



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SEPİYOLİT TEMELLİ İSKELET YAPISINA SAHİP YÜKSEK VERİMLİ YENİ NESİL PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİMİ

Esma YENEL
DOKTORA TEZİ

Temmuz-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Esma YENEL tarafından hazırlanan "**Sepiyolit Temelli İskelet Yapısına Sahip Yüksek Verimli Yeni Nesil Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi**" adlı tez çalışması 31/7/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ	.....
Danışman Prof. Dr. Mahmut KUŞ	.....
Üye Prof. Dr. Sermet KOYUNCU	.....
Üye Doç. Dr. Ceylan ZAFER	.....
Üye Doç. Dr. Mustafa KARAMAN	.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 16201052 nolu proje, TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programı ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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



Esma YENEL

31/7/2018

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SEPİYOLİT TEMELLİ İSKELET YAPISINA SAHİP YÜKSEK VERİMLİ YENİ NESİL PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİMİ

Esma YENEL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mahmut KUŞ
2. Danışman: Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

2018, 98 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Sermet KOYUNCU
Doç. Dr. Ceylan ZAFER
Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

Perovskit güneş pilleri son zamanlarda fotovoltaik teknolojilerin en hızlı büyüyen alanı olarak dikkat çekmektedir. Üretim maliyetleri ve yüksek verimleri nedeni ile silisyum esaslı fotovoltaik teknolojilerin alternatifi olarak gelişen teknolojiler arasına girmiştir. Fakat gerek kararlılık gerekse tekrar üretilebilirlik sorunları bunların geniş alanlar üzerine ticari üretimi önündeki en büyük engeldir.

Bu çalışmada doğal ve gözenekli bir malzeme olan sepiyolit (lületaşı) pasif gözenekli yapı içeren perovskit güneş hücrelerinde iskelet malzemesi olarak kullanılmıştır. Çalışmada öncelikle ortam şartlarında referans güneş pillerinin optimizasyonları yapılmıştır. İkinci aşamada sepiyolitin farklı çözücülerde dağılma ve film oluşturma özellikleri araştırılmıştır. Su içinde kolay jelleşmesi nedeni ile çözücü olarak su seçilmiş ve en homojen fiber film yapısının elde edilebileceği şartlar belirlenmiştir. Son aşamada ise sepiyolit iskelet yapının kullanıldığı perovskit güneş hücreleri üretilmiş bunların çözücü ve ara yüzey modifkasyonuna bağlı optimizasyonları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sepiyolit iskelet yapı içeren güneş pilleri referansları ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak %30-60 oranında verimde artışlar göstermiştir. Buna ek olarak pillerin dayanımı belirgin şekilde artmış ve tekrar üretilebilirlikte %90 gibi yüksek rakamlara ulaşılmıştır. Tez çalışmasında elde edilen veriler bu teknolojinin ticarileşmesi açısından ciddi avantajlar içermektedir. Bu nedenle iki adet patent başvurusu yapılmıştır.

Bu tez çalışması ile birlikte literatüre yenilikçi bir tasarım olarak doğal bir malzeme olan sepiyolitin perovskit güneş hücrelerinde kullanımı ilk defa bizler tarafından kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: $CH_3NH_3PbI_3$, fotovoltaik, güneş hücreleri, iskelet yapı, lületaşı, perovskit, perovskit güneş hücreleri, sepiyolit

ABSTRACT

Ph.D THESIS

FABRICATION OF SEPIOLITE BASED SCAFFOLD STRUCTURES ON HIGH EFFICIENCY NEW GENERATION PEROVSKITE SOLAR CELLS

Esma YENEL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN NANOTECHNOLOGY and ADVANCED MATERIALS

Advisor: Prof. Dr. Mahmut KUŞ
2. Advisor: Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

2018, 98 Pages

Jury
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Sermet KOYUNCU
Assoc. Prof. Ceylan ZAFER
Assoc. Prof. Mustafa KARAMAN

Recently, perovskite solar cells, as a fastest growthing photovoltaic technologies, have been gaining great attention. Due to its' low cost and facile fabrication, it is considered as an emerging technologies among others for an alternative technology of silicon based photovoltaics. But stability and reproducibility problems prevents it from large area fabrication and commercialization of this technology.

In this thesis, sepiolite as a natural mesoporous material, was used in pasive scaffold layer in perovskite solar cells. Firstly, reference solar cells were optimized according to our condition. Secondly, gelation and film formation of sepiolite in different solvents were investigated. Since sepiolite can be easily dispersed in water, the best solvent was chosen as water and then, the best conditions for sepiolite film formation were investigated. Finally perovskite layer fabricated on sepiolite scaffold layer and characterized depending on perovskite solvent or interface modification. According to the obtained results, in any conditions, sepiolite based perovskite solar cells showed significat improvement on efficiency between 30-60%. In addition improvement of efficiency, sepiolite based perovskite solar cells clearly improved the stability as well as reproducibility around 90%. The obtained result in this thesis are very important for large area fabrication and commercialization of this technology. Two patent application have been carried out.

With this work, we firstly introduced a novel and natural scaffold layer as a novel design for perovskite solar cell technology.

Keywords: $CH_3NH_3PbI_3$, perovskite, perovskite solar cell, photovoltaic, scaffold layer, sepiolite

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımın her aşamasında maddi manevi her konuda elinden gelenin fazlasıyla yanımda olup beni destekleyen, akademik çalışmalarımda en zor koşullarda bile bana inanıp arkamda tüm gücüyle duran, başaracağıma olan inancıyla bana her daim güç veren, kıymetli zamanını ve bilgilerini benimle paylaşan saygıdeğer hocam Sn. Prof. Dr. Mahmut KUŞ'a

Desteğiyle yüzümü güldüren, bilgisiyle, tecrübesiyle ve en önemlisi aldığım kararlarda hep benim çıkarımı gözeten tavrıyla gücüm olan diğer danışmanım Sn. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ'a

Bu tez çalışması süresince sağladığı imkanlar nedeni ile Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programları ile vermiş olduğu maddi destek sebebi ile TÜBİTAK'a

Çalışmalarım boyunca altyapı imkanlarından yararlandığım Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezine ve bu süreçte desteğini esirgemeyen başta saygıdeğer hocam Sn. Mustafa ERSÖZ olmak üzere tüm İLTEK ailesine,

Deneysel çalışmalarım başta olmak üzere her zaman maddi manevi desteğini gördüğüm ve bana her daim moral veren sevgili ekip arkadaşım Gamze DÖLEK'e,

Bu uzun ve zorlu süreçte güleryüzleriyle, dostluklarıyla ve tüm samimiyetleriyle benim yanımda olan, kardeşlikleriyle zor günlerimde Konya'daki en büyük güçlerimden olan çok kıymetli dostlarım Ahmet DÖNERTAŞ ve Erdoğan GÜNEŞ'e,

Hayatımın belki de en büyük kırılma noktalarından biri olan doktora öğrenimim boyunca maddi manevi destekleri ile her zaman yanımda olan sevgili ailemin her bir ferdine gönülden teşekkür ederim. Özellikle yeri geldiğinde gecelere kadar benimle laboratuvarda deney yapan, dualarıyla, desteğiyle her daim moral veren kıymetli annem Şükriye YENEL'e, sevgili babam Güneş YENEL'e, değerli ablalarım Gül Fidan YENEL AVCI ve Gülşen YENEL BAYRAKTAR'a ve son olarak da ailemizin en küçük ferdi olan pozitifliğiyle beni her daim rahatlatan neşe kaynağım Serdar'ıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Esma YENEL
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Fotovoltaik Hücrelerin Teknolojik Gelişimi 1

1.2. Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi ve Elektrik Oluşumu 3

1.3. Yeni Nesil Perovskit Güneş Pilleri ve Doğal Bir Malzeme Olan Sepiyolitin Bu Pillerde Kullanılması 4

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **8**

2.1. Perovskit Temelli Fotovoltaik Pillerin Kullanımı 8

2.2. Perovskit Temelli Fotovoltaik Pillerde İskelet (Scaffold) Tabaka Ve Önemi 14

2.3. İskelet Malzemesi Olarak Sepiyolitin Kullanımı Ve Özellikleri 19

3. MATERYAL VE YÖNTEM **23**

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 23

3.2. Deneysel Yöntemler 24

3.2.1. Güneş Pili Üretim Aşamaları 24

3.2.2. Camların Hazırlanması 24

3.2.3. Elektron Transfer Tabakasının Hazırlanması 25

3.2.4. Sepiyolit Katmanın Hazırlanması 26

3.2.5. Perovskit Katmanın Hazırlanması 26

3.2.6. Boşluk Transfer Tabakasının Hazırlanması 30

3.2.7. Elektrotların Kaplanması 31

3.2.8. Ölçümler 32

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 35

4.1. Referans Güneş Pillerinin Hazırlanması ve Optimizasyonu 35

4.2. Pillerin Optimize Edilmesi 36

4.3. Referans Pillerin Optimizasyonu 37

4.3.1. GBL Perovskit Çözeltisi 37

4.3.2 ACN Perovskit Çözeltisi 42

4.3.3. Arayüzey Modifikasyonları 43

4.3.4. Farklı Perovskit Çözeltilerinin Karşılaştırılması 45

4.8. Sepiyolitin Kaplanabilir Jellerinin Hazırlanması 47

4.9. Farklı Perovskit Çözeltiler ile Hazırlanan Referans ve Sepiyolit İçeren Filmlere Dair SEM Çalışmaları 61

4.10. Sepiyolit İskelet Yapıya Sahip Güneş Pilleri Üzerine Yapılan Çalışmalar 65

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 76

5.1. Sonuçlar 76

5.2. Öneriler 78

KAYNAKLAR 80

ÖZGEÇMİŞ 84

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A°	: Angström
η	: Enerji dönüşüm verimi
λ	: X-ışınlarının dalga boyu
L	: AFM ölçümlerinde değerlendirilen uzunluk
x	: AFM ölçümlerinde iki ölçüm arasındaki mesafe
Z	: AFM ölçümlerimde yükseklik fonksiyonu
$I(\lambda)$	: Güneş hücresinin, λ dalga boyundaki ışık altında ürettiği akım
$P_{ışık}(\lambda)$	: λ dalga boyunda elde edilen güç

Kısaltmalar

a-Si	: Amorf silikon
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ACN	: Asetonitril
Al_2O_3	: Alüminyumoksit
$BaSnO_3$	: Baryum kalay oksit
BHJ	: Bulk heretro eklem
c-Si	: Tek kristal silikon
c-TiO_2	: Yoğun titanyum oksit
CaO	: Kalsiyumoksit
CdTe	: Kadmiyum tellür
CIGS	: $Cu(In,Ga)Se_2$, bakır indiyum galyum selenid
CIS	: $CuInSe_2$, bakır indiyum selenid
CH_3NH_3I	: Metil amonyum iyodür
$CH_3NH_3PbX_3$	: Metil amonyum kurşun halojenür
cm	: Santimetre
DCB	: Diklorbenzen
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSSC	: Boya duyarlı güneş hücreleri(dye-sensitized solar cell)
EDV	: Enerji dönüşüm verimi
E_f	: Fermi düzeyi
ETL	: Elektron iletim tabakası
ETM	: Elektron iletim malzemesi
Fe_2O_3	: Demir oksit
FF	: Doyma faktörü (Fill Factor)

FTO	: Flor katkılanmış indiyum kalay oksit
GBL	: ɣ-bütiralakton susuz
HCI	: Hidroklorik asit
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
HNO_3	: Nitrik asit
HTL	: Boşluk iletim tabakası
HTM	: Boşluk iletim malzemesi
ITO	: İndiyum kalay oksit
IPCE	: Fotonun akıma dönüşüm verimi
I-V	: Akım-Voltaj
J_{sc} (I_{sc})	: Kısa devre akımı
LiTFSI	: Lithium bistrifluoromethanesulfonimidate
MA	: Metilamin
MACl	: Metil amonyum klorür
MAI	: Metil amonyum iyodür
$MAPbI_3$	: Metil amonyum kurşun iyodür
mg	: Miligram
MgO	: Magnezyum oksit
mm	: Milimetre
MPP	: Maksimum Güç Noktası
nm	: Nanometre
NREL	: Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
OPV	: Organik fotovoltaik
PbI_2	: Kurşun iyodür
PEDOT:PSS	:(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate))
PER	: perovskit
P_{in}	: Pil üzerine düşen maksimum güçtür
P_m	: Pil üzerinden sağlanan maksimum güç
poli-Si	: Çok kristalli silikon
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition)
P3HT	: Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCBM	: 6,6-fenil C_{61} bütirik asit metil ester
PCE	: Güç dönüşüm verimliliği
R_a /Rms	: Ortalama pürüzlülük (Average Roughness)
Rs	: Seri direnç
Rsh	: Paralel direnç
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
Sec-but	: Sekonder bütanol
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Sep	: Sepiyolit
SiO_2	: Silisyum oksit
SnO_2	: Kalay oksit
spiro-OMeTAD	:(2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-metoksifenilamino)-9,9'-

spirobifloren)

$TiCl_4$	: Titanyum klorür
TTIP	: Titanyum(IV)izopropoksit
V_{oc}	: Açık devre voltajı
ZnO	: Çinko oksit
ZrO_2	: Zirkonyum oksit

1. GİRİŞ

Dünyanın artan enerji ihtiyacı ve fosil kaynaklarının sınırlı olması son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Ayrıca petrol fiyatlarının artması ve geleneksel yollarla elde edilen enerjilerin üretimi boyunca oluşan sera gazı emisyonunun küresel ısınmanın artmasına neden olması ciddi alternatiflerin araştırılmasını gerekli hale getirmiştir. Bir diğer enerji kaynağı olan nükleer enerjinin çevresel etkileri ve son dönemlerde meydana gelen bazı kazalar da birçok ülkeyi yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi konusunda bilinçlendirmiştir. Rüzgâr, yakıt hücreleri, güneş pilleri, jeotermal enerji, biyoyakıtlar vb. yenilenebilir enerji kaynakları içinde güneş enerjisi ise, enerji kaynağının tükenmez ve kolayca elde edilebilir olması sebebiyle en ilgi çekici olanıdır. İnsanların 1 yıllık enerji ihtiyacını Güneş 1 saat içinde yeryüzüne yayabilmektedir. Yeni fotovoltaik teknolojiler birçok ülkede daha çevre dostu enerji kaynağı olarak değerlendirilmekte ve araştırılmaktadır. Bu araştırmalar var olan gelişmiş fotovoltaik teknolojileri uygulamalarını artırmakla kalmayıp aynı zamanda organik fotovoltaikler, boyaya duyarlı güneş pilleri ve hibrit güneş pilleri gibi yeni fotovoltaik yaklaşımların gelişme ve ilerlemesini sağlayıp her zaman ve her yerde ihtiyaç duyulduğunda elde edilebilecek elektrik enerjisinin üretim ve dağıtımını mümkün kılacaktır.

1.1.Fotovoltaik Hücrelerin Teknolojik Gelişimi

Fotovoltaik teknolojilere bakıldığında bu teknolojiler 4 nesil olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma aşağıda verilmiştir.

Fotovoltaik Teknolojiler;

- Birinci Nesil

Tek kristal silikon tabakalı güneş pilleri (c-Si)

- İkinci Nesil

Amorf silikon (a-Si) güneş pilleri

Çok kristalli silikon (poli -Si) güneş pilleri

Kadmiyum tellür (CdTe) güneş pilleri

Bakır indiyum galyum diselenür veya sülfür (CIGS) alaşım güneş pilleri

- Üçüncü Nesil

Boya duyarlı güneş pilleri (DSSC)

Nanokristal güneş pilleri

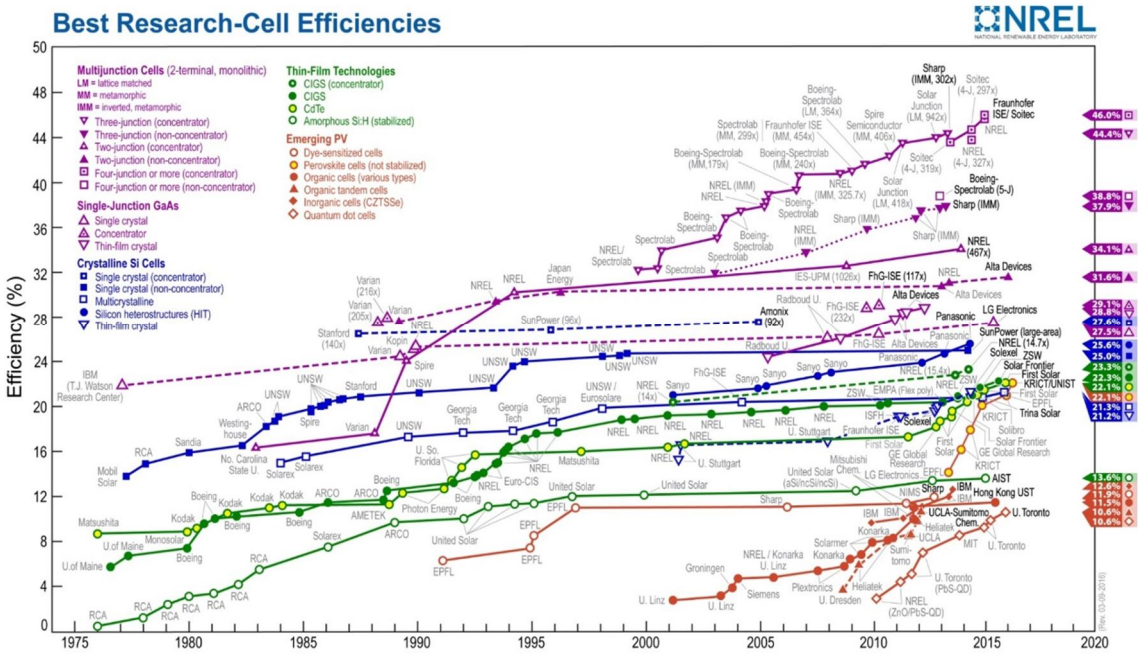
Organik ve polimer güneş pilleri

- Dördüncü Nesil

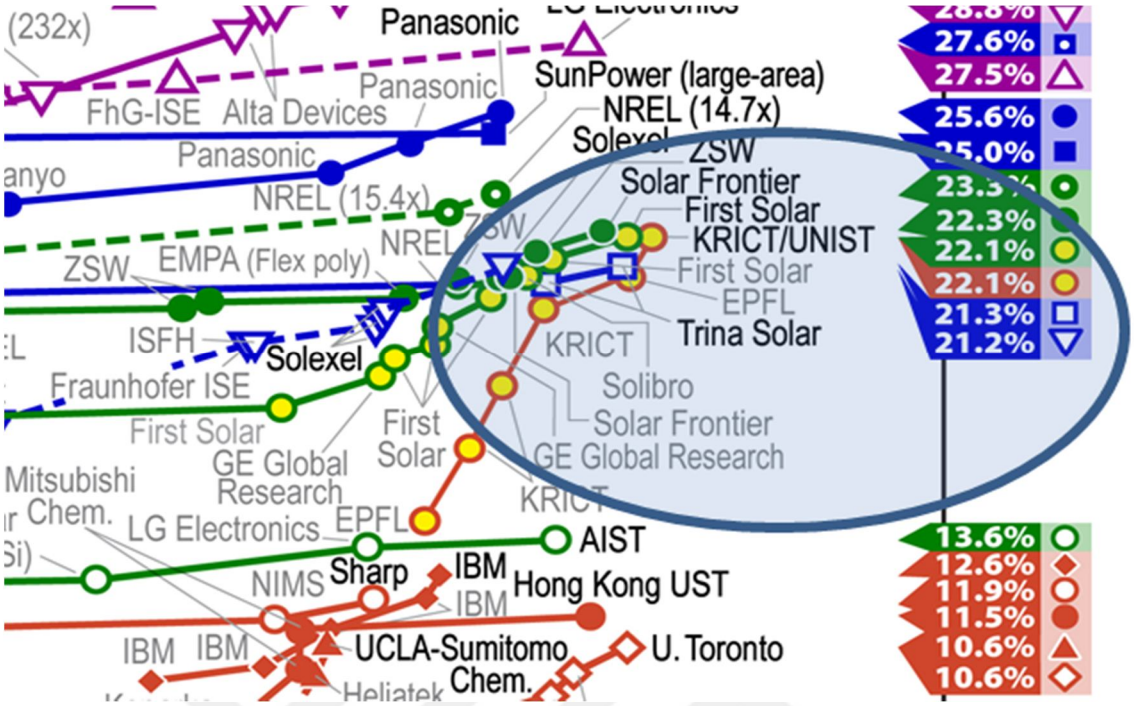
Polimer temelli inorganik (hibrit) kristal güneş pilleri

Perovskit güneş pilleri

Fotovoltaik teknolojilerin son dönemlerde en ilgi çeken konusu son maddede verilen perovskit güneş pilleridir. Şekil 1(a-b)'de verilen güneş pili teknolojilerinin kıyaslanmasından da anlaşılacağı üzere perovskit güneş pilleri son yıllarda ortaya çıkmasına rağmen çok hızlı bir gelişme göstermiş olup bu alandaki çalışmalara hızla devam edilmektedir.



Şekil 1.1a. Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından yayınlanan güneş hücrelerinin verimliliklerinin karşılaştırmalı tablosu (NREL 2018)



Şekil 1.1b. Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından yayınlanan güneş hücrelerinin verimlilik grafiğinde perovskit teknolojisinin gösterimi (NREL 2018)

1.2.Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi ve Elektrik Oluşumu

Güneş pilleri veya fotovoltaik piller; ışık absorplayan bir materyal içinde yük taşıyıcıların (elektron ve boşlukların) fotojenerasyonu ve elektrik iletiminde iletkenliğin oluşmasını sağlayan bağlantı için yük taşıyıcıların ayrılması olmak üzere iki temel fonksiyonu gerçekleştirirler. Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Pilin verdiği elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir. Farklı fotovoltaik materyaller farklı bant aralığı enerjilerine sahiptir. Band aralığı enerjisine eşit enerjili fotonlar, serbest elektronları oluşturmak için absorplanırlar. Band aralığındaki enerjiden az enerjiye sahip fotonlar materyal boyunca ilerler. Foton absorpsiyonu ile hareketli elektron-boşluk çiftleri oluşturulur. Absorplanan fotonun enerjisi kristal örgü içindeki bir elektrona verilir. Genellikle bu elektron değerlik bandı içindedir ve kovalent bağla sıkıca bağlıdır. Foton tarafından verilen enerji, elektronu iletkenlik bandı içine doğru uyarır. Bu durumda kovalent bağın bir elektronu azalmış olur ve böylece boşluk (hole) oluşmuş olur. Oluşan boşluğa komşu atomların bağlı elektronları hareket eder ve

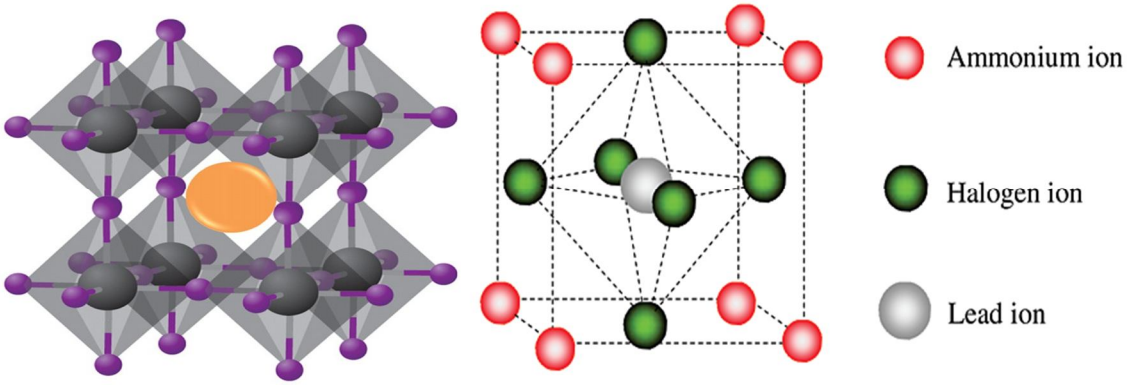
gerideki boşluk örgü boyunca yayılır. Serbest elektronlar malzeme boyunca elektrik üretmek için akar. Pozitif yükler ise (boşluklar) diğer yönde akar. Fotodönüşümde ilk adım olan absorpsiyon yani soğurma verimliliği malzemenin soğurma spektrumuna, kalınlığına ve aygıt tipine bağlıdır. Optik uyarılmalar oda sıcaklığında birbirine bağlı elektron-boşluk çifti oluşumuna yol açar. Buna eksiton denir. Eksitonlar oluştuktan sonra belli bir mesafeye kadar yayılabilir. Sonra ışık yayarak veya yaymadan rekombine olurlar yani yeniden birleşirler. Fotovoltaik amaçlar için eksitonlar yaşam süreleri içinde birbirinden ayrılmalıdır. Eksitonların birbirinden verimli ayrılmaları için güçlü elektrik alanları gereklidir. Bu dışarıdan uygulanan bir voltajla sağlanacağı ara yüzeylerde de gerçekleşebilir. Potansiyelin ani değiştiği bir ara yüzeyde güçlü elektrik alan vardır. Eksiton ayrılması elektron bir fazda boşluk bir fazda olacak şekilde ara yüzeyde oluşabilir. Eksiton ayrılması aynı zamanda hacimsel tuzak bölgelerinde gerçekleşebilir. Elektron ve boşluklar ayrılır ayrılmaz oluşan serbest yük taşıyıcıları elektrotlara hareket eder.

Yarıiletken eklemin güneş pili olarak çalışması için eklem bölgesinde fotovoltaik dönüşümün sağlanması gerekir. Bu dönüşüm iki aşamada olur, ilk olarak, eklem bölgesine ışık düşürülerek elektron-boşluk çiftleri oluşturulur, ikinci olarak ise, bunlar bölgedeki elektrik alan yardımıyla birbirlerinden ayrılır. Birbirlerinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar. Boşluklar anoda, elektronlar katoda hareket eder. Bu süreç yeniden bir fotonun pil yüzeyine çarpmasıyla aynı şekilde devam eder. Yarıiletkenin iç kısımlarında da, gelen fotonlar tarafından elektron-boşluk çiftleri oluşturulmaktadır. Fakat gerekli elektrik alan olmadığı için tekrar birleşerek kaybolmaktadırlar.

1.3.Yeni Nesil Perovskit Güneş Pilleri ve Doğal Bir Malzeme Olan Sepiyolitin Bu Pillerde Kullanılması

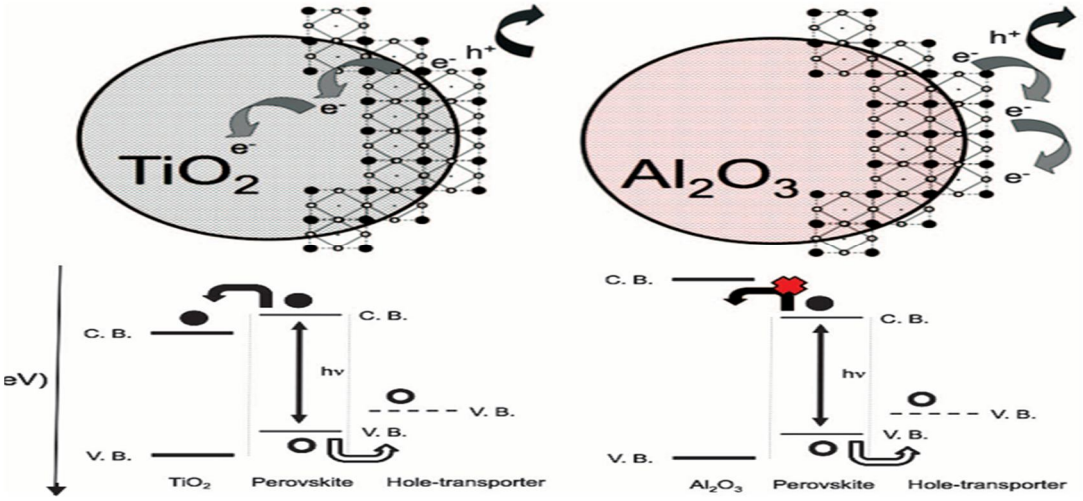
Temel düzeyde çalışma prensipleri aynı olan güneş hücrelerinden yeni nesil hibrit perovskit hücreler, 1980'lerden bu yana üzerinde çalışılmakta olan boya duyarlı güneş hücrelerinin (DSSC) devamı olarak düşünülse de günümüzde kısa süre içerisinde diğer yapılarda da kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle son yıllarda üzerinde çalışılan perovskit hücreler görünür bölgede çok geniş absorbsiyon yapabilmeleri nedeniyle gözenekli TiO_2 filmler üzerinde üretilerek %19'u geçen verimlere ulaştıkları gibi,

gözenekli Al_2O_3 ve ZrO_2 gibi yalıtkan yüzeyler ile de %10'un üzerinde verimler rapor edilmiştir. Şekil 1.2'de perovskit kristal yapısı şematik olarak verilmiştir.



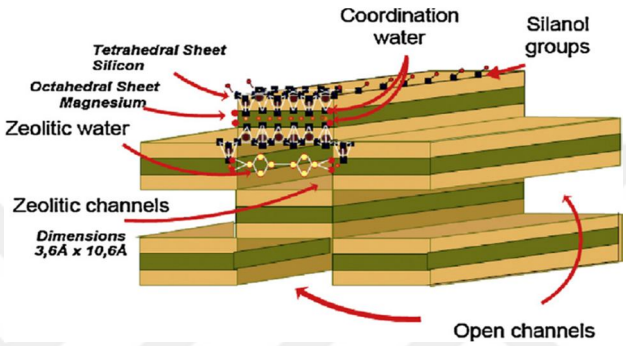
Şekil 1.2. Perovskit yapısının şematik gösterimi (Grätzel 2014). Yayın hakkı izni Nature Publishing Group'tan alınmıştır.

Bu tez çalışmasının planlanmasında 2012 yılında Science dergisinde M. Lee ve arkadaşları tarafından rapor edilen ve perovskit yapının n tipi yarıiletken olan TiO_2'nin gözenekli yapısı kullanılmaksızın, yalıtkan bir malzeme olan Al_2O_3'ün gözenekli yapısı üzerinde oluşturulmasıyla da %11'lere yakın verim vermesi etkili olmuştur (Lee et al. 2012). M. Lee perovskit yapının uyarılmış elektronları kendi üzerinden transfer ederek yoğun TiO_2 katmana kadar ulaştırabileceği, bu hali ile gözenekli TiO_2'den daha iyi verimlere ulaşılabileceğini belirtmiştir. Şekil 1.3'te bu mekanizma verilmiştir.



Şekil 1.3. TiO_2 ve Al_2O_3 üzerinde perovskit hücrelerin çalışma mekanizması (Lee et al. 2012). Yayın hakkı izni Science Magazine AAAS'den alınmıştır.

Al_2O_3'ün yüzey alanının çok geniş olması (400 m^2/g) bu verimlilik değerlerinin elde edilmesinde önemli bir parametredir. Gözenekli Al_2O_3 sol-jel yöntemi ile elde edilebilen bir katman olup, doğrudan doğal gözenekli maddelerin Al_2O_3 yerine kullanılması konusu hiç araştırılmamıştır. Bu tip bir malzemeye en güzel örnek lüle taşının içeriğini oluşturan sepiyolittir. Sepiyolit ülkemizde bol miktarda bulunan ve özellikle adsorban olarak kullanılabilen eşsiz bir malzemedir. Bazı gazlar dahil metal, organik veya iyonik birçok maddeyi yüksek oranda adsorplayabilme özelliği vardır. Şekil 1.4'te sepiyolitin şekli verilmiştir.



Şekil 1.4. Sepiyolitin yapısı (Dasari et al. 2013). Yayın hakkı izni Elsevier'den alınmıştır.

Fillosilikatler (tabakalısilikatlar) grubuna mensup magnezyumhidrosilikatten ibaret doğal bir kil minerali olan sepiyolit; yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır (IMA-EUROPE 2017).

Sepiyolitin tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3.6x10.6 Â' luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800-900 m^2/g'dır. Teorik olarak bunun 400 m^2/g'ı dış yüzey, 500 m^2/g'ı de iç yüzey alanıdır (Singer and Galan 2000). Bu veriler göz önüne alındığında sepiyolitin çok geniş yüzey alanına sahip olması, su ile çok iyi kolloidal çözelti vermesi, lifsi yapısı nedeni ile yüzeyinin modifikasyona uygun olması, bu maddenin M. Lee ve arkadaşları tarafından önerilen Al_2O_3'ün yerine rahatlıkla kullanılabilecek bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bu tezin amacı perovskit güneş hücrelerinde hiç denenmemiş olan sepiyolit gibi bir doğal ürünün iskelet yapı olarak kullanılması ile çok yüksek verimlere ulaşabilecek bir perovskit-sepiyolit güneş hücresi tasarımı oluşturmaktır.

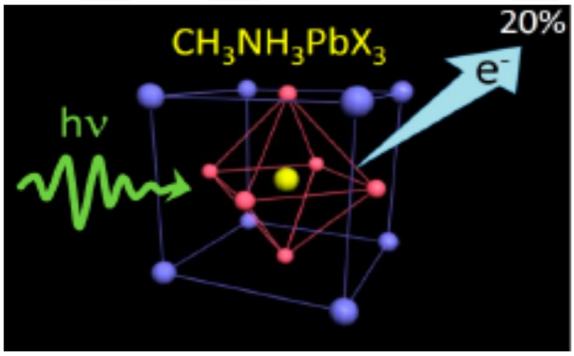
Sepiyolitin neredeyse 900 m^2/g aktif yüzey alanına sahip olması, oluşturacağı iskelet yapının lifsi özellikleri nedeni ile üzerinde çok rahatlıkla perovskit katman oluşturabilecek özellikte olması, bunun yanında perovskitin kendi üzerinden elektron aktarabilme yetisine sahip olması planlanan çalışmanın sonuçları açısından çok ciddi önem arz etmektedir. Güneş pili tasarımı yanında elde edilecek elektrot yapısının güneş hücresi yanında birçok alanda da (katalizör, sensör, adsorban vb) kullanılabilecek olması farklı alanlarda uygulanma imkanı sunabilecektir.

Enerji ihtiyacının arttığı ve petrol fiyatlarının sürekli yükseldiği günümüzde, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyüğü olan Güneş enerjisi konusunda yapılacak her türlü çalışma şüphesiz ciddi öneme sahiptir. Bu tez çalışmasının yeni nesil yüksek verimliliğe sahip perovskit temelli güneş pilleri konusunda olması, konunun daha önce hiç denenmemiş özgün bir tasarıma sahip olması (yerli madenimiz olan lületaşı hammaddesi içermesi) bilim dünyasında önemini bir kat daha arttırmaktadır. Bu tez çalışmasında elde edilen veriler doğrudan ticarileşebilecek ve patentlenebilecek bir güneş pili tasarımı ortaya çıktığını göstermiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Perovskit Temelli Fotovoltaik Pillerin Kullanımı

Organik-inorganik perovskit materyali güneş pilleri alanında bir katı boşluk iletici ile birlikte ince film absorplayıcı olarak tanıtılmıştır. Perovskit güneş pilleri çok hızlı bir biçimde en iyi boya duyarlı güneş pillerinin veriminin üzerine çıkarak, araştırma alanında yükselişe geçmiştir. Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nın "Araştırma Hücre Verim Kayıtları" na göre şekil 1.1(a-b)'de görüldüğü gibi geçtiğimiz beş yıl içerisinde ışık absorplayıcı tabaka olarak perovskit materyalinin kullanıldığı güneş pili verimleri yaklaşık %23'e ulaşmıştır (National Renewable Energy Laboratory, "Research Cell Efficiency Records"). Organik-inorganik hibrit perovskit çalışmalarında David B. Mitzi ve grubu tarafından hibrit materyal alanına büyük katkılar sağlanmıştır (Mitzi and Liang 1997; Mitzi 1996). Yaptıkları çalışmalar genel olarak perovskit materyallerin optoelektronik uygulamalarda kaplama tekniklerini, optik özelliklerinin açıklanmasını ve özelliklerinin geliştirilmesini temel almıştır. Şekil 2.1'de perovskit hücresinin çalışma mekanizması şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.1. $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit kristali (Park 2013).

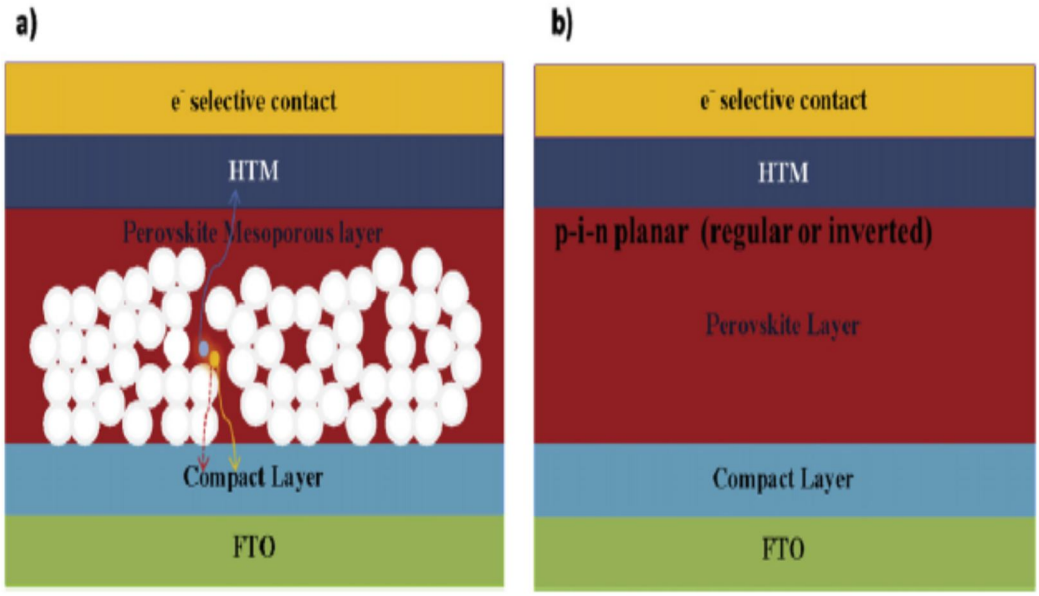
$CH_3NH_3PbX_3$ (X = Br, I) perovskit yapısı ilk olarak 2009 yılında Miyasaka'nın araştırma grubunda sıvı bazlı boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) ışık absorplayıcı olarak denenmiştir. Halojen olarak brom kullanıldığında %3.8 iyot kullanıldığında ise %3.1 verim sağlanmıştır (Kojima et al. 2009). 2011 yılında Park'ın araştırma grubu $CH_3NH_3PbI_3$ ve iyodür redoks elektroliti kullanarak 2 kattan daha fazla olan % 6.5 verim elde etmiştir (Im et al. 2011). TiO_2 film kalınlığı 3.6 μm olarak verilen $CH_3NH_3PbI_3$ güneş pili geleneksel N719-boya duyarlı pillere göre neredeyse iki kat daha yüksek performans göstermiştir. Temel olarak daha yüksek bir fotoakım

yoğunluğunun daha yüksek bir absorpsiyon katsayısı ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Ancak perovskit-duyarlı sıvı tipi DSSC'lerin en büyük problemi kararsızlığıdır. Bu sorun ise sıvı elektrolit yerine bir katı boşluk iletken olan spiro-MeOTAD'ın kullanılması ile çözülmüştür. Böylece TiO_2 filminin çok ince (~ 0.5 mikron) kullanıldığı uzun ömürlü mükemmel bir kararlılığa sahip % 9.7 kadar yüksek bir verim elde edilmiştir (Kim et al. 2012) (şekil 2.2) $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$/spiro-MeOTAD konseptinde enerji seviyeleri yük ayrımı için çok uygundur.



Şekil 2.2. $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$/spiro-MeOTAD ekleminde enerji seviyeleri. (Kim et al. 2012). Yayın hakkı izni Nature Publishing Group'tan alınmıştır. ($CH_3NH_3PbI_3$ ' ün iletim bandının minimum noktası ile valans bandının maksimum noktası TiO_2'ye elektron enjeksiyonu ve spiro-MeOTAD'a boşluk transferi için uygundur)

Perovskit esaslı güneş pilleri PEDOT'un kullanıldığı planar (düzlemsel) yapı (şekil 2.3b) ve genellikle yoğun TiO_2 'nin kullanıldığı mezoporik yapı (şekil 2.3a) olmak üzere temelde 2 grupta incelenebilir. Mezoporik güneş pillerinin temeli ise ışık absorplayıcı bir materyal ile kaplanmış (boyar madde molekülleri, kuantum nano kristaller, perovskit vb.) tipik olarak TiO_2 nanopartikül yarı iletken tabakayı içeren yapıdır. Perovskit materyaller çözelti formunda dahi mezoporik yarı iletkenlere yüklenebilir (Lindblad 2014). Şekil 2.3(a-b)'de birinci konfigürasyonda görüldüğü gibi, perovskit uygulanmış mezoporik tabakayı içeren yapı mezoporik perovskit güneş pilleri olarak adlandırılır.



Şekil 2.3(a-b). (a) Mezoporik ve (b) düzlemsel yapıdaki perovskit güneş pili yapıları

Kim ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada mezoporik heteroeklem güneş pillerine ışık absorplayıcı olarak nanopartikül metil amonyum kurşun iyodürü uygulamışlardır. Mikrodan ince parçacıklı anataz TiO_2 filmine çözelti formunda hazırladıkları metil amonyum kurşun iyodür perovskit materyalini yüklemişler ve HTM olarak Spiro-OMeTAD kullanmışlardır. Güneş pili uygulamasının sonucunda %9,7'lik dönüşüm verimi elde etmişler ve bu verimi o güne kadar ki en yüksek verim olarak kaydetmişlerdir. Katı boşluk iletici bir materyalin kullanımının pilin kararlılığını önemli ölçüde arttırdığını belirlemişlerdir (Kim et al. 2012).

2014 yılının başlarında yayınlanan bir çalışmada Gonzalez-Pedro ve arkadaşları $CH_3NH_3PbX_3$ perovskit güneş pillerinin genel çalışma prensiplerini açıklamaya çalışmışlardır. TiO_2 ve ZnO bloke edici tabakalar üzerine kapladıkları mezopor TiO_2 tabanlı perovskit güneş pili denemeleri yapmışlardır. Ardışık yükleme tekniği kullanarak yükledikleri perovskit materyallerini HTM olarak seçtikleri Spiro-OMeTAD ile spin-kaplama yöntemiyle kaplayarak ürettikleri cihazın fotovoltaik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak elde ettikleri pil verimlerinin mezopor TiO_2 kaplanmamış olanların %8,5, mezopor TiO_2 kaplanmış olanların ise daha düşük %4,9-7,2 aralığında olduğunu belirlemişlerdir (Gonzalez-Pedro et al. 2014). Kim ve arkadaşları da düzlemsel ve mezopor TiO_2 tabanlı perovskit pilleri üzerinde yaptıkları bir çalışmada Gonzalez-Pedro ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya benzer olarak düzlemsel TiO_2

tabanlı olan pillerin daha yüksek verimli olduklarını kaydetmiştir. Yapılan çalışmada perovskit çözeltisini, ɣ-butirolakton içerisinde CH_3NH_3I ve PbI_2 çözeltilerinin 1:1 oranında önceden karıştırılmasıyla hazırlamışlardır. Önceden hazırlanmış stokiyometrik perovskit çözeltisini kullanmalarının nedenini istenmeyen reaksiyonların sınırlandırılması olduğunu belirtmişlerdir. Üretilen pilden elde ettikleri enerji dönüşüm verimleri mezopor TiO_2 yapıda en yüksek %15 olarak kaydederken, düzlemsel yapıda %15,4 olarak kaydetmişlerdir (Kim, Im, and Park 2014). Burada not etmekte fayda vardır ki; düzlemsel yapıların mezopor yapıdaki güneş pilleri ile benzer verim değerleri göstermesi yanında mezopor yapıların üretim güçlüğü de göz önüne alınarak bu tez çalışmasında referans pil olarak düzlemsel yapı tercih edilmiştir.

Wu ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada yüksek tekrarlanabilirliğe sahip düzlemsel perovskit güneş pillerinin üretimi üzerine eğilmişlerdir. Yoğun-TiO_2 tabakası üzerine perovskit tabakasının kaplanmasını ardışık biriktirme yoluyla PbI_2'ün DMF (dimetilformamid) veya DMSO (dimetilsülfoksit) çözücülerindeki çözeltilerinin kaplanması ve üzerine CH_3NH_3I çözeltisini kaplayarak gerçekleştirmişlerdir. HTM olarak spiro-OMeTAD kullanılan pillerin enerji dönüşüm verimlerini ölçmüşlerdir. Sonuç olarak DMSO ile hazırlanan perovskit tabakasını içeren pillerin ortalama verimlerini %0,57 sapmayla %12,5 olarak kaydetmişler, DMF ile hazırlanan perovskit tabakasını içeren pillerin verimlerini ise %2,47 sapmayla %9,7 olarak belirlemişlerdir. Sapma yüzdesinin çok yüksek olmasından dolayı DMF'li hazırlanan pillerin en yüksek verimi %14,2 ve DMSO'lu olanların %13,5 olarak belirlenmesine rağmen ortalama değerlerde DMSO ile hazırlanan pillerin verimlerini daha yüksek olarak belirlemişlerdir (Wu et al. 2014). Cui ve arkadaşlarının yaptığı bir değerlendirme raporundan alınan Tablo 2.1 perovskit esaslı güneş pillerindeki son gelişmeleri özetlemektedir (Cui et al. 2015).

Tablo 2.1'de çok net karşılaştırmalı olarak verilmiş olan güneş pili tasarımlarında Burschka ve arkadaşları 2013 yılında 0.285 cm^2 mezopor TiO_2 üzerine kapladıkları Spiro-OMETAD'ı HTM ve Au üst elektrot olarak kullandıkları tasarımda %15 verim elde etmişlerdir (Burschka et al. 2013). Jeon, Lee ve arkadaşları aynı tasarımla, 0.096 cm^2'lik aktif alan üzerinde %16,7 değerine ulaşmışlardır (Jeon, Lee, et al. 2014). Ancak burada pilin aktif yüzey alanında diğerine oranla düşük olması dikkate değerdir. 2014'te Wojciechowski ve arkadaşları mezopor tabaka olarak Al_2O_3, perovskit

olarak I ve Cl ihtiva eden yapı, HTM olarak Spiro-OMETAD ve üst elektrod olarak Ag kullanarak 0,0625 cm^2'lik alanda %15,9 verim elde etmişlerdir (Wojciechowski et al. 2014). Jeon, Noh ve arkadaşları, halojen karışımı (Br ve Cl) ihtiva eden ve mezopor TiO_2 üzerine hazırlanan HTM olarak triarilaminin kullanıldığı tasarımla %16.2 verim değerine ulaşmışlardır (Jeon, Noh, et al. 2014). Ters geometride tasarlanan ve NiO yoğun ve mezopor tabakanın kullanıldığı pillerde %9.5 verim değeri gözlemlenirken, yoğun NiO üzerine mezopor Al_2O_3 tabakanın kullanıdığı pillerde ise %13.5 verim rapor edilmiştir (Wang et al. 2014; Yang, Cai, et al. 2015).

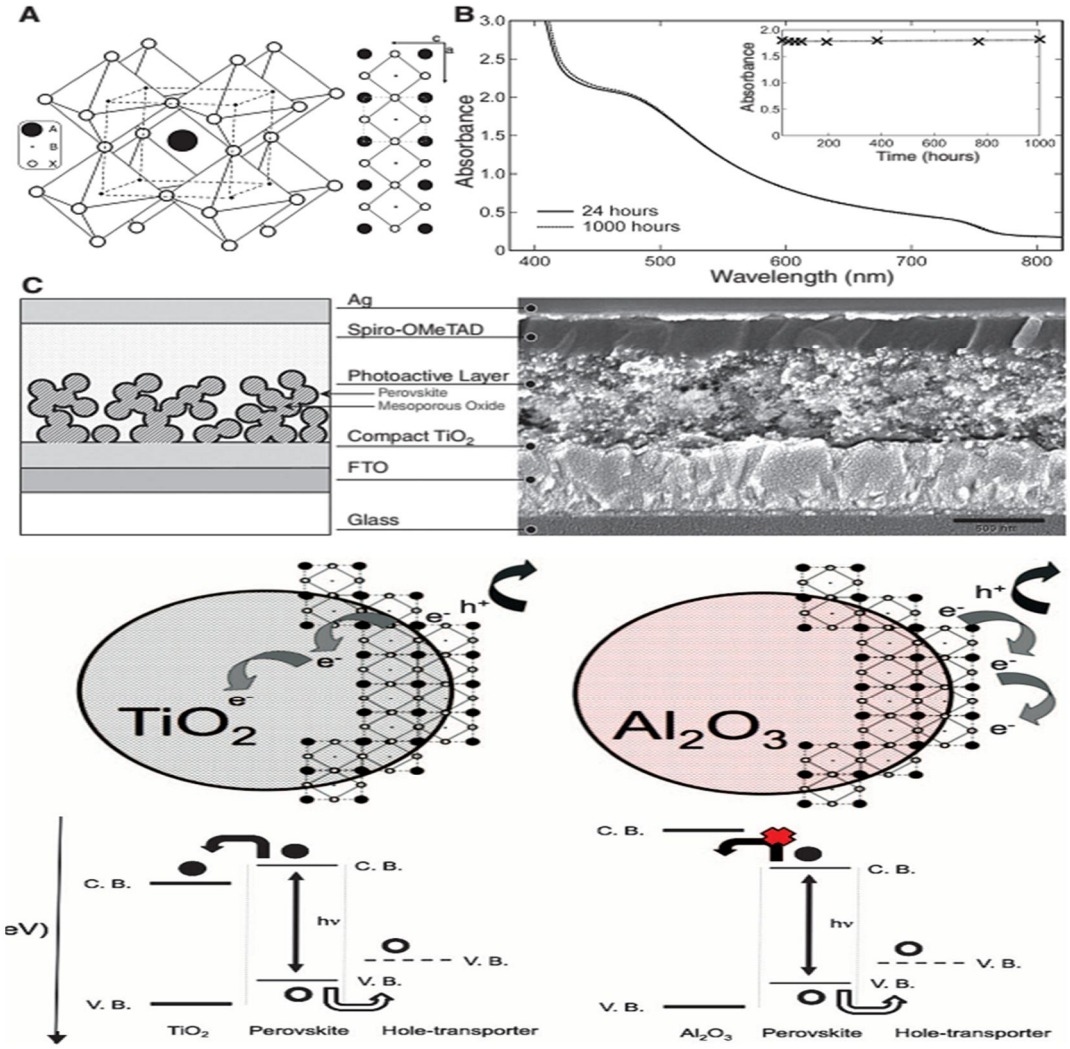
Tablo 2.1. Perovskit Esaslı Mezopor Yapılı Pillerin Verimleri (Cui et al. 2015)

Table 1. Compilation of high efficiency PSCs. States: c = compact, mp = mesoporous and MA=CH_3NH_3.

	Device structure	Active area	Device parameters	Efficiency	References/ Year
Regular structure	**With scaffold layer**				
	FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/$MAPbI_3$/spiro-OMeTAD/Au	0.285 cm^2	J_{SC} = 20.0 mA cm^{-2}, V_{OC} = 0.99 V, FF = 0.73	15.0%	[22] 2013
	FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/$MAPbI_3$/spiro-OMeTAD/Au	0.096 cm^2	J_{SC} = 21.2 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.02 V, FF = 0.77	16.7%	[53] 2014
	FTO/c-TiO_2/mp-Al_2O_3/$MAPbI_{3-x}Cl_x$/spiro-OMeTAD/Ag	0.0625 cm^2	J_{SC} = 21.5 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.02 V, FF = 0.71	15.9%	[57] 2014
	FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/$MAPb(I_{3-x}Br_x)$/Triarylamine(PTAA)/Au	0.094 cm^2	J_{SC} = 19.5 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.09 V, FF = 0.76	16.2%	[79] 2014
	Planar				
	FTO/c-TiO_2/vapor-deposited $MAPbI_{3-x}Cl_x$/spiro-OMeTAD/Au	0.076 cm^2	J_{SC} = 21.5 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.07 V, FF = 0.67	15.4%	[23] 2013
	ITO/c-ZnO/$MAPbI_3$/spiro-OMeTAD/Ag	0.071 cm^2	J_{SC} = 20.4 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.03 V, FF = 0.75	15.7%	[58] 2013
	FTO/c-Y:TiO_2/spin-coated $MAPbI_{3-x}Cl_x$/spiro-OMeTAD/Au	0.100 cm^2	J_{SC} = 22.7 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.13 V, FF = 0.75	19.3%	[54] 2014
	HTM-free				
	FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/$MAPbI_3$/Au	0.090 cm^2	J_{SC} = 19.0 mA cm^{-2}, V_{OC} = 0.84 V, FF = 0.68	10.8%	[72] 2014
	FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/mp-ZrO_2/$MAPbI_3$/C	0.070 cm^2	J_{SC} = 22.8 mA cm^{-2}, V_{OC} = 0.85 V, FF = 0.66	12.8%	[73] 2014
Inverted structure	**With scaffold layer**				
	ITO/c-NiO_x/mp-NiO/$MAPbI_3$/PCBM/BCP/Al	0.060 cm^2	J_{SC} = 13.2 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.04 V, FF = 0.69	9.5%	[56] 2014
	FTO/c-NiO_x/mp-Al_2O_3/$MAPbI_3$/PCBM/BCP/Ag	0.090 cm^2	J_{SC} = 18.0 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.04 V, FF = 0.72	13.5%	[62] 2014
	Planar				
	FTO/c-NiO/$MAPbI_3$/PCBM/BCP/Au	0.100 cm^2	J_{SC} = 15.2 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.10 V, FF = 0.59	9.8%	[63] 2014
	ITO/PEDOT:PSS/$MAPbI_3$/PCBM/Al	0.096 cm^2	J_{SC} = 20.6 mA cm^{-2}, V_{OC} = 0.94 V, FF = 0.78	15.3%	[94] 2013
	ITO/PEDOT:PSS/$MAPbI_{3-x}Cl_x$/PCBM/Ca/Au	0.100 cm^2	J_{SC} = 19.9 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.05 V, FF = 0.78	16.3%	[64] 2014
	ITO/DPP-TT/$MAPbI_3$/PCBM/Au	0.200 cm^2	J_{SC} = 21.5 mA cm^{-2}, V_{OC} = 1.05 V, FF = 0.72	16.5%	[35] 2014

Literatürde Al_2O_3 yapısının mezopor iskelet yapı olarak kullanıldığı ve en yüksek verim alındığı çalışmada, FTO/c-TiO2/mp-Al_2O_3/$MAPbI_{3-x}Cl_x$/spiro-OMeTAD/Ag tasarımı ile %15.9'luk verim değerine ulaşılmıştır: (Lee et al. 2012). Şekil 2.4'te ilgili çalışmada mezopor Al_2O_3 ile mezopor TiO_2 kullanıldığında

gerçekleşen elektron akış mekanizması şematize edilmiş ve Al_2O_3 kullanılması durumunda perovskit katmanın hem ışık absorplayıcı tabaka hem de elektron taşıyıcı işlevi gördüğü belirtilmiştir.



Şekil 2.4. Perovskit temelli güneş hücresinin kristal yapısı, absorbsiyon grafiği, cihaz yapısının kesit görüntüsü ile şematik gösterimi, TiO_2 ve Al_2O_3 'ün kullanıldığı pil yapısındaki elektron akışının gösterilmesi (Lee et al. 2012). Yayın hakkı izni Science Magazine AAAS'den alınmıştır.

2.2. Perovskit Temelli Fotovoltaik Pillerde İskelet (Scaffold) Tabaka Ve Önemi

Perovskit güneş pillerinde iskelet yapının öneminden bahsetmeden hemen önce teknoloji ile alakalı kısa bir bilginin tekrar verilmesi uygun olacaktır. Perovskit tipi malzemeler günümüzde fotovoltaik teknolojide arzu edilen özellikleri (yüksek optik absorpsiyon kabiliyetleri, yüksek elektron ve boşluk taşıma yetenekleri ve yapısal özürlere karşı dayanımlarının yüksek olması) nedeniyle oldukça ilgi çeken malzemelerdir (Singh, Singh, and Miyasaka 2016). Genel olarak güneş pili mimarisi

belirli kalınlıktaki absorblayıcı perovskit tabakasının elektron (ETT) ve boşluk taşıyıcı (BTT) tabakalar arasına sandviç şeklinde yerleştirilmesi ve de bu tabakaların elektrotlara bağlanması şeklindedir (Xiong et al. 2016). Günümüzde uygulamada yoğunlukla 2 tip mimari, perovskit pillerin üretiminde kullanılmaktadır. Bunlar düzlemsel ve mezoskopik (gözenekli) yapılı mimarilerdir. Düzlemsel mimaride her tabaka, perovskit tabaka da dahil olmak üzere, yoğun n tipi filmler şeklinde katmalar halinde yüzeye yerleşmektedir. Mezoskopik yapılı pillerde ise perovskit tabakası yüksek yüzey alanına sahip malzeme üzerine (iskelet "scaffold") adsorplanmaktadır (Xiong et al. 2016; Singh, Singh, and Miyasaka 2016)

Düzlemsel mimari ile hazırlanan güneş pillerinde yüksek verime ulaşmak için verilen temel mücadele foton absorplayan perovskit katmanın, elektron ve boşluk taşıyan katmanların optimizasyonudur. Düzlemsel yapıdaki perovskit güneş pillerinde foton absorplayan katmanının verimi perovskit malzemenin kristalizasyonu ve film kalitesi ile direkt olarak ilgilidir (Salim et al. 2015). Yüksek yüzey kaplama oranına ve kontrol edilebilir morfolojiye sahip olması ve de iğne deliği (pinhole) olarak ifade edilen yüzey hatalarının minimum seviyede olması film kalitesini gösteren önemli faktörlerdir. Yük ayırma verimi, yük difüzyon ve taşınım mesafesi ise perovskit malzemenin kristalizasyonu ile doğrudan ilgilidir. Perovskit malzemenin kristal yapısı, malzemenin depolama yöntemine, kompozisyonuna, kaplanan yüzeyin yüzey özeliklerine, kullanılan çözücü ve katkı malzemelerine bağlıdır. $CH_3NH_3^+$ 'ün hidroskopik yapısı nedeniyle hazırlanan perovskit filmler ortam neminden ciddi anlamda etkilenmektedir (Salim et al. 2015).

Mezoskopik yapılı pillerde ise kimyasal içeriğine (TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, NiO) bakılmaksızın, mezopor yapı perovskit kristal boyutunu kısıtlamaktadır. Mezoskopik yapı göreceli olarak daha kalın ve daha kaliteli film oluşturabilmektedir. Bu yapıda yüksek verimde piller elde etmek için yine perovskit üst tabakanın yük taşınımı için önemli olduğu literatürde işaret edilmektedir (Ball et al. 2013). Perovskit üst tabakanın tanecik boyutu 100-1000 nm arasında olmasının yük transferinin daha yüksek olması için gerekli olduğu öngörülmüştür (Salim et al. 2015).

Perovskit yapılı malzemelerin güneş pillerinde ilk kullanımı boya duyarlı (dye-sensitized) güneş pillerinde boyanın yerine foton absorplayıcı katman olarak kullanılmasıdır. Teknolojinin ilk yıllarında elektron kabul eden oksit tabakasının

varlığının yük ayrışması için gerekli olduğu düşünülmekteydi. Elektron kabul eden malzemeler olarak TiO_2, ZnO gibi malzemeler kullanılmaktaydı (Xiong et al. 2016). Fakat perovskit yapısından elektron kabul etmesi imkansız olan Al_2O_3 yapısının kullanıldığı (FTO/Yoğun- TiO_2 / Mezopor Al_2O_3 / $CH_3NH_3PbI_2Cl$ / Spiro-OMeTAD / Ag) mimarisindeki yapı ile (PCE) 10.9% verim elde edilebilmiştir (Lee et al. 2012). Bu çalışma sonrasında perovskit yapısının da elektron transfer edebileceği önerilmiştir. Mezoskopik yapılı pillerde iskelet (scaffold) yapısı fotoelektrik dönüşüme katılıyor ise aktif iskelet (aktif scaffold) eğer katılmıyor sadece perovskit yapıya destek malzemesi olarak etki ediyor ise pasif iskelet (passive scaffold) olarak adlandırmaktandır (Xiong et al. 2016).

Perovskit temelli güneş pillerinin yukarıda belirtildiği üzere performansı perovskit yapısının morfolojisine ve kristal yapısına bağlıdır. Kristalleşme genel olarak çekirdeklenme ve büyüme olarak iki aşamada gerçekleşmektedir. Çekirdeklenme homojen olarak çözelti içerisinde ya da heterojen olarak yabancı bir çekirdeğin veya yüzeyin üzerinde gerçekleşebilir. Gibbs serbest enerjisi göz önüne alındığında heterojen çekirdeklenmenin enerji bariyeri homojen çekirdeklenmeye oranla daha düşüktür. Daha yüksek ıslatma (daha düşük değme açısı) kristallenmenin enerji bariyerini düşüreceğinden perovskit temelli güneş pillerinde yüksek yüzey alanlı ve yüksek oranda hidrofilik yüzeylerde gamma-butirolakton (GBL), N,N-dimetilformamit (DMF) ve dimetilsulfoksit (DMSO) gibi polar çözücülerde çözünen perovskit yapısı daha kolay kristallenecektir (Salim et al. 2015). Mezoskopik yapıdaki perovskit temelli güneş pillerinde aktif iskelet olarak TiO_2, ZnO, ve NiO, SnO_2 vb. yapılar valans bandı ve iletim bandı uygun malzemelerdir. Pasif iskelet yapılar ise literatürde belirtildiği üzere günümüze kadar SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 gibi valans bandı ve iletken bandı elektron kabul etmeye uygun olmayan malzemelerdir (Green, Ho-Baillie, and Snaith 2014; Yang, Noh, et al. 2015; Xiong et al. 2016; Singh, Singh, and Miyasaka 2016)

Aktif iskelet yapısı olarak literatürde en yaygın olarak TiO_2 kullanılmıştır. TiO_2 doğada 3 farklı fazı olduğu bilinen (rutil, anataz, and brookit), toksik olmayan, ucuz ve sayısız uygulamada yaygın olarak kullanılan bir malzemedir (Xiong et al. 2016). Bu üç faz da mezoskopik perovskit güneş pillerinde aktif iskelet yapısı olarak kullanılmışlardır. (Lee et al. 2014; Kogo et al. 2015). Lee ve arkadaşları mezopor tabaka olarak rutil ve anataz fazındaki TiO_2 kullanmış ve bu iki faz arasında pil

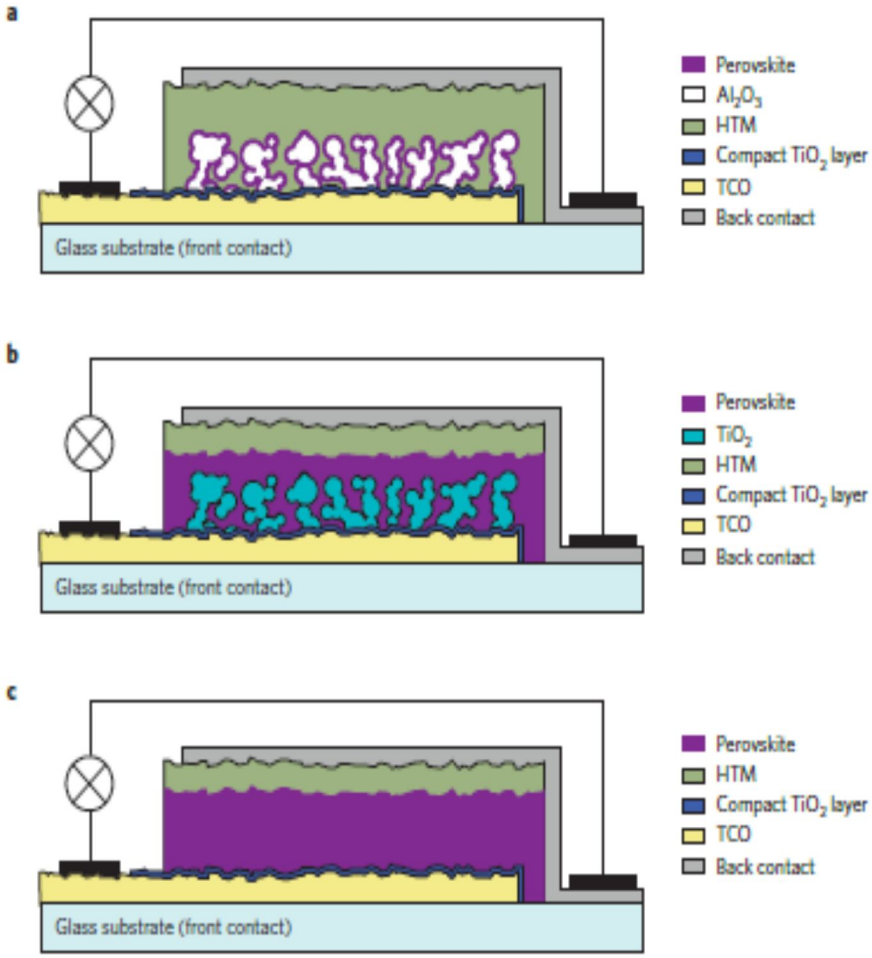
performansındaki farklılıkları incelemişlerdir. 260 nm kalınlığında rutil TiO_2, katmanıyla iki adımlı kaplama ile %14.46 güç dönüşüm verimi (PCE) elde etmişlerdir. Aynı koşullarda anataz TiO_2 kullanılarak hazırlanan cihazlarda ise %13.75 verim elde edilmiştir. Kogo ve arkadaşları, brookit anataz fazındaki TiO_2 bu iki fazın sırasıyla 18.5 ±5.0 nm 18.1 ±5.3 nm kristal boyutundaki yapılarını kullanarak hazırlanan pillerin performanslarını incelemişlerdir. Çalışmaları sonrasında mezopor tabaka olarak kullanılan Brookit TiO_2, Anataz TiO_2 ve Al_2O_3 ile sırasıyla %13,5 ± 0.6 %10,3 ±0.7 ve %11,0 ±0.8 verim elde etmişlerdir.

Aktif iskelet yapısı olarak kullanılan bir diğer metal oksit ZnO' dir (Son et al. 2014). Son ve arkadaşları değişik boylarda ZnO nano çubuklar kullanılarak perovskit güneş pillerinin performanslarını incelemişlerdir. Ayrıca ZnO nano çubukların performansı rutil fazında TiO_2 nano çubuklarla karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Çalışmaları sonrasında ZnO nano çubuklar ile elde edilen piller %11 verimle rutil fazında TiO_2 nano çubuklara oranla çok az yüksek verim elde etmişlerdir.

Perovskit güneş pillerinde kullanılan bir diğer elektron transfer eden aktif iskelet olarak tek kristal SnO_2 kullanılmıştır (Zhu et al. 2015). Zhu ve arkadaşları SnO_2 band-aralığının TiO_2 yapısından daha geniş olması nedeniyle fotokatalitik aktivitesinin daha düşük olduğu dolayısı ile cihaz kararlılığının daha yüksek olacağını öne sürmüşlerdir. Ayrıca SnO_2 yük mobilitesinin TiO_2 yapısına oranla daha yüksek olduğunu belirterek iskelet yapısı olarak SnO_2'in daha iyi bir alternatif olabileceğini bildirmişlerdir. Çalışmaları sonrasında SnO_2 MSC-temelli perovskit güneş pillerinde %3,76 verim elde edebilmişlerdir. Ancak ince bir $TiCl_4$ katman ilavesi ile %8,54 verim elde edilmiştir. Perovskit güneş pillerinde aktif iskelet yapısı olarak kullanılan diğer yapılar $BaSnO_3$, $SrTiO_3$, Zn_2SnO_4 ve WO_3 gibi malzemelerdir.(Xiong et al. 2016)

Perovskit güneş pillerinde elektron kabul etmeyen yani pasif iskelet yapı ile ilgili olarak literatüre bakıldığında ilk örnek yukarıda da bahsedilen Al_2O_3'ün kullanılmasıdır (şekil 2.5). Lee ve arkadaşlarının yaptığı bu ilk çalışmada Al_2O_3 üzerine kristallendirilen perovskit güneş hücresi %10,9 verime ulaşmıştır (Lee et al. 2012). Sonraları yine Ball ve arkadaşları bir önceki çalışmalarından farklı olarak Al_2O_3 yapısının sinterleme sıcaklığını 500^oC den 150^oC'ye düşürerek aynı pil mimarisinde %12,3 verim elde etmişlerdir (Ball et al. 2013). Bu iki çalışma ile aktif iskelet yapılarının dışında fotoelektrik dönüşüme katılmayan Al_2O_3 gibi mezogözenekli yapıların da pillerde

kullanılabileceğini gösteren ilk yayınlardır. Bu çalışma ile perovskitin pillerde sadece foton absorplayan katman olmasının yanında elektron ve boşluk taşıyabilme kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Buna ilave olarak daha düşük sıcaklıkta dehidrasyon gerçekleşmemesi nedeniyle daha hidrofilik yüzeylerde perovskit yapısının daha verimli olduğunu da göstermişlerdir. Sonuç olarak perovskit yapısının elektron ve boşluk taşıyabilme kapasitesine sahip olması nedeniyle esnek ve çok bağlantılı mimaride de bu yapının kullanılabileceği ortaya çıkmıştır (Ball et al. 2013).



Şekil 2.5. Mezopor yapının Al_2O_3 (a-pasif), TiO_2 (b-aktif) ve düzlemsel yapının (c) şematik gösterimi (Grätzel 2014)Yayın hakkı izni Nature Publishing Group'tan alınmıştır.

Perovskit güneş pillerinde pasif iskelet yapı olarak kullanılan bir diğer önemli metal oksit yapısı olarak ZrO_2 örnek gösterilebilir (Bi et al. 2013) Bi ve arkadaşları mezopor yapıda ZrO_2 ve TiO_2 kullanarak iki adımlı kristallendirme ile perovskit güneş pilleri üretmişlerdir. Bu yöntemde öncelikle PbI_2 yapısı mezopor tabakaya döngüsel kaplama ya da buhar biriktirme ile kaplanmıştır. Daha sonra metil amin çözeltisi

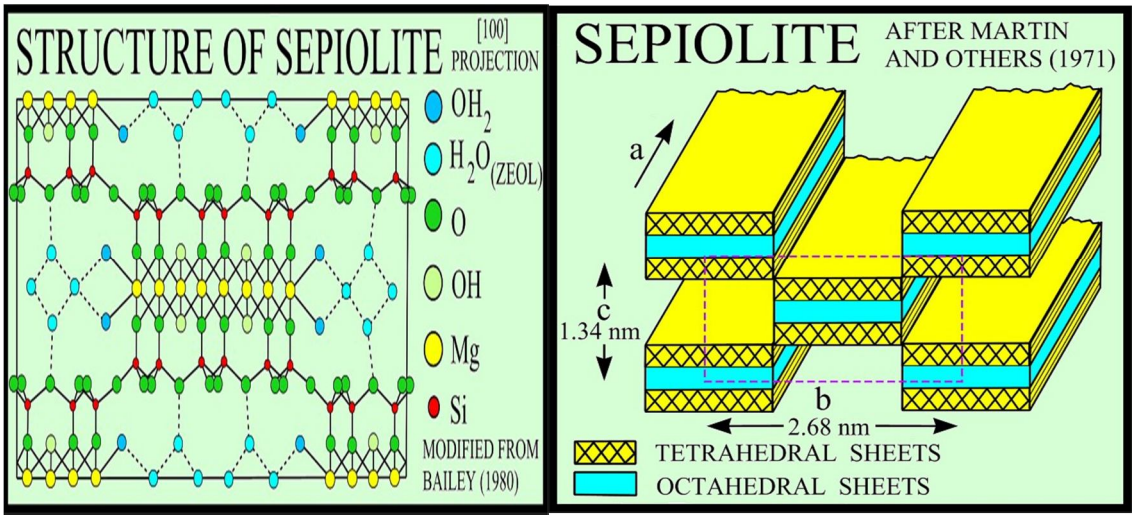
içerisine daldırılarak perovskit kristali oluşturulmuştur. Çalışmaları sonucunda sırasıyla %10,8 ve %9,5 verim elde etmişlerdir.

SiO_2 yapısı perovskit güneş pillerinde kullanılan bir diğer pasif iskelet yapısı olarak karşımıza çıkmaktadır (Hwang et al. 2014). Hwang ve arkadaşları 15, 30, 50, 70 ve 100 nm boyutlarındaki SiO_2 yapılarını iskelet yapısı olarak kullanmışlardır. Çalışmaları sonucunda elde edilen %11,45 verimle TiO_2 destek iskelet yapısı ile geliştirilen perovskit güneş pilinde elde edilen verimden (%10,29) daha yüksek verim elde etmişlerdir. Çalışmalarında ayrıca optimum parçacık boyutunu 50 nm olarak bulmuşlardır.

Bu çalışmada ise perovskit pillerde iskelet yapı olarak Al_2O_3 gibi pasif mezopor yapılar yerine literatürde ilk kez kullanılan doğal bir malzeme olan ve bu tezi özgün kılan 'sepiyolit' malzemesi iskelet yapı olarak kullanılacağından dolayı bu malzeme hakkında da kısa bir kaynak özeti vermek uygun olacaktır.

2.3. İskelet Malzemesi Olarak Sepiyolitin Kullanımı Ve Özellikleri

Sepiyolit, $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH_2)_4.8H2O$, formülü ile ifade edilen, fillosilikatler grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif ekseni boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir. Sepiyolitin kristal yapısı şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Sepiyolitin yapısı (Galan 1996)

Sepiyolitin yapısı, ısıl işlemlere karşı duyarlıdır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe yapıdan uzaklaşır. Bu mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı hemen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asitle muameleleri, sepiyolitin yüzey özelliklerini ve porozitesini değiştirebilir. Böylece, mineralin sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerini değiştirmek mümkün olabilmektedir. Sepiyolitin kimyasal bileşimi Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Sepiyolitin kimyasal bileşimi

Bileşenler	**Yüzde miktarı**
NiO	0,43
SiO_2	53,47
Al_2O_3	0,19
MgO	23,5
CaO	0,71
Fe_2O_3	0,16
Ağırlık kaybı	21,46

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronlarıyla, oktahedral tabakalarından oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitin yapısında mevcut 4 çeşit su molekülü tanımlanmıştır (Sabah and Çelik 1998).

a) Higroskopik su (kaba nem) : Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü

b) Zeolitik su: Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü

c) Bağlı su (kristal suyu): Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü

d) Hidroksil suyu (bünye suyu): Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülünü ifade eder.

Gözenekli yapıya sahip olan sepiyolitin ortalama mikropor çapı 15 A°, mezopor yarıçapı ise 15-45 A° arasında değişmektedir. Kuruma sıcaklığı 40° C olup, kuruduğu zaman yoğunluğu azalır ve suda yüzme özelliği gösterir (Sabah and Çelik 1998). Sepiyolitin genleşme özelliği yoktur. Sepiyolit ısıl işlem uygulandığında, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik olarak değişmelere uğramaktadırlar. 20-200 ° C'de higroskobik ve zeolitik su kaybı, 200-400° C'de zayıf bağlı kristal su kaybı, 400-550° C'de kuvvetli bağlı su kaybı, 550-870° C'de faz dönüşümü veya dehidroksilasyon olmaktadır (Güngör and Karaoğlan 2001).

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu gözenekler, yarıçaplarına göre mikro, mezo ve makro gözenekler şeklinde olabilmektedir. Sepiyolitin gözenek boyutu asit, baz ve elektrolit aktivasyonu gibi kimyasal işlemlerin yanında ısıl aktivasyonla da değiştirilebilmektedir. Sepiyolit, 300°C'nin üzerinde ısıtıldığında, gözenek yarıçapı 10 A°'dan küçük olan porların sayısında azalma olduğundan, yüzey alanında düşme gözlenmektedir. 500° C'nin üzerinde, yüzey alanı daha da düşmektedir. Bunun sebebi; sinterleşmesiyle birlikte, liflerin daha sık paketlenmesi bu yüzden de porların hacminin ve yarıçaplarının azalmasıdır. Sepiyolit yüzey alanı, %5'lik HCI çözeltisiyle muamele edildiğinde artmaktadır. Bunun nedeni sepiyolitin yüzey dokusunda yarıçapı 10 A°'dan küçük olan porların tahrip olması ve 10-50 A° arasındaki por yüzdesinin artmasıdır. 1 N veya düşük konsantrasyonlarda HNO_3 ile muamelenin ardından 200°C' den yüksek sıcaklıklara ısıtma ise porları tahrip etmektedir (Tekin et al. 2006). 3 tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır (Tekin et al. 2006).

1. Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu mineralin tetrahedral tabakasındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorblanan türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.

2. Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarıyla koordine olmuş su moleküleridir (her Mg^{2+} iyonu için iki H_2O molekülü). Bunlar, adsorplanan türlerle hidrojen bağı oluşturabilir.

3. Lif ekseni boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerindeki Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artı ve eksi yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir. Bu gruplar, lif ekseni boyunca 5 A° aralıklarla dizilim gösterir ve

bunların sıklığı kristalin doğal yapısıyla, liflerin boyutlarıyla ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolitin dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktiflerle kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Kristal yapının kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su ile zeolitik su birbiriyle hidrojen bağı oluştururlar. Burada, zeolitik ve koordinasyon su molekülleri yüksek polariteli küçük moleküllerle yer değiştirebilir. Örneğin; kısa zincirli primer alkoller, önemli ölçüde kanalların içine girebilir ve zeolitik ve hatta koordinasyon su moleküllerinin yerini alabilirler. Uzun zincirli alkoller ise, sadece dış yüzeydeki açık kanallarda zeolitik ve koordinasyon suyu molekülleriyle yer değiştirebilir (Sabah and Çelik 1998).

Sonuç olarak literatür araştırması yapıldığında yüksek verimli güneş pilleri elde etmenin günümüz dünyasında büyük önem taşıdığı görülmektedir. Bu anlamda organik-inorganik perovskit güneş pillerinin büyük gelecek vadettiği, daha da önemlisi TiO_2 tabanlı güneş pillerinde yüksek verimlerin elde edildiği ve bu verimlerin geliştirilebileceği görülmektedir. Perovskit güneş pillerinin hem yüksek verimli hem de ucuz maliyetli olması bu güneş pillerinin son yıllarda en çok incelenen konularından biri olmasına sebep olmuştur. İskelet yapı ile ilgili literatür taramasında da net anlaşılacağı üzere, geliştirilebilecek alternatif iskelet yapıların önemli olduğu görülmektedir. Sentetik iskelet yapılar yerine doğal malzemelerin önerilmesi başlı başına özgün bir yaklaşımdır. Bu nedenle bu tez çalışmasında sepiyolitin özellikle çok geniş yüzey alanına sahip olması, asit aktivasyonu ve TiO_2, SiO_2, Al_2O_3 gibi malzemelerle yüzey modifikasyonun mümkün olması nedeniyle istenen güneş pili tasarımına uygun iskelet yapıyı oluşturarak verimde önemli ölçüde artışın olması beklenebilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Deney çalışmaları boyunca camların temizliği aşamasında aseton (Sigma Aldrich), izopropanol (Sigma Aldrich) ve saf su kullanılmıştır. Elektron iletim malzemesi olarak kullanılan bl-TiO_2 tabakasının eldesinde ise titanyum (IV) izopropoksit (%99 Alfa Aeser) ve asetil aseton (%99,5 Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

TiO_2 gibi bir yarıiletken katman üzerine elde edilen sepiyolit (Sigma Aldrich) jelleri su, mutlak etanol (%99.8 Sigma Aldrich), metanol (Merck), gamabutirolakton (Acros Organic), piridin (Sigma Aldrich) , DMSO (Sigma Aldrich), asetonitril (Sigma Aldrich) ve DMF (Sigma Aldrich) çözücüleri kullanılarak sonikatör çubuk yardımıyla jelleştirilerek hazırlanmıştır.

Perovskit çözeltilerinin hazırlanmasında CH_3NH_3I (Lumtec), PbI_2 (%99,9 TCI), Ɣ-bütirolakton (GBL, susuz %99.9 Acros Organic), DMSO (Sigma Aldrich), asetonitril (Sigma Aldrich) ve DMF (Sigma Aldrich)kimyasalları kullanılmıştır.

P3HT (%93, poli(3hekziltiyofen-2,5-diil),Lumtec) ve 6,6-fenil C61 bütirik asit metil ester (%99,5 PCBM, Kintec) saflaştırılma yapılmaksızın klorbenzen (%99,9 Sigma Aldrich) çözelti haline getirilmiştir.

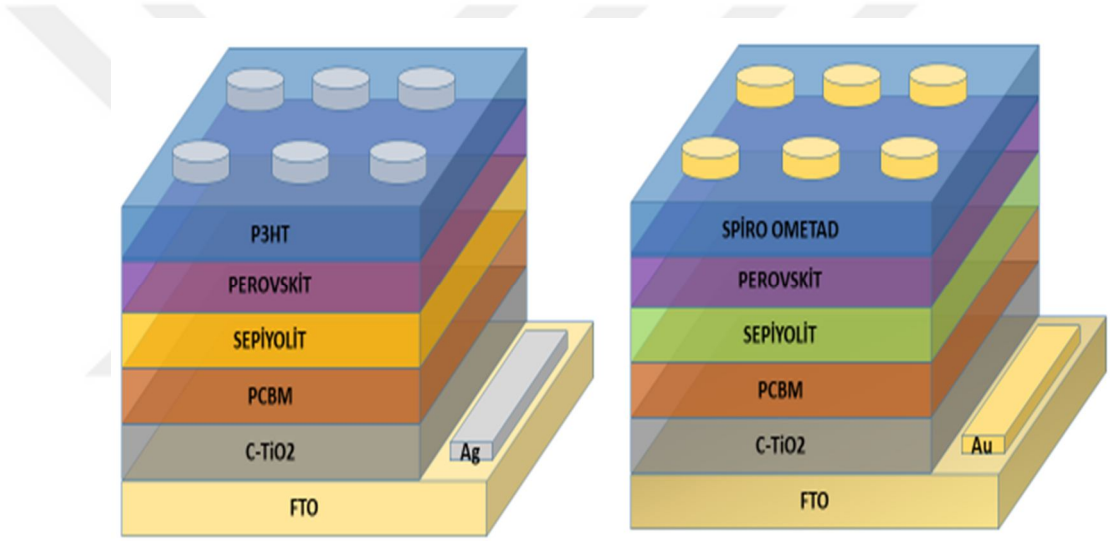
spiro-OMeTAD (Lumtec), katkılayıcı olarak ise LiTFSI, tersiyer bütil piridin kullanılmıştır.

FTO yüzeylerin aktifleştirilmesi için Jelight marka 42-220 model UVO temizleyici ve plazma aşındırma ünitesi, çözelti filmlerinin kaplanması için Laurell marka WS-400BZ-GNPP/LITE model döngüsel kaplama cihazı kullanılmıştır. Entegre Glove Box sistemleri (Döngü kaplama AM 1.5 solar simulator ve çift termal kaynaklı Leybold PVD sistemi entegre halde bulunduğu ortamda devrelerin elektrod kaplamaları yapılmıştır. Ölçümler Keithley 2634b, 2400, 2401a cihazında yapılıp akım-voltaj grafikleri elde edilmiştir. Pillerin ince film ve yüzey karakterizasyonları NT-MDT marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve ZEISS marka Taramalı Elektron Mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Güneş Pili Üretim Aşamaları

Tez çalışmaları kapsamında yapılacak çalışmalarda hedeflenen güneş pili yapısı şekil 3.1'de verilmiştir. Belirtilen güneş pili yapısında özgün olan sepiyolit katman, kendi halinde veya yüzeyi modifiye edilerek de pilleri üretileceğinden şekil 3.1(a-b)'de sadece ana katmanları ihtiva eden yapı şeklinde verilmiştir. Yapılan çalışmalar maddeler halinde aşağıda detaylandırılmıştır.

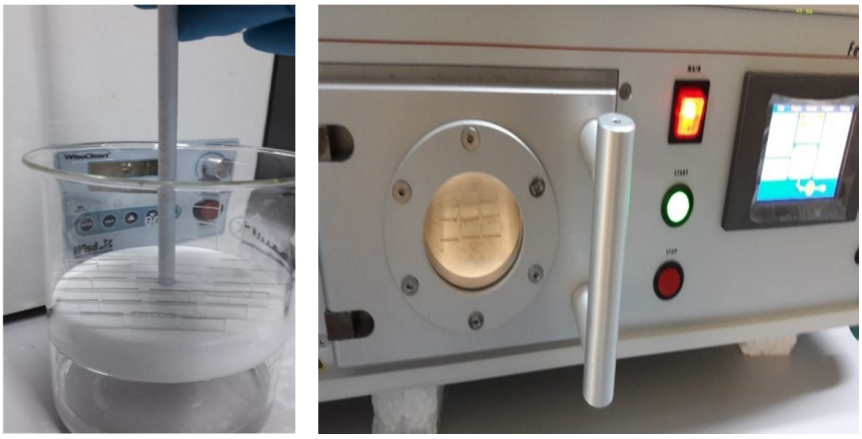


Şekil 3.1 (a-b) P3HT ve spiro-OMETAD içeren farklı geometrilerde yapılan piller

3.2.2. Camların Hazırlanması

Florlanmış kalay oksit kaplı camlar istenilen boyutlarda kesilerek numaralandırılarak temizlenir. Temizlik işlemi sırası ile hellmanex çözeltisi, deiyonize su, aseton ve 2-propanol veya etanol ile ultrasonik banyoda her bir çözücü ile on dakika muamele edilerek yapılır. Propanolden çıkarılan camlar azot gazı ile kurutularak, oksijen plazmasında tutulur ve böylece yüzeydeki organik atıklar uzaklaştırılıp FTO yüzeyinin aktifleşmesi sağlanır. Aktifleştirilmiş camlar hiç bekletilmeden kaplanır. Her deneyde camların kaplama öncesi aktif hale getirilmesi önemli bir parametredir. Şekil

3.2'de camların temizlenmesi sırasında kullanılan stand ve oksijen plazma sisteminin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 3.2. Cam temizliğinde kullanılan stand ve oksijen plazma sistemi

3.2.3. Elektron Transfer Tabakasının Hazırlanması

Elektron transfer malzemesi olarak yoğun TiO_2 tabaka elde etmek için bir kaç farklı yöntem kullanılmaktadır. Titanyum izopropoksitten çözelti formunda elde edilen yoğun-TiO_2 çözeltisi spin-kaplama ve püskürtme yöntemiyle kaplanır. Çalışmalarda tercih ettiğimiz püskürtme yönteminde kullanılan çözeltinin hazırlanışı aşağıdaki gibidir.

Bu işlemler sırasında püskürtme sayısı ve sinterleme süresinin optimize edilmesi amacıyla farklı sayılarda püskürtme ve sinterleme süreleri için denemeler yapılmış optimum şartlar aşağıda verilmiştir.

3 ml titanyum izopropoksit ve 9 ml mutlak etanolün bir kapta karışırken diğer yanda 2 ml asetilaseton ve 6 ml etanol çözeltisinin 10 ar dk karıştıktan sonra buzlu ortamda damla damla titanyum izopropoksitli çözeltiye eklenerek 1 gece karışması sağlanır. Sonrasında yarı yarıya mutlak etanolle seyreltilerek püskürtme şişesine alınır. Püskürtme işlemi 450 ^{o}C ye ısıtılmış FTO camlar üzerine yapılır. Yapılan denemelerde 4 kez püskürtmenin en iyi sonucu verdiği gözlemlenmiştir. Yoğun TiO_2 tabakanın maskelenmesi amacıyla metal kıskaçlar kullanılmış püskürtme işleminden sonra camlar 3 dk boyunca 450 C bekletilmeye devam edilmiştir (şekil 3.3). Ardından çatlamaları

önlemek maksadı ile 150 C ye alınarak 5 dk kadar burada bekletilmiş ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

Elektron transfer malzemesinin modifikasyonunda ise pin holleri doldurarak verimi büyük ölçüde arttıran PCBM'in %1 lik çözeltisi yoğun TiO_2 katmanı üzerine 2000 rpm 40 s olacak şekilde kaplanır ve 150^oC de 4 dk kurumaya bırakılır.



Şekil 3.3. Yoğun TiO_2 çözeltisinin kaplama düzeneği

3.2.4. Sepiyolit Katmanın Hazırlanması

Sepiyolitin su ve alkol karışımları içindeki süspansiyonları hazırlanmıştır. Sepiyolitin 10 ve 5 mg/ml olacak şekilde süspansiyonları hazırlanmış ve ultrasonik kırıcı çubuk yardımı ile jelleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen jel 2000 rpm de 40 s boyunca TiO_2 üzerine kaplanmış ardından kurumanın sağlanması için 120^oC de 4-5 dk ısıl işleme tabi tutulmuş. Sepiyolit jelin hazırlanmasına dair optimizasyon çalışmaları araştırma sonuçları kısmında detaylı olarak verildiğinden burada sadece optimum çözelti hazırlanışına dair kısa bilgi verilmiştir.

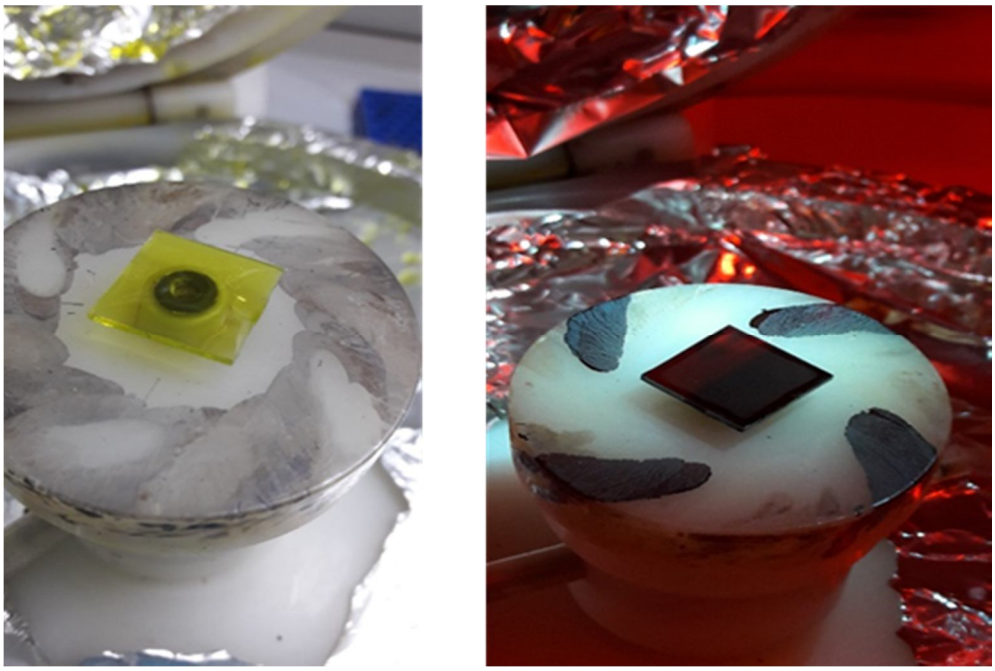
3.2.5. Perovskit Katmanın Hazırlanması

Bu tez çalışmalarında 3 farklı perovskit çözeltisi kullanılmış olup gerek referans gerekse sepiyolit iskelet yapıya sahip güneş pilleri için en uygun çözelti tespit edilmeye

çalışılmıştır. Burada şunu belirtmek gerekir ki sepiyolit iskelet yapılı güneş hücrelerinde yüksek verim veren bir perovskit çözeltisi referanslar için çok iyi sonuç vermeyebilir. Bu sebeple referans güneş pilleri içinde en yüksek verime ulaşılan tasarımlar denenmiştir. Gerek referans gerekse sepiyolit iskelet yapılı güneş pillerinin en yüksek verim veren tasarımları karşılaştırılmıştır. GBL, ACN ve DMF:DMSO çözücü sistemleri perovskit çözeltisi için kullanılmış olup detaylar aşağıda verilmiştir.

3.2.5.1. GBL çözücülü perovskit çözeltisinin hazırlanması

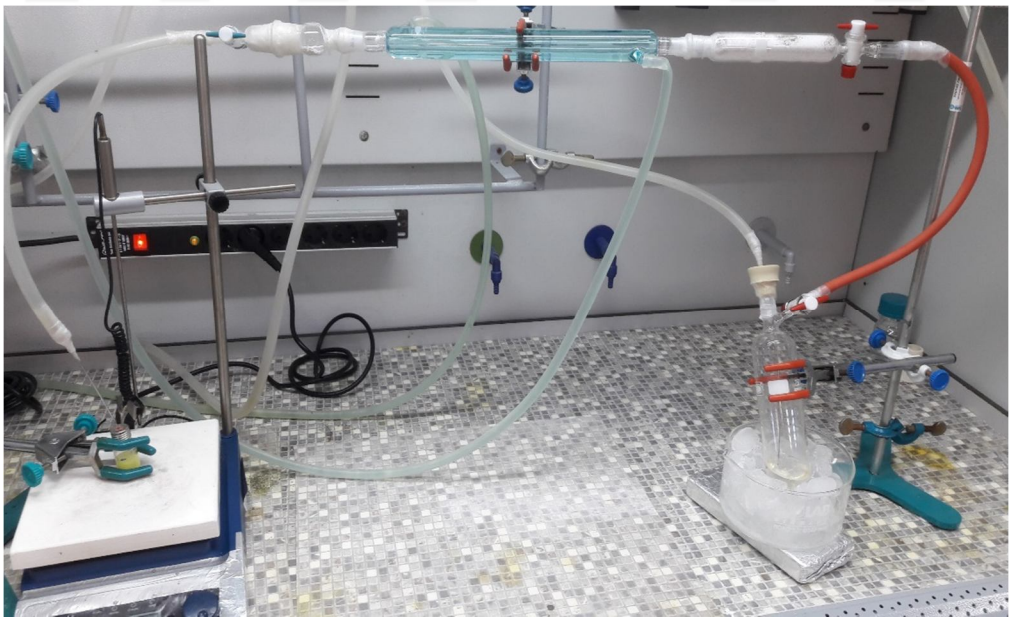
Jeon ve ark. tarafından yayınlanan prosedür kullanılmıştır.(Jeon, Noh, et al. 2014). Perovskit katmanın oluşumunda tek basamaklı yöntem olarak bilinen çözücü olarak gamma bütirolakton içinde 1,23 mol oranında PbI_2 ve MAX (metilamonyum halojenür) çözündürülerek önce 2 sa 80 ºC de daha sonra ise 60 ºC de 1 gece beklenir. Çözeltinin yaşlandırılmasının verime katkısı tespiti göz önüne alındığında belli süreler beklendikten ve gerekli görüldüğünde filtre edildikten sonra yüzeye döngüsel olarak kaplanır. Kaplanma hızları noktasında yapılan optimizasyon çalışması sonrası uygun kalınlığın 1000 rpm 10 s ve sonrasındaki toluen ilavesinin 5000 rpm 20 s dinamik olarak kaplanması sonucunda elde edildiği gözlemlenmiştir. Çözeltinin kaplanması sırasında sarı olan $MAPbI_3$ film toluen ilavesi ile kristallenerek koyu kahve-siyah renge döner (şekil 3.4). Kaplanan filmler kristallenmenin tamamlanması için 10 dk 100 ºC de bekletilir.

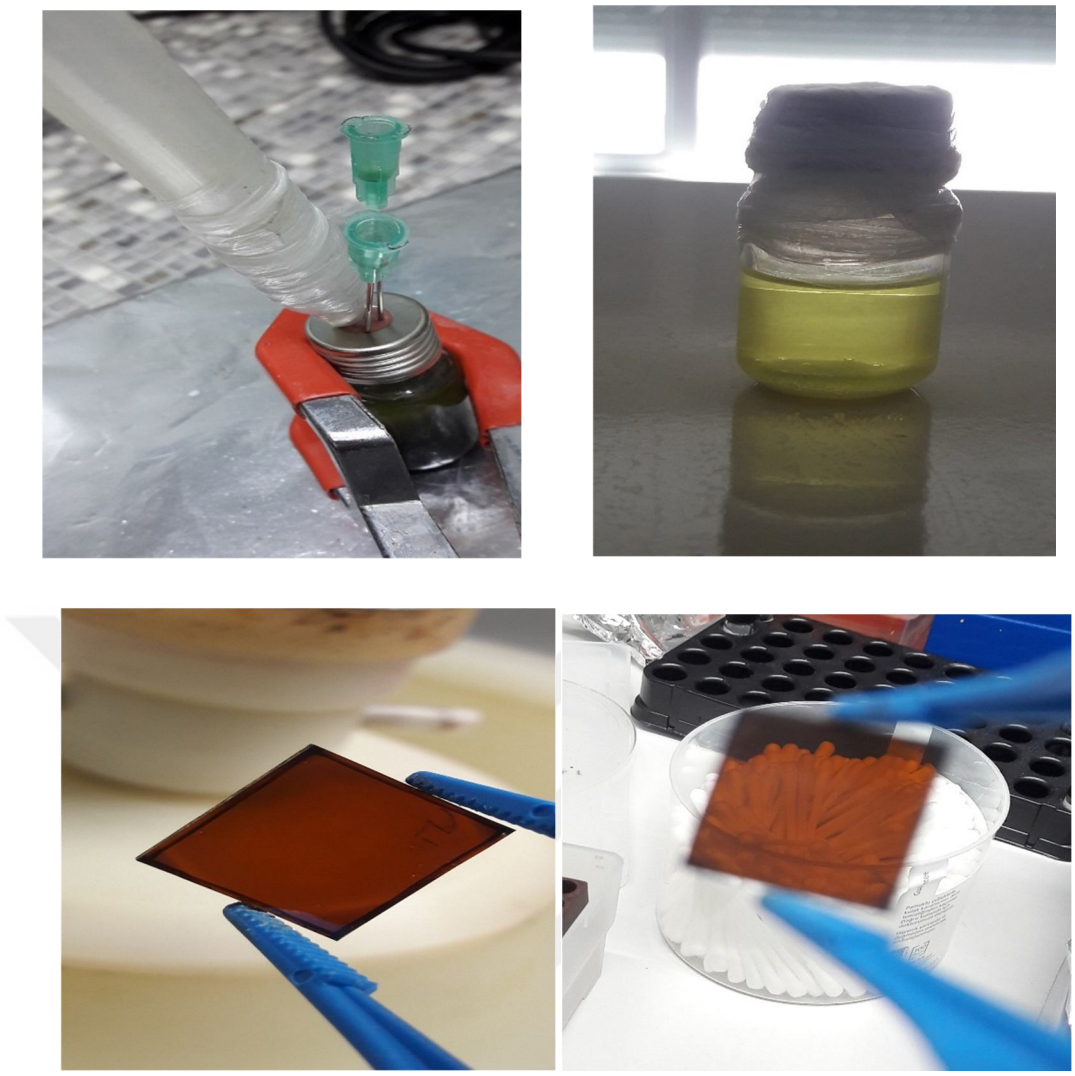


Şekil 34. Kaplama öncesi perovskit çözeltisi ve kaplama sonrası filmin üzerinde oluşan perovskit kristali

3.2.5.2. ACN çözücülü perovskit çözeltisinin hazırlanması

Noel ve arkadaşlarının yayınladığı prosedür kullanılmıştır (Noel et al. 2017). Asetonitril/metilamin çözücü karışımı metilaminin asetonitril içerisinde bir düzenek yardımıyla çözündürülmesiyle hazırlanır. Bunun için asetonitril içerisinde 1 MAI:1.06 PbI_2 oranında konsantrasyonları 0.5 M olacak şekilde dağıtılır. Asetonitril içerisinde MAI çözünebilirken PbI_2 süspansiyon şeklinde dağılmaktadır. Bu karışımın rengi siyahtır. Metilaminin metanol içerisindeki (%40'lık) çözeltisi bir düzenek yardımıyla metiaminin buharı asetonitril karışımı içerisine gönderilir. Düzenek şekil 3.5'te verilmiştir. Burada metilamin / metanol çözeltisi bir yıkama şişesi içerisinde buz banyosuna yerleştirilmiştir. Yıkama şişesine gönderilen Ar gazının oluşturduğu kabarcıklarla birlikte buharlaşan metilamin Ar/MA karışımı halinde asetonitril süspansiyonu içine gönderilir. Bu işlem siyah renkli asetonitril süspansiyonunun rengi açık sarı ve çözelti şeffaf olana dek devam ettirilir. Metilamin kurşun iyodürün de çözünmesini sağlayarak süspansiyonun kullanılabilir hale gelmesi mümkün olmuştur. Şekil 3.5'te gösterilen düzenekle hazırlanan çözeltinin ilk ve son halleri ayrıca kaplama sonrasında film yüzeyinin görüntüsü verilmiştir. Bu çözelti buzdolabında saklamak koşuluyla 3-4 ay boyunca kullanılabilmektedir.

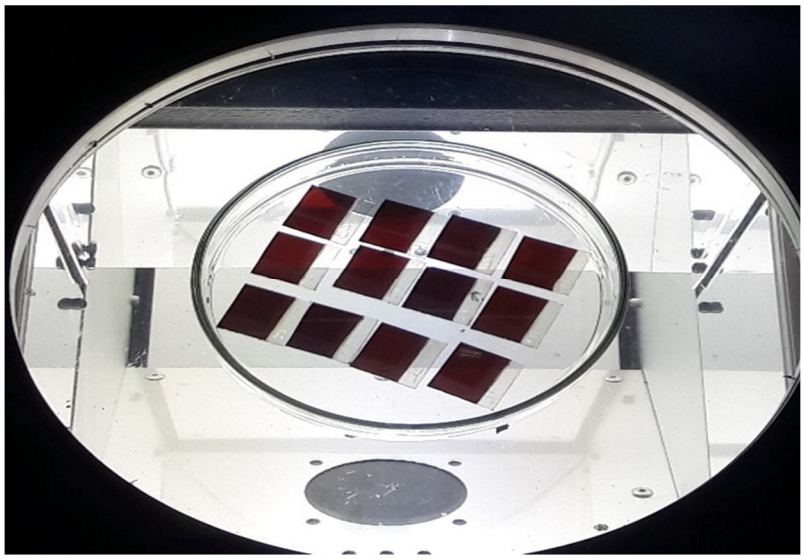




Şekil 3.5. ACN çözeltisi için kurulan düzenek, çözeltinin başlangıç ve son hali ve kaplama sonrasında film yüzeyinin görüntüsü

3.2.5.3. DMF:DMSO çözücü sistemli perovskit çözeltisinin hazırlanması

Zhang ve arkadaşlarının yayınladığı prosedür kullanılmıştır (Zhang et al. 2016). Buna göre perovskit katmanı 6000 rpm de 30s dinamik olarak kaplanırken 7 s sonra filme sekonder bütanol (sec-but) veya diklorbenzen (DCB) eklenir ve hemen 100 □C ye alınır. Film 30 s içinde kararıp ayna gibi olur. 2. aşamada ayna gibi olan film sec-büt ile bir süre muamele edilir. Bir süre bu şekilde bekletildikten sonra yine 6000 rpm de 30 s kaplanır. 100 □C deki ısıtıcıda 15 dk bekletilir. Sonrasında ise DMF atmosferinde 15 dk daha 100 □C de ısıtılır (Şekil 3.6).

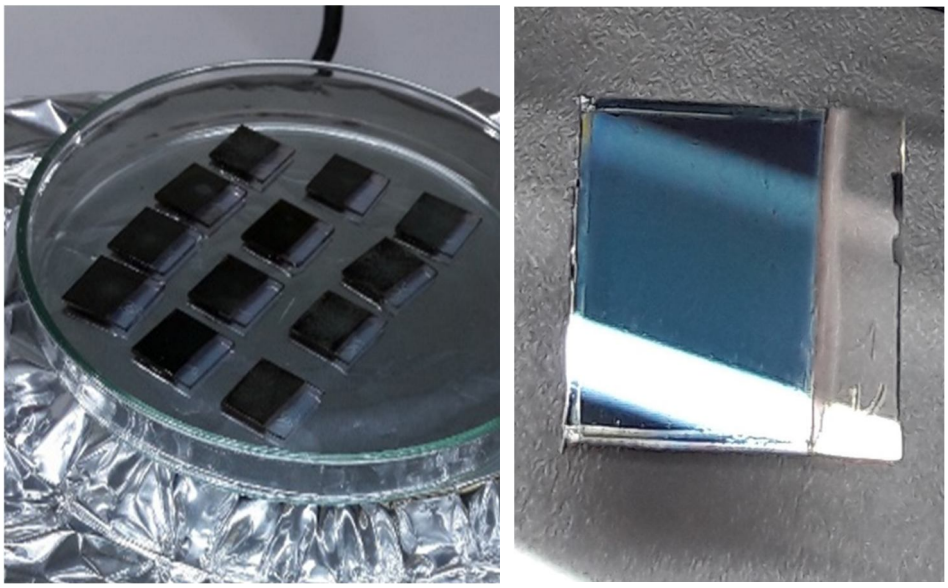


Şekil 3.6. DMF-DMSO perovskit çözeltisi ile kaplanan filmlerle elde edilen pillerin görüntüleri

3.2.6. Boşluk Transfer Tabakasının Hazırlanması

Yüksek fotovoltaik performansa sahip cihaz elde edilmesinde bir diğer önemli parametre etkili bir boşluk iletici malzeme (hole transport material, HTM) kullanımıdır. Literatürde perovskit güneş pili denemelerinde yüksek verim elde edilen spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifloren), P3HT (Poli(3-heksiltiyofen-2,5-diil) gibi farklı HTM'lerin perovskit katman üzerine çözelti formunda ve farklı derişimlerde hazırlanarak spin-kaplama tekniği ile kaplanması planlanmıştır. Literatürde yüksek verim gösteren spiro-OMeTAD ın maliyetinin çok yüksek olması, tez çalışmasının özgünlüğünün sepiyolit kullanımına odaklanmış olması gibi sebeplerden ötürü optimizasyonlar maliyetinin düşüklüğü ve rahatça gözlem yapabilme olanağı sunan P3HT ile yapıldıktan sonra belirlenen geometrilerin spiro-OMeTAD ile pil denemeleri yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. P3HT çözeltisi 20 mg/1 ml klorbenzen içinde %2 lik olacak şekilde hazırlanır ve 1 gece 45-50 ºC de bekletilir. Perovskit katmanının üzerine dinamik olarak 3000 rpm 40 s de kaplanarak tamamen kuruması için 90 ºC de 15 dk ısıtılır (şekil 3.7).

Öte yandan diğer boşluk transfer malzemesi olan spiro-OMeTAD çözeltisi için öncelikle 1 ml klorbenzen içinde 65 mg spiro OMETAD çözülür. Katkılayıcı olarak ise 170 mg LiTFSI 1 ml ACN içinde çözülür. Klorbenzen çözeltisi içine 70 µl LiTFSI, 25 µl tersiyer bütil piridin katkılanarak 4000 rpm de 40 saniyede kaplanır.



Şekil 3.7. Tüm katmanları kaplanmış bir perovskit pilin yapısı

3.2.7. Elektrotların Kaplanması

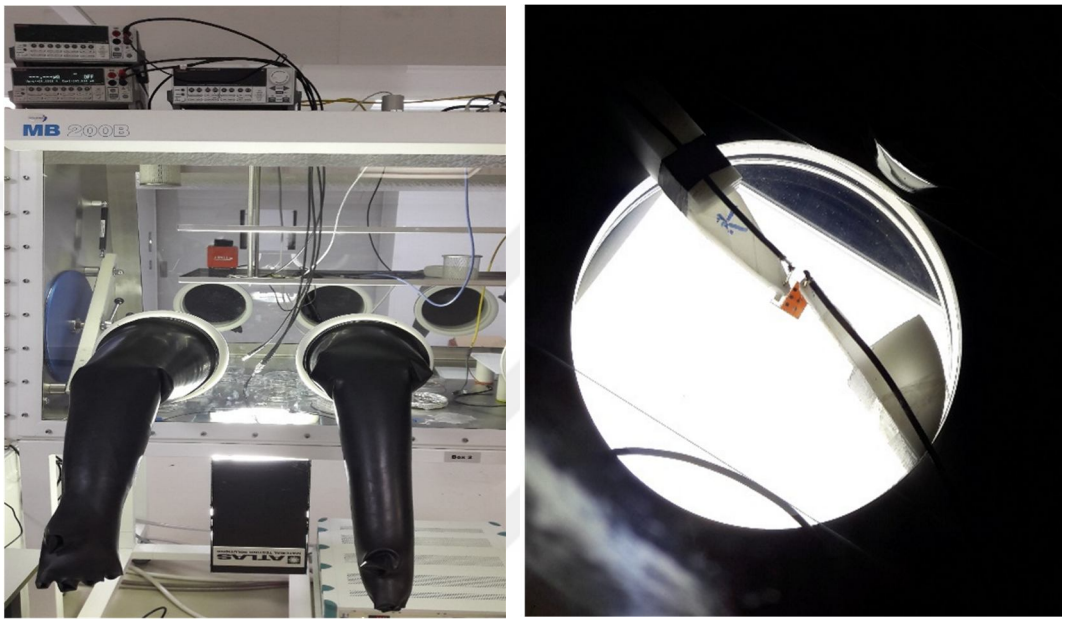
Son olarak cihaz üretiminin tamamlanması için kullanılacak HTM'nin enerji aralığına uygun elektrotlar (Al, Ag, Au vb.), azot atmosferi altında glove box içerisine entegre edilmiş Leybold marka fiziksel buhar biriktirme (PVD) sistemiyle kaplanmıştır (şekil 3.8).



Şekil 3.8. Fiziksel buhar biriktirme sistemi ve elektrot kaplanmış piller

3.2.8. Ölçümler

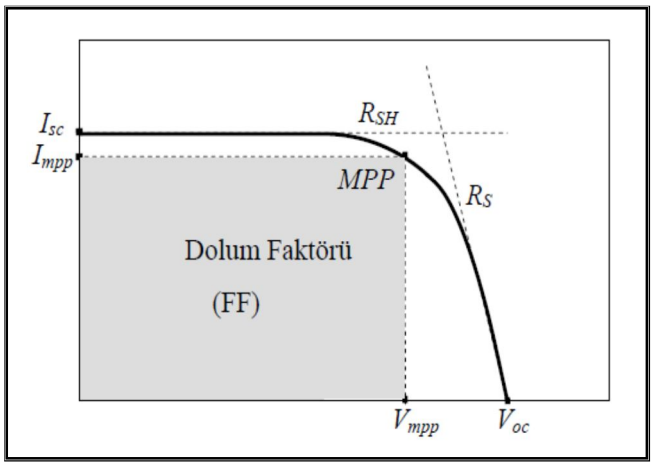
Hazırlanan güneş pillerinin ölçümleri AM 1,5 güneş ışığı simülatörü entegre edilmiş glove box sistemi içinde yapılmıştır. Öncelikle güneş ışığı simülatörünün verdiği ışık şiddeti belirlenmiş ve ölçümler sırasında bu rakamlar gerçek verimliliği bulmak amacıyla kullanılmıştır. Şekil 3.9'da güneş ışığı simülatörü ve ölçüm düzeneğinin fotoğrafı verilmiştir. Pil ölçümleri Keithley 2400 cihazı ile yapılarak akım-voltaj grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Tüm geometrilerdeki perovskit pillerin akım-voltaj ölçümleri

Bu kısımda ölçümlere dair bazı tanımlamalardan kısaca bahsetmemiz gereklidir. Işınım altında güneş pili, elektriksel bir devre gibi değerlendirilmektedir. Akım kaynağına paralel olarak, diyot ve paralel direnç (R_{SH}) bulunmaktadır. Ayrıca, güneş pili üretiminde kullanılan malzemelerin tümünden kaynaklanan seri direnç (R_S) bulunmaktadır.

Gerçek pil yapısı farklı yük taşıma süreçlerini içeren çoklu diyot modeli ile açıklanabilir. $I_{aydınlık}$, soğurulan fotonlardan kaynaklanan akımı göstermektedir, $I_{karanlık}$ ise karanlıkta yük oluşum bölgeleri üzerinden ters yönde akan akımı göstermektedir (diyot akımı).



Şekil 3.10. Güneş pilinin akım-voltaj (I-V) grafiği

Kısa Devre Akımı: Pil üzerine uygulanan gerilim Va=0 V iken ölçülen akım, kısa devre akımıdır (Isc). Bu durumda,

$$I_{sc} = I_{aydınlık}$$

şeklinde ifade edilir. Kısa devre akımı, ışınımın bir fonksiyonudur. Kısa devre akımı yoğunluğu ise (Jsc), kısa devre akımının, fotoaktif yüzey alanına bölümüdür.

Açık Devre Gerilimi: Devre üzerinden hiç akım geçmiyor iken (I=0),

$$V_a = V_{oc}$$

Maksimum Güç Noktası (MPP): Güneş piline Va gerilimi uygulanırken elde edilen güç, uygulanan potansiyelde oluşan akım ile potansiyelin (Va) çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek olduğu noktaya Maksimum Güç Noktası (MPP) denir ve bu noktadaki akım ve gerilime de güneş pilinin maksimum akımı (Impp) ve maksimum gerilimi (Vmpp) olarak ifade edilir.

$$P = V_a \,.\, I \qquad [\mathrm{mW}]$$

$$MPP = V_{mpp} \,.\, I_{mpp} \quad [\mathrm{mW}]$$

Dolum Faktörü(FF): Dolum faktörü, pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsü olup maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranıdır.

$$FF = \frac{V_{mpp}.I_{mpp}}{V_{oc}.I_{sc}} = \frac{MPP}{V_{oc}.I_{sc}}$$

Güneş pilinin "iyi" olarak nitelendirilmesi için, dolum faktörünün (FF)=0.75-0.8 aralığında olması gerekmektedir. FF değeri, hem seri hem paralel dirençler tarafından etkilenmektedir. Kullanılan malzemelerin ve elektrotlarla kontakların direncinden kaynaklanan iç direnç mümkün olduğu kadar küçük, paralel direnç olarak tanımlanan pilin kabuğuna ulaşma direnci ise mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır (Şekil 3.10).

Verim (η): Pilin verimi, η, güneş pilinin performansının ifadesidir ve elde edilen maksimum gücün (MPP), güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetine ($P_{ışık}$) oranıdır.

$$\eta = \frac{MPP}{P_{ışık}} = \frac{I_{sc}.V_{oc}.FF}{P_{ışık}}$$

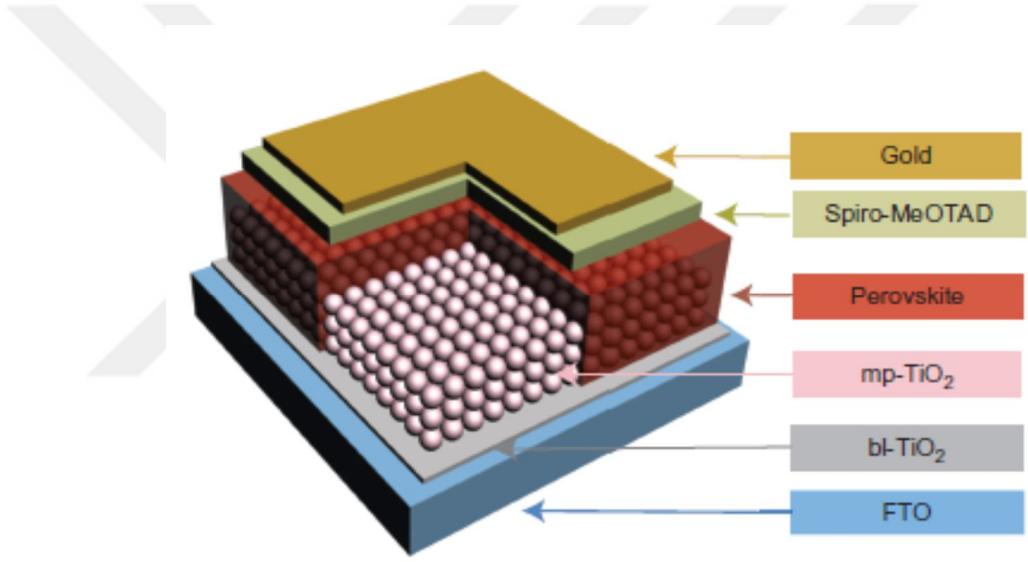
Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi (IPCE): Monokromatik ışınım altında foto-akım ölçümü ile gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) hesaplanabilmektedir. IPCE, belirli bir dalga boyunda (λ), güneş pilinin aktif yüzeyi üzerine gelen foton sayısına (n_{foton} (λ)) karşılık, oluşan elektron/boşluk çifti sayısı ($n_{elektron}$ (λ)) oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{elektron}(\lambda)}{n_{foton}(\lambda)} = \frac{\frac{I(\lambda)}{e}}{\frac{P_{ışık}(\lambda)}{h.\nu}} = \frac{I(\lambda)}{\lambda.P_{ışık}(\lambda)}.\frac{hc}{\nu}$$

I(λ), güneş pilinin, λ dalga boyundaki ışık altında vermiş olduğu akım, $P_{ışık}$(λ) ise, λ dalga boyunda elde edilen güçtür. Genellikle, IPCE, kısa devre şartlarında ölçülmektedir. (Zafer, 2006)

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Deneysel kısımda araştırmalarımız sırasında optimize ettiğimiz ve araştırmalar boyunca kullandığımız teknikler özet olarak verilmiştir. Perovskit güneş pillerinin üretim koşullarına bağlı olarak çok farklı sonuçlar verebilmesi nedeni ile tez çalışmaları boyunca bir çok aşama için optimizasyon yapılmıştır. Sonuç olarak en yüksek verimin alınacağı optimum güneş pili geometrisinin belirlenmesi amacıyla bir çok parametre üzerinde çalışılmış ve bu çalışmalar aşağıda sistematik bir sırayla verilmiştir. Şekil 4.1'de çalışmalar sırasında hazırlanan tüm güneş pili geometrileri için temel şekil verilmiştir.



Şekil 4.1. Perovskit Güneş Pili Şeması (Li et al. 2015). Yayın hakkı izni Nature Publishing Group'tan alınmıştır.

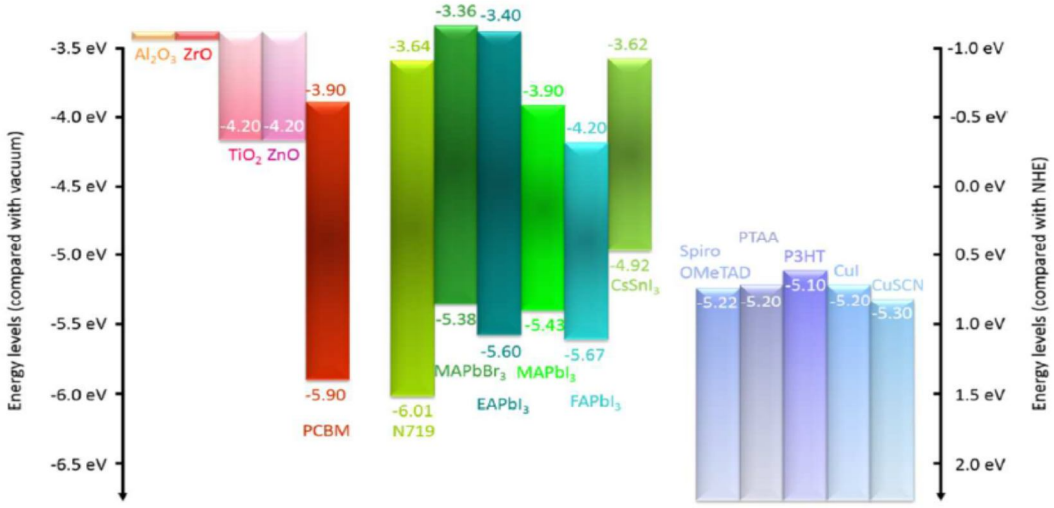
4.1. Referans Güneş Pillerinin Hazırlanması ve Optimizasyonu

Tez çalışmasının bu kısmında hedeflenen yeni nesil perovskit güneş pilleri ile ilgili güncel literatür taraması yapılmış, güncel üretim koşullarından bir derleme yapılarak kendi laboratuvar şartlarımızda üretim yöntemimiz optimize edilmiştir. Perovskit güneş hücrelerinde en ciddi sorun yeniden üretilebilirlik olduğundan araştırmacıların kendi laboratuvar koşullarında üretim metotları belirlemesi çok kritik önem arz etmektedir. Bu amaçla literatürde önerilen farklı kaplama hızları, çözelti konsantrasyonları ve türleri, kaplama teknikleri, solvent ile yıkama, termal işlemler gibi

birçok parametre denenmiştir. Kendi laboratuvar koşullarımızda belirlediğimiz metotla ilgili çalışma detayları aşağıda verilmiştir.

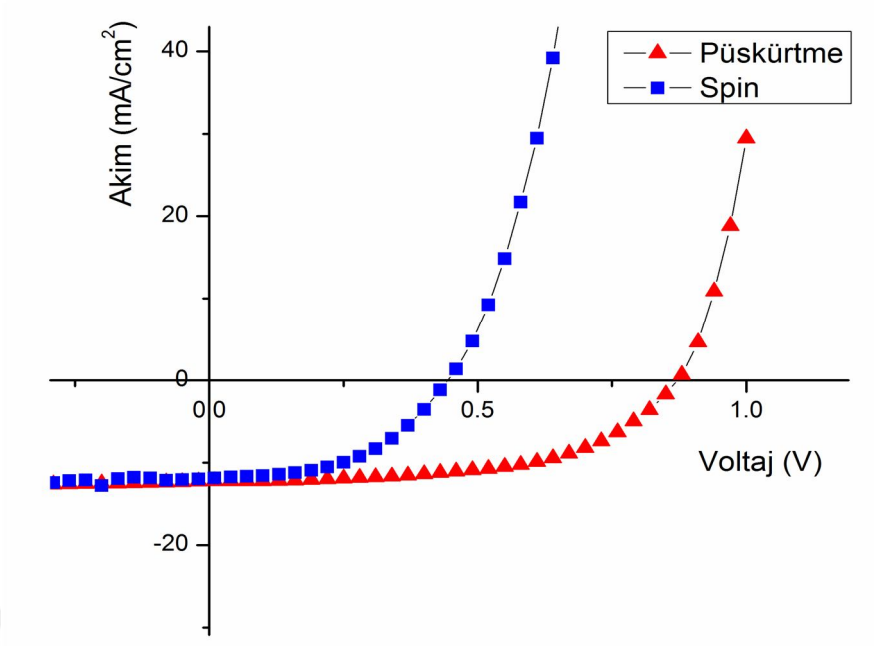
4.2. Pillerin Optimize Edilmesi

Optimum pil koşulları belirlenirken şekil 4.2'de enerji aralıkları gösterilen TiO_2, PCBM (Elektron Transfer Malzemesi), $MAPbI_3$ (aktif tabaka), P3HT (Boşluk Transfer Malzemesi) ve aktif tabakanın üzerinde kaplanacağı iskelet yapı olan sepiyolit kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Perovskit güneş pillerinde kullanılan malzemelerin enerji seviye diyagramları (Gao, Grätzel, and Nazeeruddin 2014)

Yoğun TiO_2 tabaka elde etmek için bir kaç farklı yöntem kullanılmış olup öncelikle titanyum izopropoksitten çözelti formunda elde edilen bl-TiO_2 çözeltisi spin-kaplama yöntemiyle kaplama hızının ve süresinin optimize edilmesi amacıyla farklı hızlarda ve sürelerde FTO kaplı camlara kaplanmış ve 450^oC gibi yüksek bir sıcaklıkta sinterlenmiştir. Daha sonra ise spin-kaplama tekniğinin yanı sıra hava fırçası yardımı ile aerosol yöntemi denenmiş deneysel kısımda verilen yöntemle kaplanan filmlerin veriminde ciddi bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.3'te spin kaplama ve aerosol tekniği ile hazırlanan güneş pillerinin I-V grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.3. Spin kaplama ve püskürtme tekniği ile hazırlanan güneş pillerinin I-V grafikleri

Püskürtme yada aeorosol tekniği içinde optimizasyon yapılmış ve 40 nm civarı kaplamanın en iyi sonucu verdiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle ilerleyen çalışmalarda optimize edilmiş olan püskürtme tekniği kullanılmış olup detayları deneysel kısımda verilmiştir.

4.3. Referans Pillerin Optimizasyonu

Daha önce bahsedildiği üzere bu çalışmada 3 farklı perovskit çözeltisi denenmiştir. Bunlarla alakalı çalışmalar aşağıda sırasıyla verilmiştir

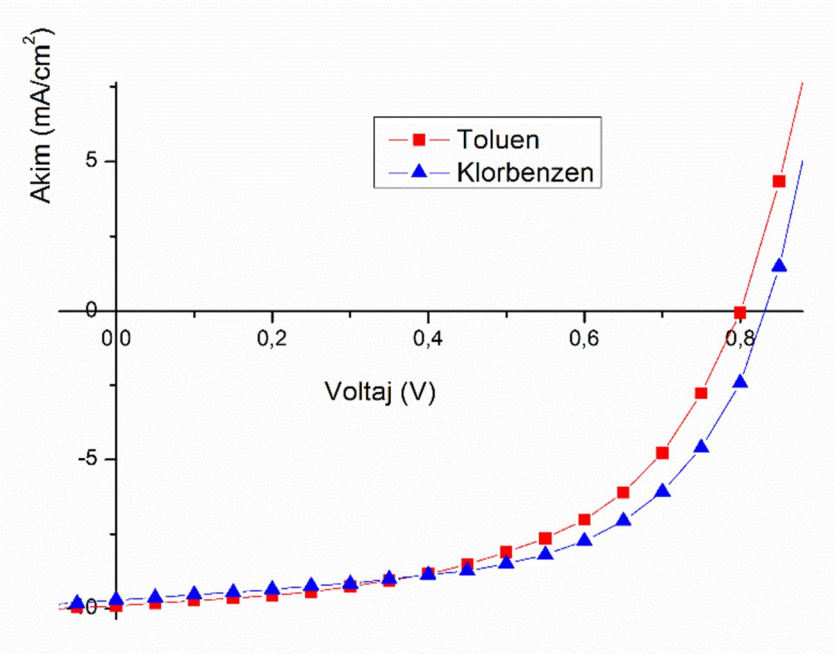
4.3.1. GBL Perovskit Çözeltisi

İlki literatürde tek basamaklı yöntem olarak bilinen PbI_2 ve MAX'in GBL içinde çözüldüğü yöntemdir (Jeon, Noh, et al. 2014). Bu yöntem kullanılırken kendi grubumuzda laboratuvar şartlarımız altında yapılan optimizasyon sonuçlarına göre oluşturduğumuz metod kullanılmıştır (Kara et al. 2016). Bu tez çalışması için ise denemeler tekrar edilerek sepiyolit içeren pillere uygun koşullar belirlenmiştir. Deneysel kısımda verilen Gamma bütirolakton içindeki 1,23 mol oranında PbI_2 ve MAI (metilamonyum iyodür) çözeltisi kullanılmıştır. Perovskit tabakanın oluşumu birçok parametreye bağlı olarak değişim gösterir. Bu nedenle hazırlanan perovskit çözeltisinin yaşlanma süresi, filtrelenmesi, döngü hızı ortam sıcaklığı, nem ısıtma sıcaklıkları ve süresi gibi onlarca parametre kristal oluşumu üzerinde etkiye sahiptir. Bu durum

olabildiğince fazla parametrenin optimizasyonu gerektirir. Bu çalışmalarda farklı çözücü, döngü hızı, çözeltinin yaşlanma süresi, ısıl işlem sıcaklığı ve süresi gibi en kritik olanlar optimize edilmiştir. Aşağıda sırası ile referans piller için elde edilen önemli sonuçlar verilmiştir.

4.3.1.1. GBL Perovskit Çözeltisi için Yıkama Çözücüsünün Etkisi

Laboratuvarlarımızda daha önce yapılan bir çalışmada perovskit katmanın oluşumu üzerine yıkama çözeltisinin etkisi araştırılmış ve en yüksek verimin klorbenzen ile yıkamada elde edildiği ancak tekrarlanabilirlik açısından toluenin en iyi sonucu verdiği gözlemlenmiştir (Kara et al. 2016). Bu tez çalışması içinde benzer bir tekrar yapılmış ve klorbenzenin çok az da olsa daha yüksek verim vermesine rağmen toluenin tekrarlanabilir sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Verimlere bakıldığında ise ihmal edilecek düzeyde bir fark oluşmuş (Şekil 4.4) ve bu tezde yapılan çalışmalarda, toluen perovskit katmanın oluşumu için yıkama çözgeni olarak seçilmiştir.



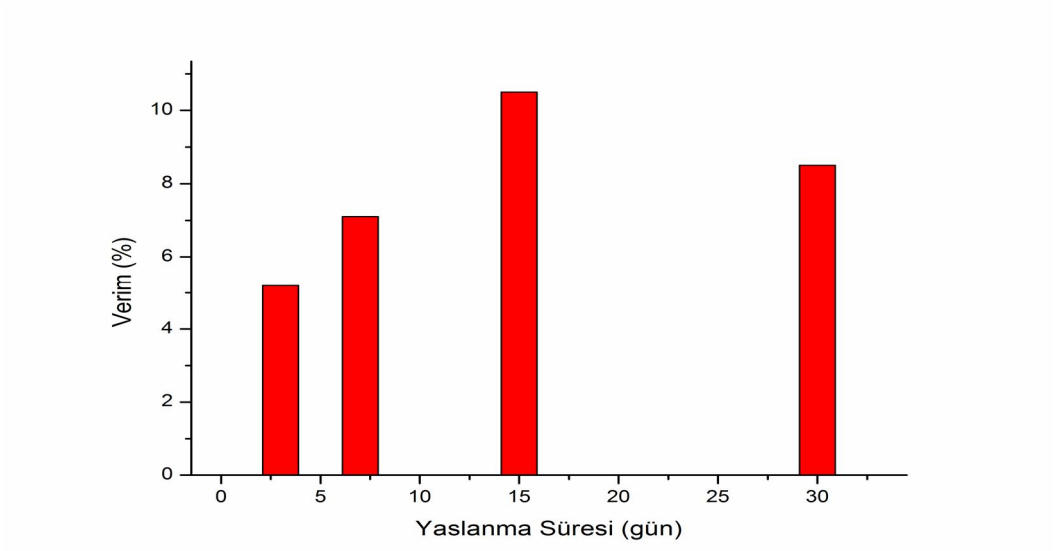
Şekil 4.4. Toluen ve klorbenzen yıkamaları sonrası elde edilen I-V grafikleri

4.3.1.2. GBL Perovskit Çözeltisi için Sıcaklık Denemeleri

Perovskit katmanın hazırlanmasından sonra kristal oluşumunun tamamlanması maksadı ile ısıl işlem sıcaklığı ve süresi optimize edilmiştir. Bunun için hazırlanan filmler 100 ºC de 15, 30, 45 ve 60 dakikalık bekleme süreleri ile ısıl işleme maruz bırakılmış ve bu araştırma sonunda en uygun sıcaklık 100 ºC, bekleme süresi 10 dk olarak tespit edilmiştir.

4.3.1.3. GBL Perovskit Çözeltisinin Yaşlanma Süresi

Gamma bütirolakton içinde hazırlanan perovskit çözetlisinin yaşlanma süresi verim üzerinde oldukça etkilidir. Tam çözünmenin sağlanabilmesi için taze hazırlanmış çözelti bir süre yaşlandırılmalıdır. Ancak belli bir süre beklemeden sonra çözeltide çökelmeler gözlemlendiğinden çözeltiden elde edilen pillerin verimi düşmeye başlamıştır. Şekil 4.5'te perovskit çözeltisinin farklı yaşlanma süreleri için elde edilen güneş pillerinin verimlerinin yaşlanma süresine bağlı değişimi verilmiştir. Net bir şekilde 15 günlük yaşlanma süresinin en iyi sonuçları verdiği gözlemlenmektedir. Bu sebeple çalışmalarda hazırlanan perovskit çözeltileri en az 2 hafta boyunca glove box içinde yaşlandırılmış ve bu şekilde kullanılmıştır.

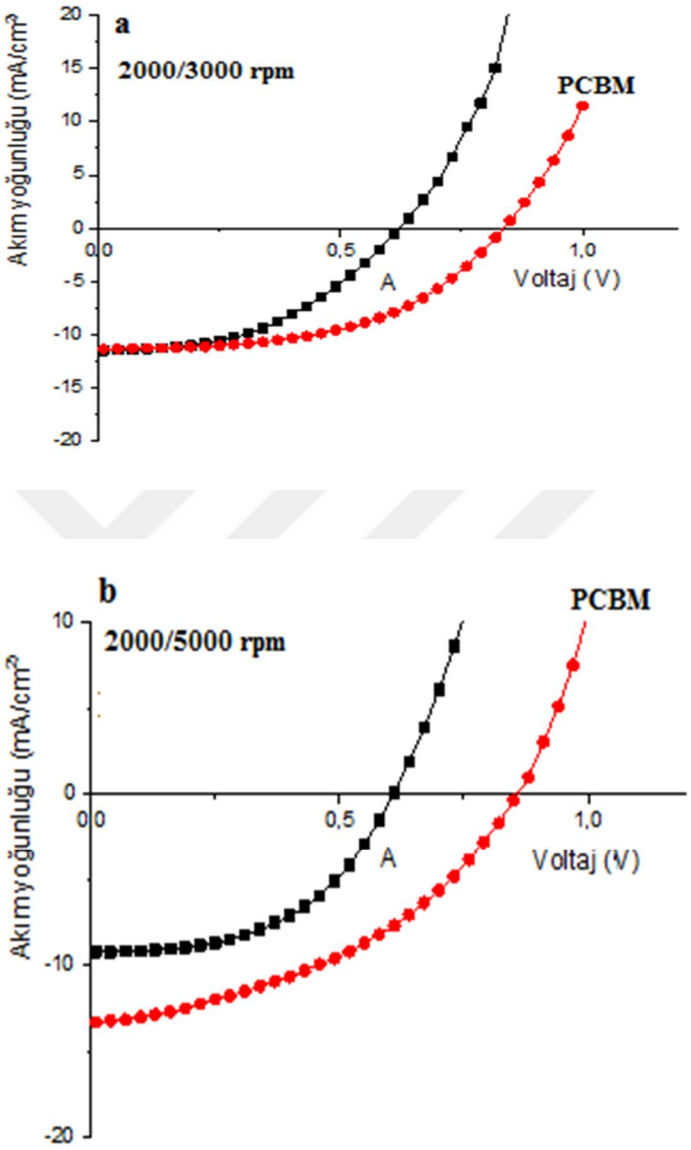


Şekil 4.5. Perovskit çözeltisinin bekleme süresine karşılık % verim değerleri

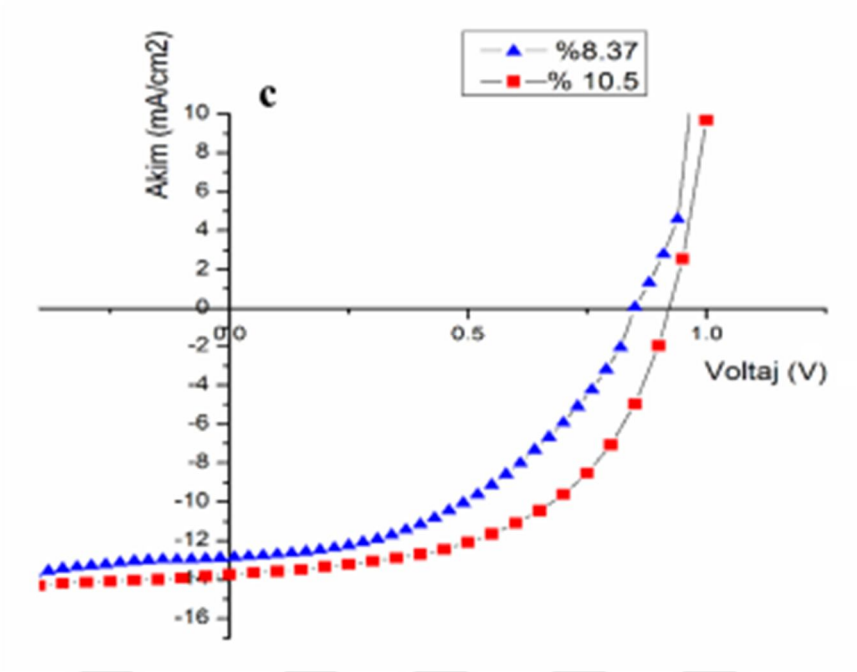
4.3.1.4. Kaplama Hızları ve Ara Yüzey Modifikasyonunun Etkisi

Bu çalışmada ise, kompakt (yoğun) titanyum hazırlanırken oluşan ve sızıntı akımlar oluşmasına neden olup verimliliği düşüren çatlak ve deliklerden kurtulmak ve bunları kapatmak amacı ile PCBM ara yüzey modifikasyonu için kullanılmıştır. PCBM

in kullanılması ile verimlerin gözle görülür şekilde yükseldiği tespit edilmiş ve aşağıda şekil 4.6(a-c) ve tablo 4.1'de sonuçlar verilmiştir. Gene aynı tablo ve şekil üzerinde kaplama hızlarının verim üzerine etkisi de gösterilmiştir.



Şekil 4.6(a-b) 2000/3000 rpm de kaplanan PCBM'siz ve PCBM içeren referans perovskit pillerin (a) ve 2000/5000 rpm de kaplanan PCBM'siz ve PCBM içeren referans perovskit pillerin (b) I-V grafikleri



Şekil 4.6c. PCBM içeren 1000/5000 rpm de kaplanan referans pillerle elde edilen en yüksek verimlere dair I-V grafikleri

Tablo 4.1. Farklı hızlarda kaplanan perovskit pillerin (PCBM'li ve PCBM'siz) ölçüm sonuçları

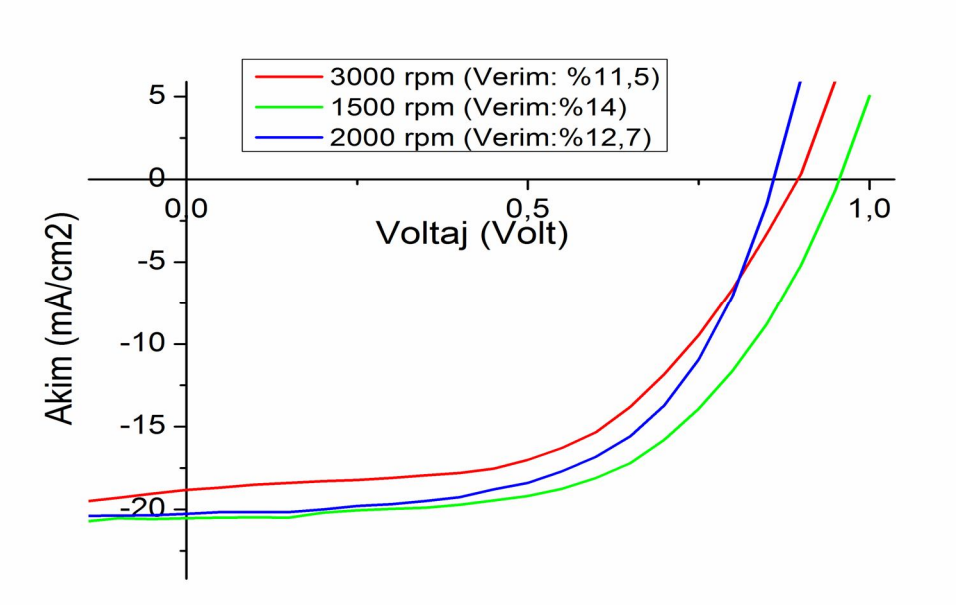
	I_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
2000-3000rpm	9.24	610	0.51	4.76
***2000-3000rpm PCBM**	11.5	610	0.46	5.4
2000-5000rpm	10.4	730	0.56	7.14
***2000-5000rpm PCBM**	11.4	850	0.51	8.16
***1000-5000rpm PCBM**	12.85	850	0.46	8.37
En yüksek verim alınan ***1000-5000rpm PCBM**	13.74	900	0.55	10.5

Tablo 4.1'de görüldüğü üzere farklı tarihlerde yapılan ölçümler sonucunda o seride yapılan en iyi referans pilin 2000-5000 rpm de %8.16 verim, 11.4 mA/cm^2 akım ve 850 mV gerilim verdiği gözlenmiştir. Öte yandan 1000-5000 rpm kaplama hızında ise PCBM le yapılan denemelerde ortalama çıkan değerle elde edilen en iyi değer şekil 4.6c' de ve tablo 4.1'de verilmiştir. Bu hücrelerde FF değerlerinin düşük çıkmasının P3HT'den kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak burada yapılan işlem bir ön optimizasyon olup ilerleyen çalışmalarda Spiro-OMeTAD'ın kullanılması ile bu değerler daha yüksek hale getirilmiştir. Yapılan güneş hücreleri aynı şartlarda en az 10 kez üretilmiş ve ölçümleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar birbiri ile uyumludur. Böylece referans pil için düzlemsel yapıdaki konsepte dair optimizasyon işlemleri tamamlanmıştır.

4.3.2 ACN Perovskit Çözeltisi

ACN çözeltisi daha önce de anlatıldığı üzere kaplama sırasında metil aminin ortamdan uzaklaşması ile büyük perovskit kristallerinin oluşumu ilkesine dayanır. ACN çözeltisinde konsantrasyon 0,5 M olarak literatürde belirlenmiştir. Bu çalışmada yarı yarıya seyreltme yapıldığında verimde ciddi düşme gözlemlendiği için çözelti konsantrasyonu ile oynamak yerine kaplama hızı ve arayüzey modifkasyonları ile optimizasyon daha uygun görülmüştür. Çünkü literatürde verilen değerler ile kendi laboratuvar koşullarımız farklı sonuçlar vermiştir.

ACN çözeltisinden 1500, 2000 ve 3000 rpm olarak belirlenen kaplama hızlarında yapılan çalışmalarda en yüksek verim 1500 rpm de elde edilmiş olup daha düşün hızlarda film kalınlığı çok fazla olduğundan verimde ciddi düşme olmuştur. Şekil 4.7 de farklı kaplama hızlarına ait güneş hücrelerinin I-V ölçümleri verilmiştir.



Şekil 4.7. ACN çözeltisi için farklı kaplama hızlarında hazırlanmış pillerin I-V sonuçları.

Şekil 4.7' de görüldüğü gibi 1500 rpm kaplama hızı ACN çözeltisi için en uygun kalınlığı vermektedir. Verimde belirgin bir optimum nokta yakalanmış olup devam eden çalışmalarda ACN çözeltisi için referans çalışmalarda bu kaplama hızı tercih edilmiştir. Ancak burada belirtmekte fayda vardır ki; ACN çözeltisi hızlı kristallenme nedeni ile gözenekli yapılar için uygun görünmeyebilir. Ancak tez çalışmasında kullanılan mezopor tabaka olan sepiyolit farklı davranışlar sergileyebilmektedir. İlerleyen bölümlerde bu kısım tartışılacaktır.

4.3.3. Arayüzey Modifikasyonları

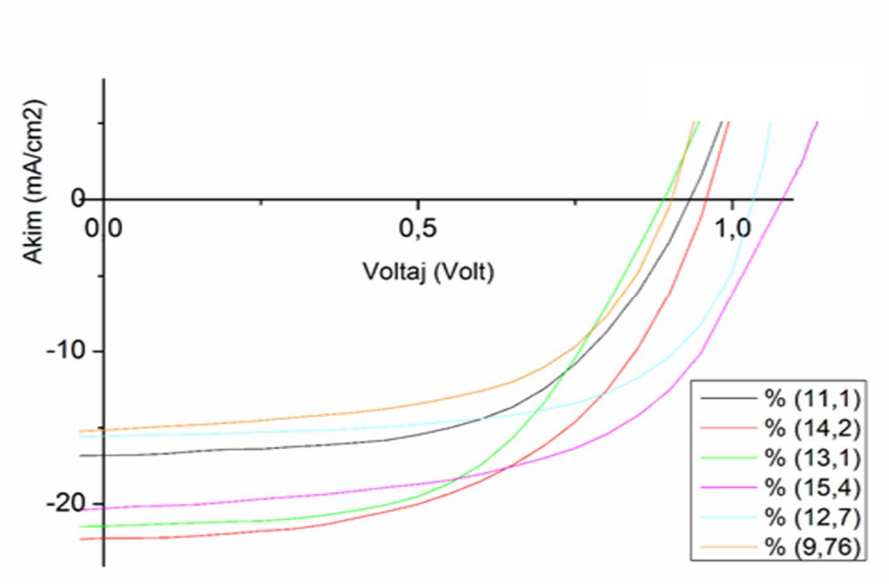
Perovskit güneş pillerinde diğer ince film teknolojilerinde olduğu gibi ara yüzeyler çok ciddi öneme sahiptir. Perovskit pil geometrilerinde özellikle yoğun TiO_2 tabaka hazırlanışı sırasında oluşabilecek pin-hole şeklindeki kusurlar yüzünden verimlerde ciddi düşmeler olmaktadır. Buna ek olarak perovskit kristalin oluşumu sırasında kristal parçacıkları arasında ya da yüzeyde oluşan kusurlar da benzer şekilde verimi düşürmektedir. Özellikle perovskit kristalin oluşumu ve düzgün bir yapıda olması verimlilik açısından çok önemlidir. Çalışmanın bu kısmında gerek yoğun TiO_2 katman gerekse perovskit yüzeyi farklı şekillerde modifiye edilmiş ve kendi şartlarımız için optimum koşullar oluşturulmaya çalışılmıştır. İki farklı boşluk transfer malzemesinin kullanıldığı düzlemsem geometriye sahip hücreler için elde edilen birçok sonuç içinde değerlendirilebilir olanlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Tablo 4.2 de Spiro-OMeTAD'ın boşluk transfer malzemesi olarak kullanıldığı pillerin geometrileri ve verim değerlerini, şekil 4.8 ise I-V sonuçlarını vermektedir.

Tablo 4.2. Spiro OMETAD'ın boşluk transfer malzemesi olarak kullanıldığı pillerin geometrileri ve verim değerleri

	Geometri	**Isc(mA/cm^2)**	**Voc(mV)**	**FF**	**Verim η**
1	TiO_2/PCBM/PER_{ACN}/SPİRO	20,29	1000	0,60	15,4
2	TiO_2/C_{60}/PER_{ACN} /SPİRO	22,23	950	0,54	14,2
3	TiO_2/PCBM/PER_{ACN} (MACl yok)/SPİRO	16,81	950	0,55	11,1
4	TiO_2/PCBM/PER_{ACN}/PCBM(klorbenzen) /SPİRO	15,18	900	0,57	9,76
5	TiO_2/PCBM(kloroform)/PER_{ACN} /SPİRO	15,56	1050	0,62	12,7
6	TiO_2/PCBM/PER_{ACN} /DCB/SPİRO	21,46	900	0,54	13,1

**Perovskit çözeltileri 3000rpm de kaplanmıştır.*



Şekil 4.8. Tablo 4.3'te verilen pillerin I-V sonuçları ve verim değerleri

Spiro-OMeTAD'ın kullanıldığı ve ara yüzeylere ilişkin yapılan bazı çalışmalarda ise ilginç bir şekillde PCBM C_{60} tan daha iyi sonuçlar vermiştir. Ancak şunu belirtmekte fayda vardır ki arada oluşan verim farklılıkları ihmal edilebilir düzeydedir. P3HT ile yapılan çalışmalarda C_{60}'ın spiro-OMeTAD ile yapılan çalışmalarda PCBM in biraz daha iyi olmasının boşluk transfer malzemesinden değil ortam şartlarından kaynaklandığını akla getirmektedir. Dolayısıyla buradan çıkarabileceğimiz sonuç her iki madde içinde deneysel işlem sırasında bir karşılaştırma yapılıp seçimin sonuca göre yapılması yönündedir. Bu hücrelerde de FF, I_{sc} ve V_{oc} değerleri karşılaştırıldığında bu öngörüyü destekler bir uyumluluk içinde oldukları görülmüştür.

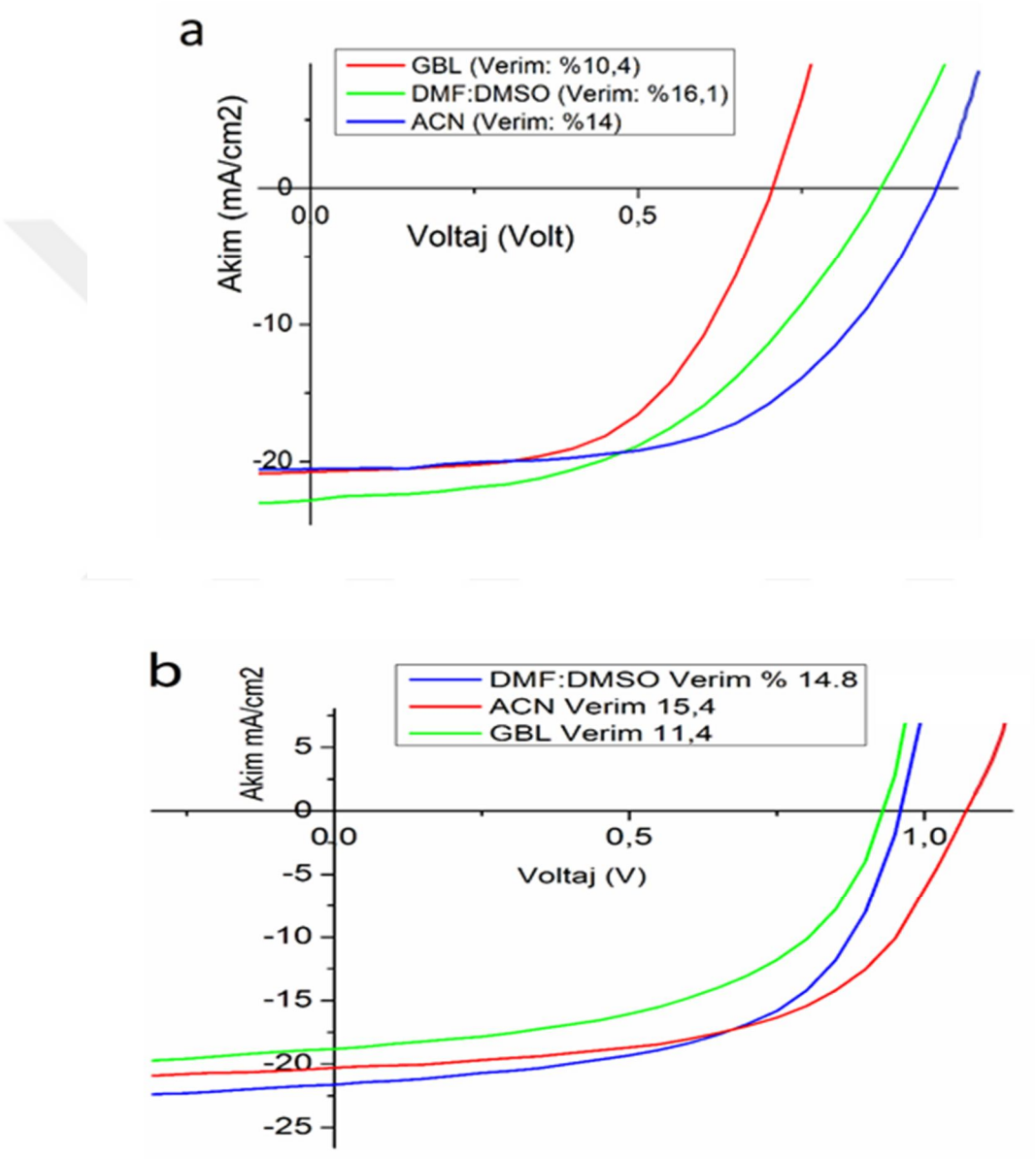
4.3.4. Farklı Perovskit Çözeltilerinin Karşılaştırılması

Daha öncede belirtildiği gibi referans pil denemelerinde 3 farklı perovskit çözeltisi denenmiştir. En yaygın kullanılan GBL, özellikle tekrarlanabilirlik açısından iyi sonuçlar veren ACN ve son zamanlarda yüksek verimleri ile göze batan DMF:DMSO çözeltisi seçilerek önce referans sonrasında sepiyolit iskelet yapılı piller için alternatifler oluşturulmuştur. Tablo 4.3'te denenen geometriler içinde verilmesinin faydalı olduğu düşünülen tasarımları ve verim değerlerini şekil 4.9(a-b) ise I-V grafiklerini vermektedir.

Tablo 4.3. P3HT ve Spiro-OMeTAD'ın boşluk transfer malzemesi olarak kullanıldığı pillerin geometrileri ve verim değerlerinin kıyaslanması

	Geometri	**Isc (mA/cm^2)**	**Voc(mV)**	**FF**	**Verim η**
1	TiO_2/PCBM/$PER_{DMSO/DMF}$sec-but/2. yıkama DCB/SPİRO	19,8	1000	0,59	14.8
2	TiO_2/PCBM/PER_{ACN} 3000rpm/SPİRO	20,29	1000	0,61	15,4
3	TiO_2/PCBM/PER_{GBL}/SPİRO	18,83	900	0,54	11.4
4	TiO_2/PCBM/PER_{GBL}toluen/P3HT	20,74	700	0,57	14

5	TiO_2/PCBM/PER_{ACN}3000rpm/P3HT	18,95	900	0,51	10,4
6	TiO_2/PCBM/$PER_{DMSO/DMF}$/P3HT	22,83	850	0,50	16,1



Şekil 4.9(a-b). Farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan pillerin I-V sonuçları ve verim değerleri

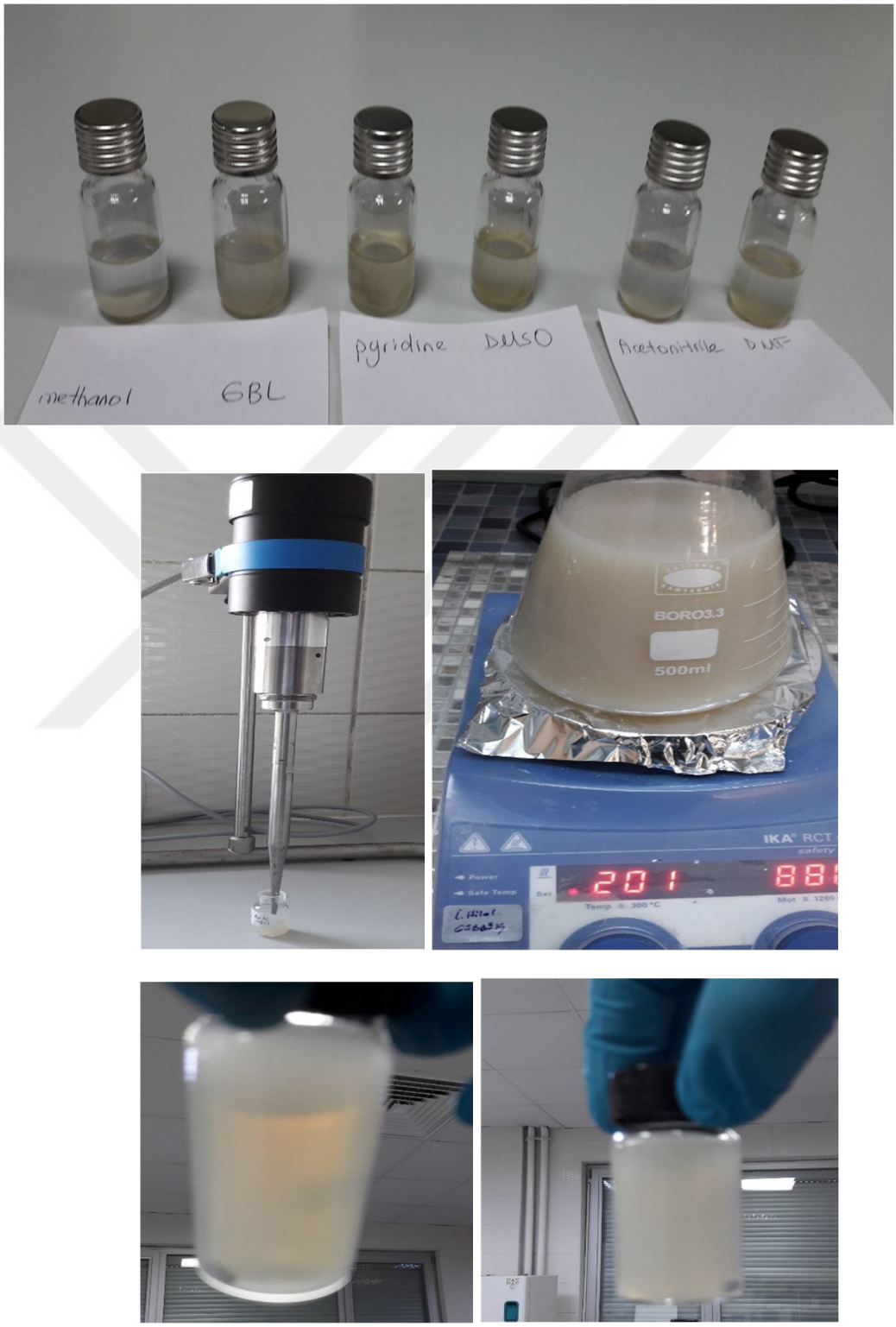
Tablo 4.3 ve Şekil 4.9(a-b) verilen değerlere bakıldığında genel anlamda spiro-OMeTAD'ın kullanıldığı geometriler belirgin bir üstünlük göstermektedir. Bu zaten

literatürde de bilinen bir durum olmakla beraber GBL çözeltisi kullanıldığında verim diğerlerine kıyasla düşük çıkmaktadır. İlginç bir şekilde P3HT'nin boşluk transfer malzemesi olarak kullanıldığı durumda ise tabloda verilen en yüksek değeri göstermektedir (6 no'lu aygıt). Genel bir değerlendirme yapılırsa ACN ve DMF:DMSO çözeltilerinin daha birbirine yakın sonuçlar verdiği, literatür ile daha uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu sonuçların tamamen referans güneş pilleri için geçerli olduğunu hatırlamakta fayda vardır. Her ne kadar durum böyle olsa da sepiyolit iskelet yapıya sahip güneş pillerinde GBL'den vazgeçmenin doğru olmadığı düşünülerek çalışmalarda kullanılmaya devam edilmiştir.

4.8. Sepiyolitin Kaplanabilir Jellerinin Hazırlanması

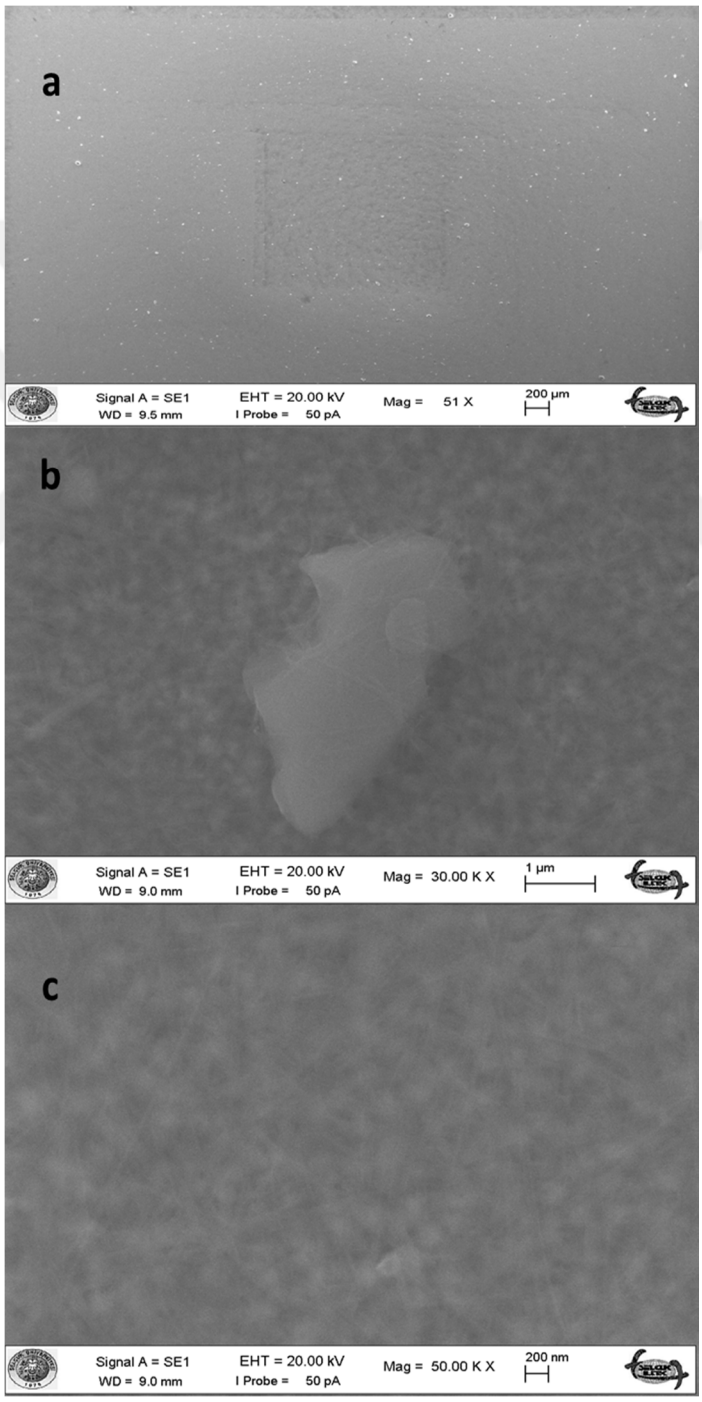
Sepiyolit kısmı bu tez çalışmasının özgünlüğünü sağlayan en önemli kısımdır. Bu malzemenin literatürde ilk kez perovskit güneş pilinde denenecek olması nedeni ile birçok alternatif çalışma tasarımları yapılabilir. Yukarıda bahsedilen yöntemlerle hazırlanan TiO_2 gibi bir yarıiletken katman üzerine elde edilen sepiyolit jelleri su, etanol, metanol, gamabutirolakton, piridin, DMSO, asetonitril ve DMF çözücüleri kullanılarak sonikatör çubuk yardımıyla jelleştirilerek hazırlanmış olup çalışmalar en uygun çözelti veren su üzerine yoğunlaşılmıştır. Sepiyolitin su içindeki süspansiyonları hazırlanmıştır. Literatürden bilindiği üzere sepiyolit su içinde çok güzel dağılmakta hatta kıvamlı (jel) halinde viskoz bir sıvı haline dönüşebilmektedir. Bu nedenle sepiyolit doğrudan su yanında alkol karışımları ile de muamele edilerek farklı konsantrasyonlarda en uygun jelimsi yapıya ulaşılmaya çalışılmıştır. Döngüsel kaplama optimizasyonunda farklı hızlar ve süreler denenerek yoğun TiO_2 katman üzerine 2000 rpm ve 40 s döngüsel kaplanmasının en iyi sonucu verdiği gözlenmiştir. Ayrıca hava fırçası yardımı ile püskürtme işlemi de yapılmış elde edilen filmler SEM ve gerekli görülenler AFM ile görüntülenerek en iyi sonuç elde edilmeye çalışılmıştır. Sepiyolit fiberlerin tam ayrışması amacı ile bir miktar gliserin ilavesi yapılarak film özellikleri fiberlerin yüzeydeki oluşumları da araştırılmıştır. Spin kaplama ile yapılan işlemlerde Sepiyolit jelin kaplanması sonrasında 120^{o}C de 4-5 dk ısıl işleme tabi tutulmuş ve ardından perovskit katmanın kaplanmasına hazır hale getirilmiştir. Öte yandan ultrasonik çubuk yerine maliyetin daha da düşürülmesi açısından sepiyolitin su veya metanol içerisinde kaynatılarak jelleştirilmesi işlemi de yapılmış ve film yüzeyinde oluşan çatlakların giderilmesi için kaynatma işleminin çok daha iyi olduğu gözlenmiştir.

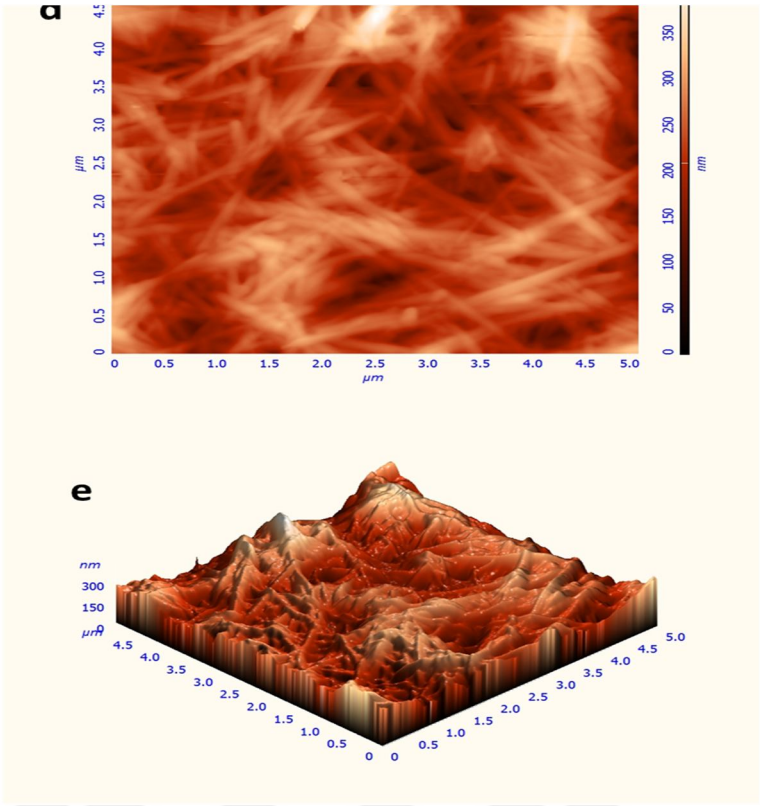
Şekil 4.10'da farklı çözücüler içinde sepiyolitin dağılımı ve sepiyolitin jelleşebilmesi için uygulanan ultrasonik sistem (çubuk) ve kaynatma işlemi görülmektedir.



Şekil 4.10. Farklı çözücüler içinde sepiyolitin dağılımı ve sepiyolitin jelleşebilmesi için uygulanan ultrasonik sistem (çubuk) ve kaynatma işlemi

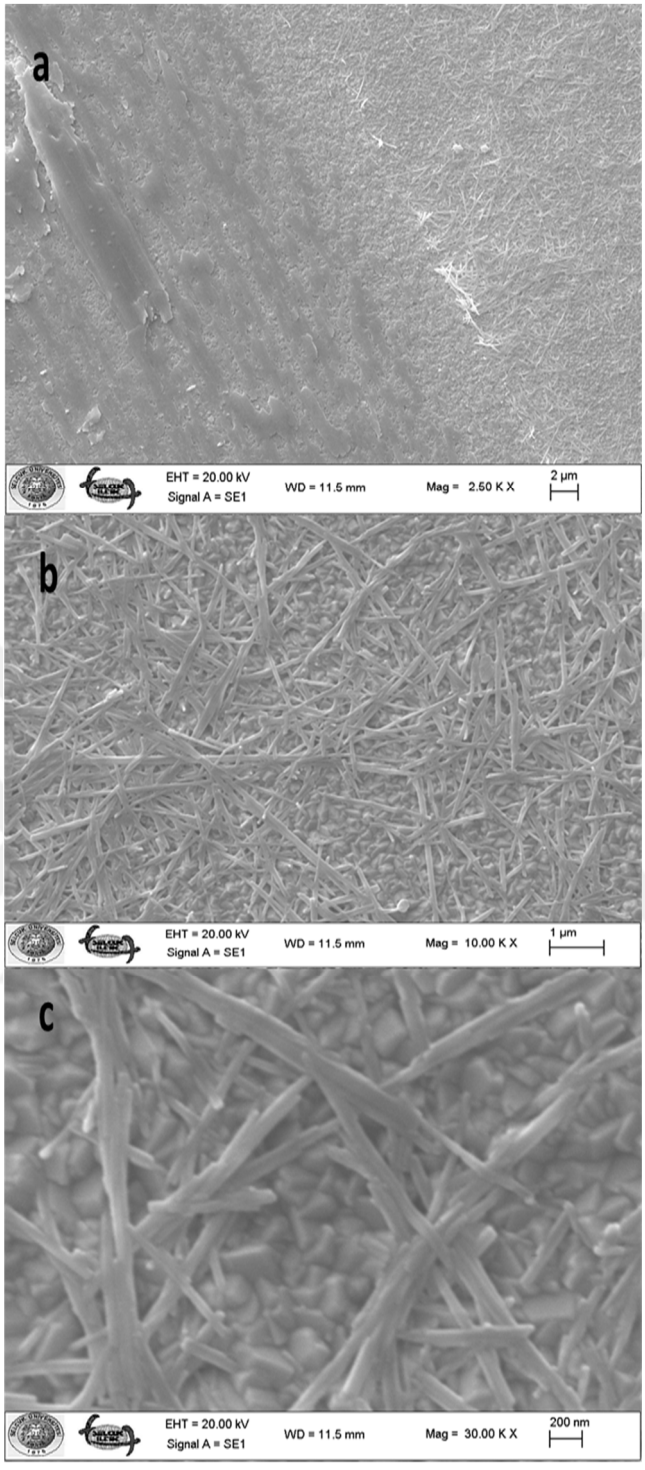
Farklı çözücülerde sepiyolitin dağıtılması sonucu elde edilen filmlerin SEM görüntüleri tez sonunda ek bilgi olarak verilmiştir. Burada ise çalışmalar sulu çözeltiler üzerinden yapıldığı için tamamen sulu çözeltiler üzerine yapılan çalışmalar için görüntüler verilip tartışılmıştır. Şekil 4.11(a-e) sepiyolitin su içinde kaynatılarak elde edilmiş görüntülerini vermektedir.

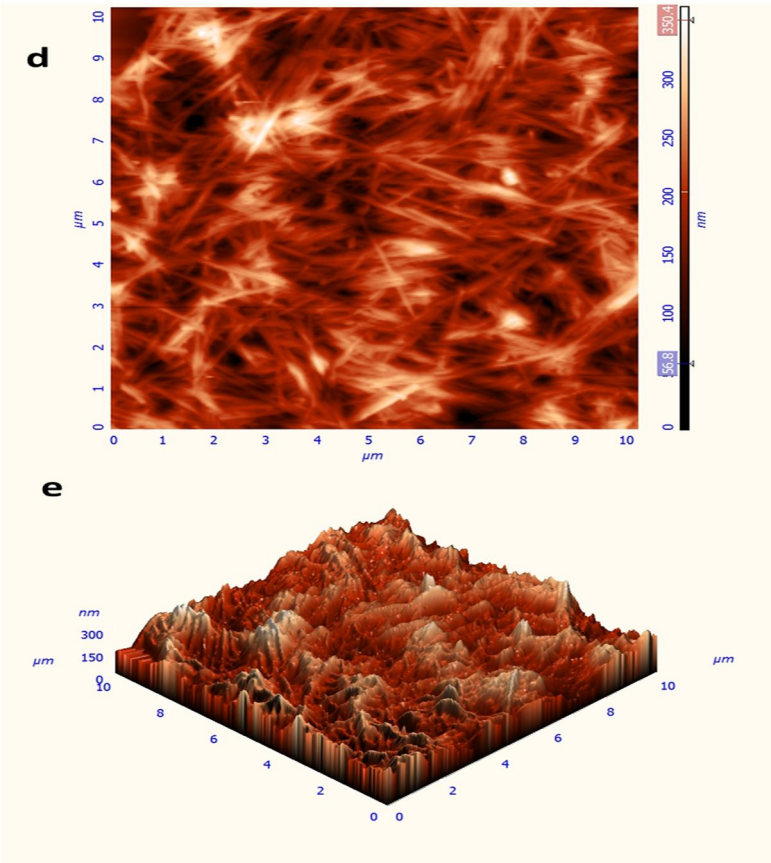




Şekil 4.11. Kaynamış su içerisinde dağılmış sepiyolitin SEM (a-c) ve AFM (d-e) görüntüleri

Kaynamış su içerisinde sepiyolitin dağılmasında yüzey tamamen kaplanmış olup çok granül olduğu görülmektedir (şekil 4.11(a-e)). Bu durum olumsuz olsa da diğerlerine kıyasla en iyisinin su olduğu anlaşılmaktadır. Granüllere bakıldığında çevresinde yayılmış fiberler net olarak görülmektedir. Yüzeyde istenen şekilde dağılmış sepiyolitler şekil 4.11c' de verilmiştir. Yüzeyin granüllerden temizlenmesi gerekse de bu halinin kullanıldığı piller bile gayet iyi sonuçlar vermektedir. AFM görüntüleri yüzeyde boşluk kalmaksızın ince ve birbirinden tamamen ayrılmış sepiyolit fiberleri göstermektedir. Gelişigüzel ama yüzeyi kaplayan fiberler 40-50nm kalınlıkta görünmektedir. Bu fiberlerin SEM görüntülerine kıyasla daha kalın görünmesi normaldir. Yüzeyin 3 boyutlu görüntüsü ve RMS değerlerine bakıldığında pürüzlülüğün diğer çözücülere oranla daha az olduğu anlaşılmaktadır.


a
EHT = 20.00 kV
Signal A = SE1
WD = 11.5 mm
Mag = 2.50 K X
2 µm
b
EHT = 20.00 kV
Signal A = SE1
WD = 11.5 mm
Mag = 10.00 K X
1 µm
c
EHT = 20.00 kV
Signal A = SE1
WD = 11.5 mm
Mag = 30.00 K X
200 nm



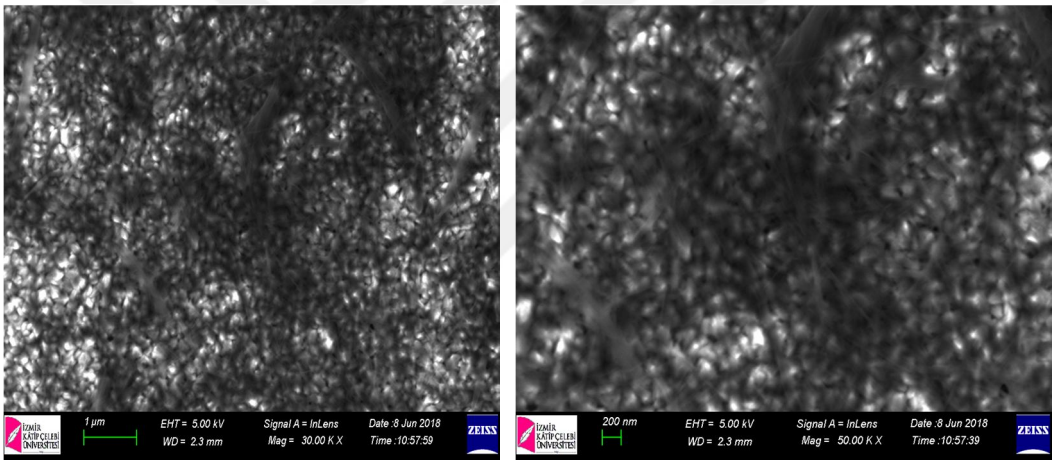
Şekil 4.12. Su içerisinde dağılmış sepiyolitin SEM (a-c) ve AFM (d-e) görüntüleri

Şekil 4.12'de 10 mikronluk bir alanda suda dağıtılmış olan sepiyolitlerin fiber yapıları alınan AFM görüntüsü ile verilmiştir. Fiberlerin homojen bir şekilde dağıldıkları fakat bazı kısımlarda içiçe girerek toplandıkları görülmektedir. Ultrasonik çubukta dağıtılmış olan sepiyolitte yüzey tamamen kaplanmış olup granül halinde sepiyolitler yok denecek kadar azdır. Şekil 4.12(b-c)'de daha da yakınlaştırılan görüntülerde fiberlerin düzgün dağılmasına rağmen birkaçının bir arada olduğu ve bloklar halinde yüzeyi kapladığı görülmektedir.

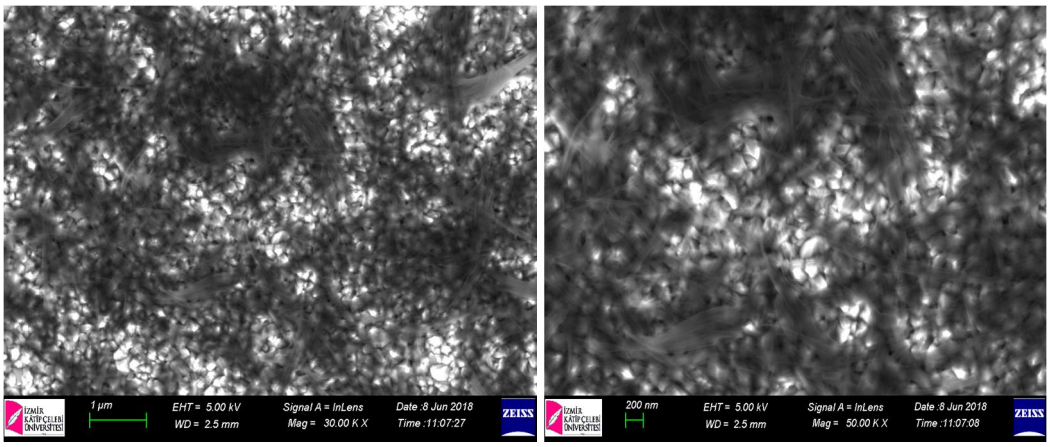
AFM görüntülerinde sepiyolit fiberlerin gelişigüzel dağılımı ve yüzeyi tamamen kapladığı görülmektedir. Fiber kalınlıklarının 800 nm civarında olması ve kaynamışa göre kalın görünmesi birkaç fiberin biraraya gelerek oluşturduğu bloktan kaynaklanır. Yüzey pürüzlülüğü 250-300 nm civarında hesaplanmış olup perovskit katman için maksimum kalınlık olan 300 nm civarında olması bir film oluşumu için yeterli bir değerdir.

Kaynamış ve ultrasonik çubuk yardımı ile dağıtılmış sepiyolitin SEM ve AFM görüntüleri incelendiğinde ultrasonik işlemin daha uygun olduğu görülmüştür. Bu aşamadan sonra doğal sepiyolit dediğimiz ve Eskişehir'de lületaşı işi yapan esnaflardan talaş halinde temin edilen sepiyolit yanında ticari olarak satın alınmış toz sepiyolitin her ikiside kullanılmaya başlanmıştır. Her iki sepiyolit türü için sepiyolitin konsantrasyonu, spin ya da püskürtme tekniği, gliserin katkılaması ve son olarak elde edilen sepiyolit filmlerin perovskit ile kaplandıktan sonra oluşan film yapısı incelenmeye başlanmıştır.

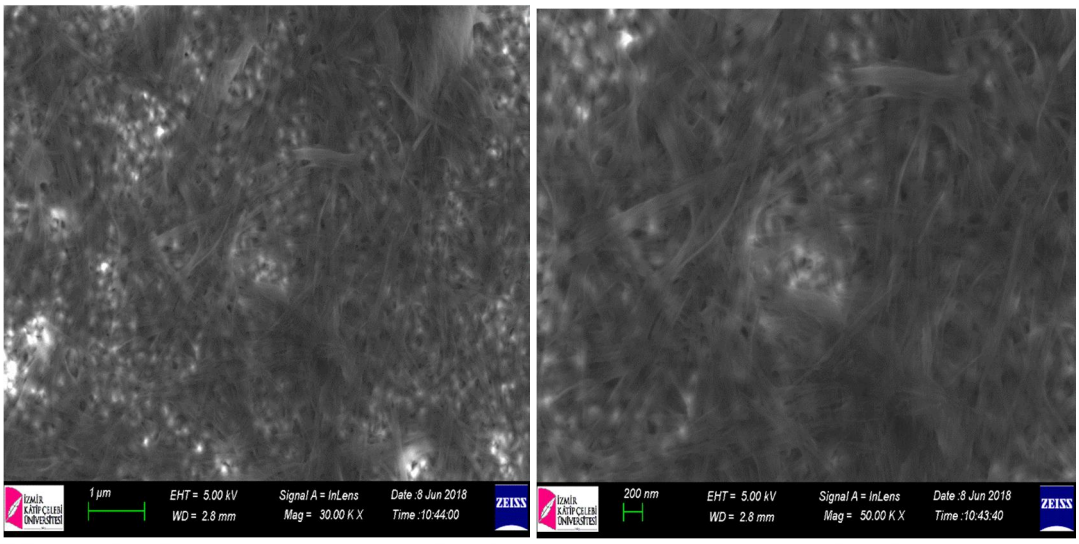
Doğal ve ticari sepiyolitin konsantrasyonları 1 ve 5 mg/ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Spin kaplama ile hazırlanan farklı sepiyolit filmlerin SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16 sırasıyla 1 mg/ml, 5mg/ml konsantrasyonda doğal sepiyolitin ve bunların glisenin katkılanmış hallerinin spinle kaplanmış filmlerine ait SEM görüntülerini vermektedir.



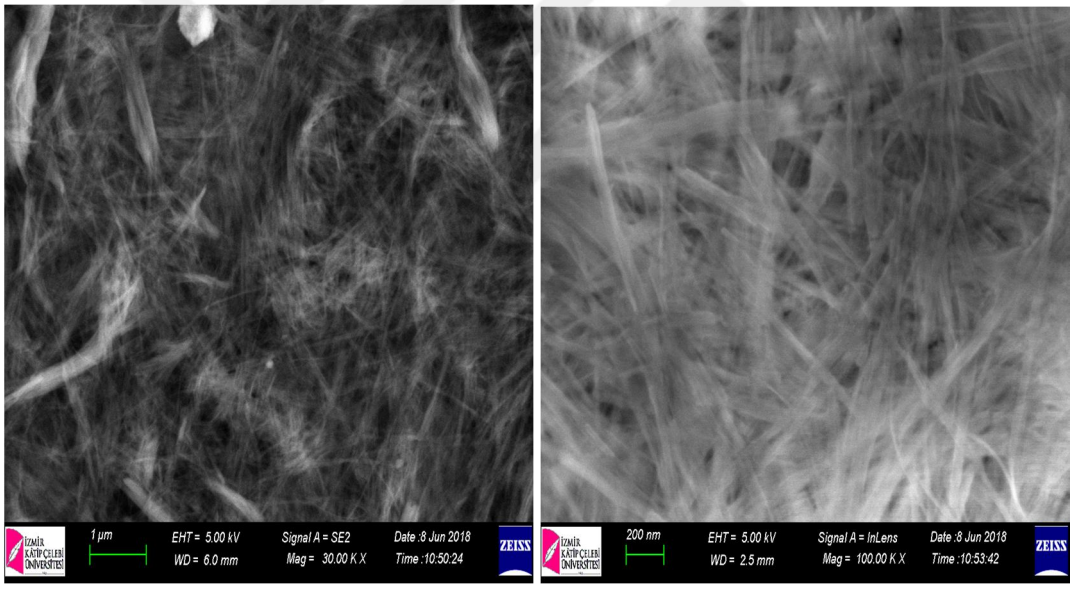
Şekil 4.13. Döngüsel olarak kaplanan 1 mg doğal sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.14. Döngüsel olarak kaplanan 1 mg gliserinli doğal sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



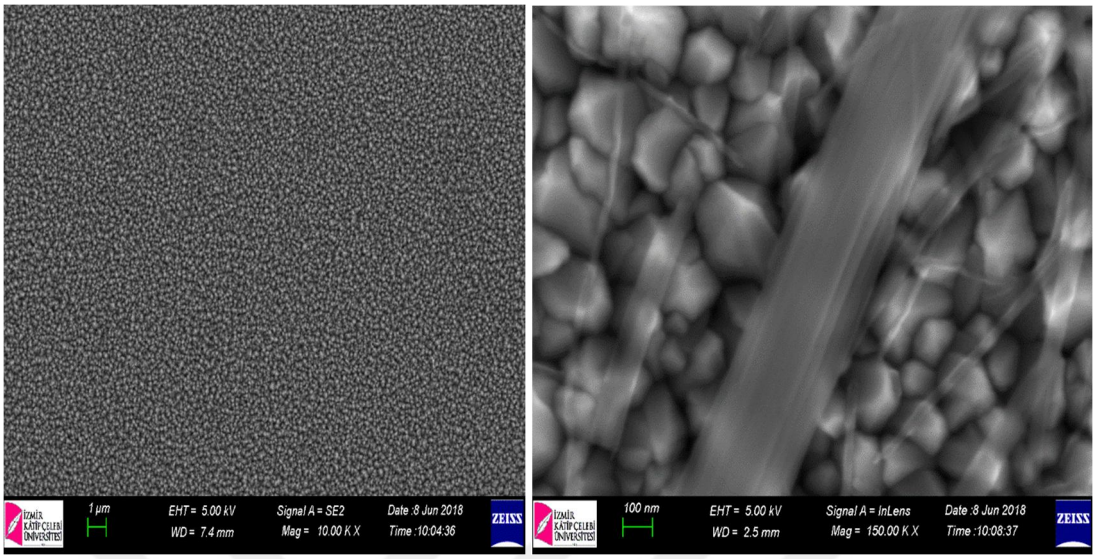
Şekil 4.15. Döngüsel olarak kaplanan 5 mg doğal sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



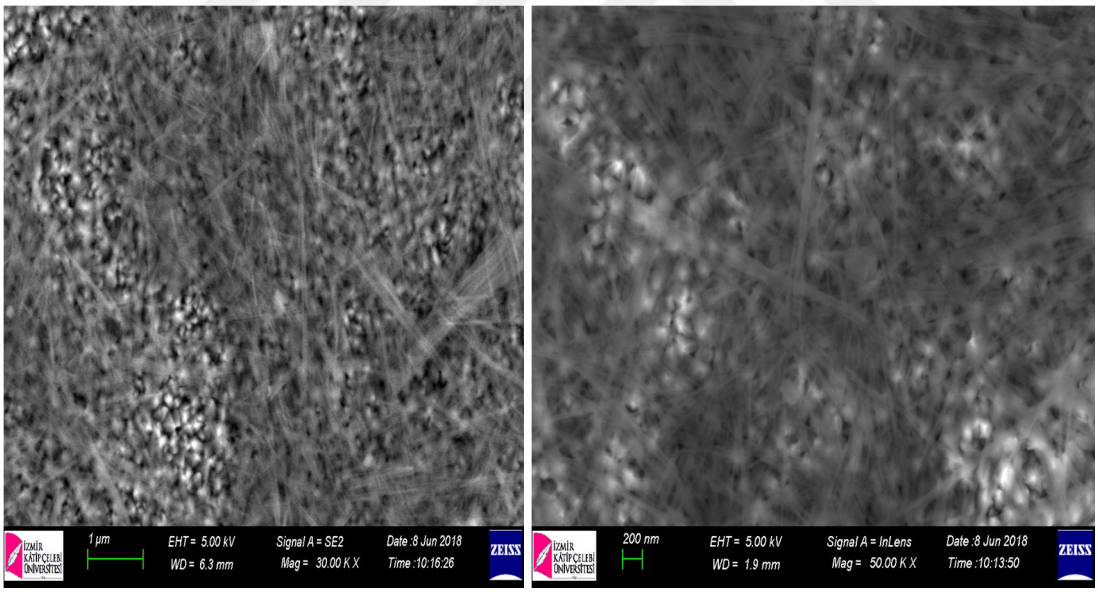
Şekil 4.16. Döngüsel olarak kaplanan 5 mg gliserinli doğal sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri

İlk başta göze çarpan konsantrasyona bağlı dağılımdır. 1 mg/ml konsantrasyona sahip jellerin filmlerinde fiberler net ayrılmakla beraber çok fazla yüzey boşluğunun bulunduğu SEM görüntülerinden net anlaşılabilmektedir. Burada gliserinin fiberlerin ayrılmasındaki katkısı da net olarak görülebilmektedir. Gliserin ilavesi ile elde edilen filmlerde daha homojen bir yapı görülmektedir.

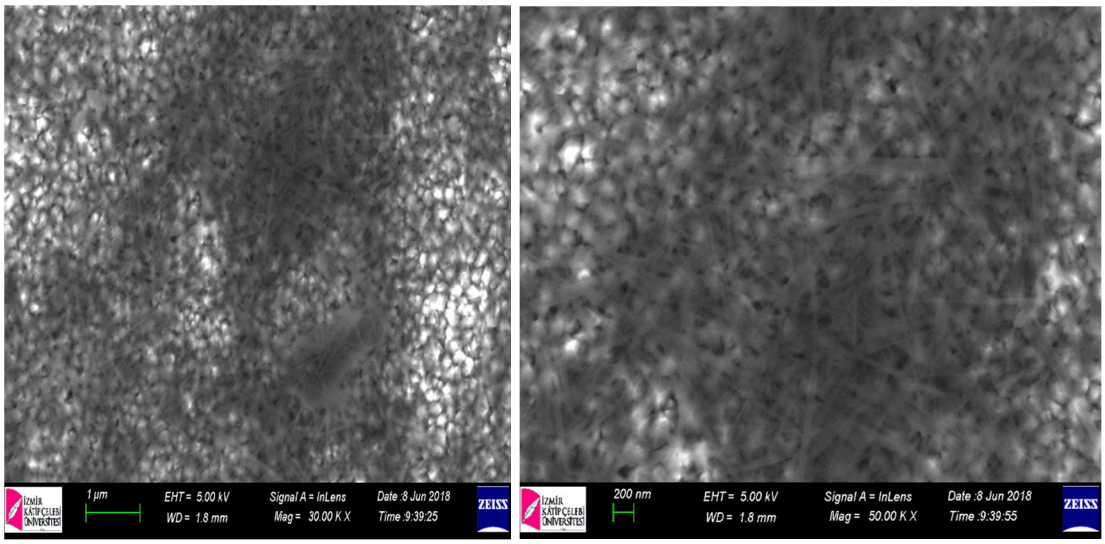
Benzer denemeler ticari sepiyolit içinde yapılmıştır. Şekil 4.17 ile 4.20 arasında ticari sepiyolite ait SEM görüntüleri verilmiştir.



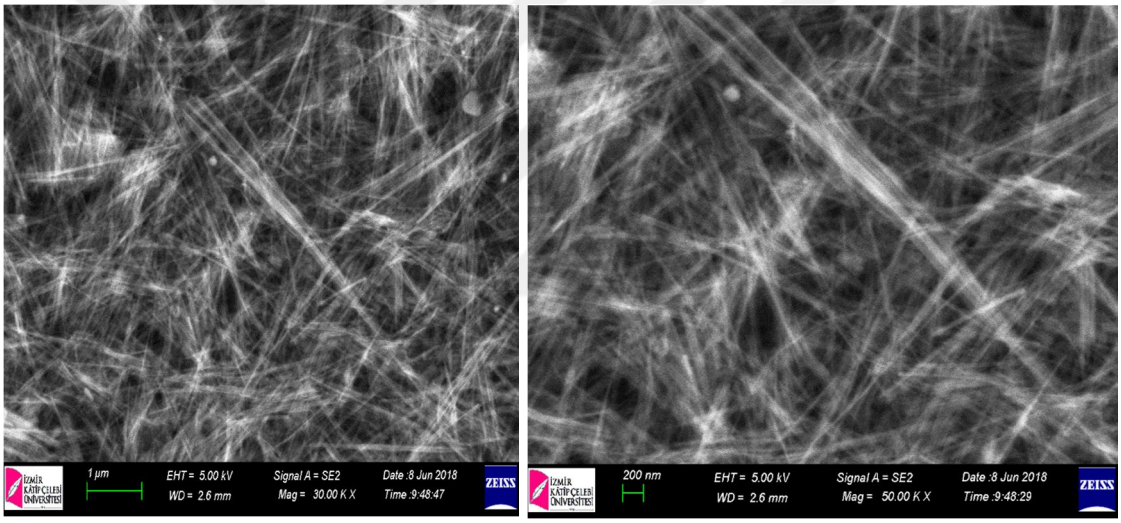
Şekil 4.17. Döngüsel olarak kaplanan 1 mg ticari sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.18. Döngüsel olarak kaplanan 1 mg gliserinli ticari sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



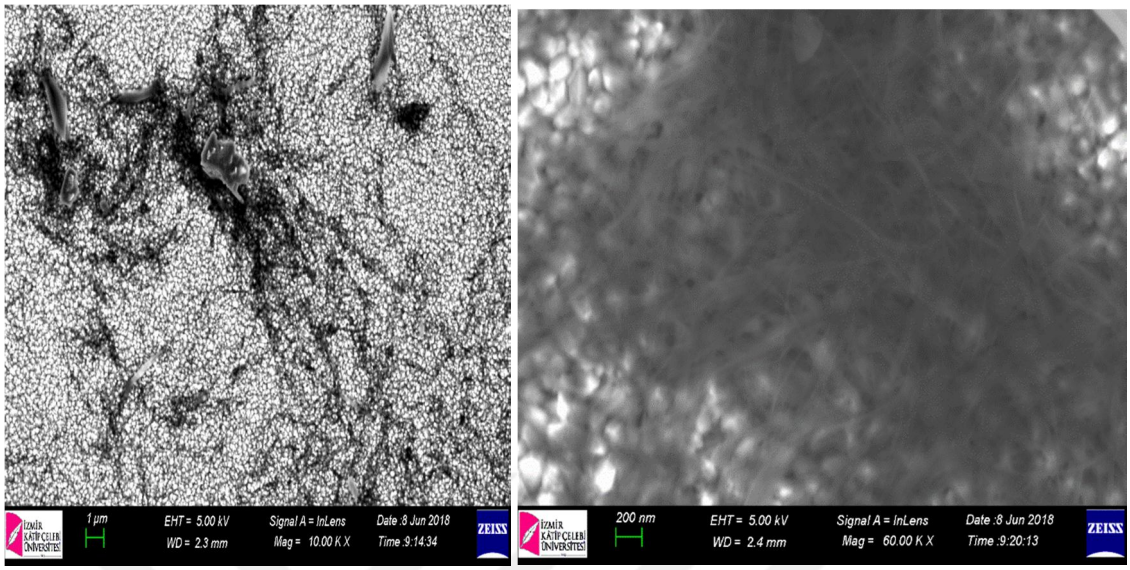
Şekil 4.19. Döngüsel olarak kaplanan 5 mg ticari sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



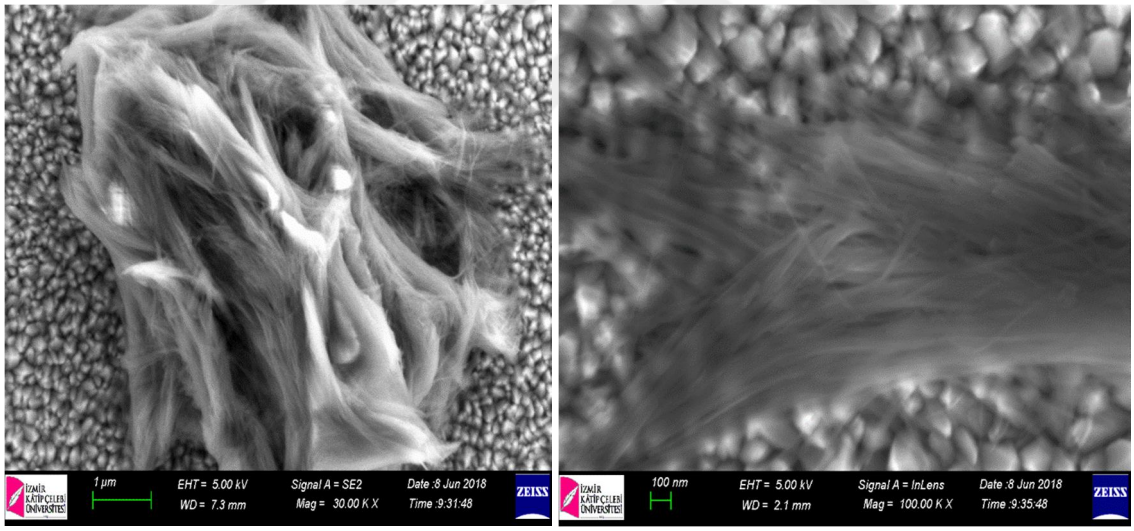
Şekil 4.20. Döngüsel olarak kaplanan 5 mg gliserinli ticari sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri

Ticari sepiyolit için 1 mg/ml konsantrasyona sahip çözeltilerin filmlerine bakıldığında fiberlerin yüzeyi kapatamadığı net şekilde görünmektedir. Her ne kadar gliserin ilavesi ile bir miktar daha dağılma gözlense de (Şekil 4.19) yeterli dağılmanın olmadığı anlaşılmaktadır. 5 mg/ml konsantrasyonlara bakıldığında (şekil 4.19-20) konsantrasyonun artmasına paralel şekilde yüzeyde daha yoğun bir dağılım gözlenmiş ancak doğal sepiyolite (Şekil 4.13-16) oranla homojenliğin daha az olduğu anlaşılmıştır. Bu aşamadan sonra aynı jeller, kaplama tekniği değiştirilerek hava fırçası ile püskürtme yöntemi kullanılarak kaplanmış ve fiberlerin yüzeydeki dağılımı kontrol edilmiştir.

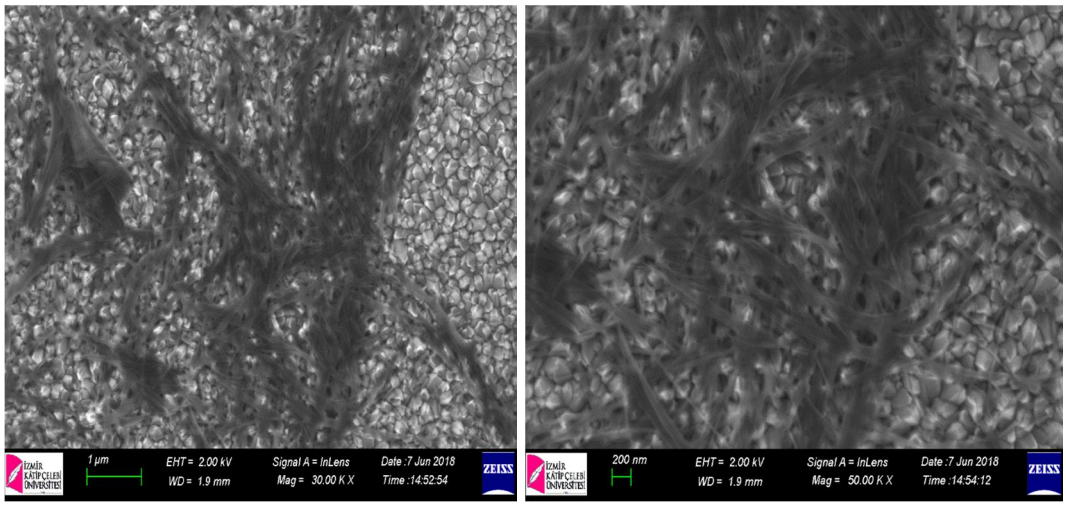
Şekil 4.21 ile 4.24 arasında doğal sepiyolitin püskürtme yöntemi ile kaplanmış filmlerine ait görüntüler verilmiştir.



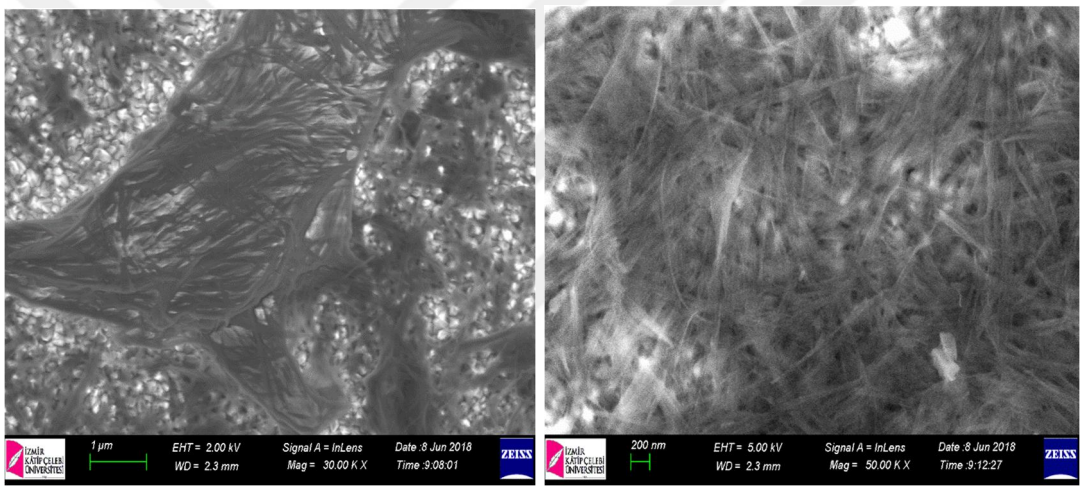
Şekil 4.21. Sprey yöntemiyle kaplanan 1 mg doğal sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.22. Sprey yöntemiyle kaplanan 1 mg gliserinli doğal sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



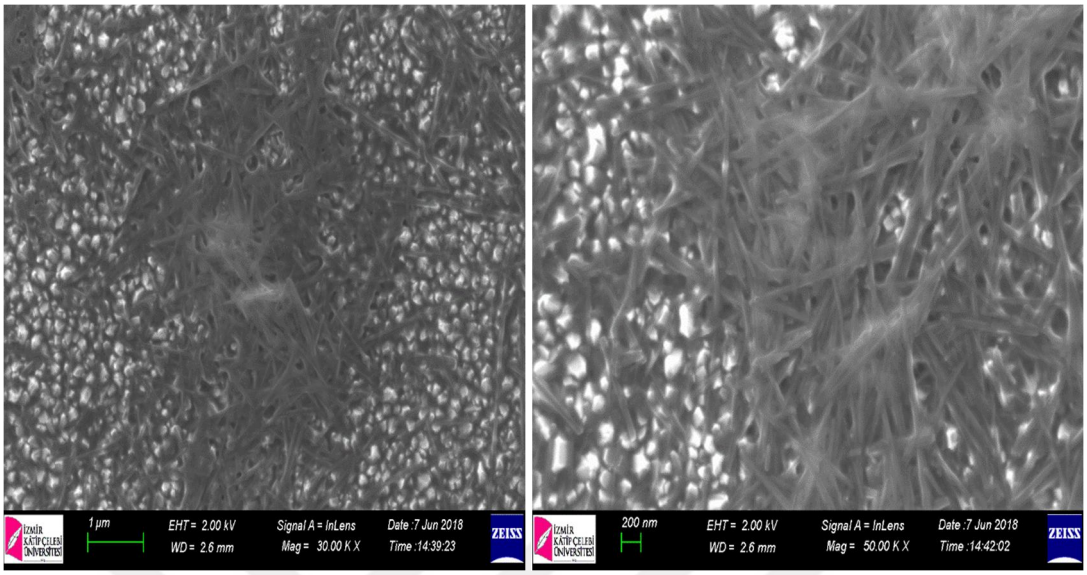
Şekil 4.23. Sprey yöntemiyle kaplanan 5 mg doğal sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



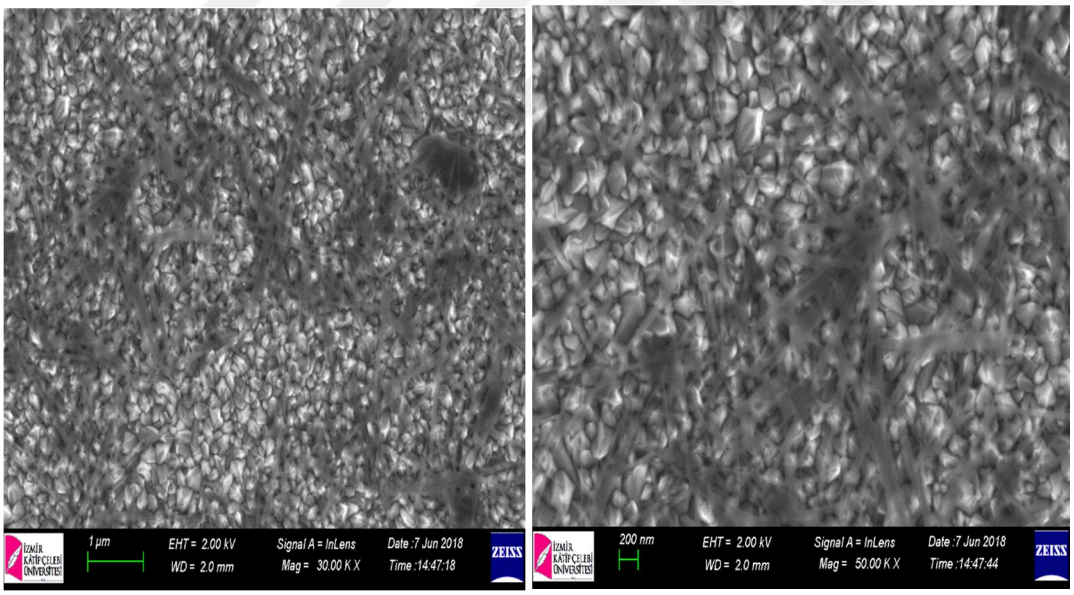
Şekil 4.24. Sprey yöntemiyle kaplanan 5 mg gliserinli doğal sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri

1 mg/ml konsantrasyona sahip çözeltiler spin kaplamaya göre çok daha seyrelmiş hatta yüzeyde homojen dağılamadığı gibi yüzeye kaplandığı noktalarda agregatlar oluşturmuştur. 5 mg/ml konsantrasyona sahip çözeltilerde durum biraz daha düzelmiştir. Ancak şunu belirtmekte fayda vardır. Spin kaplamada yüzey daha yoğun bir çözeltiye maruz kalmaktadır. Bu nedenle fiberlerin yüzeyi daha fazla kapatması normaldir. Burada bizim yoğunlaştığımız nokta fiberlerin ne kadar birbirinden ayrıldığıdır. Püskürtme yöntemine gliserin ilavesini de eklediğimizde fiberlerin kılcallar halinde ayrıldığı görülmektedir.

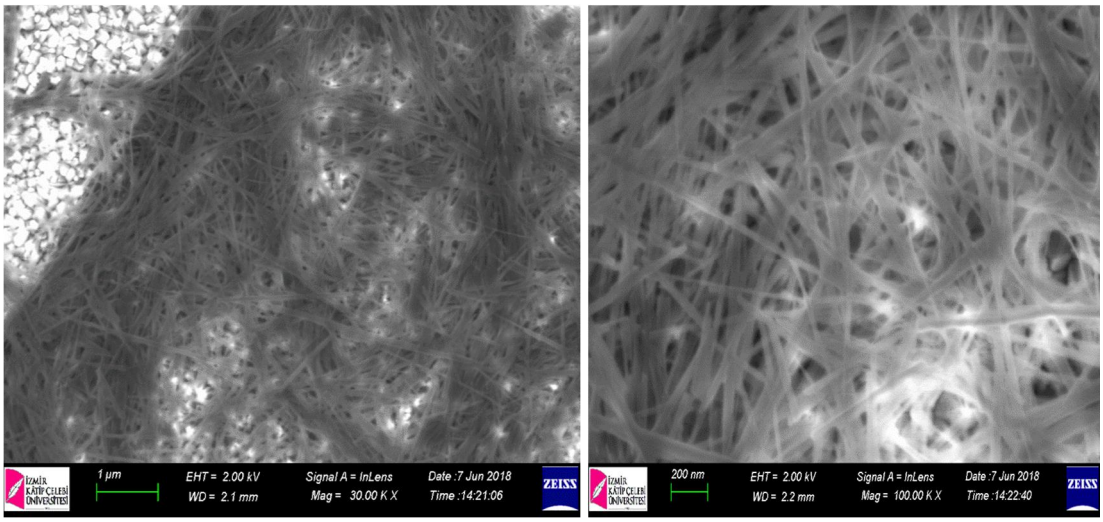
Püskürtme yöntemi ticari sepiyolit jeller içinde uygulanmış ve SEM görüntüleri Şekil 4.25 ile 4.28 arasında verilmiştir.



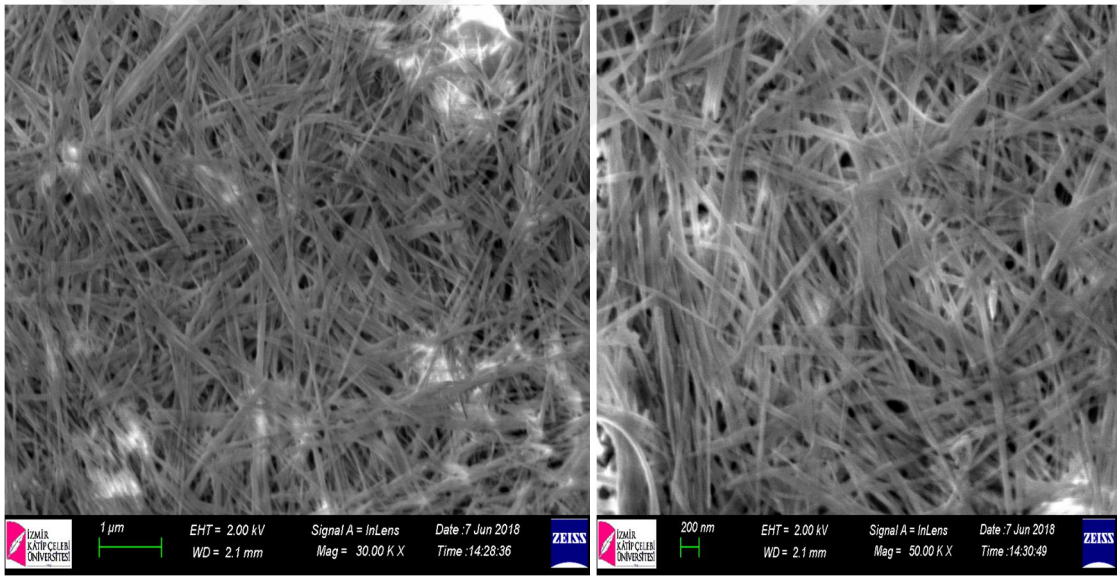
Şekil 4.25. Sprey yöntemiyle kaplanan 1 mg ticari sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.26. Sprey yöntemiyle kaplanan 1 mg gliserinli ticari sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.27. Sprey yöntemiyle kaplanan 5 mg ticari sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri

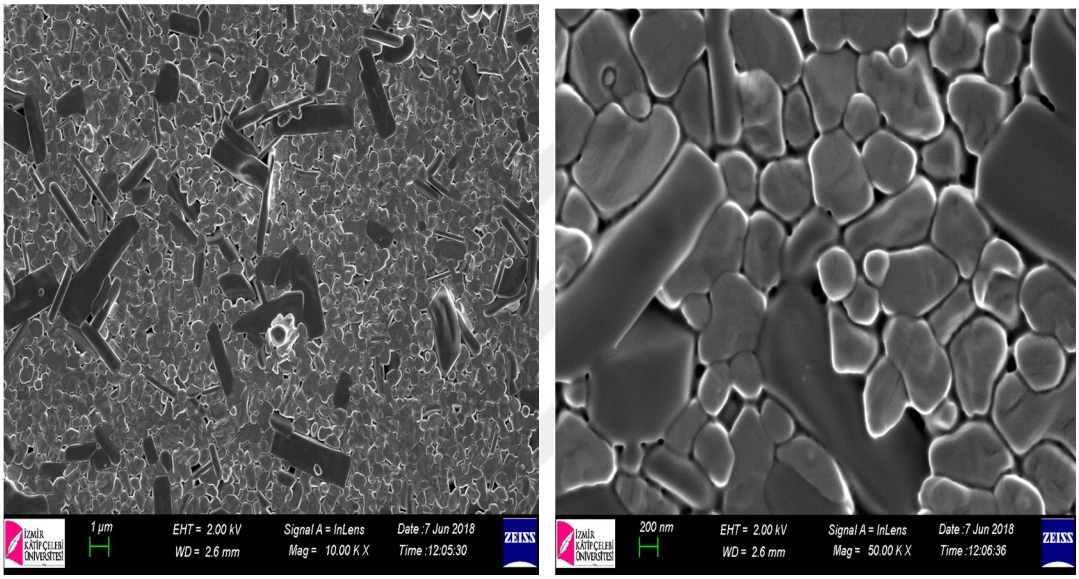


Şekil 4.28. Sprey yöntemiyle kaplanan 5 mg gliserinli ticari sepiyolit içeren filmlerin SEM görüntüleri

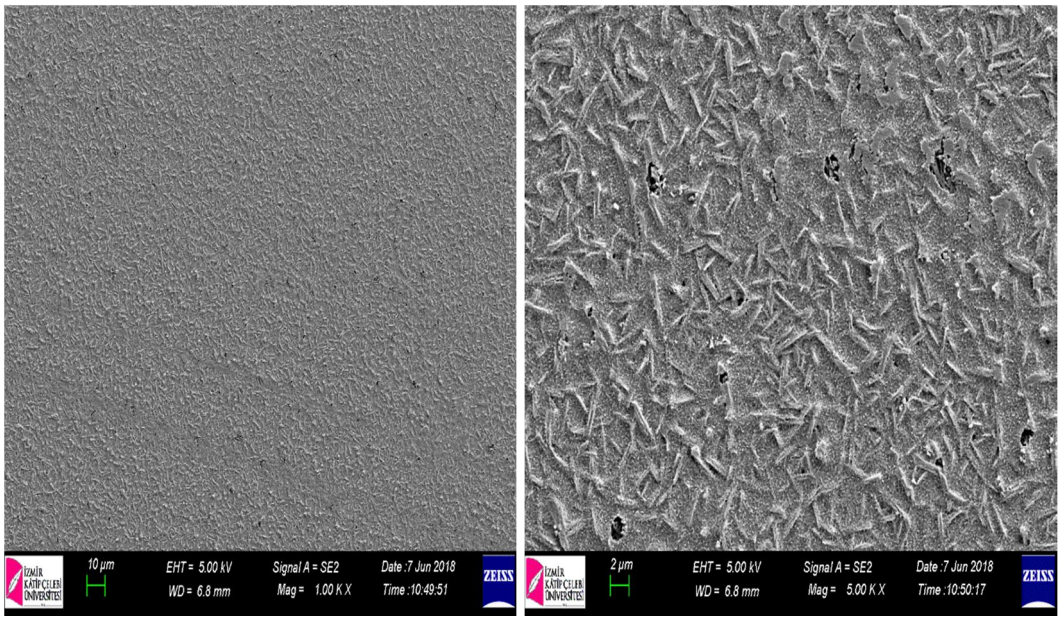
Ticari sepiyolitin SEM görüntülerine bakıldığında özellikle 5mg/ml konsantrasyona sahip çözeltilerinde gliserin ilavesi ile yüzeyde arzu edilen homojen dağılım yanında fiberlerin kılcal şekillerde ayrılması net şekilde görünmektedir. Buraya kdar yapılan çalışmalarda sepiyolitin homojen bir film oluşturma yanında kendi içinde fiberlerinde net bir şekilde ayrılarak optimum yüzey alanını sağlaması amaçlanmıştır. Ancak burada homojen görünen filmlerin güneş pillerinde de iyi sonuç vereceği düşünülse de sepiyolit iskelet yapısının üzerine perovskit kaplanması ile film yapısının nasıl değişeceği üzerine de durulması gerekmektedir.

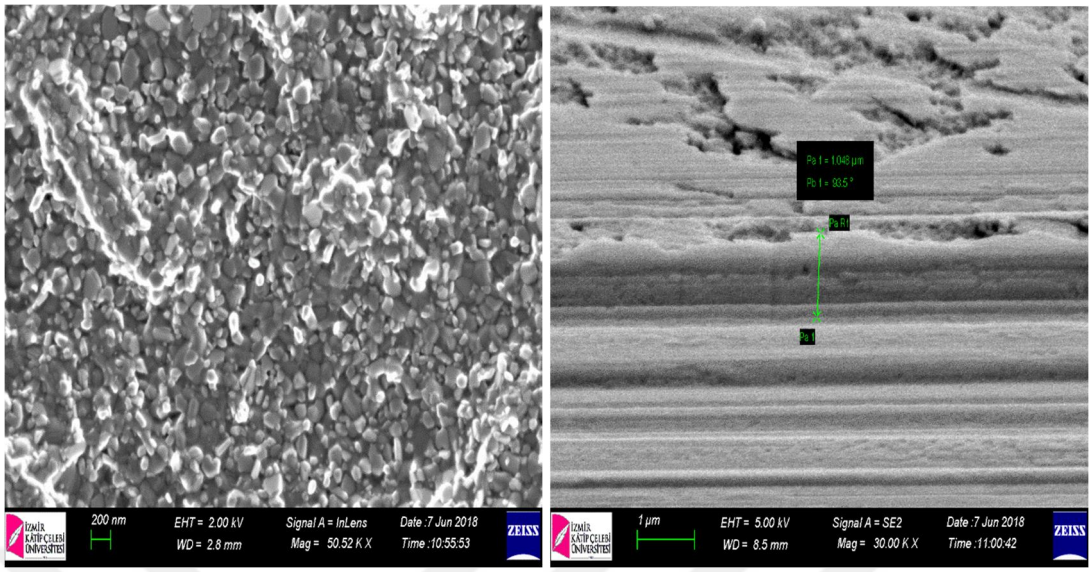
4.9. Farklı Perovskit Çözeltiler ile Hazırlanan Referans ve Sepiyolit İçeren Filmlere Dair SEM Çalışmaları

Bu amaçla ACN, GBL ve DMF:DMSO çözeltilerinden elde edilen perovskit filmlerin SEM görüntüleri aynı çözeltilerin sepiyolit iskelet yapı üzerinde de kaplanması ile alınan SEM görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Burada sepiyolit iskelet yapı olarak 5 mg/ml gliserin katkılı sepiyolit jelden elde edilen iskelet yapı kullanılmıştır. Şekil 4.29 ile 4.31 arasında referans olacak şekilde ACN, GBL ve DMF:DMSO'dan elde edilen perovskit filmler verilmiştir.

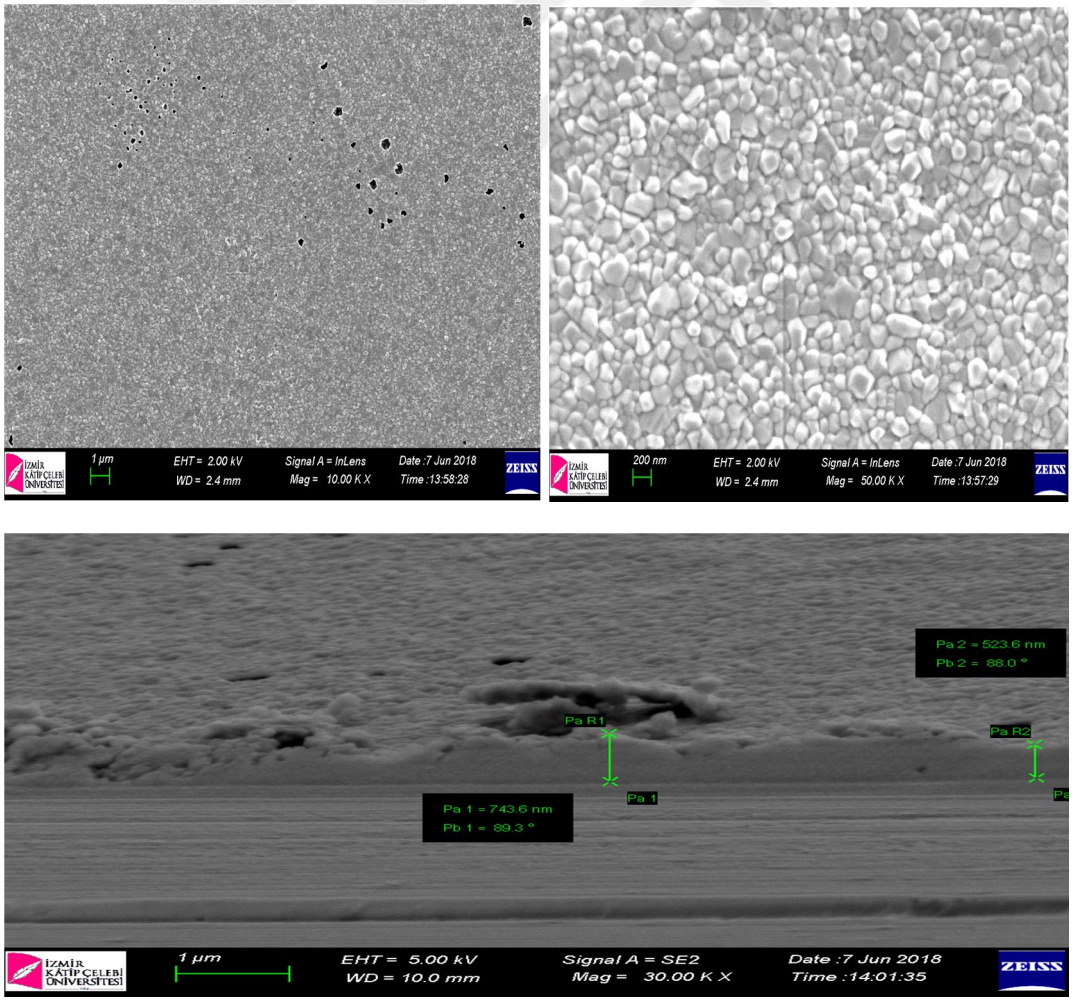


Şekil 4.29. Asetonitrilli perovskit çözeltisi içeren filmlerin SEM görüntüleri





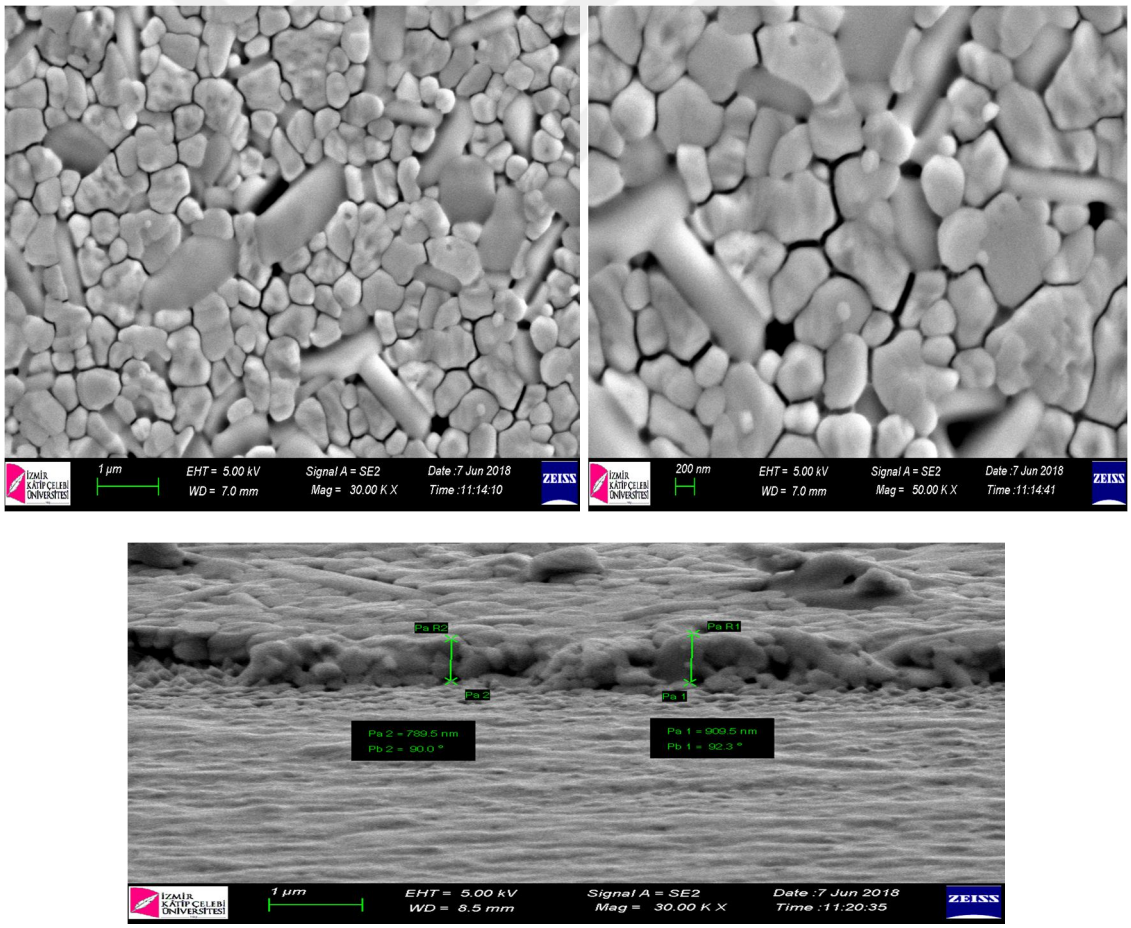
Şekil 4.30. DMF-DMSO'lu perovskit çözeltisi içeren filmlerin SEM ve yan kesit görüntüleri



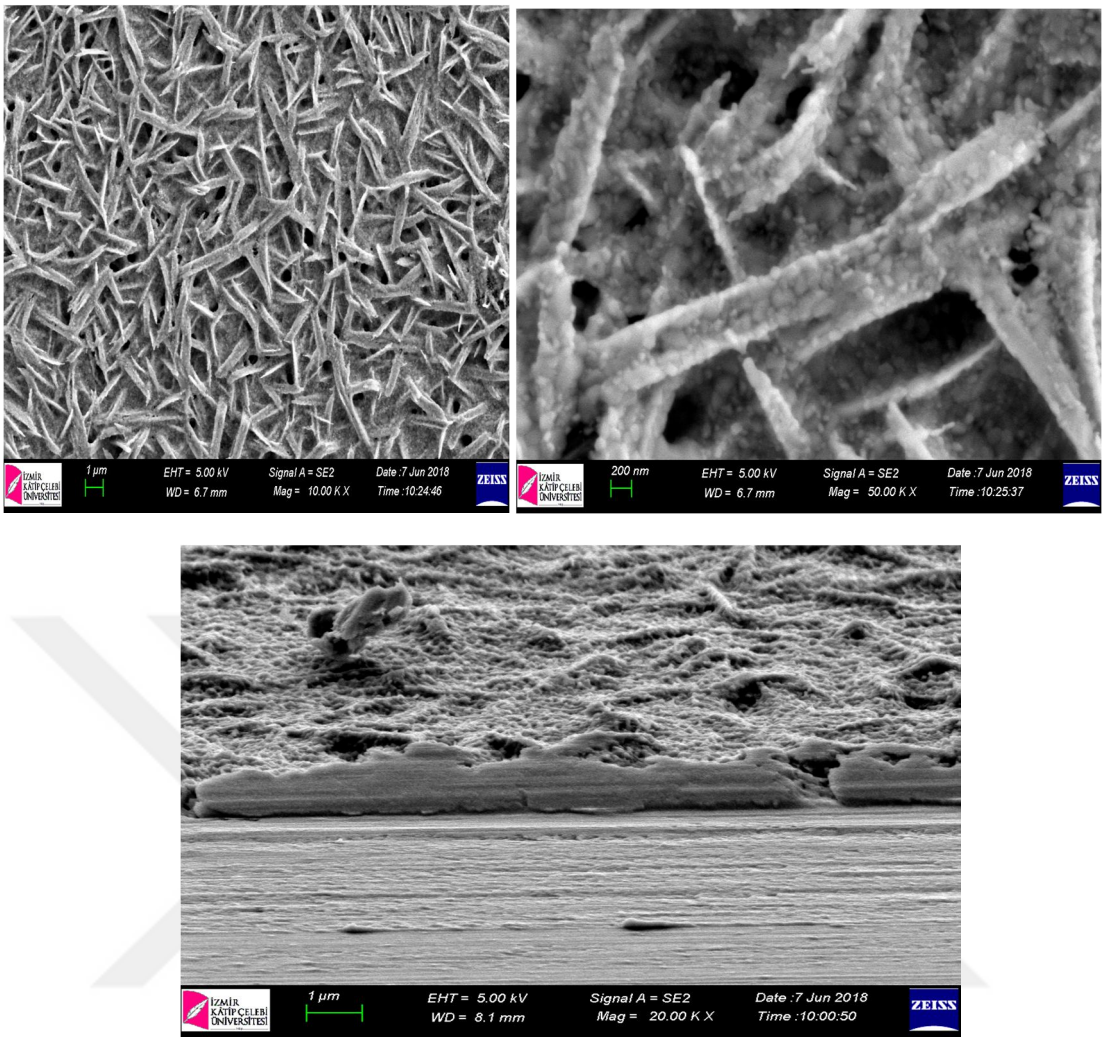
Şekil 4.31. GBL'li perovskit çözeltisi içeren filmlerin SEM ve yan kesit görüntüleri

Referans olarak yapılan bu çalışmada en büyük kristal parçacıkları ACN çözeltisinden elde edilen filmlerde görülmektedir. Bu gözlem aslında tekrar üretilebilirlik açısından önem arz etmektedir. DMF:DMSO çözeltisinden elde edilen filmle çubuksu yapılar dikkat çekmektedir. DMF:DMSO çözeltisinin konsantrasyonunun yüksek olması çubuksu kristallerin oluşumuna neden olabilmektedir. Referans güneş pillerinin optimizasyonu ile alakalı çalışmalara bakıldığında ACN çözeltisinin tekrar üretilebilirlikte en iyi olduğu görülmektedir. SEM sonuçları da bu sonucu destekleyici niteliktedir.

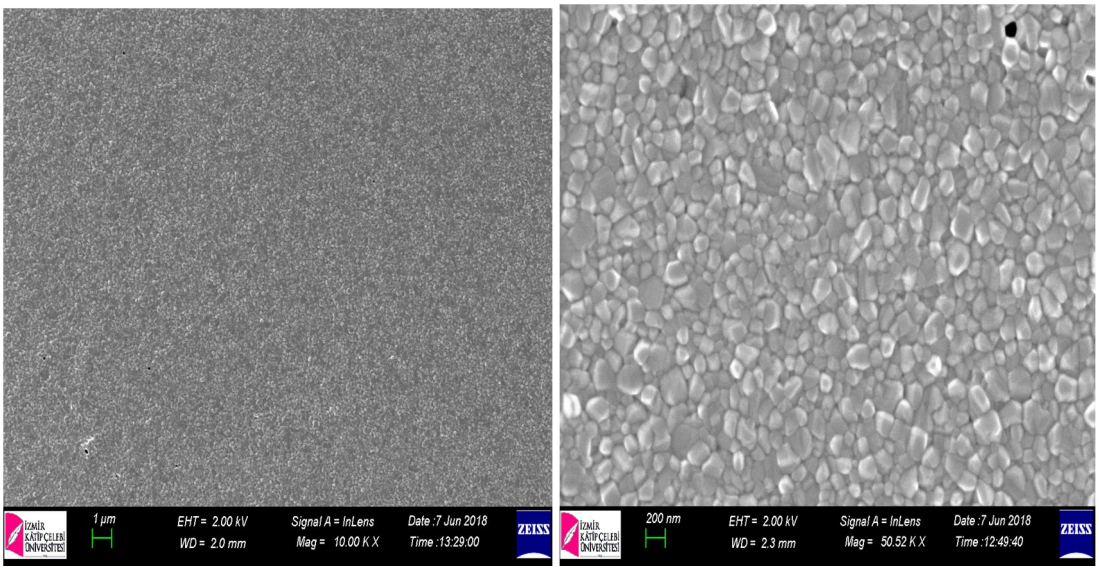
Referans olarak sadece perovskit tabaka içeren filmlerin görüntülerinden sonra bir de sepiyolit iskelet yapıya sahip filmler üzerinde oluşan perovskit katmanları incelemekte fayda vardır. Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34 sırasıyla ACN, DMF:DMSO ve GBL çözeltilerinden sepiyolit iskelet film üzerine hazırlanmış perovskit filmlerin SEM görüntülerini vermektedir.

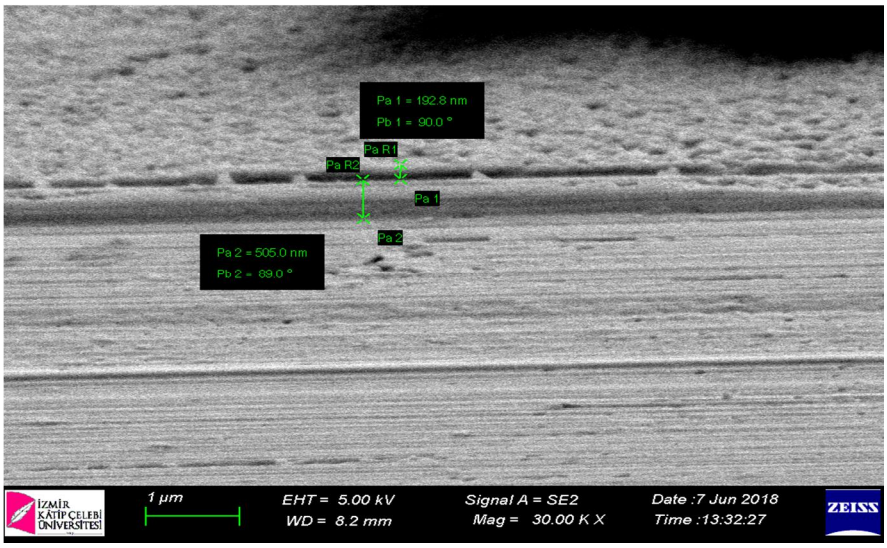


Şekil 4.32. Sepiyolit-asetonitrilli perovskit çözeltisi içeren filmlerin SEM ve yan kesit görüntüleri



Şekil 4.33. Sepiyolit-DMF/DMSO perovskit çözeltisi içeren filmlerin SEM ve yan kesit görüntüleri





Şekil 4.34. Sepiyolit-GBL perovskit çözeltisi içeren filmlerin SEM ve yan kesit görüntüleri

SEM sonuçlarına bakıldığında tüm peorvskit çözeltilerinin referanslarına benzer şekilde film oluşturdukları gözlemlenmektedir. Ancak DMF:DMSO filmlerin en üst yüzeylerine kesit görüntülerinden bakıldığında yüzey pürüzlülüğünün çok fazla olduğu dikkat çekmektedir. Bir sonraki bölümde tartışılacak olmakla beraber sepiyolit iskelet yapıya sahip pillerde zaten DMF:DMSO çözeltisi iyi sonuçlar vermemektedir. Gene referansına benzer şekilde bir görüntü veren ACN çözeltisi hem referans hem de sepiyolit iskelet yapıya sahip pillerde tekrarlanabilir sonuçlar vermiştir. GBL çözeltisi için ise bazı geometrilerde bu çalışmanın rekor verimlerine ulaşılmış olsa da tekrarlanabilirlik ACN kadar yüksek çıkmamaktadır. Bu durum gayet güzel film vermiş olan SEM görüntüleri ile ilişkilendirilebilmekten uzaktır.

Bu aşamaya kadar referans piller optimize edilmiş, sepiyolit iskelet tabaka için en uygun koşullar irdelenmiş ve bazı noktalar tezin asıl hedefi olan sepiyolit iskelet yapılı güneş pillerin üretimi ve optimizasyonu için not edilmiştir. Bir sonraki bölüm sepiyolit iskelet yapılı güneş pillerinin optimizasyonu ile alakalı çalışmaları vermektedir.

4.10. Sepiyolit İskelet Yapıya Sahip Güneş Pilleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Sepiyolitin iskelet yapı olarak kullanılabilmesi amacı ile yapılan optimizasyon çalışmalarından uzunca bahsedilmiş idi. Bunun yanında referans güneş hücrelerinin farklı perovskit çözeltileri yanında kendi içinde bazı parametrelere bağlı optimizasyonu

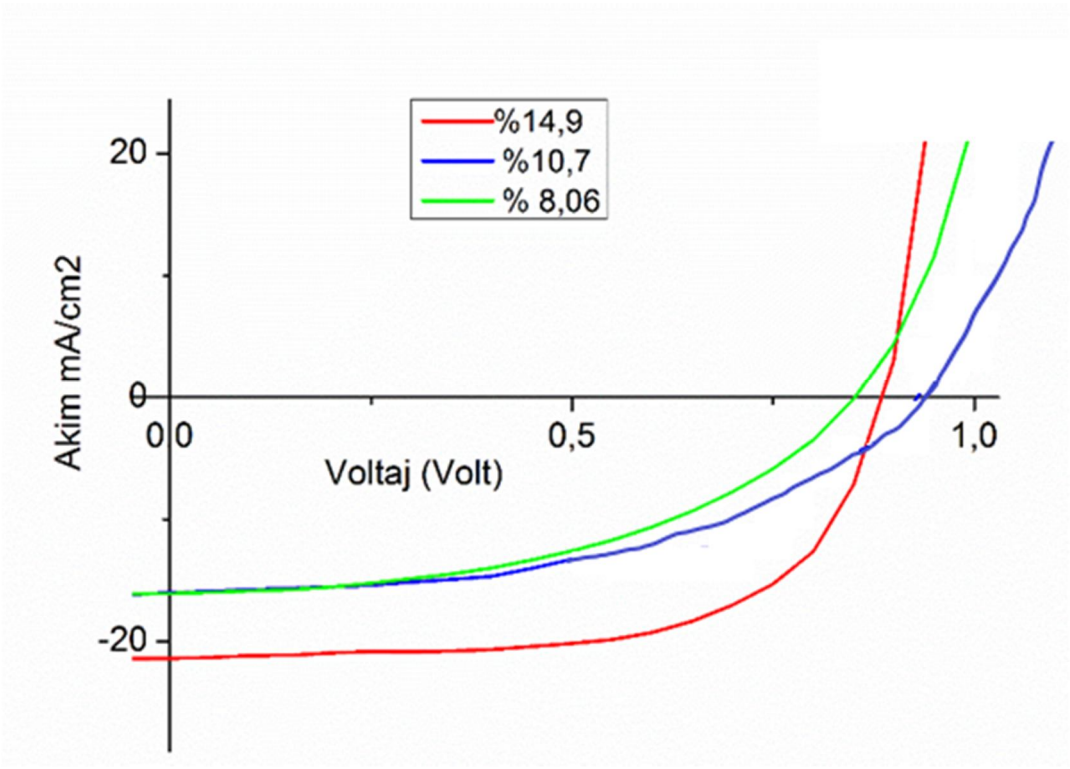
yapılmış ve önceki bölümlerde ilgili sonuçlar sunulmuştu. Burada özellikle belirtmekte fayda vardır ki; sepiyolit iskelet yapı içeren güneş pilleri yapılırken eş zamanlı referans hücrelerde yapılmış ve bu referans hücreler yapılırken, referans güneş hücrelerinde ulaşılabilecek en yüksek verim bu yapılan çalışmada elde edilen yöntemler kullanılmıştır. Burada amaç sepiyolitin sistem içerisine net katkısını görebilmektir. 3 farklı perovskit çözeltisinin kullanıldığı ilk aşamada TiO_2 yüzeyi PCBM ile kaplanmış ve bu pillerin hem P3HT hem spiro-OMeTAD ile denemeleri yapılmıştır. Şekil 4.35 te genel olarak sepiyolit iskelet yapının kullanıldığı bir hücrenin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.35. Sepiyolit iskelet yapısı içeren perovskit kaplı bir filmin görüntüsü

Tablo 4.4. TiO_2/PCBM/Sep/PER_X/P3HT geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan hücrelerin verimleri

Konsept TiO_2/PCBM/Sep/PER_X/P3HT	**Isc(mA/cm^2)**	**Voc(mV)**	**FF**	**Verim η (%)**
TiO_2/PCBM/$Sepiyolit_{250□C}$/PER_{ACN}/P3HT	21,37	900	0,62	14,9
TiO_2/PCBM/$Sepiyolit_{250□C}$/PER_{GBL}/P3HT	16,02	950	0,56	10,7
TiO_2/PCBM/$Sepiyolit_{250□C}$/PER_{DMF}/P3HT	16,07	850	0,47	8,06



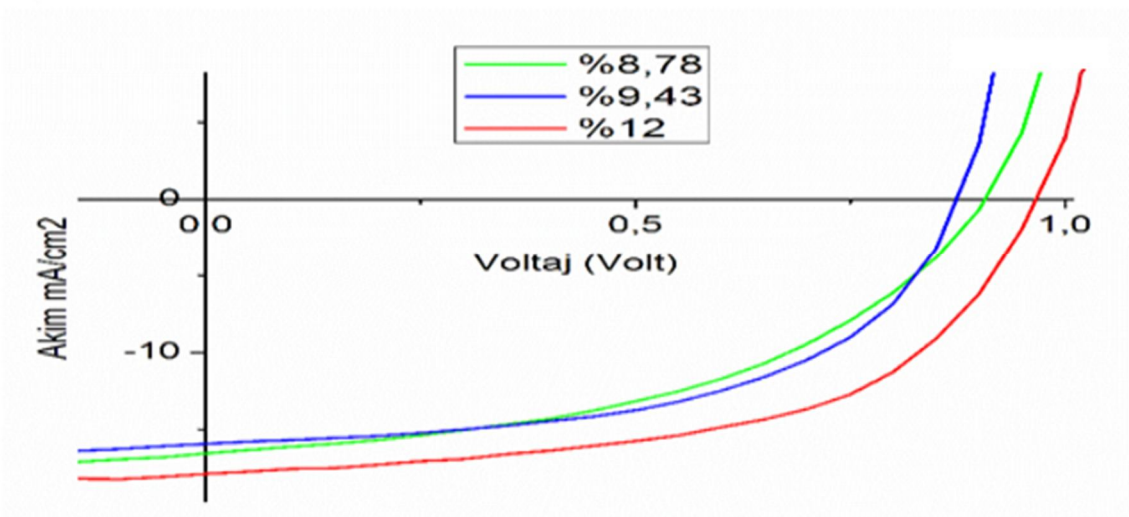
Şekil 4.36. TiO_2/PCBM/Sep/PER_X/P3HT geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan hücrelerin I-V grafikleri ve verimleri

Tablo 4.4. ve şekil 4.36 da P3HT'nin kullanıldığı ve PCBM in TiO_2 yüzeyine kaplandığı pillerin sonuçları verilmiştir.

Bu çalışmada en yüksek verime sahip pil ACN çözeltisi kullanılarak hazırlanan pil olup verim değeri %14.9 olarak gözlemlenmiştir. DMF:DMSO çözeltisinden hazırlanan pil ise en düşük verimde kalmıştır. Bir başka ve çok daha ilginç olan sonuç ise spiro-OMeTAD kullanılan ve aynı geometriye sahip pillerde görülmektedir. Tablo 4.5 ve şekil 4.37 Spiro-OMeTAD'ın kullanıldığı geometrilere sahip pillerin sonuçlarını vermektedir.

Tablo 4.5. TiO_2/PCBM/Sep/PER_X/spiro-OMeTAD geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan hücrelerin verimleri

Konsept TiO_2/PCBM/Sep/PER_X/spiro-OMeTAD	**Isc(mA/cm^2)**	**Voc(mV)**	**FF**	**Verim η (%)**
TiO_2/PCBM/$Sepiyolit_{250□C}$/PER_{ACN}/ spiro-OMeTAD	17,8	950	0,56	12
TiO_2/PCBM/$Sepiyolit_{250□C}$/PER_{GBL}/ spiro-OMeTAD	15,9	850	0,56	9,43
TiO_2/PCBM/$Sepiyolit_{250□C}$/PER_{DMF}/ spiro-OMeTAD	16,54	900	0,47	8,78

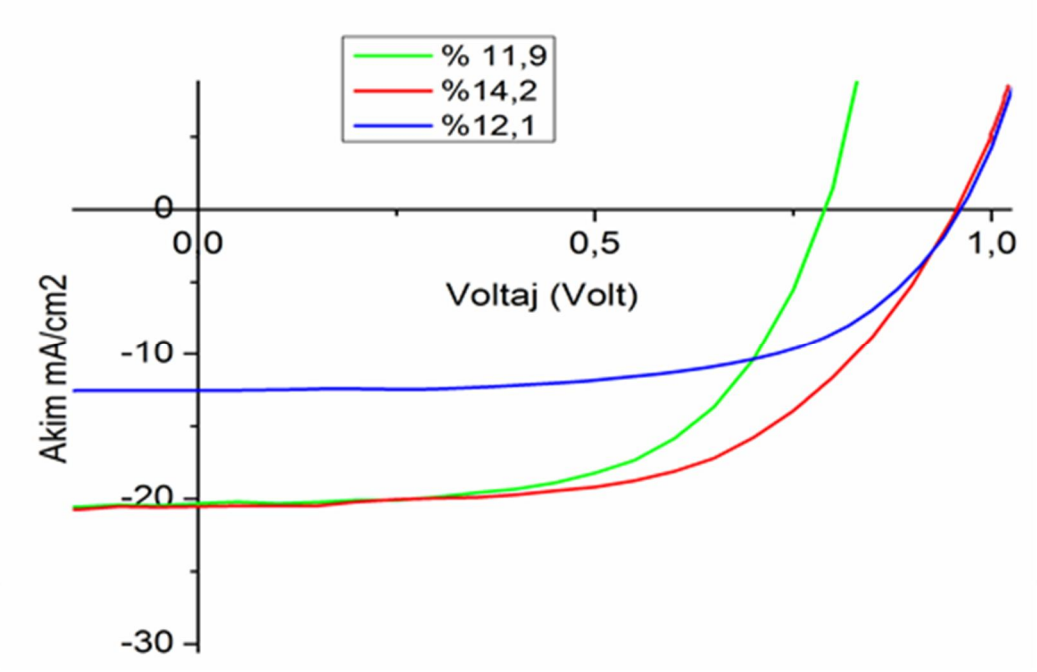


Şekil 4.37. TiO_2/PCBM/Sep/PER_X/spiro-OMeTAD geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan hücrelerin I-V grafikleri ve verimleri

Spiro-OMeTAD kullanılan bu çalışmada verim sıralaması P3HT ile aynı olmakla beraber genel verim değerleri beklenenin tersine P3HT den düşük çıkmıştır. Bunun sebebinin kullanılan spiro-OMETAD'ın safsızlıklar ihtiva etmesinden başka bir yere dayandırılamayacağı düşünülmüştür. Ancak yine de çalışmalara devam edilmiş ve ara yüzeyde kullanılan PCBM'in yeri bu sefer sepiyolit iskelet tabakanın üzerine alınacak şekilde geometri ile oynanmıştır.

Tablo 4.6. TiO_2/Sep/PCBM/PER_X/P3HT geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan hücrelerin verimleri

Konsept TiO_2/$Sepiyolit_{350□C}$/PCBM /PER_X/P3HT	**Isc(mA/cm^2)**	**Voc(mV)**	**FF**	**Verim η (%)**
TiO_2/$Sepiyolit_{350□C}$/PCBM /PER_{DMF}/P3HT	20,53	950	0,57	14
TiO_2/$Sepiyolit_{350□C}$/PCBM /PER_{GBL}/P3HT	12,51	970	0,60	12,1
TiO_2/$Sepiyolit_{350□C}$/PCBM PER_{ACN}/P3HT	20,32	800	0,58	11,9

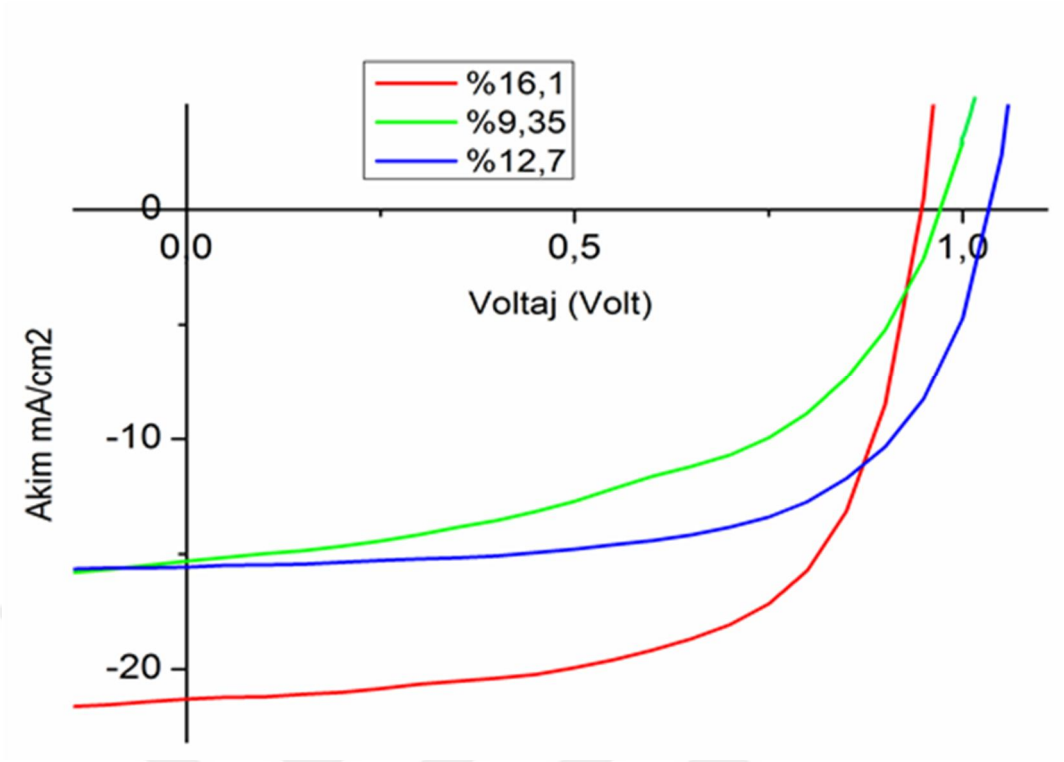


Şekil 4.38. TiO_2/Sep/PCBM/PER_X/P3HT geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan hücrelerin I-V grafikleri ve verimleri

Tablo 4.6 ve şekil 4.38'de PCBM'in bu sefer sepiyolit iskelet üzerine kaplandığı geometrilerde P3HT'nin kullanıldığı pillerin sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında ise bu sefer DMF:DMSO çözeltisi %14.2 ile en yüksek sonucu verir iken ilginç bir şekilde ACN çözeltisi %11.9 ile en düşük verimle çalışmıştır. GBL çözeltisi ise %12.1'ler düzeyindedir. Deneyler sırasında yapılan gözlem, PCBM'nin yüzeyde oluşturduğu hidrofobik yapıya karşı en iyi kaplama kalitesini DMF:DMSO çözeltisinin vermesidir. Gözlemlerimizde PCBM sepiyolitin üstünde olduğunda özellikle ACN çözeltisi yüzeye tutunma sorunları göstermiş ve homojen kaplama ve tekrarlanabilirliğinde düşüş yaşanmıştır. Aynı geometrilerin Spiro-OMeTAD ile üretilen pillerinde de tablo 4.8 deki ilginç sonuçlar gözlemlenmiş şekil 4.38 de görüldüğü gibi GBL çözeltisi % 16.1 ile en iyi sonucu vermiştir.

Tablo 4.7. TiO_2/Sep/PCBM/PER_X/spiro-OMeTAD geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan hücrelerin verimleri

Konsept TiO_2/$Sepiyolit_{350□C}$/PCBM/PER_X/spiro-OMeTAD	**Isc(mA/cm^2)**	**Voc(mV)**	**FF**	**Verim η (%)**
TiO_2/$Sepiyolit_{350□C}$/PCBM/PER_{GBL}/spiro-OMeTAD	21,30	950	0,63	16,1
TiO_2/$Sepiyolit_{350□C}$/PCBM/PER_{ACN}/spiro-OMeTAD	15,57	1050	0,62	12,7
TiO_2/$Sepiyolit_{350□C}$/PCBM/PER_{DMF}/spiro-OMeTAD	15,32	950	0,51	9,35

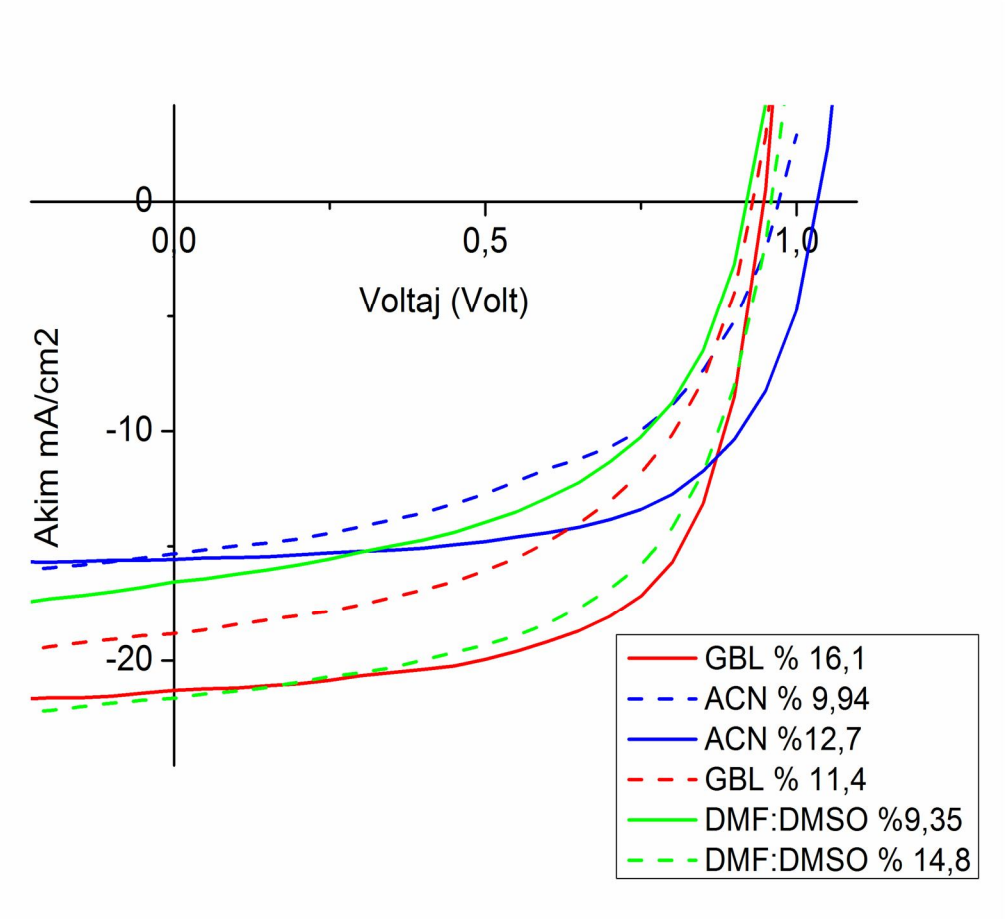


Şekil 4.39. TiO_2/Sep/ PCBM/PER_X/spiro-OMeTAD geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan hücrelerin I-V grafikleri ve verimleri

Pil geometrilerinde yapılan küçük değişikliklerde bu derece farklı sonuçların çıkması elbette yorumlanması zor bir durum ortaya çıkarmaktadır. Ancak perovskit güneş pillerinde zaten en büyük sorunun tekrarlanabilirlik olduğu bilinmektedir. Bu yüzden özellikle yeni ve doğal bir malzeme olan ve litartüre ilk kez kazandırılan sepiyolit için yapılan çalışmalarda mümkün olduğunca fazla geometri denenmiş ve elde edilen tüm sonuçlar ışığında aynı şartlarda üretilmiş referans piller ile sepiyolit iskelet yapı içeren piller karşılaştırılmıştır. Tablo 4.8 yukarıda verilen ve her bir geometri farklı sonuçlar verebilen sepiyolit iskelet yapılı güneş pillerinin en yüksek verim veren geometrilerinin aynı şartlarda üretilmiş referans güneş pilleri ile karşılaştırmalarını vermektedir.

Tablo 4.8. TiO_2/PCBM/PER_X/spiro-OMeTAD geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan sepiyolit içermeyen hücrelerin verimleri

TiO_2/PCBM/PER_X/ spiro-MeOTAD (Tablo 4.7'nin sepiyolit içermeyen hücrelerin referansları)	**Isc(mA/cm^2)**	**Voc(mV)**	**FF**	**Verim η (%)**
TiO_2/PCBM/PER_{GBL}/spiro-MeOTAD	18,81	950	0,51	11,4
TiO_2/PCBM/PER_{ACN}/spiro-MeOTAD	16,54	900	0,53	9,94
TiO_2/PCBM/PER_{DMF}/spiro-MeOTAD	21,63	950	0,58	14,8

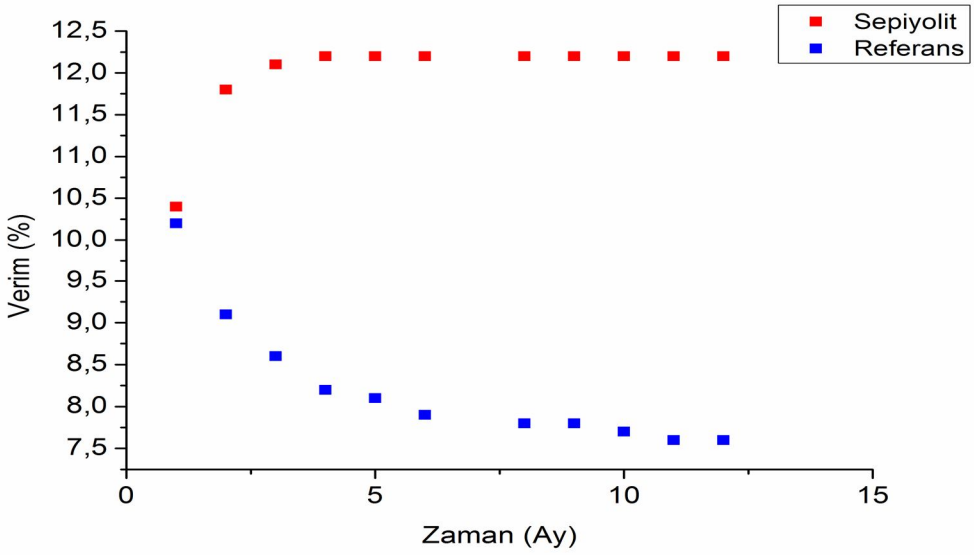


Şekil 4.40. TiO_2/Sep/ PCBM/PER_X/spiro-OMeTAD geometrisinde farklı perovskit çözeltileriyle hazırlanan sepiyolit içermeyen hücrelerin I-V grafikleri ve verimleri

Tablo 4.8 ve şekil 4.40 a bakıldığında sepiyolit iskelet yapıya sahip güneş pili GBL çözeltisinden hazırlandığında %16.1 ile bu tez çalışmasının en yüksek verimine ulaşmıştır. Aynı pilin aynı şartlarda GBL ile hazırlanan referansın verim değeri ise %11.4 olup sepiyolitin iskelet yapı olarak kullanılması ile verimde % 41'e yakın artış gözlenmiştir. Referans hücreler ile alakalı çalışmalarda GBL çözeltisi ile ulaşılan an yüksek verim değeri de zaten %11.4 tür. ACN çözeltisi kullanıldığında ise sepiyolit iskelet yapıya sahip piller %12.7 verimle kendi referansı olan %9.94 'ün %28 üzerinde bir verim değerine ulaşmıştır. DMF:DMSO çözeltisinden hazırlanan pillerde sepiyolit iskelet yapı içeren piller %14.8 verirken kendi referansı %9.35 verim değerine ulaşmıştır. DMF:DMSO çözeltisi kullanıldığında verimdeki artış ise %59 civarındadır. ACN çözeltisinden hazırlanan referans hücrenin 1500 rpm de kaplanması ile elde edilen en yüksek verimi %15.4 idi (Tablo 4.3). Ancak sepiyolit iskelet yapı içeren güneş pilinde 1500 rpm dönüş hızında film kalınlığı ışığı geçiremeyecek kadar yüksek olduğundan sepiyolit için en uygun verimi veren dönü hızının aynısı buradaki referans için 3000 rpm olarak kullanılmıştır. DMF:DMSO çözeltisinde ise benzer şekilde kendi içindeki optimizasyonda bir kereye mahsus %16.2 verim gözlenmiş ancak eş zamanlı ve aynı şartlarda yapılan çalışmada verim %9.35 olarak gözlemlenmiştir. Bu verileri tekrar hatırlatmaktaki amaç ise eş şartlarda hazırlandığında ki kullanılan madde miktarı ve diğer metodlar aynı olduğunda sepiyolit tüm perovskit çözeltileri için kendi referansında dikkat çekici düzeyde daha yüksek sonuçlar verdiğini göstermektir.

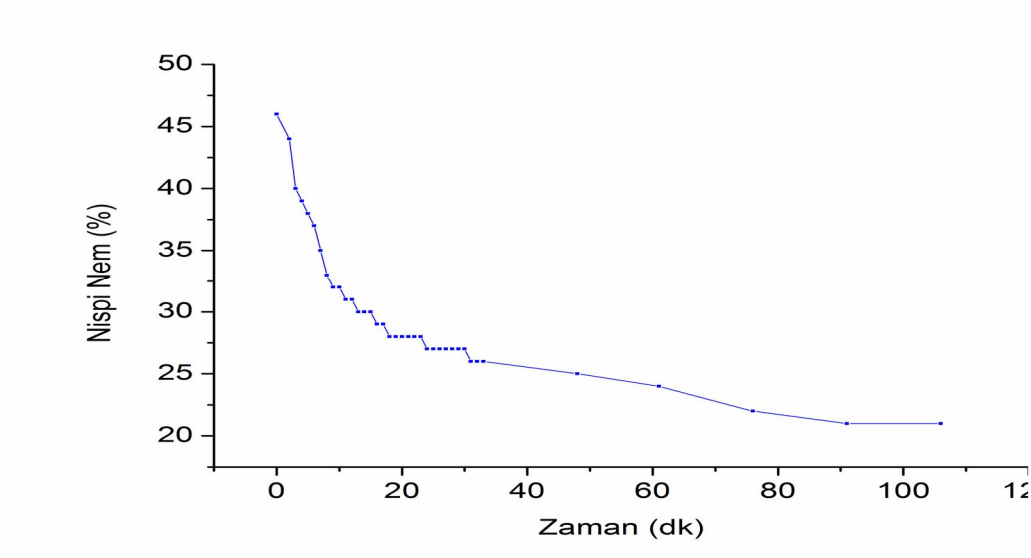
Sepiyolit iskelet yapı içeren bir güneş pilini karşılaştırabileceğimiz en uygun güneş pilleri mezopor TiO_2 ve Al_2O_3 iskelet yapı içeren güneş pilleridir. Ancak şunu belirtmek gerekir ki bu çalışma boyunca mezopor TiO_2 ve Al_2O_3 iskelet yapı içeren güneş pilleri üretilmiş TiO_2 için en iyi sonu. %8 lerde Al_2O_3 için ise %2 lerde kalmıştır. Bu yüzden tez çalışması boyunca referans olarak mezopor yapıdan daha yüksek verim veren düzlemsel yapı tercih edilmiştir.

Sepiyolitin iskelet yapı olarak kullanılmasıyla elde edilen sadece verimlerdeki belirgin artış olmayıp belki verim yüksekliğinden daha önemli olan kararlılıktır. Şekil 4.41 de gelişigüzel seçilmiş biri sepiyolit iskelet yapıya sahip diğeri ise referans iki güneş pilinin üretildikleri tarihten itibaren glove box içinde saklanarak her 30 günde bir alınan verim değerlerinin zamana bağlılığını gösteren bir grafik verilmiştir.



Şekil 4.41. Zamana bağlı verimlerdeki değişim.

Öncelikle zamana bağlı verimlilik testi yapılan pillerde P3HT'nin boşluk transfer malzemesi olarak kullanıldığını belirtmekte fayda vardır. Bilindiği gibi P3HT kullanılan pillerde klorbenzen çözücüsünün polimer matriksten uzaklaşması ısıtma işlemi yapılmasına rağmen zaman almaktadır. Bu nedenle P3HT nin kullanıldığı aygıtlar üretim sonrası birkaç gece glove box içinde bekletilirler. Böylece ilk üretim anındaki ölçümlere oranla daha iyi sonuç verirler. Yukarıda verilen grafikte bu durum göz önüne alınarak pillerin ölçümü üretim anında 2 gece ve 4 gece sonra yapılmaya başlanmış bu kararlılık sağlandıktan sonraki değerler zamana bağlı verim değişimi olarak alınmaya başlanmıştır. Burada akla neden sorusu doğal olarak gelmektedir. Sepiyolitin yapısı ve özellikleri ile ilgili tezin giriş kısmında verilen bilgiler hatırlanacak olursa sepiyolit yüksek aktif yüzey alanı yanında çok kuvvetli hidroskobik özellik göstermektedir. Perovskit güneş pillerinde dayanıklılığı azaltan en önemli faktör nemdir. Bir tek su molekülü bile perovskit kristalinin bozunmaya başlamasını tetiklemekte ve zaman içinde kristal tamamen bozunmaktadır. Sepiyolitin güçlü nem çekme özelliği sayesinde iskelet yapı film içine sızan su moleküllerini kuvvetli bir şekilde adsorbe etmekte ve kristale zarar vermesini engellemektedir. Bu özelliği kendi kullandığımız sepiyolitler içinde denenmiş ve basit bir düzenekle sepiyolitin ortam nemini ne denli çektiği test edilmiştir. Bu amaçla bir gram sepiyolit kapalı bir sistem için de %46 nispi nem olan bir ortama konulmuş ve zamana karşı nispi nemdeki azalma kaydedilmiştir. Şekil 4.42 de sepiyolitin nem çekme özelliğini gösterir grafik verilmiştir.



Şekil 4.42. Sepiyolitin ortam nemini çekme testine ait grafik.

Şekil 4.42 te net bir şekilde görülmektedir ki sepiyolit ilk 20 dakika içinde ortam nemini yarı yarıya düşürmektedir. İşte bu özelliğinden dolayı içinde bulunduğu film yapısına sızan su molekülleri sepiyolit fiberler tarafından çok kuvvetli bir şekilde adsorbe edilerek kristalin kararlılığını arttırmaktadır. Sepiyolitin güneş pili verimi ve kararlılığını artırması yanında perovskit güneş pillerinin diğer önemli bir sorunu olan tekrar üretilebilirlik üzerine etkileri konusunda bu tez çalışması boyunca yapılan tüm güneş pillerinin test sonuçları derlenerek bir istatistiksel çalışma yapılmış ve tekrarlanabilirlik oranının %90 lar gibi çok ciddi bir değer yakaladığı da görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında giriş ve literatür kısmında da net bir şekilde verildiği üzere, yeni nesil perovskit güneş pillerinde yaşanan sorunlara özgün yaklaşımlar ile çözümler önerilmeye çalışılmıştır. Öncelikle perovskit güneş pilleri teknolojisinin yükseliş trendine bakıldığında 2013 yıllarında %12 lerden başlayan verimlilik değerlerinin 2018 lerde %23.3'lere ulaşmış olması nedeni ile mevcut ticari silikon güneş pillerinin en büyük alternatifi olarak gösterilmesi doğaldır. Silisyum esaslı güneş pili teknolojilerine kıyasla üretim maliyetindeki kıyas edilemeyecek farklılık ve verimlilikte Silisyum esaslı teknolojiyi yakalamış olması gelecekte perovskit güneş pillerinin ticari olarak üretilmesi açısından umut vaad etmektedir.

Perovskit güneş pillerinde en önemli sorunlar tekrar üretilebilirlik ve kararlılık olarak göze çarpmaktadır. Tekrar üretilebilirlik konusunda birçok alternatif literatürde verilmiş ve laboratuvar çalışmalarında bu sorun büyük ölçüde aşılmıştır. Öte yandan aynı metodların geniş alanlar üzerine uygulanmasında da sorunlarla karşılaşılmaktadır. Bu durum içinde farklı öneriler sunulmuştur. Bu tez çalışmalarında deneysel ve sonuçlar kısmında özellikle belirtildiği üzere her laboratuvar veya üretim ortamının şartlarına bağlı optimizasyonun gereklidir. Çünkü perovskit kristalinin oluşumu sadece çevresel şartlara değil kullanılan çözücünün kalitesine bile bağlı değişim gösterebilmektedir. Bu nedenle perovskit güneş pili çalışmaları için ortam optimizasyonu kaçınılmaz bir gerçektir. Zaten bu faktörlerin ortadan kaldırılması için perovskit güneş pili üretimlerinin temiz ortamda ve çok düşük nemlerde hatta mümkün ise inert atmosferde yapılması önerilmektedir.

Bu tez çalışmasının asıl özgün kısmını oluşturan ise iskelet yapının doğal bir ürün olan sepiyolitten oluşmasıdır. Literatürde birçok iskelet yapı (TiO_2, Al_2O_3 ve polimerler gibi sentetik malzemeler)önerilmekle beraber bunlarında getirdiği sorunlar bulunmaktadır. Bu tip iskelet yapıların sentetik yollarla elde edilmesi en başta maliyeti arttıran bir faktördür. Bu çalışmada doğal bir malzeme olan sepiyolitin seçilme nedeni, bilinen diğer iskelet yapılara göre ucuz olmasının yanında yüzey alanının örneğin Al_2O_3 (400 m^2/gr)'ün iki katından fazla (900 m^2/gr) olmasıdır. Fiberimsi yapıya sahip olan

sepiyolit özellikle suda ve diğer polar çözücülerde çok güzel dağılarak yüzey alanı oldukça geniş bir film oluşturabilmektedir. Bu umut vadeden malzeme bu tez çalışmasında kullanılmış ve verimlilik değeri referans hücrelerden ~%25 daha yüksek çıkmıştır. Bu da öngörülerin doğru olduğunu göstermektedir. Bu gözlem bu tez çalışmasının literatüre yaptığı en önemli birinci katkıdır. Ancak burada gözlemlenen en büyük sorun yüzeyde oluşan filmin çözelti prosesi ile hazırlanan perovskit güneş pillerinde homojenliğini kaybetmesidir. Çünkü perovskiti çözmek için gamma bütirolakton gibi polar bir çözücü kullanılmakta bu çözücüde döngüsel kaplama sırasında sepiyolit filmde homojenliğin bozulmasına neden olmaktadır. Homojenliğin bozulmasına karşın sepiyolit iskelet yapı içeren pillerin referanslardan yüksek verim vermesi, verimliliğin daha da yükseltilebileceğine dair ciddi bir ön veridir. Bu nedenle bu çalışma sonunda elde edilen veriler ışığında sepiyolit filmin yüzeyde daha iyi tutunması ve sabitlenmesine yönelik çalışmalar yapılması önerilebilir. Eş zamanlı buharlaştırma işlemi çözüm gibi görünse de buharlaştırma sırasında PbI_2 ve MAI nin porlar içine tam girememesinden kaynaklı ciddi verim düşüklükleri gözlendiğinden bu tez çalışmasında bu durumdan bahsedilmemiştir. Dolayısıyla araştırmacılar bu sorunun çözümüne yönelik yeni yaklaşımlarla verimlilik değerlerini yükseltebilir.

Perovskit güneş pillerinde diğer önemli sorun kararlılıktır. Literatürde kararlı bir perovskit kristalinin oluşumu için değişik karşımlar önerilmiştir. Ancak her yeni kimyasal yeni maliyet ve toplam üretim aşamalarında yeni basamaklar getirdiğinden maliyetlerde artışa neden olmaktadır. Perovskit kristalinin bozulmasında en büyük etki havadaki nemdir. Her ne kadar enkapsülasyon işlemi nem geçişini engellese de zaman içinde kristal içine difüze olabilen az miktarda nem bile kristalin bozulmasına ve verimlerin çok ciddi düşmesine neden olmaktadır. İlginç bir şekilde bu tez çalışmasında kullanılan sepiyolit, kararlılık açısından da bir çözüm getirmektedir. Sepiyolitin sağladığı fazla yüzey alanı nedeni ile verimdeki artış yanında doğası gereği çok ciddi nem tutucu olması, sepiyolit iskelet yapı içeren güneş pillerinde kararlılığı çok ciddi arttırmaktadır. Doğasında bulunan güçlü nem tutucu özellik kendi yüzeyinde oluşmuş olan perovskit kristali içindeki su moleküllerini kendine çekerek kristalin kararlılığını arttırmaktadır. Sepiyolit iskelet yapılı güneş pillerinde tez içinde verilen kararlılık grafiğinden de anlaşılacağı üzere üretilen pilleri de bir süre sonra ilk ölçülene göre daha yüksek verim değerlerine ulaşılmış ve verim değeri uzun süre sabit kalmıştır. Oysa yeni üretilen bir referans perovskit güneş pili ilk ölçüme göre sürekli düşen bir verim grafiği

vermektedir. Bu tez çalışmasının literatüre en büyük ikinci katkısı da kararlılığın artışına neden olmasıdır.

Sonuç olarak sepiyolit iskelet yapıya sahip perovskit güneş hücrelerinin daha yüksek verimlere çıkarılması ve yukarıda bahsedilen sorunlarına çözümler getirilmesi ile geniş alanlar üzerine üretiminin de mümkün olabileceği düşünülmektedir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında elde edilen veriler sonuç kısmında değerlendirilmiş verimlilik, tekrar üretilebilirlik ve kararlılık konusunda karşılaşılan olumlu veya olumsuz yanlar belirtilmiştir. Bu bilgiler ışığında getirilebilecek öneriler aşağıda sıralanmıştır.

Tekrar üretilebilirlikle ilgili olarak bu çalışmada kullanılan sepiyolit esaslı iskelet yapı üzerine literatürde rapor edilmiş yöntemler başta olmak üzere iskelet yapının da özellikleri göz önüne alınarak yeni metodlar geliştirilebilir. Örneğin çözücü karışımları, yeni yıkama çözücüsü, sıralı kaplama gibi farklı yaklaşımlarla sepiyolit üzerinde düzenli ve tekrarlanabilir kristal yapı oluşumuna yönelik çalışmaların yapılması önerilebilir.

Verimlikteki artışa dair olarak literatürde belirtilen halojen karışımları yanında perovskit kristal içine katkılanabilecek alternatif malzemeler ile çalışmaların yapılması verimlilik değerlerinin arttırılması açısından önerilebilecek yöntemlerdir. Bu çalışmanın en büyük avantajı sepiyolit esaslı iskelet yapı içeren pillerin homojenliğini kaybetmesine rağmen daima referanstan yüksek çıkmasıdır. Dolayısıyla iskelet yapının homojenliğinin korunması adına sepiyolitin yüzeyinin modifiye edilmesi, sepiyolitin doğrudan perovskit çözeltisi içinde dağılabilecek bir metod geliştirilmesi gibi çalışmalar ciddi verim artışı yanında tekrarlanabilirlik sağlaması açısından önem arz etmektedir.

Kararlılık konusunda zaten sepiyolitin nem çekme özelliği nedeni ile pillerde kararlılığı arttırdığı bu çalışmada gösterilmiştir. Bunun mekanizmasının tam

aydınlatılması, sepiyolitin daha süperhidrofilik hale getirilerek kullanılması gibi çalışmaların kararlılığı daha da arttıracağı düşünülebilir.

Sonuç olarak burada belirtilen öneriler doğrultusunda birçok farklı yaklaşımla ticari olarak üretilebilecek sepiyolit iskelet yapıya sahip perovskit güneş pillerinin geliştirebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Ball, James M, Michael M Lee, Andrew Hey, and Henry J Snaith. 2013. 'Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells', *Energy & Environmental Science*, 6: 1739-43.

Burschka, Julian, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K Nazeeruddin, and Michael Grätzel. 2013. 'Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells', *Nature*, 499: 316-19.

Cui, Jin, Huailiang Yuan, Junpeng Li, Xiaobao Xu, Yan Shen, Hong Lin, and Mingkui Wang. 2015. 'Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells', *Science and Technology of Advanced Materials*, 16: 036004.

Dasari, Aravind, Zhong-Zhen Yu, Gui-Peng Cai, and Yiu-Wing Mai. 2013. 'Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials', *Progress in Polymer Science*, 38: 1357-87.

Galan, E. 1996. 'Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays', *Clay Minerals*, 31: 443-53.

Gao, Peng, Michael Grätzel, and Mohammad K Nazeeruddin. 2014. 'Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications', *Energy & Environmental Science*, 7: 2448-63.

Gonzalez-Pedro, Victoria, Emilio J Juarez-Perez, Waode-Sukmawati Arsyad, Eva M Barea, Francisco Fabregat-Santiago, Ivan Mora-Sero, and Juan Bisquert. 2014. 'General working principles of CH3NH3PbX3 perovskite solar cells', *Nano letters*, 14: 888-93.

Grätzel, Michael. 2014. 'The light and shade of perovskite solar cells', *Nature materials*, 13: 838-42.

Green, Martin A, Anita Ho-Baillie, and Henry J Snaith. 2014. 'The emergence of perovskite solar cells', *Nature Photonics*, 8: 506-14.

Güngör, N, and S Karaoğlan. 2001. 'Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems', *Materials Letters*, 48: 168-75.

Hwang, Sun Hye, Jongmin Roh, Jungsup Lee, Jaehoon Ryu, Juyoung Yun, and Jyongsik Jang. 2014. 'Size-controlled SiO 2 nanoparticles as scaffold layers in thin-film perovskite solar cells', *Journal of Materials Chemistry A*, 2: 16429-33.

Im, Jeong-Hyeok, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, and Nam-Gyu Park. 2011. '6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell', *Nanoscale*, 3: 4088-93.

IMA-EUROPE. 2017. 'Sepiolite Fact sheet'. http://www.ima-europe.eu/about-industrial-minerals/industrial-minerals-ima-europe/sepiolite.

Jeon, Nam Joong, Hag Geun Lee, Young Chan Kim, Jangwon Seo, Jun Hong Noh, Jaemin Lee, and Sang Il Seok. 2014. 'o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic–organic hybrid perovskite solar cells', *Journal of the American Chemical Society*, 136: 7837-40.

Jeon, Nam Joong, Jun Hong Noh, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Seungchan Ryu, and Sang Il Seok. 2014. 'Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells', *Nature materials*, 13: 897-903.

Kara, Koray, Duygu Akın Kara, Cisem Kırbıyık, Mustafa Ersoz, Ozlem Usluer, Alejandro L Briseno, and Mahmut Kus. 2016. 'Solvent washing with toluene enhances efficiency and increases reproducibility in perovskite solar cells', *RSC Advances*, 6: 26606-11.

Kim, Hui-Seon, Sang Hyuk Im, and Nam-Gyu Park. 2014. 'Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research', *The Journal of Physical Chemistry C*, 118: 5615-25.

Kim, Hui-Seon, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, and Jacques E Moser. 2012. 'Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%', *Scientific Reports*, 2: 591.

Kogo, Atsushi, Yoshitaka Sanehira, Masashi Ikegami, and Tsutomu Miyasaka. 2015. 'Brookite TiO 2 as a low-temperature solution-processed mesoporous layer for hybrid perovskite solar cells', *Journal of Materials Chemistry A*, 3: 20952-57.

Kojima, Akihiro, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. 2009. 'Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells', *Journal of the American Chemical Society*, 131: 6050-51.

Lee, Jin-Wook, Taek-Yong Lee, Pil J Yoo, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, and Nam-Gyu Park. 2014. 'Rutile TiO 2-based perovskite solar cells', *Journal of Materials Chemistry A*, 2: 9251-59.

Lee, Michael M, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N Murakami, and Henry J Snaith. 2012. 'Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites', *Science*, 338: 643-47.

Li, Xiong, M Ibrahim Dar, Chenyi Yi, Jingshan Luo, Manuel Tschumi, Shaik M Zakeeruddin, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Hongwei Han, and Michael Grätzel. 2015. 'Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω-ammonium chlorides', *Nature chemistry*.

Lindblad, Rebecka. 2014. 'Electronic Structures and Energy Level Alignment in Mesoscopic Solar Cells: A Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy Study', Acta Universitatis Upsaliensis.

Mitzi, David B. 1996. 'Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of (C4H9NH3) 2MI4 (M= Ge, Sn, Pb)', *Chemistry of materials*, 8: 791-800.

Mitzi, DB, and K Liang. 1997. 'Synthesis, Resistivity, and Thermal Properties of the Cubic Perovskite NH2CH= NH2SnI3and Related Systems', *Journal of Solid State Chemistry*, 134: 376-81.

Noel, Nakita K, Severin N Habisreutinger, Bernard Wenger, Matthew T Klug, Maximilian T Hörantner, Michael B Johnston, Robin J Nicholas, David T Moore, and Henry J Snaith. 2017. 'A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films', *Energy & Environmental Science*.

NREL, National Energy Laboratory. 2018. 'Best Research Cell Efficiencies'. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.

Park, Nam-Gyu. 2013. 'Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell', *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4: 2423-29.

Sabah, Eyüp, and M Sabri Çelik. 1998. *Sepiyolit: oluşumu, özellikleri, kullanım alanları* (Afyon Kocatepe Üniversitesi).

Salim, Teddy, Shuangyong Sun, Yuichiro Abe, Anurag Krishna, Andrew C Grimsdale, and Yeng Ming Lam. 2015. 'Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance', *Journal of Materials Chemistry A*, 3: 8943-69.

Singer, Arieh, and Emilio Galan. 2000. *Palygorskite-sepiolite: occurrences, genesis and uses* (Elsevier).

Singh, Trilok, Jai Singh, and Tsutomu Miyasaka. 2016. 'Role of Metal Oxide Electron Transport Layer Modification on the Stability of High Performing Perovskite Solar Cells', *ChemSusChem*, 9: 2559-66.

Son, Dae-Yong, Jeong-Hyeok Im, Hui-Seon Kim, and Nam-Gyu Park. 2014. '11% efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: an effective charge collection system', *The Journal of Physical Chemistry C*, 118: 16567-73.

Tekin, Nalan, Aziz Dinçer, Özkan Demirbaş, and Mahir Alkan. 2006. 'Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite', *Journal of hazardous materials*, 134: 211-19.

Wang, Kuo-Chin, Jun-Yuan Jeng, Po-Shen Shen, Yu-Cheng Chang, Eric Wei-Guang Diau, Cheng-Hung Tsai, Tzu-Yang Chao, Hsu-Cheng Hsu, Pei-Ying Lin, and Peter Chen. 2014. 'P-type mesoscopic nickel oxide/organometallic perovskite heterojunction solar cells', *Scientific Reports*, 4: 4756.

Wojciechowski, Konrad, Michael Saliba, Tomas Leijtens, Antonio Abate, and Henry J Snaith. 2014. 'Sub-150 C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency', *Energy & Environmental Science*, 7: 1142-47.

Wu, Yongzhen, Ashraful Islam, Xudong Yang, Chuanjiang Qin, Jian Liu, Kun Zhang, Wenqin Peng, and Liyuan Han. 2014. 'Retarding the crystallization of PbI 2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition', *Energy & Environmental Science*, 7: 2934-38.

Xiong, Yuli, Tongfa Liu, Xixi Jiang, Yaoguang Rong, and Hongwei Han. 2016. 'N-type metal-oxide electron transport layer for mesoscopic perovskite solar cells', *Science China Materials*, 59: 757-68.

Yang, Woon Seok, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, and Sang Il Seok. 2015. 'High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange', *Science*, 348: 1234-37.

Yang, Zhou, Bing Cai, Bin Zhou, Tingting Yao, Wei Yu, Shengzhong Frank Liu, Wen-Hua Zhang, and Can Li. 2015. 'An up-scalable approach to CH 3 NH 3 PbI 3 compact films for high-performance perovskite solar cells', *Nano Energy*, 15: 670-78.

Zafer C.,2006, Organik boya esaslı nanokristal yapılı ince film güneş pili üretimi, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İzmir.

Zhang, Fan, Jun Song, Linxing Zhang, Fangfang Niu, Yuying Hao, Pengju Zeng, Hanben Niu, Jinsong Huang, and Jiarong Lian. 2016. 'Film-through large perovskite grains formation via a combination of sequential thermal and solvent treatment', *Journal of Materials Chemistry A*, 4: 8554-61.

Zhu, Zonglong, Xiaoli Zheng, Yang Bai, Teng Zhang, Zilong Wang, Shuang Xiao, and Shihe Yang. 2015. 'Mesoporous SnO 2 single crystals as an effective electron collector for perovskite solar cells', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17: 18265-68.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Esma Yenel
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Istanbul / 27.10.1986
Telefon	**:**	05313200260
Faks	**:**	
e-mail	**:**	esmayenel@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Edremit Anadolu Lisesi, Balıkesir	**2004**
Üniversite	:	Selçuk Üniv., Fen Fakültesi., Kimya ABD, Konya	**2009**
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniv., Fen Bil. Enst., Kimya ABD, Konya	**2012**
Doktora	:	International Islamic University Malaysia Mevlana Değişim Programı Elektrik ve Bilgisayar Müh. Doktora Eğitimi (3 ay), Malezya (2014) Selçuk Üniv., Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler ABD, Konya	**2018**

UZMANLIK ALANI

Güneş Enerjisi, Yenilenebilir Enerji Teknolojileri, Perovskit Güneş Hücreleri, Organik Elektronik, Lületaşı (Sepiyolit) ve Sepiyolitin Güneş Enerji Alanında Uygulamaları

YABANCI DİLLER : İngilizce

YAYINLAR

Uluslararası Hakemli Dergilerde Basılan Makaleler

"**Surface modification of CdSeS nanocrystals for polymer hybrid solar cells"**, A Erdogan, C Karakaya, MK Gonce, S Buyukcelebi, **E Yenel**, K Kara, AN Ozcivan, M Can, M Kus, S Demic**, RSC Advances** 2016 (33), 27627-27631 Doi: 10.1039/C5RA27735C (Yayın No: 3159101) (Yüksek Lisans Tezinden Yayınlanmıştır.)

‘‘Inkjet printing and low temperature sintering of CuO and CdS as functional electronic layers and Schottky diodes’’, Nenad Marjanovic, Jens Hammerschmidt, Stan Farnsworth, Ian Rawson, Mahmut Kus, **Esma Yenel**, Serhad Tilki, Jolke Perelaer, Ulrich S. Schubert, Reinhard R. Baumann, **Journal of Materials Chemistry**, Doi: 10.1039/C1JM11237F 2011, 21, 13634-13639. (Yayın No: 2087865)

‘‘A detailed analysis of current-voltage characteristics of Au/PMI/n-Si Schottky barrier diodes at a wide temperature range’’, Ö.F. Yüksel, M. Kuş, N. Şimşir, H. Şafak, M. Şahin, **E. Yenel**, **Journal Applied Physics, 110**, 024507 (2011); Doi:10.1063/1.3610394. (Yayın No: 3754364)

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

Kus Mahmut, Kara Koray, Yenel Esma, Kırbıyık Çisem, Akın Kara Duygu, Topal Yasemin, Büyükçelebı Sümeyra, Ersöz Mustafa, “Organic Inorganic Hybrid Interfaces for New Generation Organic and Perovskite Solar Cells”, Sözlü Sunum, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoneix, Arizona, March 28-April 1, 2016. (Doktora Tezinden Türetilmiştir).

Torlak Yasemin, Kuş Mahmut, Yenel Esma ‘‘Polyoxometalate as novel materials for Perovskite Solar Cells’’. Poster Solar Energy in Israel, What’s New in Halide Perovskite Research?, 2017 (Özet Bildiri/Poster) (Yayın No:3633794) (Doktora Tezinden Türetilmiştir).

Esma Yenel, Mahmut Kuş, ‘‘A Novel Scaffold Layer for Stable and Reproducible Perovskite Solar Cells’’ Sözlü Sunum, Ardahan-Turkey, August, 28-30, 2018 “International Congress on Semiconductor Materials and Devices” (ICSMD-2018) (Doktora Tezinden Türetilmiştir).

Yenel Esma, Kuş Mahmut, Topal Yasemin, Ersöz Mustafa. ‘‘ Modification of Scaffold Layer Surfaces for Preventing From Hysterisis in Perovskite Solar Cell’’. Poster, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3188624) (Doktora Tezinden Türetilmiştir).

Çisem Kırbıyık, Yasemin Topal, Koray Kara, Duygu Akın Kara, Esma Yenel, Mahmut Kuş, Mustafa Ersoz, “Modification of mesoporous TiO_2 surface by polyoxometalate for uniform perovskite layer formation” Poster, E-MRS 2015 Spring Meeting, Proceedings cd, Lille-France, May 12–14. (Yayın No:2155475) (Doktora Tezinden Türetilmiştir).

Kuş Mahmut, Kara Koray, Yenel Esma, Kırbıyık Çisem, Akın Kara Duygu, Ersöz Mustafa. ‘‘New aspects for organic inorganik hybrid and perovskite solar cell’’ Hybrid Interfaces Cost Action MP1202, 10-12 October 2015, Milano, Italya, (Sözlü Sunum)(Yayın No:2152835) (Doktora Tezinden Türetilmiştir).

Mahmut Kuş, Faruk Özel, İlker Akın, Esma Yenel, Mustafa Ersöz ‘‘Low Temperature Synthesis of Quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ Nanocrystals for Solar Cells’’, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS) 9-13 May 2011, Nice, France, Poster sunumu.

Faruk Özel, Ali Kemal Havare, Esma Yenel, İlker Akın, Mahmut Kuş, Mustafa Ersöz, ‘‘Luminescence Enhancement of OLED performance by dopin magnetic iron nanoparticles’’, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS) 9-13 May 2011, Nice, France, Poster sunumu.

Canan Başlak, Esma Yenel, Serhad Tilki, Mahmut Kuş, Mustafa Ersöz, ‘‘Quantum Dot Solar Cells based on Ternary alloy $CdSe_xTe_{1-x}$ and $CdSe_xS_{1-x}$ nanocrystals’’, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS) 9-13 May 2011, Nice, France, Poster sunumu.

Esma Yenel, Canan Başlak, Faruk Özel, Mahmut Kuş, Mustafa Ersöz, ‘‘Composition Effect of Ternary Alloyed $CdSe_xS_{1-x}$ Quantum Dots on Performance of Nanocrystal Polymer Hybrid Solar Cell’’ European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS) 9-13 May 2011, Nice, France, Poster sunumu.

Mahmut Kus, Alessandra Operamolla, Serhad Tilki, Esma Yenel, Yunus Çengeloğlu, Omar Hassan Omar, Francesco Baburi, Gian luca M.Farinola, ‘‘Electron rich surfactant capped CdS nanoparticles for hyrid solar cells” 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, NANOTR-VI, 15-18 Haziran 2010 İzmir Türkiye, Poster sunumu.

Mahmut Kus, Serhad Tilki, Esma Yenel, İlker Akın, Faruk Özel, Mustafa Ersöz, “Highly Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Synthesized under Mild Conditions”, Nanotechnology for Sustainable Energy, Europan Science Foundation Conference, 4-9 July, 2010, Obergurgl, Austria. Poster sunumu.

Yazılan Kitap Bölümleri

Surface Treatments for Biological Chemical and Physical Applications, Bölüm adı:(Chemical and Physical Modification of Surfaces) (2017), KARAMAN MUSTAFA, GÜRSOY MEHMET, KUŞ MAHMUT, ÖZEL FARUK, YENEL ESMA, ŞAHİN ÖZLEM, DEMİR KIVRAK HİLAL, WİLEY, Editör: Mehmet Gursoy, Mustafa Karaman, Basım sayısı:1, Sayfa Sayısı 312, ISBN:978-3-527-34083-5, İngilizce(Bilimsel Kitap), (Yayın No: 2913604)

Patentler

Lületaşı Bileşenleri Üzerine Oluşturulan Yeni Perovskit Duyarlı Güneş Hücresi **15.06.2016** tarih, **2016/08131** PCT Application No. TR2017/050266 (İnceleme raporu olumlu olup Uluslararası korumaya alınmıştır) (Doktora Tezinden Türetilmiştir).

"Ters Ve Düz Geometride İskelet Yapı Olarak Lületaşı Bileşenleri İçeren Yeni Perovskit Duyarlı Güneş Hücresi" **27.09.2017** tarih **2017/14384** (Doktora Tezinden Türetilmiştir).

Projeler

TÜBİTAK (COST MP1202, PN: 113Z254), Yüzeyleri Elektronca Zengin Yapılar ile Modifiye Edilmiş Kuantum Nanokristallerden elde edilen Organik İnorganik Hibrid Materyallerin Polimer Nanokristal Hibrid Güneş Pillerinde Uygulamaları (2013-2015)

TÜBİTAK(1001, PN: 109T881), Beyaz Işık Veren İnorganik Nanoparçacık Temelli Polimer Hibrit Led Üretimi (2010-2011)

FP7, Large Area Molecularly Assembled Nanopattern for Devices (LAMAND) (2010)