da tamamlanmış ve kabul edilebilir derecede iyi verim değerleri elde edilmiştir. CCO ve CFO HTL tabanlı hücreler için sırasıyla %16.7 ve %15.5 olarak ölçülen verim değerlerinin gerek tez çalışması kapsamında üretilen spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücre (%19.4) ile gerekse literatürde rapor edilen inorganik HTL tabanlı çalışmaların büyük bir çoğunluğu ile kıyaslanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Optimizasyon sonuçları değerlendirildiğinde HTL filmin yüzey kalitesinin hücre performansı üzerinde çok önemli etkileri olduğu ve çözelti konsantrasyonu, dönme hızı, kat sayısı, tane boyutu ve kullanılan çözücü türü gibi parametrelerin iyi verimlilik sunan hücre elde etmek için göz önünde bulundurulması gerektiği; tüm bu parametrelerin arayüzey durumları, rekombinasyon oranı ve yük iletim kinetiği üzerinde önemli etkileri olduğu sonucuna varılmıştır.

Elde edilen verim değerlerinin yanısıra inorganik HTL tabanlı hücrelerin raf-ömrü ve operasyonel şartlar altında ölçülen kararlılık testlerinin beklenildiği gibi spiro-OMeTAD'a göre çok daha iyi sonuçlar vermesi zamana ve çeşitli faktörlere (nem, ışık, ortam gibi) bağlı olarak delafosit malzemelerinin perovskit hücrelerin ticarileşmesi

yolunda önemli bir engel olan kararlılık problemine çözüm getirecek malzemeler olabileceği sonucuna varılmıştır.

Yine bu hücre türünün ticarileşmesi yolunda önemli engellerden biri olan spiro-OMeTAD malzemesinin maliyet probleminin yaklaşık 350 kat daha ucuza elde edilebilme potansiyeli sunan ilgili delafosit malzemeler ile çözülebileceği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, inorganik delafosit malzemelerin, üretim süreçlerinin de iyileştirilmesi ile PGH'lerinin ticarileşme yolundaki bir çok engeli ortadan kaldıracabilecek bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2. Öneriler

Son yıllarda kolay üretim süreci, ayarlanabilir opto-elektronik özellikler ve yüksek performansları ile fotovoltaiik hücreler arasında dikkate değer gelişmelerin rapor edildiği perovskit hücrelerin ticarileşmesinin önündeki en büyük engellerden biri kullanılan spiro-OMeTAD malzemesinden kaynaklı kararlılık ve maliyet problemleridir. Bu noktada katkı maddesi içermeyen inorganik karakterli alternatif HTL malzemelerinin geliştirilmesi ve hücre mimarisine uygulanarak mevcut problemlerin çözülmesi, perovskit hücrelerin ticarileşme potansiyelinin pratiğe dönüşmesi açısından oldukça önemlidir.

Bu tez çalışması ülkemizde perovskit güneş hücreleri alanında yayımlanan ilk doktora tezlerinden biri olması bakımından büyük önem taşımakta olup, rapor edilen tüm bulguların bu alanda çalışan/çalışacak bilim insanlarına/lisansüstü öğrencilerine bir nebze de olsa ışık tutması temenni edilmektedir. Bu kapsamda elde edilen bulgulara ek olarak aşağıda verilen önerilerin de dikkate alınmasının yeni projelerin oluşumuna öncülük edeceği ve mevcut projelerin de gelişimine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen bulgularda da net bir şekilde görüldüğü gibi inorganik karakterli HTL malzemelerinin gerek tane boyutu ve kristal yapısı gerekse üretim süreçlerine bağlı olarak arayüzey problemlerine sebep olduğu görülmektedir. Bu ve benzeri sorunlardan kaçınmak amacıyla önerilen HTL malzemelerinin perovskit yüzeyine büyütülmesinde atomik tabaka biriktirme (ALD), fiziksel buhar depolama (PVD) gibi vakum teknolojilerinin kullanılması ile arayüzey problemlerinin minimize edilmesi mümkündür.

Çeşitli katkılar ile elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi ya da çeşitli bağlayıcılar ile yüzey sorunlarının minimize edilmesi de mevcut problemlerin çözümünde ve yüksek performanslı hücrelerin elde edilmesinde katkı sağlayacak yollardan sayılabilir.

Kuru-hava / dış ortam raf-ömrü ve/veya operasyonel kararlılık testlerine ek olarak önerilen HTL malzemelerinin ısı kararlılıklarının da test edilmesi rapor edilen çalışmanın kalitesi açısından önemli bir parametre olarak sayılabilir.

Kararlılık probleminin çözümünde kullanılabilecek bir diğer yöntem de mühürleme (encapsulation) yöntemidir. Üretilen hücrelerin uygun mühürleme malzemeleri ile mühürlenerek uzun dönem aygıt kararlılığına katkı sağlanması olasıdır. Mühürleme alanında geliştirilecek yeni yöntemlerin/malzemelerin perovskit hücre alanında önemli bir eksik olduğundan bu konuda yeni yöntemlerin/malzemelerin geliştirilmesi önerilmektedir.

Hem tez çalışmasında sunulan malzemeler hem de alternatif inorganik malzemelerin perovskit-HTL çözücü etkileşiminden olumsuz etkilenmesini önlemek amacıyla önerilen malzemelerin p-i-n yapılı ters (inverted) güneş hücresi mimarisinde de denenerek yüksek hücre performansına sahip kararlı hücrelerin elde edilmesi olasıdır.

KAYNAKÇA

- Abdi-Jalebi, M., Pazoki, M., Philippe, B., Dar, M. I., Alsari, M., Sadhanala, A., Diytini, G., Imani, R., Lilliu, S., Kullgren, J., Rensmo, H., Gratzel, M., Friend, R. H. (2018). Dedoping of lead halide perovskites incorporating monovalent cations. *Acs Nano*, 12, (7), 7301-7311.
- Akin, S., Gulen, M., Sayin, S., Azak, H., Yildiz, H. B., Sonmezoglu, S. (2016). Modification of photoelectrode with thiol-functionalized calix[4]arenes as interface energy barrier for high efficiency in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 307, 796-805.
- Akin, S., Erol, E. ve Sonmezoglu, S. (2017). Enhancing the electron transfer and band potential tuning with long-term stability of ZnO based dye-sensitized solar cells by gallium and tellurium as dual-doping. *Electrochimica Acta*, 225, 243-254.
- Akin, S., Liu, Y., Dar, M. I., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Turan, S., Sonmezoglu, S. (2018a). Hydrothermally processed CuCrO₂ nanoparticles as an inorganic hole transporting material for low-cost perovskite solar cells with superior stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, (41), 20327-20337.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. (2018). *Emerging materials for energy conversion and storage: Metal oxide nanoparticles as electron transport layer in third generation solar cells*, Amsterdam: Elsevier.
- Akin, S., Ulusu, Y., Waller, H., Lakey, J. H., Sonmezoglu, S. (2018b). Insight into interface engineering at TiO₂/dye through molecularly functionalized Caf1 biopolymer. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, (2), 1825-1836.
- Ameen, S., Rub, M. A., Kosa, S. A., Alamry, K. A., Akhtar, M. S., Shin, H. S., Seo, H. K., Asiri, A. M., Nazeeruddin, M. K. (2016). Perovskite solar cells: Influence of hole transporting materials on power conversion efficiency. *Chemsuschem*, 9, (1), 10-27.
- Annual Energy Outlook. (2017). *Annual Energy Outlook 2017 with projections to 2050*. AEO2017, Washington: U.S. Energy Information Administration.
- Aristidou, N., Sanchez-Molina, I., Chotchuangchutchaval, T., Brown, M., Martinez, L., Rath, T., Haque, S. A. (2015). The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers. *Angewandte Chemie-International Edition*, 54, (28), 8208-8212.

- Arora, N., Dar, M. I., Hinderhofer, A., Pellet, N., Schreiber, F., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2017). Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science*, 358, (6364), 768-771.
- Ates Sonmezoglu, O., Akin, S., Terzi, B., Mutlu, S., Sonmezoglu, S. (2016). An effective approach for high-efficiency photoelectrochemical solar cells by using bifunctional DNA molecules modified photoanode. *Advanced Functional Materials*, 26, (47), 8776-8783.
- Bashi, A., Shukla, S., Lew, J. H., Shukla, S., Bruno, A., Gupta, D., Baikie, T., Patidar, R., Akhter, Z., Priyadarshi, A., Mathews, N., Mhaisalkar, S. G. (2018). Spinel Co₃O₄ nanomaterials for efficient and stable large area carbon-based printed perovskite solar cells. *Nanoscale*, 10, (5), 2341-2350.
- Beilsten-Edmands, J., Eperon, G. E., Johnson, R. D., Snaith, H. J., Radaelli, P. G. (2015). Non-ferroelectric nature of the conductance hysteresis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite-based photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 106, (17), 173502.
- Bergmann, V. W., Weber, S. A. L., Ramos, F. J., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Li, D., Domanski, A. L., Lieberwirth, I., Ahmad, S., Berger, R. (2014). Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell. *Nature Communications*, 5, 5001.
- Bi, C., Wang, Q., Shao, Y. C., Yuan, Y. B., Xiao, Z. G., Huang, J. S. (2015). Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells. *Nature Communications*, 6, 7747.
- Bi, D. Q., Moon, S. J., Haggman, L., Boschloo, G., Yang, L., Johansson, E. M. J., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Hagfeldt, A. (2013). Using a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH₃NH₃PbI₃) for thin film solar cells based on ZrO₂ and TiO₂ mesostructures. *Rsc Advances*, 3, (41), 18762-18766.
- Bi, D. Q., Li, X., Milic, J. V., Kubicki, D. J., Pellet, N., Luo, J. S., Lagrange, T., Mettraux, P., Emsley, L., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2018). Multifunctional molecular modulators for perovskite solar cells with over 20% efficiency and high operational stability. *Nature Communications*, 9, (1), 4482.
- Cao, Y. M., Saygili, Y., Ummadisingu, A., Teuscher, J., Luo, J. S., Pellet, N., Giordano, F., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Freitag, M., Hagfeldt, A., Gratzel, M. (2017).

- 11% efficiency solid-state dye-sensitized solar cells with copper(II/I) hole transport materials. *Nature Communications*, 8, 15390.
- Chang, C. Y., Tsai, B. C., Hsiao, Y. C., Lin, M. Z., Meng, H. F. (2019). Solution-processed conductive interconnecting layer for highly-efficient and long-term stable monolithic perovskite tandem solar cells. *Nano Energy*, 55, 354-367.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S. ve Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25, (5), 676-677.
- Chen, H. Y. ve Wu, J. H. (2012). Transparent conductive CuFeO₂ thin films prepared by sol-gel processing. *Applied Surface Science*, 258, (11), 4844-4847.
- Christians, J. A., Fung, R. C. M. ve Kamat, P. V. (2014). An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 136, (2), 758-764.
- Chu, Z. D., Yang, M. J., Schulz, P., Wu, D., Ma, X., Seifert, E., Sun, L. Y., Li, X. Q., Zhu, K., Lai, K. J. (2017). Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites. *Nature Communications*, 8, 2230.
- Coyle, E. D. ve Simmons, R. A. (2014). *Understanding the global energy crisis*, Indiana: Purdue University Press.
- Crepelliere, J., Popa, P. L., Bahlawane, N., Leturcq, R., Werner, F., Siebentritt, S., Lenoble, D. (2016). Transparent conductive CuCrO₂ thin films deposited by pulsed injection metal organic chemical vapor deposition: Up-scalable process technology for an improved transparency/conductivity trade-off. *Journal of Materials Chemistry C*, 4, (19), 4278-4287.
- Deng, Z. H., Fang, X. D., Wu, S. Z., Zhao, Y. P., Dong, W. W., Shao, J. Z., Wang, S. M. (2013). Structure and optoelectronic properties of Mg-doped CuFeO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 658-662.
- Dong, Y. C., Cao, C. W., Chui, Y. S., Zapien, J. A. (2014). Facile hydrothermal synthesis of CuFeO₂ hexagonal platelets/rings and graphene composites as anode materials for lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 50, (70), 10151-10154.
- Dunlap-Shohl, W. A., Daunis, T. B., Wang, X. M., Wang, J., Zhang, B. Y., Barrera, D., Yan, Y. F., Hsu, J. W. P., Mitzi, D. B. (2018). Room-temperature fabrication of a delafossite CuCrO₂ hole transport layer for perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, (2), 469-477.

- Eames, C., Frost, J. M., Barnes, P. R. F., O'Regan, B. C., Walsh, A., Islam, M. S. (2015). Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications*, 6, 7497.
- Elseman, A. M., Sharmoukh, W., Sajid, S., Cui, P., Ji, J., Dou, S. Y., Wei, D., Huang, H., Xi, W. K., Chu, L. H., Li, Y. F., Jiang, B., Li, M. C. (2018). Superior stability and efficiency over 20% perovskite solar cells achieved by a novel molecularly engineered rutin-AgNPs/thiophene copolymer. *Advanced Science*, 5, (11), 1800568.
- Ge, Q. Q., Shao, J. Y., Ding, J., Deng, L. Y., Zhou, W. K., Chen, Y. X., Ma, J. Y., Wan, L. J., Yao, J. N., Hu, J. S., Zhong, Y. W. (2018). A two-dimensional hole-transporting material for high-performance perovskite solar cells with 20% average efficiency. *Angewandte Chemie-International Edition*, 57, (34), 10959-10965.
- Grancini, G., Kandada, A. R. S., Frost, J. M., Barker, A. J., De Bastiani, M., Gandini, M., Marras, S., Lanzani, G., Walsh, A., Petrozza, A. (2015). Role of microstructure in the electron-hole interaction of hybrid lead halide perovskites. *Nature Photonics*, 9, (10), 695-701.
- Grancini, G., Roldan-Carmona, C., Zimmermann, I., Mosconi, E., Lee, X., Martineau, D., Nabey, S., Oswald, F., De Angelis, F., Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K. (2017). One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nature Communications*, 8, 15684.
- Green, M. A. ve Ho-Baillie, A. (2017). Perovskite solar cells: The birth of a new era in photovoltaics. *Acs Energy Letters*, 2, (4), 822-830.
- Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas, R. J., Snaith, H. J. (2014). Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Letters*, 14, (10), 5561-5568.
- Han, M. J., Jiang, K., Zhang, J. Z., Yu, W. L., Li, Y. W., Hu, Z. G., Chu, J. H. (2012). Structural, electronic band transition and optoelectronic properties of delafossite $\text{CuGa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution films grown by the sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry*, 22, (35), 18463-18470.
- Ito, S., Tanaka, S., Vahlman, H., Nishino, H., Manabe, K., Lund, P. (2014). Carbon-double-bond-free printed solar cells from $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuSCN}/\text{Au}$: Structural control and photoaging effects. *Chemphyschem*, 15, (6), 1194-1200.

- Jeon, N. J., Lee, J., Noh, J. H., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Seok, S. I. (2013). Efficient inorganic organic hybrid perovskite solar cells based on pyrene arylamine derivatives as hole-transporting materials. *Journal of the American Chemical Society*, 135, (51), 19087-19090.
- Jeon, N. J., Na, H., Jung, E. H., Yang, T. Y., Lee, Y. G., Kim, G., Shin, H. W., Seok, S. I., Lee, J., Seo, J. (2018). A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nature Energy*, 3, (8), 682-689.
- Jeong, S., Seo, S. ve Shin, H. (2018). P-type CuCrO_2 particulate films as the hole transporting layer for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Rsc Advances*, 8, (49), 27956-27962.
- Jiang, T. F., Bujoli-Doeuff, M., Farre, Y., Blart, E., Pellegrin, Y., Gautron, E., Boujtita, M., Cario, L., Odobel, F., Jobic, S. (2016). Copper borate as a photocathode in p-type dye sensitized solar cells. *Rsc Advances*, 6, (2), 1549-1553.
- Jiang, X. Q., Yu, Z., Zhang, Y. C., Lai, J. B., Li, J. J., Gurzadyan, G. G., Yang, X. C., Sun, L. C. (2017). High-performance regular perovskite solar cells employing low-cost poly(ethylenedioxythiophene) as a hole-transporting material. *Scientific Reports*, 7, 42564.
- Jin, X., Lei, X. Y., Wu, C. Y., Jiang, G. S., Liu, W. F., Zeng, H. L., Chen, T., Zhu, C. F. (2017). $\text{Cu}_{2-x}\text{GeS}_3$: A new hole transporting material for stable and efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, (37), 19884-19891.
- Kaya, I. C., Sevindik, M. A. ve Akyildiz, H. (2016). Characteristics of Fe- and Mg-doped CuCrO_2 nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 27, (3), 2404-2411.
- Kaya, I. C., Akin, S., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S. (2018). Highly efficient tandem photoelectrochemical solar cells using coumarin6 dye-sensitized CuCrO_2 delafossite oxide as photocathode. *Solar Energy*, 169, 196-205.
- 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), 6050-6051.
- Krishnamoorthy, T., Fu, K. W., Boix, P. P., Li, H. R., Koh, T. M., Leong, W. L., Powar, S., Grimsdale, A., Gratzel, M., Mathews, N., Mhaisalkar, S. G. (2014). A swivel-cruciform thiophene based hole-transporting material for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, (18), 6305-6309.

- Kwon, Y. S., Lim, J., Yun, H. J., Kim, Y. H., Park, T. (2014). A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic-inorganic hybrid solar cells based on a perovskite. *Energy & Environmental Science*, 7, (4), 1454-1460.
- La-o-vorakiat, C., Salim, T., Kadro, J., Khuc, M. T., Haselsberger, R., Cheng, L., Xia, H. X., Gurzadyan, G. G., Su, H. B., Lam, Y. M., Marcus, R. A., Michel-Beyerle, M. E., Chia, E. E. M. (2015). Elucidating the role of disorder and free-carrier recombination kinetics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films. *Nature Communications*, 6, 7903.
- 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), 643-647.
- Lei, F. C., Sun, Y. F., Liu, K. T., Gao, S., Liang, L., Pan, B. C., Xie, Y. (2014). Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 136, (19), 6826-6829.
- Li, M. H., Hsu, C. W., Shen, P. S., Cheng, H. M., Chi, Y., Chen, P., Guo, T. F. (2015a). Novel spiro-based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 51, (85), 15518-15521.
- Li, Y., Zhu, J., Huang, Y., Wei, J. F., Liu, F., Shao, Z. P., Hu, L. H., Chen, S. H., Yang, S. F., Tang, J. W., Yao, J. X., Dai, S. Y. (2015b). Efficient inorganic solid solar cells composed of perovskite and PbS quantum dots. *Nanoscale*, 7, (21), 9902-9907.
- Li, Y., Xu, Z., Zhao, S. L., Qiao, B., Huang, D., Zhao, L., Zhao, J., Wang, P., Zhu, Y. Q., Li, X. G., Liu, X. C., Xu, X. R. (2016). Highly efficient p-i-n perovskite solar cells utilizing novel low-temperature solution-processed hole transport materials with linear pi-conjugated structure. *Small*, 12, (35), 4902-4908.
- Liu, J., Wu, Y. Z., Qin, C. J., Yang, X. D., Yasuda, T., Islam, A., Zhang, K., Peng, W. Q., Chen, W., Han, L. Y. (2014). A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7, (9), 2963-2967.

- Liu, N., Zong, X. P., Wang, Z. H., Cui, T. Q., Liang, M., Zhang, Y., Xue, S. (2019). LiTFSI/TBP-free hole transport materials with nonlinear pi-conjugation for efficient inverted perovskite solar cells. *Electrochimica Acta*, 296, 283-293.
- Liu, Z. H., Zhang, M., Xu, X. B., Bu, L. L., Zhang, W. J., Li, W. H., Zhao, Z. X., Wang, M. K., Cheng, Y. B., He, H. S. (2015). P-type mesoscopic NiO as an active interfacial layer for carbon counter electrode based perovskite solar cells. *Dalton Transactions*, 44, (9), 3967-3973.
- Loper, P., Moon, S. J., de Nicolas, S. M., Niesen, B., Ledinsky, M., Nicolay, S., Bailat, J., Yum, J. H., De Wolf, S., Ballif, C. (2015). Organic-inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, (3), 1619-1629.
- Luo, D. Y., Yang, W. Q., Wang, Z. P., Sadhanala, A., Hu, Q., Su, R., Shivanna, R., Trindade, G. F., Watts, J. F., Xu, Z. J., Liu, T. H., Chen, K., Ye, F. J., Wu, P., Zhao, L. C., Wu, J., Tu, Y. G., Zhang, Y. F., Yang, X. Y., Zhang, W., Friend, R. H., Gong, Q. H., Snaith, H. J., Zhu, R. (2018). Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells. *Science*, 360, (6396), 1442-1446.
- Luo, Y. Q., Gamliel, S., Nijem, S., Aharon, S., Holt, M., Stripe, B., Rose, V., Bertoni, M. I., Etgar, L., Fenning, D. P. (2016). Spatially heterogeneous chlorine incorporation in organic-inorganic perovskite solar cells. *Chemistry of Materials*, 28, (18), 6536-6543.
- Luque, A. ve Hegedus, S. (2003). *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Weinheim: Wiley-VCH.
- Ma, L., Hao, F., Stoumpos, C. C., Phelan, B. T., Wasielewski, M. R., Kanatzidis, M. G. (2016). Carrier diffusion lengths of over 500 nm in lead-free perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ films. *Journal of the American Chemical Society*, 138, (44), 14750-14755.
- Maciejczyk, M., Ivaturi, A. ve Robertson, N. (2016). SFX as a low-cost 'spiro' hole-transport material for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, (13), 4855-4863.
- Marchioro, A., Teuscher, J., Friedrich, D., Kunst, M., Van de Krol, R., Moehl, T., Gratzel, M., Moser, J. E. (2014). Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8, (3), 250-255.

- Marronnier, A., Roma, G., Boyer-Richard, S., Pedesseau, L., Jancu, J. M., Bonnassieux, Y., Katan, C., Stoumpos, C. C., Kanatzidis, M. G., Even, J. (2018). Anharmonicity and disorder in the black phases of cesium lead iodide used for stable inorganic perovskite solar cells. *Acs Nano*, 12, (4), 3477-3486.
- Matteocci, F., Razza, S., Di Giacomo, F., Casaluci, S., Mincuzzi, G., Brown, T. M., D'Epifanio, A., Licoccia, S., Di Carlo, A. (2014). Solid-state solar modules based on mesoscopic organometal halide perovskite: A route towards the up-scaling process. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, (9), 3918-3923.
- McGee, C. W. ve Wilson, R. G. (1989). *Secondary ion mass spectrometry: A practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis*, New York: Wiley.
- Mihailetchi, V. D., Wildeman, J. ve Blom, P. W. M. (2005). Space-charge limited photocurrent. *Physical Review Letters*, 94, (12), 126602.
- Miyata, A., Mitoglu, A., Plochocka, P., Portugall, O., Wang, J. T. W., Stranks, S. D., Snaith, H. J., Nicholas, R. J. (2015). Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 11, (7), 582-594.
- Nattestad, A., Zhang, X. L., Bach, U., Cheng, Y. B. (2011). Dye-sensitized CuAlO₂ photocathodes for tandem solar cell applications. *Journal of Photonics for Energy*, 1, (1), 011103.
- Nejand, B. A., Ahmadi, V., Gharibzadeh, S., Shahverdi, H. R. (2016). Cuprous oxide as a potential low-cost hole-transport material for stable perovskite solar cells. *Chemsuschem*, 9, (3), 302-313.
- Niu, G. D., Guo, X. D. ve Wang, L. D. (2015). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (17), 8970-8980.
- Nuclear Energy Series, I. (2017). *Industrial applications of nuclear energy*. NP-T-4.3, Vienna: IAEA Publishing.
- Oregan, B. ve Gratzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, (6346), 737-740.
- Parsch, J. ve Engels, J. W. (2002). C-F center dot center dot center dot H-C hydrogen bonds in ribonucleic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 124, (20), 5664-5672.

- Pazoki, M., Jacobsson, T. J., Cruz, S. H. T., Johansson, M. B., Imani, R., Kullgren, J., Hagfeldt, A., Johansson, E. M. J., Edvinsson, T., Boschloo, G. (2017). Photon energy-dependent hysteresis effects in lead halide perovskite materials. *Journal of Physical Chemistry C*, 121, (47), 26180-26187.
- Pham, H. D., Do, T. T., Kim, J., Charbonneau, C., Manzhos, S., Feron, K., Tsoi, W. C., Durrant, J. R., Jain, S. M., Sonar, P. (2018). Molecular engineering using an anthanthrone dye for low-cost hole transport materials: A strategy for dopant-free, high-efficiency, and stable perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 8, (16), 1703007.
- Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B., Sinke, W. C. (2016). Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352, (6283), 307-316.
- Prentiss, M. (2015). *Energy revolution: The physics and the promise of efficient technology*, Harvard: Belknap Press.
- Qin, P., Kast, H., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Mishra, A., Bauerle, P., Gratzel, M. (2014a). Low band gap S,N-heteroacene-based oligothiophenes as hole-transporting and light absorbing materials for efficient perovskite-based solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7, (9), 2981-2985.
- Qin, P., Paek, S., Dar, M. I., Pellet, N., Ko, J., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K. (2014b). Perovskite solar cells with 12.8% efficiency by using conjugated quinolizino acridine based hole transporting material. *Journal of the American Chemical Society*, 136, (24), 8516-8519.
- Qin, P., Tanaka, S., Ito, S., Tetreault, N., Manabe, K., Nishino, H., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M. (2014c). Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nature Communications*, 5, 3834.
- Qiu, X. Q., Liu, M., Sunada, K., Miyauchi, M., Hashimoto, K. (2012). A facile one-step hydrothermal synthesis of rhombohedral CuFeO₂ crystals with antivirus property. *Chemical Communications*, 48, (59), 7365-7367.
- Rao, H. X., Sun, W. H., Ye, S. Y., Yan, W. B., Li, Y. L., Peng, H. T., Liu, Z. W., Bian, Z. Q., Huang, C. H. (2016). Solution-processed CuS NPs as an inorganic hole-selective contact material for inverted planar perovskite solar cells. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8, (12), 7800-7805.

- Roose, B., Johansen, C. M., Dupraz, K., Jaouen, T., Aebi, P., Steiner, U., Abate, A. (2018). A Ga-doped SnO₂ mesoporous contact for UV stable highly efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, (4), 1850-1857.
- 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., Gratzel, M. (2016a). Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science*, 354, (6309), 206-209.
- 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., Gratzel, M. (2016b). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science*, 9, (6), 1989-1997.
- Seo, J. Y., Kim, H. S., Akin, S., Stojanovic, M., Simon, E., Fleischer, M., Hagfeldt, A., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2018). Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11, (10), 2985-2992.
- Shockley, W. ve Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32, 510-519.
- Sivula, K. ve Van de Krol, R. (2016). Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, 1, (2), 15010.
- Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J. P., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A., Snaith, H. J. (2013). Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342, (6156), 341-344.
- Sum, T. C. ve Mathews, N. (2014). Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 7, (8), 2518-2534.
- Sundstrom, V. (2010). Nanostructured materials for solar energy conversion: The primary steps for light to charge. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 240, 1-2.
- Teimouri, R. ve Mohammadpour, R. (2018). Potential application of CuSbS₂ as the hole transport material in perovskite solar cell: A simulation study. *Superlattices and Microstructures*, 118, 116-122.

- Turren-Cruz, S. H., Hagfeldt, A. ve Saliba, M. (2018). Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, 362, (6413), 449-453.
- Wagner, L., Chacko, S., Mathiazhagan, G., Mastroianni, S., Hinsch, A. (2018). High photovoltage of 1 V on a steady-state certified hole transport layer-free perovskite solar cell by a molten-salt approach. *Acs Energy Letters*, 3, (5), 1122-1127.
- Wang, M. H., Jiang, X. Q., Bian, J. M., Feng, Y. L., Wang, C., Huang, Y., Zhang, Y. D., Shi, Y. T. (2019). High-performance and stable mesoporous perovskite solar cells via well-crystallized $\text{FA}_{(0.85)}\text{MA}_{(0.15)}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_{(3)}$. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 11, (3), 2989-2996.
- Wang, Q., Bi, C. ve Huang, J. S. (2015). Doped hole transport layer for efficiency enhancement in planar heterojunction organolead trihalide perovskite solar cells. *Nano Energy*, 15, 275-280.
- Wang, S., Huang, Z. H., Wang, X. F., Li, Y. M., Gunther, M., Valenzuela, S., Parikh, P., Cabrer0s, A., Xiong, W., Meng, Y. S. (2018). Unveiling the role of tBP-LiTFSI complexes in perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 140, (48), 16720-16730.
- Wu, C. G., Chiang, C. H., Tseng, Z. L., Nazeeruddin, M. K., Hagfeldt, A., Gratzel, M. (2015a). High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis. *Energy & Environmental Science*, 8, (9), 2725-2733.
- Wu, Q. L., Xue, C., Li, Y., Zhou, P. C., Liu, W. F., Zhu, J., Dai, S. Y., Zhu, C. F., Yang, S. F. (2015b). Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a low-cost inorganic hole-transporting material for high-efficiency perovskite solar cells. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7, (51), 28466-28473.
- Wurfel, P. (1982). The chemical-potential of radiation. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 15, (18), 3967-3985.
- Xiao, J. Y., Han, L. Y., Zhu, L. F., Lv, S. T., Shi, J. J., Wei, H. Y., Xu, Y. Z., Dong, J., Xu, X., Xiao, Y., Li, D. M., Wang, S. R., Luo, Y. H., Li, X. G., Meng, Q. B. (2014). A thin pristine non-triarylamine hole-transporting material layer for efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Rsc Advances*, 4, (62), 32918-32923.
- Xing, G. C., Mathews, N., Sun, S. Y., Lim, S. S., Lam, Y. M., Gratzel, M., Mhaisalkar, S., Sum, T. C. (2013). Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, 342, (6156), 344-347.

- Xiong, D. H., Xu, Z., Zeng, X. W., Zhang, W. J., Chen, W., Xu, X. B., Wang, M. K., Cheng, Y. B. (2012). Hydrothermal synthesis of ultrasmall CuCrO₂ nanocrystal alternatives to NiO nanoparticles in efficient p-type dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22, (47), 24760-24768.
- Xiong, D. H., Qi, Y. K., Li, X. W., Liu, X. X., Tao, H. Z., Chen, W., Zhao, X. J. (2015). Hydrothermal synthesis of delafossite CuFeO₂ crystals at 100 degrees C. *Rsc Advances*, 5, (61), 49280-49286.
- Xiong, L. B., Qin, M. C., Chen, C., Wen, J., Yang, G., Guo, Y. X., Ma, J. J., Zhang, Q., Qin, P. L., Li, S. Z., Fang, G. J. (2018). Fully high-temperature-processed SnO₂ as blocking layer and scaffold for efficient, stable, and hysteresis-free mesoporous perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 28, (10), 1706276.
- Xu, B., Bi, D. Q., Hua, Y., Liu, P., Cheng, M., Gratzel, M., Kloo, L., Hagfeldt, A., Sun, L. C. (2016). A low-cost spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-based hole transport material for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 9, (3), 873-877.
- Xu, X. B., Cui, J., Han, J. B., Zhang, J. P., Zhang, Y. B., Luan, L., Alemu, G., Wang, Z., Shen, Y., Xiong, D. H., Chen, W., Wei, Z. H., Yang, S. H., Hu, B., Cheng, Y. B., Wang, M. K. (2014). Near field enhanced photocurrent generation in p-type dye-sensitized solar cells. *Scientific Reports*, 4, 3961.
- Yadav, P., Dar, M. I., Arora, N., Alharbi, E. A., Giordano, F., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2017). The role of rubidium in multiple-cation-based high-efficiency perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 29, (40), 1701077.
- Yan, J. F. ve Saunders, B. R. (2014). Third-generation solar cells: A review and comparison of polymer: Fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. *Rsc Advances*, 4, (82), 43286-43314.
- Yang, L. Y., Cai, F. L., Yan, Y., Li, J. H., Liu, D., Pearson, A. J., Wang, T. (2017). Conjugated small molecule for efficient hole transport in high-performance p-i-n type perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 27, (31), 1702613.
- Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348, (6240), 1234-1237.
- You, J. B., Meng, L., Song, T. B., Guo, T. F., Yang, Y., Chang, W. H., Hong, Z. R., Chen, H. J., Zhou, H. P., Chen, Q., Liu, Y. S., De Marco, N., Yang, Y. (2016). Improved

- air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nature Nanotechnology*, 11, (1), 75-81.
- Yu, M. Z., Draskovic, T. I. ve Wu, Y. Y. (2014). Understanding the crystallization mechanism of delafossite CuGaO_2 for controlled hydrothermal synthesis of nanoparticles and nanoplates. *Inorganic Chemistry*, 53, (11), 5845-5851.
- Yu, W. L., Li, F., Wang, H., Alarousu, E., Chen, Y., Lin, B., Wang, L. F., Hedhili, M. N., Li, Y. Y., Wu, K. W., Wang, X. B., Mohammed, O. F., Wu, T. (2016). Ultrathin Cu_2O as an efficient inorganic hole transporting material for perovskite solar cells. *Nanoscale*, 8, (11), 6173-6179.
- Zang, H. (2012). *Magnetic, optical and dielectric effects on photovoltaic processes in organic solar cells*. Doktora Tezi. Knoxville: The University of Tennessee.
- Zhang, H., Wang, H., Chen, W., Jen, A. K. Y. (2017a). CuGaO_2 : A promising inorganic hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 29, (8), 1604984.
- Zhang, J. B., Xu, B., Yang, L., Ruan, C. Q., Wang, L. Q., Liu, P., Zhang, W., Vlachopoulos, N., Kloo, L., Boschloo, G., Sun, L. C., Hagfeldt, A., Johansson, E. M. J. (2018). The importance of pendant groups on triphenylamine-based hole transport materials for obtaining perovskite solar cells with over 20% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 8, (2), 1701209.
- Zhang, L. (2017). *Device physics of perovskite solar cells*. Doktora Tezi. Iowa: Iowa State University.
- Zhang, W., Liu, P., Sadollahkhani, A., Li, Y. Y., Zhang, B. A. B. A., Zhang, F. G., Safdari, M., Hao, Y., Hua, Y., Kloo, L. (2017b). Investigation of triphenylamine (TPA)-based metal complexes and their application in perovskite solar cells. *Acs Omega*, 2, (12), 9231-9240.
- Zhao, Y. X. ve Zhu, K. (2014). Optical bleaching of perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ through room-temperature phase transformation induced by ammonia. *Chemical Communications*, 50, (13), 1605-1607.
- Zheng, L. L., Chung, Y. H., Ma, Y. Z., Zhang, L. P., Xiao, L. X., Chen, Z. J., Wang, S. F., Qu, B., Gong, Q. H. (2014). A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability. *Chemical Communications*, 50, (76), 11196-11199.

- Zhou, H. P., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T. B., Duan, H. S., Hong, Z. R., You, J. B., Liu, Y. S., Yang, Y. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345, (6196), 542-546.
- Zhu, T., Deng, Z. H., Fang, X. D., Huo, Z. P., Wang, S. M., Dong, W. W., Shao, J. Z., Tao, R. H., Song, C., Wang, L. (2016). High photovoltages of CuFeO₂ based p-type dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 836-840.
- Zhu, Z. L., Bai, Y., Zhang, T., Liu, Z. K., Long, X., Wei, Z. H., Wang, Z. L., Zhang, L. X., Wang, J. N., Yan, F., Yang, S. H. (2014). High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed NiO nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells. *Angewandte Chemie-International Edition*, 53, (46), 12571-12575.
- http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=E3T7swmuRpzP3hrmOOK&search_mode=GeneralSearch&prID=c7a7a8b2-edel-4b6b-9c5b-deff2d5cf760 (Eriřim Tarihi: 15.01.2019).
- <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.201812171.pdf> (Eriřim Tarihi: 25.12.2018).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seçkin Akın
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Tokat-Zile / 1986
E-Posta : seckinakin@kmu.edu.tr

Eğitim Geçmişi:

- 2004-2009, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü (Lisans)
- 2009-2012, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans)
- 2013-2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı (Doktora)
- 2017-2018, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratory of Photonics and Interfaces (Misafir Doktora Öğrencisi)

Mesleki Geçmişi:

- 2011-2013, Araştırma Görevlisi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü
- 2013-Halen, Araştırma Görevlisi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

SCI, SCI-Expanded, SSCI ve AHCI tarafından taranan dergilerde yayımlanan tam makale

- Liu, Y., Akin, S., Pan, L., Uchida, R., Arora, N., Milic, J.V., Hinderhofer, A., Schreiber, F., Uhl, A. R., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Dar, M. I., Grätzel, M. (2019). Ultra-hydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%. Science Advances, (Basımda)

- Wanchun, X., Zaiwei, W., Dominik, J. K., Tress, W., Luo, J., Prochowicz, D., Akin, S., Lyndon, E., Jiangtao, Z., Dietler, G., Grätzel, M., Hagfeldt, A. (2019). Europium-doped CsPbI₂Br for stable and highly efficient inorganic perovskite solar cells. *Joule*, 3, 205-214.
- Vidal, S., Izquierdo, M., Filippone, S., Fernandez, I., Akin, S., Seo, J. Y., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Nazario, M. (2019). Site-selective synthesis of β -[70]PCBM-like fullerenes: Efficient application in perovskite solar cells. *Chemistry – A European Journal*, 25, 1-6.
- Seo, J. Y., Kim, H. S., Akin, S., Stojanovic, M., Simon, E., Fleischer, M., Hagfeldt, A., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. (2018). Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11, 2985-2992.
- Akin, S., Liu, Y., Dar, M. I., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Turan, S., Sonmezoglu, S. (2018). Hydrothermally-processed CuCrO₂ nanoparticles as inorganic hole transporting material for low-cost perovskite solar cells with superior stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 20327-20337.
- Kaya, I. C., Akin, S., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S. (2018). Highly efficient tandem photoelectrochemical solar cells using coumarin6 dye-sensitized CuCrO₂ delafossite oxide as photocathode. *Solar Energy*, 169, 196-205.
- Akin, S., Ulusu, Y., Waller, H., Lakey, J. H., Sonmezoglu, S. (2018). Insight into interface engineering at TiO₂/dye through molecularly functionalized Caf1 biopolymer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 1825-1836.
- Akin, S., Erol, E. ve Sonmezoglu, S. (2017). Enhancing the electron transfer and band potential tuning with long-term stability of ZnO based dye-sensitized solar cells by gallium and tellurium as dual-doping. *Electrochimica Acta*, 225, 243-254.
- Ates Sonmezoglu, O., Akin, S., Terzi, B., Mutlu, S., Sonmezoglu, S. (2016). An effective approach for high-efficiency photoelectrochemical solar cell by using bifunctional DNA molecules modified photoanode. *Advanced Functional Materials*, 26, 8776-8783.
- Akin, S., Acikgoz, S., Gulen, M., Akyurek, C., Sonmezoglu, S. (2016). Investigation of the photoinduced electron injection processes for natural dye-sensitized solar cells: The impact of anchoring groups. *RSC Advances*, 6, 85125-85134.
- Akin, S., Gulen, M., Sayin, S., Azak, H., Yildiz, H. B., Sonmezoglu, S. (2016). Modification of photoelectrode with thiol-functionalized calix[4]arenes as interface

energy barrier for high efficiency in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 307, 796-805.

- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. (2015). Impact of copper-doped titanium dioxide interfacial layers on the interface-state and electrical properties of Si-based MOS devices. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46, 4150-4159.
- Akin, S., Ozel, F., Kus, M., Sonmezoglu, S. (2014). Improvement in electrical performance of half-metallic Fe₃O₄/GaAs structures using pyrolyzed polymer film as buffer layer. *Philosophical Magazine*, 94, 2678-2691.
- Acikgoz, S., Ulusu, Y., Akin, S., Sonmezoglu, S., Gokce, I., İnci, M. N. (2014). Photoinduced electron transfer mechanism between green fluorescent protein molecules and metal oxide nanoparticles. *Ceramics International*, 40, 2943-2951.
- Akin, S., Karanfil, G., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. (2013). Improvement of physical properties of CdO thin films by Au-Ag nanoclusters codoping. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 272-278.
- Sonmezoglu, S., Termeli, T. A., Akin, S., Askeroglu, I. (2013). Synthesis and characterization of tellurium-doped CdO nanoparticles thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 67, 97-104.
- Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2013). Current transport mechanism of antimony-doped TiO₂ nanoparticles based on MOS device. *Sensors and Actuators A*, 199, 18-23.
- Sonmezoglu, S., Tas, R., Akin, S., Can, M. (2012). Polyaniline micro-rods based heterojunction solar cell: Structural and photovoltaic properties. *Applied Physics Letters*, 101, 253301.
- Sonmezoglu, S., Akyurek, C. ve Akin, S. (2012). High-efficiency dye-sensitized solar cells using ferrocene-based electrolytes and natural photosensitizers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 425101.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. (2012). Nanostructured TiO₂ thin films: Synthesis and characterisations. *Materials Technology*, 27, 342-349.
- Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2012). High performance GaAs metal-insulator-semiconductor devices using TiO₂ as insulator layer. *Current Applied Physics*, 12, 1372-1377.

Alanında uluslararası yayımlanan bilimsel kitap/kitap bölümü yazarlığı

- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. (2018). *Emerging materials for energy conversion and storage: Metal oxide nanoparticles as electron transport layer for highly efficient dye-sensitized solar cells*, 39-79. Amsterdam: Elsevier.

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanmış tam makale

- Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2011). Antimon katkılı TiO₂/n-Si metal-yalıtkan-yarıiletken diyodun elektriksel parametrelerinin farklı yöntemlerle belirlenmesi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 26, 25-38.
- Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2011). Kapasitans-voltaj (C-V) yöntemiyle Sb katkılı TiO₂ / n-Si MIS yapısının seri direnç parametresinin hesaplanması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11, (011101), 1-8.
- Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2011). Lien-so-Nicolet yöntemiyle antimon katkılı TiO₂/n-Si metal-yalıtkan-yarıiletken diyodun seri direnç değerinin belirlenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dergisi*, 13, (1), 1-13.
- Akman, E. Akin, S. Karanfil, G., Sonmezoglu, S. (2013). Organik güneş pilleri. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, (1), 1-30,
- Unver, E., Karanfil, G., Akin, S., Sonmezoglu, S. (2013). Boya duyarlı güneş pilleri. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, (1), 31-58,
- Sonmezoglu, S. Koc, M. ve Akin, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 28, (5), 374-386.
- Yalcin, H., Ates Sonmezoglu, O., Akin, S., Sonmezoglu, S. (2014). Ortaöğretim öğrencilerinin mühendislik bilimlerine yönelik ilgileri. *The Journal of Academic Social Science Studies*, 27, 135-153.

Uluslararası kongre, sempozyum, panel, çalıştay gibi bilimsel, sanatsal toplantılarda poster/sözlü olarak sunulan ve tam/özet metin olarak yayımlanan bildiri

- Akin, S., Eczacioglu, N., Terzi, B., Ulusu, Y., Ates Sonmezoglu, O., Sonmezoglu, S. An insight into genetically modified energy-How DNA enhances

photoelectrochemical solar cells. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.

- Tekin, B., Gulen, M., S., Akin, Akman, E., Carbas, B., Ozel, F., Sonmezoglu, S. Solution Processed Cu_2XSnS_4 (X= Zn, Mn, Ni, Fe, Co) Photoelectrochemical solar cells via electrochemical process free-sulphurization. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.
- Akin, S., Erol, E., Gulen, M., Akman, E., Carbas, B., Ozel, F., Sonmezoglu, S. Synthesis of CXTS (X= Mn^{2+} , Ni^{2+}) thin films by two-step electrodeposition and their application in DSSC as counter electrode. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.
- M. Gulen, E. Erol, Akin, S., Sonmezoglu, S. Co-electrodeposited $\text{Cu}_2(\text{Co/Fe})\text{SnS}_4$ catalyst-based dye sensitized solar cells with over 5% efficiency. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.
- Kaya, I. C., Akin, S., Sonmezoglu, S., Akyildiz, H. P-type dye sensitized solar cells based on mg-doped CuCrO_2 nanofiber. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.
- Akin, S., Ulusu, Y., Waller, H., Lakey, J.H., Sonmezoglu, S. Improved electron transfer and reduced recombination rate at TiO_2 /dye interface by Caf-1 protein in dye-sensitized solar cells. *2nd International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials in Energy (ICNNE2017)*, 07-09 June 2017, Lyon-France.
- Oztürk, T., Arslan, H. Akin, S., Gulveren, B., Sonmezoglu, S. Investigation of the photocatalytic properties of terbium doped titanium dioxide thin films under visible light. *International Congress on Semiconductor Materials and Devices (ICSMD-2017)*, 17-19 August 2017, Konya-Turkey.
- Arslan, H., Gülveren, B., S., Akin, Oztürk, T., Sonmezoglu, S. Enhanced efficiency of dye sensitized solar cells by modified photoanode with europium doping. *International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'17)*, 7-9 December 2017, Konya-Turkey.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Fabrication of penternary $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{Tey})_2$ thin film solar cells with 11.37% efficiency by hydrazine-free solution method. *The*

European Materials Research Society (E-MRS)-2016 Fall Meeting and Exhibit, 19-22 September 2016, Warsaw-Poland.

- Akin, S., Tas, R., Erol, E., Can, M., Sonmezoglu, S. A high performance zinc-embedded poly(aniline) conducting polymer as catalyst material in dye-sensitized solar cells. *The European Materials Research Society (E-MRS)-2016 Fall Meeting and Exhibit*, 19-22 September 2016, Warsaw-Poland.
- Akin, S., Kaya, I. C., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S. Annealing effect on the performance of nanocrystal CuCrO_2 photocathodes for tandem dye sensitized solar cell applications. *The European Materials Research Society (E-MRS)-2016 Fall Meeting and Exhibit*, 19-22 September 2016, Warsaw-Poland.
- Ozturk, T., Arslan, H., Akin, S., Gulveren, B., Sonmezoglu, S. Gallium-doped zinc oxide thin films: Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic activity. *3th International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2016 (NaNONG 2016)*, 20-22 October 2016, Antalya-Turkey.
- Ozturk, T., Arslan, H., Akin, S., Gulveren, B., Sonmezoglu, S. Investigation of the photocatalytic properties of tellurium doped zinc oxide thin films under visible light. *2nd International Advanced and Functional Materials Technologies (AFMAT 2016)*, 20-22 October 2016, Antalya-Turkey.
- Kaya, I. C., Akin, S., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S. Exploring on synthesis of p-type CuCrO_2 nanoparticles and effect of photocathode thickness on photovoltaic performance in tandem-dye sensitized solar cells. *3th International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2016 (NaNONG 2016)*, 20-22 October 2016, Antalya-Turkey.
- Yungevis, H., Acikgoz, S., Akin, S., Akyurek, C., Sonmezoglu, S. Manipulation of the radiative decay rate of natural dye molecules by TiO_2 nanoparticles. *3th International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2016 (NaNONG 2016)*, 20-22 October 2016, Antalya-Turkey.
- Turan, E. ve Akin, S., Synthesis and characterization of SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis technique. *International Science and Technology Conference 2016 (ISTEC 2016)*, 13-15 July 2016, Vienna-Austria.

- Akin, S. ve Sonmezoglu, S., A novel catalyst material as counter electrode in DSSCs: Cu(InGa)(SeTe)₂ thin film. *IV. International Energy Technologies Conference (ENTECH '16)*, 15-16 December 2016, İstanbul-Turkey.
- Erol, E., Akin, S., Tas, R., Can, M., Sonmezoglu, S. A high-performance counter electrode based on polyaniline via incorporation of silver for Pt-free dye-sensitized solar cells. *IV. International Energy Technologies Conference (ENTECH '16)*, 15-16 December 2016, İstanbul-Turkey.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Effect of post-annealing process on photovoltaic performance of zinc stannate based photoanodes for highly-efficient dye-sensitized solar cells. *IV. International Energy Technologies Conference (ENTECH '16)*, 15-16 December 2016, İstanbul-Turkey.
- Akin, S., Tas, R., Gulen, M., Akman, E., Can, M., Ozel, F., Sonmezoglu, S. The effects of solvents on the photovoltaic performance of dye sensitized solar cells based on copper doped polyaniline as counter electrode. *SolarTR-3*, 27-29 April 2015, Ankara-Turkey.
- Sahin, A., Akin, S., Taskopru, T., Sonmezoglu, S. Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using Ga_xTe_{1-x}ZnO nanoparticles as effective photoanodes. *SolarTR-3*, 27-29 April 2015, Ankara-Turkey.
- Tas, R., Akin, S., Gulen, M., Akman, E., Can, M., Sonmezoglu, S. Synthesized in a different solvent medium of aluminium doped polyaniline conducting polymers and its application in dye-sensitized solar cells as counter electrode. *SolarTR-3*, 27-29 April 2015, Ankara-Turkey.
- Akin, S., Sayin, S., Gulen, M., Azak, H., H.B., Yildiz, Sonmezoglu, S. Modification of titanium oxide electrode with thiol-functionalized calixarenes layer for high-performance of dye-sensitized solar cell. *SolarTR-3*, 27-29 April 2015, Ankara-Turkey.
- Akin, S., Yungevis, H., Acikgoz, S., Sonmezoglu, S. Non-vacuum processed chalcopyrite CuInGa(SeTe)₂ thin films: Effect of pre- and post-annealing temperatures on photoinduced electron transfer efficiency. *6th International Conference on Nanotechnology, Fundamentals and Applications (ICNFA16)*, 15-17 July 2015, Barcelona-Spain.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Fabrication and temperature dependent electrical characterization of poly(EDOT-CO-TAA)/P-Si device in wide temperature range. *1st*

International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015), 25-28 March 2015, Elazığ-Turkey.

- Gulveren, B., Ozturk, T., Akin, S., Gulen, M., Sonmezoglu, S. Improving the efficiency of dye-sensitized solar cells using manganese doped TiO₂ photoanodes. *2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2015 (NaNoNG 2015)*, 29-31 October 2015, Antalya-Turkey.
- Gulveren, B., Ozturk, T., Gulen, M., Akin, S., Sonmezoglu, S. The synthesis and characterization of cobalt doped thin films and their application on dye-sensitized solar cells as photoanodes. *2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2015 (NaNoNG 2015)*, 29-31 October 2015, Antalya-Turkey.
- Ozturk, T., Gulveren, B., Akin, S., Sahin, A., Sonmezoglu, S. Investigation of the photocatalytic properties of manganese-doped TiO₂ thin films. *2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2015 (NaNoNG 2015)*, 29-31 October 2015, Antalya-Turkey.
- Karanfil, G., Akin, S., Gulen, M., Sonmezoglu, S., Enhanced photovoltaic performance of nanocrystalline CdTe solar cell using different morphologies of ZnO nanostructures. *The International Conference on Science, Ecology and Technology I*, 25-28 August 2015, Vienna-Austria.
- Gulen, M., Akin, S., Ulusu, Y., Gokce, I., Sonmezoglu, S., Lakey, J. H. Bio-sensitized solar cell based on green fluorescent protein as a sensitizer. *International Workshop On Flexible Bio- and Organic Printed Electronics*, 1-3 May 2014, Konya-Turkey.
- Sonmezoglu, S., Gulen, M., Akman, E., Akin, S., Gultekin, A., Unalan, H. E., Turan, R. Effect of annealing temperature on the physical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition. *International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference, 2014 (NaNoNG 2014)*, 20-22 August 2014, Elazığ-Turkey.
- Sonmezoglu, S., Akin, S., Gulen, M., Akman, E., Gultekin, A., Unalan, H. E., Turan, R. The effect of annealing temperature on the structural and morphological properties of CuInGaSeTe nanostructures grown by the sol-gel process. *International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference, 2014 (NaNoNG 2014)*, 20-22 August 2014, Elazığ-Turkey.
- Akin, S., Akyurek, C., Akis, H., Sonmezoglu, S. Fabrication of dye-sensitized solar cells with different counter electrodes and indigo natural dyes as photo-sensitizers.

International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference, 2014 (NaNoNG 2014), 20-22 August 2014, Elazığ-Turkey.

- Unver, E., Akin, S., Sonmezoglu, S. The influence of Cu-doped TiO₂ oxide layer on electrical characteristic of MOS devices. *International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference, 2014 (NaNoNG 2014)*, 20-22 August 2014, Elazığ-Turkey.
- Sonmezoglu, S., Gulen, M., Akman, E., Akin, S., Gultekin, A., Unalan, H. E., Turan, R. Influence of Al concentrations on the physical properties of transparent conducting Al-doped ZnO thin films. *Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2014)*, 15-19 September 2014, Çeşme (İzmir)-Turkey.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Synthesis and surface properties of Ga-Te co-doped ZnO nanorods. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition*, 03-09 September 2013, Çeşme (İzmir), Turkey.
- Akin, S., Akyurek, C., Akis, H., Sonmezoglu, S. Natural juglon dye as a photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition*, 03-09 September 2013, Çeşme (İzmir), Turkey.
- Akin, S., Akis, H., Akyurek, C., Sonmezoglu, S. Modification of juglon dye by different metal adding and its applications as a sensitizer. *9th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 24-28 June 2013, Erzurum-Turkey.
- Akman, E., Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Improvement of physical properties of ZnO thin films by tellurium doping. *9th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 24-28 June 2013, Erzurum-Turkey.
- Akin, S., Karanfil, G., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Synthesis and surface characterizations of CdS QDs doped CdO thin films for photovoltaic devices. *SOLARTR-2*, 07-09 November 2012, Antalya-Turkey.
- Karanfil, G., Akin, S., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Synthesis and optical characterizations of Au NPs doped CdO and TiO₂ thin films for solar cells. *SOLARTR-2*, 07-09 November 2012, Antalya-Turkey.
- Akin, S., Erdogan, B., Sonmezoglu, S., Askeroglu, I. The investigation of optical, structural and morphological properties of boron doped TiO₂ thin films. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.
- Akin, S., Termeli, T. A., Sonmezoglu, S., Askeroglu, I. The influence of Te doping on micro/structural, optical and morphologic properties of CdO thin films prepared by

sol-gel dip-coating process. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.

- Cirpar, T., Akin, S., Karanfil, G., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Determination of optical characteristics of CdS quantum dots-doped CdO thin films. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.
- Karanfil, G., Cirpar, T., Akin, S., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Synthesis and optical characterizations of CdS quantum dots, Au and Au+Ag nanoparticles. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.
- Akin, S., Karanfil, G., Cirpar, T., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Optical constants of Au nanoparticles-doped TiO₂ thin films by sol-gel spin coating method. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.
- Karanfil, G., Akin, S., Gultekin, A., Sonmezoglu, S., Tozlu, C. Optical characterizations of CdO-TiO₂ compound thin films. *Turkish Physical Society 29th International Physics Congress*, 05-08 September 2012, Bodrum (Muğla)-Turkey.
- Akin, S., Akyurek, C., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Enhancement of dye-sensitized solar cells. *Turkish Physical Society 29th International Physics Congress*, 05-08 September 2012, Bodrum (Muğla)-Turkey.
- Akin, S., Termeli, T. A., Erdogan, B., Koc, M., Turan, E., Sonmezoglu, S. The influence of antimony doping on optical properties of TiO₂ nanoparticles thin films. *Turkish Physical Society 28th International Physics Congress*, 06-09 September 2011, Bodrum (Muğla)-Turkey.
- Termeli, T. A., Erdogan, B., Koc, M., Akin, S., Askeroglu, I., Turan, E., Sonmezoglu, S. Optical characterizations of aluminium doped TiO₂ nanoparticles thin films obtained by sol-gel dip coating. *Turkish Physical Society 28th International Physics Congress*, 06-09 September 2011, Bodrum (Muğla)-Turkey.
- Erdogan, B., Koc, M., Akin, S., Termeli, T. A., Askeroglu, I., Turan, E., Sonmezoglu, S. The determination of optical constants of pure and copper doped TiO₂ nanoparticles thin films. *Turkish Physical Society 28th International Physics Congress*, 06-09 September 2011, Bodrum (Muğla)-Turkey.
- Koc, M., Akin, S., Termeli, T. A., Erdogan, B., Turan, E., Sonmezoglu, S. The influence of aluminium, copper and antimony doping on structural properties of TiO₂ nanoparticles thin films. *Turkish Physical Society 28th International Physics Congress*, 06-09 September 2011, Bodrum (Muğla)-Turkey.

- Turan, E., Akin, S., Kul, M., Aybek, A. S., Zor, M., Sonmezoglu, S. Structural and optical characterization of SnO₂ films deposited by spray pyrolysis method. *7th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 27 June-1 July 2011, Istanbul-Turkey.

Sonuçlandırılmış/Devam Eden Araştırma Projeleri:

- “Yeni nesil inorganik nanoparçacıkların sentezi ve boşluk taşıyıcı tabakası olarak perovskit güneş hücreleri uygulamaları”, Anadolu Üniversitesi BAP, Proje No: 1610F667, Araştırmacı, (Ocak 2016-Şubat 2019).
- “Elektrokimyasal kaplama yöntemiyle yeni nesil CuMSnS₄ (M=Zn²⁺,Co²⁺,Fe²⁺,Mn²⁺,Ni²⁺) ince filmlerinin sentezi ve karşıt elektrot olarak boya duyarlı güneş gözesi uygulamaları”, European Cooperation in Science and Technology (COST)-TÜBİTAK, Proje No: 115M762, Bursiyer, (Kasım 2015-Kasım 2017).
- “Terbium katkılı titanyum dioksit nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi”, Selçuk Üniversitesi BAP, Proje No: 16401045, Araştırmacı, (Haziran 2016-Haziran 2017).
- "CdTe/ZnO heteroeklem güneş pili üretimi ve karakterizasyonu", Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 05-M-14, Araştırmacı, (Haziran 2014-Aralık 2015).
- “Tulyum (Tm⁺³) katkılı TiO₂ filmlerin büyütülmesi, karakterizasyonu ve boya duyarlı güneş pili uygulamalarının incelenmesi”, Selçuk Üniversitesi BAP, Proje No: 15401110, Araştırmacı, (Ekim 2015-Ekim 2017).
- “Alaşım CdTeSe kuantum noktalarının sentezi ve karakterizasyonu”, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 14-M-13, Araştırmacı, (Mayıs 2014-Mayıs 2015).
- “Sol-jel yöntemiyle Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}Te_y) (CIGST) yarıiletken ince filmlerinin büyütülmesi, karakterizasyonu ve güneş pili uygulamalarının incelenmesi”, European Cooperation in Science and Technology (COST) -TÜBİTAK, Proje No: 112T981, Bursiyer, (Nisan 2013-Ekim 2015).
- “Sol-jel yöntemiyle elde edilen alüminyum, antimon ve bakır katkılı nano tanecikli TiO₂ ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi”,

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 23-M-11, Araştırmacı, (Şubat 2011-Şubat 2012).

- “Ga_xTe_{1-x}ZnO nanoparçacık sentezi ve güneş pili uygulaması”, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 30-M-12, Araştırmacı, (Mayıs 2012-Mayıs 2013).
- “Ceviz (Juglans regia) meyve dış kabuğundan doğal boyarmadde eldesi ve güneş pili potansiyelinin araştırılması”, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 28-M-12, Araştırmacı, (Şubat 2012-Şubat 2013).
- “Karaman ilinde yetiştirilen bazı elma çeşitlerinin kurutma davranışının ve dielektrik özelliklerinin belirlenmesi”, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 40-M-12, Araştırmacı, (Mayıs 2012-Mayıs 2013).
- “Karaman ilinde güneş enerjisinden elektrik üretimi veriminin araştırılması”, Mevlana Kalkınma Ajansı Doğrudan Faaliyet Desteği Projesi, MEVKA-DFD-07, Araştırmacı, (Eylül 2011-Kasım 2011).

Diğer Akademik Faaliyetler:

- TÜBİTAK-BİDEB 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu programı ile 15/11/2017-15/11/2018 tarihleri arasında İsviçre’de bulunan Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) bünyesindeki Laboratory of Photonics and Interfaces laboratuvarlarında misafir doktora öğrencisi.
- TÜBİTAK-BİDEB bünyesindeki "2237-Proje Eğitimi Etkinliklerini Destekleme Programı" tarafından desteklenen "Mühendislik ve Fen Bilimleri Alanında TÜBİTAK Destekli Araştırma Projeleri Hazırlama Eğitimi" 27-29 Ocak 2014, Karaman, Sekreteryaya.
- TÜBİTAK-4004 Doğa Eğitimi ve Bilim Okulları Programı çerçevesinde; 02-09 Mayıs 2014 tarihleri arasında gerçekleştirilen “Biz Kimiz: Geleceğin Mühendisleriyiz Bilim Kampı” adlı bilim kampı etkinliği, TÜBİTAK Proje No: 213B726, Uzman.
- KOSGEB Uygulamalı Girişimcilik Eğitimi (17.04.2014-04.05.2014).
- “Computational Design and Development of Materials for Renewable Energy-Photovoltaics (ComMat-PV’13)” Yaz Okulu, 01 / 07 / 2013 - 06 / 07 / 2013, Bakü / Azerbaycan.

- Erasmus Personel Değişim Programı ortaklığı ile 7-15 Temmuz 2014 tarihleri arasında Pisa Üniversitesi, Pisa, İtalya.
- Erasmus Öğrenci Değişim Programı ortaklığı ile 15 Ocak 2008 -15 Haziran 2008 tarihleri arasında Eötvös Loránd Tudományegyetem Üniversitesi, Budapeşte, Macaristan.

Ödülleri:

- 2017, TÜBİTAK, BİDEB 2214-A-Yurt Dışı Doktora Sırasında Araştırma Bursu
- 2017, The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit, (Varşova-Polonya), En İyi Sunum Ödülü
- 2017, International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'17), (Konya-Türkiye), En İyi Sunum Ödülü
- 2015, Konya Teknokent Üniversitesi-Sanayi İşbirliği Yayın Ödülü

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

- 2014, Materials Research Society
- 2012, Türk Fizik Derneği