T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK VERİMLİ PEROVSKİTE GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİLMESİ, KARARLILIĞININ ARTIRILMASI VE 2 İNÇ^{2}LİK MODÜL ÜRETİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre ASLAN

Enstitü Anabilim Dalı	**:**	**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı	**:**	**Prof. Dr. Fehim FINDIK**
Ortak Danışman	**:**	**Doç. Dr. Elif ALTÜRK**

Temmuz 2021

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

VERİMLİ PEROVSKİTE GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİLMESİ, KARARLILIĞININ ARTITILMASI VE 2 İNÇ^2'LİK MODÜL ÜRETİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre ASLAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 07/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ	BAŞARI DURUMU
Jüri Başkanı: Prof.Dr. Fehim FINDIK	**BAŞARILI**
Üye: Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR	**BAŞARILI**
Üye: Doç. Dr. Azim GÖKÇE	**BAŞARILI**
Üye: Doç.Dr. Elif ALTÜRK	**BAŞARILI**
Üye: Doç.Dr.Kemal ERMİŞ	**BAŞARILI**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Emre Aslan

18/06/2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her konuda daima yanımda olan, destek veren, deneysel çalışmaları tamamlayabilmem için tüm imkânları sunan çok değerli hocalarım Doç. Dr. Elif ALTÜR ve Doç. Dr. Emine TEKİN'e;

Lisansüstü çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Fehim FINDIK hocama;

Yüksek Lisans eğitimim süresince bana verdikleri eğitim ve destekten dolayı Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi M.Malzeme Mühendisliği bölümünde görevli olan öğretim üyesi ve çalışanlarına;

TÜBİTAK'taki çalışmalarım sırasında her konuda destek ve yardımcı olan, hayatımı kolaylaştıran, kıymetli arkadaşlarım Dr. Tülin Ateş Türkmen, Dr. Selin Pıravadılı Mucur, Ahu Galen Altaş' a, TÜBİTAK Fotonik Elektronik ve Sensörler grubu çalışanlarına;

Tüm hayatım boyunca sevgi ve ilgilerini hissettiren, bir parçası olmaktan gurur duyduğum aileme; annem İmahan, babam Ahmet, ablam Gamze, ağabeylerim Yunus ve Erkan, yeğenim Akif Emir'e;

Son olarak, hayatıma girdiği günden beri herşeyin çok daha iyi gitmesini sağlayan, her konuda destek olan, varlığıyla beni güçlendiren hayat arkadaşım Seçil Aydın'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

BEYAN ..... **ii**
TEŞEKKÜR ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
KISALTMALAR ..... **v**
SİMGELER ..... **vi**
TABLOLAR LİSTESİ ..... **vii**
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **viii**
ÖZET ..... **x**
SUMMARY ..... **xi**

BÖLÜM 1.
GİRİŞ **1**
1.1. Tezin Amacı 2
1.2. Literatür Araştırması 2
1.3. Hipotez 3

BÖLÜM 2.
ENERJİ, GÜNEŞ ENERJİSİ VE FOTOVOLTAİK **4**
2.1. Enerji 4
2.2. Yenilebilir Enerji 4
2.3. Güneş Enerjisi 6
2.4. Rüzgar Enerjisi 9
2.5. Biyokütle Enerjisi 10
2.6. Jeotermal Enerji 10
2.7. Hidroelektrik Enerji 11
2.8. Fotovoltaikler 11
2.9. Fotonların Soğurulması 14
2.10. Serbest Elektron Boşluk Çiftlerinin Üretimi 17
2.11. Fotonlar ile Üretilen Taşıyıcıların Taşınması 18
2.12. Kararlılık 19

BÖLÜM 3.
PEROVSKİTE GÜNEŞ PİLLERİ **21**
3.1. Perovskit 22

3.2. Perovskit Aygıt Tipleri 24
3.3. Normal ve Tersine Yapıdaki Perovskit Güneş Pilleri 25

BÖLÜM 4.
PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILAN MALZEMELER 26
4.1. Perovskit Malzemeleri 26
4.1.1. MAI ve FAI Metilamonyum iyodür- Formamidinyum İyodür 26
4.1.2. PbI_2 Kurşun İyodür 28
4.1.3. $PbCl_2$ Kurşun Klorür 29
4.1.4. $PbBr_2$ Kurşun Bromür 29
4.2. PEDOT:PSS 30
4.3. PC61BM 31
4.4. ITO (Indium Kalay Oksit) 31

BÖLÜM 5.
YÖNTEMLER VE KARAKTERİZASYON 33
5.1. İnce Film Kaplama Teknikleri 33
5.1.1. Döndürmeli kaplama (spin coating) yöntemi 33
5.1.2. Termal buharlaştırma 34
5.1.3. İki adımlı daldırarak kaplama yöntemi 35
5.2. Perovsite Güneş Pillerinin Karakterizasyonu 35
5.2.1. Akım-gerilim karakterizasyonu 35
5.2.1.1. Açık devre gerilimi (V_{oc}) 36
5.2.1.2. Dolum (Fill) faktörü (FF) 36
5.2.1.3. Kısa devre akımı (JSC) 36
5.2.1.4. Güç dönüşüm verimi (PCE) 37
5.3. UV-Vis karakterizasyonu 37

BÖLÜM 6.
DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR 38
6.1. Perovskit güneş pilleri çalışma sistemi 38
6.2. Perovskit Güneş Pillerinin Hazırlanması 39
6.3. ITO Kaplı Cam Altlıkların Temizlenmesi 41
6.4. Normal Yapıda Üretilen Aygıtlara Elektron İleten PEDOT:PSS Katmanının Kaplanması 42
6.5. Aktif Katmanın Hazırlanması ve Kaplanamsı 43
6.6. PCBM Katmanın Hazırlanması ve Kaplanması 44
6.7. Metal Elektron Kaplanması 45
6.8. Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları 46
6.8.1. Farklı MAI oranları ile üretilen perovskit güneş pillerinin optimizasyon ve karakterizasyon çalışmaları 46
6.8.2. Farklı PbI_2 oranları ile üretilen perovskit güneş pillerinin optimizasyon ve karakterizasyon çalışmaları 50
6.8.3. Farklı $PbCI_2$ oranları ile üretilen perovskit güneş pillerinin optimizasyon ve karakterizasyon çalışmaları 53
6.9. 2 İnç^2'lik Modül Üretilmesi 55
6.10. Enkapsülasyon İşlemi 57

6.11. Faklı Konsantrasyonlarda Hazırlanan Aygıtların Kararlılık Çalışmaları 58
6.12. Farklı MAI Oranları İle Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları 59
6.12. Farklı PbI_2 Oranları İle Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları 62
6.13. Farklı $PbCl_2$ Oranları İle Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları 64
6.14. %14 MAI , %11 PbI_2 ve %7 $PbCl_2$ Konsatrasyonun ISOS-D1 Kararlılık Çalışması 67
6.15. %14 MAI , %11 PbI_2 ve %7 $PbCl_2$ Konsatrasyonun Kararlılık Çalışması ... 68

BÖLÜM 7.
SONUÇ VE ÖNERİLER 70

KAYNAKLAR 74

KISALTMALAR

CB : Klorobenzen
DMF : Dimetilformamid
DCB : Diklorobenzen
ETL : Elektron Taşıyıcı Katman
FESLAB : Fotonik Elektronik Sensörler Laboratuvarı
FF : Dolgu Faktörü
GEPA : Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası
HTL : Boşluk Taşıyıcı Katman
IEA : Uluslararası Enerji Ajansı
I-V : Akım Voltaj Eğrisi
ITO : İndiyum Kalay Oksit
MAI : Metil Amonyum İyodür
MAM : Marmara Araştırma Merkezi
ME : Malzeme Enstitüsü
NREL : Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
OPV : Organik Fotovoltaik
PSC : Perovskit Güneş Hücresi
PCE : Güç Dönüşüm Verimliliği
PbI_2 : Kurşun İyodür
$PbCl_2$: Kurşun Klorür
PC61BM : Fenil-C61-bütrik asit metilester
PEDOT: PSS : Poly (3.4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate)
PCE : Güç Dönüşüm Verimi
PV : Fotovoltaik
UV : Ultraviyole

SİMGELER

A : Akseptör (elektron alıcı)

Al : Alüminyum

Ca : Kalsiyum

CO_2 : Karbondioksit

D : Donör (elektron verici)

FF : Fill Factor

H_2 : Hidrojen

J_{SC} : Kısa devre akımı

N_2 : Azot

V_{OC} : Açık devre gerilimi

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 6.1 : PEDOT:PSS kaplama parametreleri. 43
Tablo 6.2 : Aktif katman kaplama ve tavlama parametreleri. 44
Tablo 6.3 : PCBM kaplama ve tavlama parametreleri. 44
Tablo 6.4 : MAI % konsantrasyonları. 47
Tablo 6.5 : MAI proses parametreleri. 47
Tablo 6.6 : MAI güç dönüşüm verimliliği PCE değerleri. 49
Tablo 6.7 : PbI_2 % konsantrasyonları. 50
Tablo 6.8 : PbI_2 % konsantrasyonları. 50
Tablo 6.9 : PbI_2 güç dönüşüm verimliliği PCE değerleri. 52
Tablo 6.10 : $PbCI_2$ % konsantrasyonları. 53
Tablo 6.11 : $PbCI_2$ proses parametreleri. 53
Tablo 6.12 : $PbCI_2$ güç dönüşüm verimliliği PCE değerleri. 55
Tablo 6.13 : ITO kaplı cam altlık parametreleri. 56
Tablo 6.14 : 2 $inç^2$'lik perovskit güneş pili değerleri ölçüm parametreleri. 57
Tablo 7.1 : 2 $inç^2$'lik modül fotovoltaik parametrelerinin optimum değerleri. 73

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 : 2019 yılında dünyanın kaynaklarına göre enerji tüketimi. [25]..... 5
Şekil 2.2 : Çeşitli enerji kaynakları ve küresel enerji tüketimi potansiyeli. [28]..... 7
Şekil 2.3 : 2019 yılında küresel enerji tüketiminde yenilenebilir kaynaklardan yenilenebilir enerji payı. [28]..... 8
Şekil 2.4 : Yıllar içinde güneş enerjisi maliyetinde ($ / Watt) üstel azalma. [29]..... 9
Şekil 2.5 : Farklı yapıdaki güneş pillerinden rapor edilen verimler (NREL) [32]..... 13
Şekil 2.6 : Yüklü foton bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip olduğunda banttan banda geçiş. [31]..... 15
Şekil 2.7 : Yüklü fotonunun bant aralığından daha düşük enerjiye sahip olduğu durumlarda hata durumlarının desteklediği emilim. [31]..... 15
Şekil 2.8 : Fotovoltaik uygulamalarda emici katman olarak kullanılan farklı yarı iletken malzemeler için soğurma katsayısı. [34]..... 17
Şekil 3.1: Perovskite güneş pillerinin diğer güneş teknolojilerine kıyasla güç dönüşüm verimliliğinin gelişimi. [41]..... 22
Şekil 3.2: Perovskit ($ABX3$) kafes yapısı. [42]..... 23
Şekil 3.3 : Tolerans ve oktahedral faktör sınırlarını karşılayan kurşun halid perovskit için malzeme kombinasyonları. [44]..... 24
Şekil 3.4 : (a) Normal yapıda (b) Tersinir yapıda aygıt mimarisi..... 25
Şekil 4.1 : A katyonunu değiştirerek perovskit bant aralığını ayarlama. (a).ABX3 perovskit kristal yapısı. (b) Üç A bölgesi katyonunun atomik yapısı (c) A'nın sezyum (Cs). metilamonyum (MA) veya formamidinyum (FA) olduğu APbI3 perovskitleri için UV-Vis spektrumları..... 27
Şekil 4.2 : PbI_2'nın mineral,toz ve çözelti hali..... 28
Şekil 4.3 : $PbCl_2$'nın mineral ve çözelti hali..... 29
Şekil 4.4 : PbCl2'nın mineral ve çözelti hali..... 29
Şekil 4.5 : Kurşun halid öncü filmlerin zamana bağlı değişimi. [49]..... 30
Şekil 4.6 : PEDOT:PSS Konjuge Yapısı..... 31
Şekil 4.7 : PCBM Konjuge Yapısı..... 31
Şekil 4.8 : ITO Kaplı Cam..... 32
Şekil 5.1 : Spin kaplama yöntemi ile Perovskit güneş hücresi üretimi..... 33
Şekil 5.2 : Termal buharlaştırma yöntemi ile Perovskit güneş hücresi üretimi..... 34
Şekil 5.3 : İki adımlı daldırarak kaplama yöntemi..... 35
Şekil 5.4 : Perovskit güneş pillerinin nasıl çalıştığını gösteren şematik enerji bant diyagramı..... 38
Şekil 6.1 : Perovskit güneş pili deney prosedürü..... 40
Şekil 6.2 : Fotonik Elektronik Sensörler Laboratuvarı. (TÜBİTAK MAM)..... 41
Şekil 6.3 : ITO kaplı altlık yapısı..... 42
Şekil 6.4 : ITO kaplı camların temizlik aşamalarının şematik gösterimi..... 42
Şekil 6.5 : PEDOT:PSS kaplı altlık yapısı..... 43

Şekil 6.6 : Perovsktite kaplı güneş pili yapısı. 44
Şekil 6.7 : PCBM kaplı güneş pili yapısı. 45
Şekil 6.8 : Perovsktite güneş pili yapısı. 45
Şekil 6.9 : TÜBİTAK FESLAB' da metal elektrot kaplamak için kullanılan termal buharlaştırıcı. 46
Şekil 6.10 : MAI tavlama sonrası renk değişimi. 48
Şekil 6.11 : ITO/PEDOT:PSS/ MAIPbI3Cl3/PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerin farklı MAI oranlarına bağlı olarak J-V karakteristiği. 49
Şekil 6.12 : PbI_2 tavlama sonrası renk değişimi. 51
Şekil 6.13 : ITO/PEDOT:PSS/ MAIPbI3Cl3/PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerin farklı PbI_2 oranlarına bağlı olarak J-V karakteristiği. 52
Şekil 6.14 : $PbCI_2$ tavlama sonrası renk değişimi. 54
Şekil 6.15 : ITO/PEDOT:PSS/ MAIPbI3Cl3/ PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerin farklı $PbCI_2$ oranlarına bağlı olarak J-V karakteristiği. 55
Şekil 6.16 : a) 2 inç^2'lik ITO kaplı altlık ve b) ITO/PEDOT:PSS/ MAIPbI3Cl3/ PCBM/Ca/Al perovskit güneş pili. 56
Şekil 6.17 : 2 inç2'lik aygıt devre sistemi a) Devre montaj üst görüntüsü b) Devre montaj alt görüntüsü c) Devre montaj kontak nokları. 57
Şekil 6.18 : Enkapsülasyon uygulanmış 2 inç^2'lik aygıt. 58
Şekil 6.19 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı MAI konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize VOC değerlerinin zamana bağlı değişimi. 60
Şekil 6.20 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı MAI konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize Jsc değerlerinin zamana bağlı değişimi. 60
Şekil 6.21 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı MAI konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi. 61
Şekil 6.22 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı MAI konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi. 62
Şekil 6.23 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbI_2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize V_{OC} değerlerinin zamana bağlı değişimi. 63
Şekil 6.24 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbI_2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize Jsc değerlerinin zamana bağlı değişimi. 63
Şekil 6.25 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbI_2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi. 64
Şekil 6.26 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbI_2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişim. 64
Şekil 6.27 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbCl2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize V_{OC} değerlerinin zamana bağlı değişimi. 65
Şekil 6.28 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbCl2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize Jsc değerlerinin zamana bağlı değişimi. 66
Şekil 6.29 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbCl2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi. 66
Şekil 6.30 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı $PbCl_2$ konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi. 67
Şekil 6.31 : ISOS-D-1 kararlılık testi uygulanan %14 MAI , %11 PbI_2 ve %7 $PbCl_2$ konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi. 68
Şekil 6.32 : a) ISOS-D-1 kararlılık testi uygulanan güneş pili, b) ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan güneş pili. [56] 69

YÜKSEK VERİMLİ PEROVSKİTE GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİLMESİ, KARARLILIĞININ ARTIRILMASI VE 2 İNÇ^2'LİK MODÜL ÜRETİLMESİ

ÖZET

Tezin İçeriği, Amacı: Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren (fotovoltaik) aygıtlar, günümüzde enerji ihtiyacının karşılanması için en uygun yollardan biri olarak görülmektedir. Bu nedenle güneş pilleri, üzerinde en çok çalışılan araştırma konularından biridir Bu konuda çalışan birçok araştırmacı, oldukça yüksek güç dönüşüm verimi elde ettikleri perovskite kristal yapısındaki malzemeler ile üretilmiş güneş pillerini geliştirmişlerdir. Perovskit yapının elde edilerek güneş pili üretilmesi için farklı yöntemler mevcuttur. Bu tez çalışmasında $CH_3NH_3PbCl_2I_3$ yapısında üretilen perovskit güneş pillerinin üretimi ve üretilen güneş pillerinin fotovoltaik parametrelerinin ve kararlılıklarının incelenmesi amaçlanmıştır. Perovskit güneş pillerinin üretiminde ışığı geçiren ve iletken bir malzeme olan indiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar cihaz yapısının elektrotlarından biri olarak kullanılmıştır. En bilinen iletken polimerlerden biri olan PEDOT:PSS (poly[3.4-(ethylenedioxy) thiophene] : poly(styrene sulfonate)) cihazların boşluk ileten tabaka malzemesi olarak kullanılmıştır. PEDOT:PSS' in iki görevi vardır; biri pürüzlü olan ITO yüzeyinin düzelmesi için kılıf gibi bir tabaka olması, diğeri ise deliklerin enerji atlayışı için bir basamak olması. Bu katman üzerine, MAI (Methylammonium iodide), PbI_2 (Lead iodide) ve $PbCl_2$ (Lead cloride) hacimsel olarak karıştırılarak; PCBM (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) ise ayrı bir katman olarak döndürmeli kaplama sistemi ile kaplanmıştır. Aygıtın üretim aşamalarının son kısmı olan metal elektrot kaplama işlemi bir vakum kazanı içerisinde bulunan termal buharlaştırma sistemi aracılığı ile sağlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda oluşturulan sistem 2 inç^2'lik aygıt üretilmesinde kullanılmıştır. Organik güneş pillerinin bozunum ve kararlılıklarını belirlemek için belirli sıcaklık, nem ve ışık etkisi gibi değişkenlerde bir standart oluşturmak amacıyla çalışmalar ve toplantılar yapılarak Uluslararası Organik Fotovoltaiklerin Kararlılığı Zirvesi'nde ISOS test prosedürleri oluşturulmuştur. Bu test prosedürleri, karanlık dış ortam, laboratuvar ortamında yaşlandırma ve ısısal döngü testleri olmak üzere farklı kategorilere ayrılmaktadır. Perovskit güneş pillerinin de kararlılığı incelenirken bu prosedürler takip edilmektedir. Bu tez çalışmasında, üretilen pillerin belirli ISOS prosedürlerine uygun olarak kararlılıklarının incelenmesi amaçlanmıştır. Perovskite güneş pillerinin üretiminde öncelikle kullanılacak ITO' lu camlar temizlenmiş, ve filmler optik özelliklerinin incelenmesi için cam alt tabanlar üzerine elektriksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi için ITO kaplı cam alt tabanlar üzerine büyütülmüştür. Üretilen pillerin kararlılık çalışmaları yapılarak güneş benzetici altında 500 saatlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Perovskit; MAI; PbI_2; $PbCl_2$; Stability; ISOS L-1

HIGH EFFICIENCY PEROVSKITE SOLAR CELLS PRODUCTION, STABILITY AND 2-INCH^2 MODULE PRODUCTION

SUMMARY

Content and Purpose of the Thesis: Devices that convert solar energy into electrical energy (photovoltaic) are seen as one of the most suitable ways to meet energy needs today. For this reason, solar cells are one of the most studied research topics. There are different methods for producing solar cells by obtaining the perovskite structure. In this thesis, it is aimed to produce perovskite solar cells produced in the structure of CH3NH3PbCl2I3 and to examine the photovoltaic parameters and stability of the produced solar cells. In the production of perovskite solar cells, indium tin oxide (ITO) coated glasses, a light-transmitting and conductive material, were used as one of the electrodes of the device structure. PEDOT:PSS (poly[3.4-(ethylenedioxy) thiophene] : poly(styrene sulfonate)), one of the most well-known conductive polymers, was used as a space-conducting layer material for devices. PEDOT:PSS has two tasks; One is that it is a layer like a sheath for smoothing the rough ITO surface, and the other is that the holes are a step for the energy jump. On this layer, MAI (Methylammonium iodide), PbI2 (Lead iodide) and PbCl2 (Lead cloride) were mixed by volume; PCBM (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) is coated with spin coating system as a separate layer. The metal electrode coating process, which is the last part of the production stages of the device, was provided by the thermal evaporation system in a vacuum boiler. The system created as a result of experimental studies was used to produce a 2 inch2 device. In order to determine the degradation and stability of organic solar cells, studies and meetings were held in order to establish a standard for variables such as certain temperature, humidity and light effect, and ISOS test procedures were established at the International Organic Photovoltaics Stability Summit. These test procedures are divided into different categories such as dark outdoor environment, aging in laboratory environment and thermal cycling tests. The purpose of all these procedures is to ensure consistency in comparing results from laboratories participating in the experiment. These procedures are followed when examining the stability of perovskite solar cells. In this thesis, it is aimed to examine the stability of the produced batteries in accordance with certain ISOS procedures. ITO glasses, which will be used primarily in the production of perovskite solar cells, were cleaned in various chemical materials in an ultrasonic bath. The materials to be used were prepared by subjecting them to the necessary processes, and the films were grown on glass substrates to examine their optical properties, and on ITO coated glass substrates to examine their electrical and structural properties. The stability studies of the produced batteries were carried out and 500 hours of measurements were carried out under the sun simulator.

Keywords: Thesis; Perovskit; MAI; PbI2; PbCl2; Stability; ISOS L-1

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Artan nüfus ve gelişmiş yaşam ile birlikte insanoğlunun enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Artan bu enerji ihtiyacını karşılamak için büyük ölçüde fosil yakıtlar; petrol, kömür, doğalgaz ve nükleer enerji kullanılmaktadır. Dünyada fosil yakıtlarının kullanılmasının kısıtlanması ve yenilenebilir enerji kullanılması yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Dünya küresel ısınma ile karşı karşıya olsa da, kirliliğin etkisini azaltmak için en iyi çözüm su, rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmak olacaktır. Bu tür yenilenebilir enerji ile ilgili bir sorun, enerjinin üretilebilmesi için belirli bir yere ihtiyaç duyulmasıdır. Yenilenebilir enerji kaynakların üretilmesinde gaz, kömür ve petrol gibi yenilenemeyen kaynaklar kullanılmamaktadır.[1]. Bu durum yenilenebilir kaynaklarının kullnılmasında avanyaj teşkil etmektedir. Güneş, yıl boyunca dünyadaki mevcut nüfusun ihtiyacından daha fazla yenilenebilir enerji barındırmaktadır [2]. Elektrik üretmenin daha etkili yollarını keşfedene kadar güneşin en büyük enerji kaynaklarımızdan biri olduğu görülmektedir. Güneş enerjisi toplamanın verimli birkaç yolu vardır. Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmeyi sağlayan Güneş pilleri bunlardan biridir. Piyasada en yaygın kullanılan güneş pilleri silikon güneş pilleridir. Silikon güneş pillerinin PCE değerleri son 40 yılda %12.5'den %25 'e çıkmıştır [3]. Silikon güneş pilleri 20 yıldan uzun bir ömre sahiptir ve hücrelerin üretim fiyatı, seri üretim sayesinde azalmaya devam etmektedir. Bununla birlikte, silikon güneş pili ile ilgili problemlerden biri, üretim işleminin kristal yapıdaki silikonun üretiminde çok fazla ısı enerjisinin gerekmesidir [4]. Ayrıca silikon güneş pillerinin üretilmesi sırasında istenmeyen toksik maddeler kullanılmaktadır [5,6]. Bu yüzden kimyasal olarak gelişmelerin eklenebilme kolaylığı, geniş yüzeyleri kaplanabilme, malzeme kullanımının silikon güneş pillerine göre daha az olduğu, uygun kaplama maliyetli organik ve perovskite güneş pillerine bilim adamları yönelmiştir.

1.1. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, ticari olarak satılan MAI (Metilaminyum İyodür), PbI_2 (Kurşun İyodür), $PbCl_2$ (Kurşun Klorür) kullanarak yüksek verimli perovsikte güneş pilleri üretilmesi ve fotovoltaik özelliklerinin incelenmesi, çeşitli oranlarda karıştırılan MAI, PbI_2, $PbCl_2$ konsantrasyonların perovskite güneş pili kararlılığı üzerine etkilerinin incelenmesi, 2 $inç^2$ lik alan üzerine oluşturulan perovskite güneş pili modülü üretilmesi ve elde edilen sonuçların literatüre katkı sağlaması ve referans oluşturulması amaçlanmıştır.

1.2. Literatür Araştırması

Fotovoltaik güneş pilleri güneş ışığından elektrik üretmek için umut verici teknolojilerden biridir ve özellikle % 27 civarında üstün verime sahip silikon güneş pilleri buna örnektir [7,8]. Bununla birlikte, silikon güneş pilinin üretimi karmaşık ve arıtma işleminde zararlı kimyasallara ihtiyaç duyulmaktadır [8] ve silikon bazlı paneller çok pahalıdır. Silikon tabanlı güneş pillerinin olumsuz özellikleri nedeniyle çözeltiden işlenebilen organik ve perovskit güneş pilleri araştırmıcalar tarafından ilgi odağı olmuştur. Hibrit metal-halid perovskitler, iyi elektronik özellikleri ve çeşitli kaplama yöntemleri nedeniyle inorganik güneş pillerine alternatif olarak ortaya çıkmaktadır [9,10]. Perovskite güneş pilleri (PSC'ler), çözelti ile işlenebilir olmaları düşük maliyetli olmaları ve üstün verimlilikleri sebebiyle tercih edilmektedir [11]. Perovskit ($CH_3NH_3PbI3Cl_3$) güneş pillerinin ana dezavantajı düşük kararlılıktır [20-22]. PSC' ler, üretimden sonraki 3 saat içinde güç dönüşüm verimliliğinin yaklaşık % 80'ini kaybederler [20].Buna karşılık perovskit güneş pilleri, 2000 saat dış ortam koşullarnda çok yüksek ortam stabilitesine sahiptir [19]. Bu tip güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği (PCE) Kojima tarafından ilk 2009 yılında % 3,8 olarak bildirilmiştir [12]. Günümüzde perovskit güneş pillerinin en yüksek PCE'si % 22' nin üzerindedir [13]. Perovskit yapının kimyasal formülü ABX_3 olarak tanımlanmıştır; A = Organik katyon B = İnorganik katyon X3 = Halojen anyondur [14]. Atmosferdeki oksijen ve su buharı perovskit ve bu da PSC' lerin verimliliğini ve kararlılığını azaltır.Ortam stabilitesi yüksek olmasına rağmen UV radyasyonu PSC' lerin kararlılığını olumsuz etkileyen önemli bir faktördür. Yüksek sıcaklık da aynı zamanda

perovskit güneş pilinin kimyasal yapısının bozulmasına neden olur [15-17]. Literatürde kurşunsuz PSC' ler yüksek stabilite göstermiştir. AM1.5G aydınlatma altında eldivenli kutu içerisinde 500 saat sonunda kararlılığını % 90 koruduğu bilinmektedir [18]. Bazı katkılamaların PSC' lerin kararlılıklarını artırdığı gösterdiği çalışmalar mevcuttur. Örneğin, boşluk taşıma katmanı olarak NiOx nanoparçacıkların ve elektron taşıma katmanı olarak ZnO nanoparçacıkların kullanıldığı PSC' lerin ortam koşullarında 1440 saat stabilite gösterdiği bildirilmiştir [20]. Güneş benzetici altında yapılan kararlılık testlerinde perovskite güneş pilleri çok kısa sürede verimliliklerini kaybetmektedir. Perovskite güneş pillerinin ticari olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel kararlılıktır. Verimlilikleri silikon güneş pillerine neredeyse yakın olan perovskite güneş pilleri, kararlılık sorunun aşılması ile silikon güneş pillerinin yerine kullanılabilecektir.

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda perovskit güneş pilleri üretilmiş ve güneş benzeştirici altında fotovoltaik parametreleri belirlenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki MAI değerlerinin ölçüm değerlerine, dış ortam ve aydınlatma altındaki kararlılık durumları incelenmiştir. Raf ömrü testi (ISOS-D-1) protokolü ve ışık altındaki testler için (ISOS-L-1) [15,21,22] kullanılmıştır. PSC' lerin üretimi için MAI, PbI_2 ve $PbCl_2$ hammaddelerin kullanılarak hazırlanan çözelti temelli işlme üzerinde araştırmacılar çalışılmaktadır. Bu, PSC'leri elde etmek için çok düşük maliyetli bir yöntemdir. Perovskit güneş pilleri, üzerinde 8 hücre bulunan 1 inç^2' lik cam altıklar üzerinde üretilmiştir. Perovskite modül üretilmesi için 2 inç^2' lik camlar kullanılmıştır. Bu camlar üzerine perovskite güneş pili oluşturularak bir telefon şarj edilmiş ve 0,5 V, 10 mA bir DC motor çalıştırılmıştır.

1.3. Hipotez

Perovkite güneş pilinin fotovoltaik özellikleri bir çok parametere ile değişkenlik gösterir. Genel olarak kullanılacak hammadde konsantrasyonları ve güneşten gelen UV ışınlarının elimine edilmesi ile yüksek verimli ve kararlı güneş pilleri üretilebilir. Bu tez çalışmasında farklı hammadde konsantrasyonları ile hazırlanan yüksek verimli ve kararlı perovskite güneş pillerinin üretilmesi ve UV ışınlarının degregasyonunu azaltarak yaşam ömürleri yani kararlılıkların artırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. ENERJİ, GÜNEŞ ENERJİSİ VE FOTOVOLTAİK

2.1. Enerji

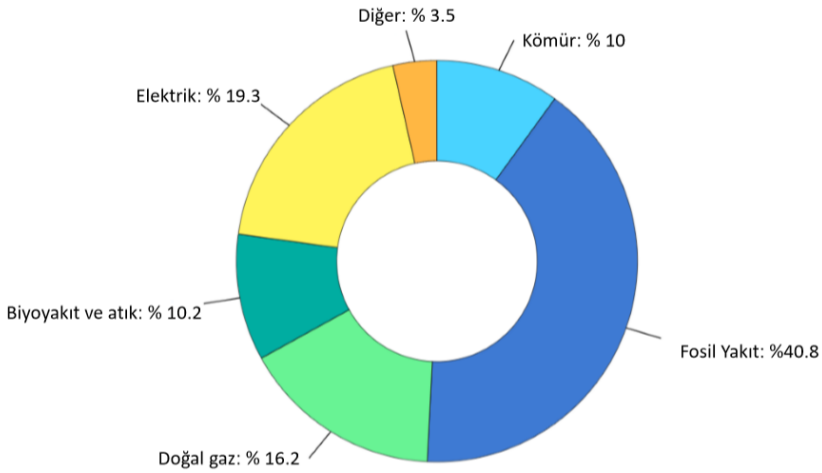
Enerji insan için uygarlığının ve hayatta kalması için yaşamın merkezindedir. Enerji ihtiyacı insan gelişiminin devam etmesi ile büyük oranda ilişkilidir. Kişi başına kullanılan enerji miktarı teknoloji açısından bir ulusun gelişimini tanımlamaktadır. Bu şu şekilde açıklanabilir; 2020 yılında Amerika Birleşik Devletleri ve Çin birlikte tüm dünya tarafından tüketilen toplam enerjinin yaklaşık % 40' sini tüketmiştir. Ancak, Amerika Birleşik Devletleri toplam dünya nüfusunun sadece % 4.5'ine sahiptir [23-24].

Bu enerji tüketimi tüm ülkelerdeki her teknolojik sektörden her enerji kaynağı tarafından harcanan toplam enerjiyi gıda ve doğrudan biyokütle yakımından kaynaklanan enerjiyi göstermektedir. [24]. Teknolojik olarak gelişim için enerji kullnımı zorunluluktur. Fakat günümüzde kullanılan enerji kaynakları sınırlıdır ve kullanılmasının önümde engeller artmaktadır. İnsan uygarlığının gelişmesiyle birlikte enerji ihtiyacı sürekli artmaktadır. Sürdürülebilir olmayan enerji kaynaklarının çoğu (petrol, doğal gaz, kömür vb.) sınırlı kapasiteye sahiptir. Buna ek olarak, bazılarının çevre üzerinde büyük bir zararlı etkisi vardır. İnsan nufüsünun ve enerji ihtiyacının artığı Dünyada ürdürülebilir ve daha az çevre kirliliğine neden olan enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Yenilenebilir enerji kaynakları bu soruna bir çözüm olabilir, ancak bu kaynaklardan enerjiden yararlanma maliyetleri hala biraz fazladır.

2.2. Yenilebilir Enerji

Yenilenebilir enerji; rüzgar, güneş ışığı, gelgitler, dalgalar, jeotermal ısı gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen bir enerji türüdür [25]. Fosil yakıtlar yenilenebilir enerji kaynaklarının üretilmesinde kullanılmaz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğu

sürdürülebilir ve çevre dostudur. Yenilenebilir enerji kaynakları gelecekte enerji krizine uzun vadeli çözümler sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 2.1 : 2019 yılında dünyanın kaynaklarına göre enerji tüketimi. [25]

2019 yılında dünyanın toplam enerji tüketiminin sadece % 29,5'u yenilenebilir enerji kaynaklarından, geri kalanı % 70,5 i ise petrol, kömür, doğal gaz ve nükleer enerji gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarının birleşiminden gelmekteydi. Bu yenilenemeyen kaynaklardan enerji üretilmesinin temel nedeni, enerjiyi almak için nispeten ucuz olmalarıdır. Diğer yandan fosil kaynaklar bir yerden bir yere kolayca gönderilebilir ve deponlaması nispeten daha kolaydır. Ancak bu kaynakların kullanılması çevre açısından risklidir. Örneğin, yanan kömür atmosfere birçok toksik gaz ve kirletici madde salar. Bu gazın atmosferde kalması ve fosil yakıtlarının kullanılması ile bu gazların salınımı atmosfer ve hava kirliliği bakımından büyük sorun teşkil etmektedir. Fosil yakıtlardan madencilik kömürü de dünyadaki tehlikeli fosil enerji kaynaklarından ve dünyada en çok kullanılan fosil enerji kaynaklarından birisidir [26].

Yenilenemeyen enerji kaynaklarını kapasitesi sınırlıdır, bu da aşırı kullanımı ile birlikte yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükenmesine neden olacağı anlamına gelmektedir.Bu nedenlerke yenilenemeyen fosil enerji kaynaklarına altarnatif aranmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları için arayış her gün artmaktadır. Rüzgar,güneş, gelgitler, dalgalar, jeotermal ısı gibi yenilenebilir enerji kaynakları mevcuttur. Yenilenebilir enerji

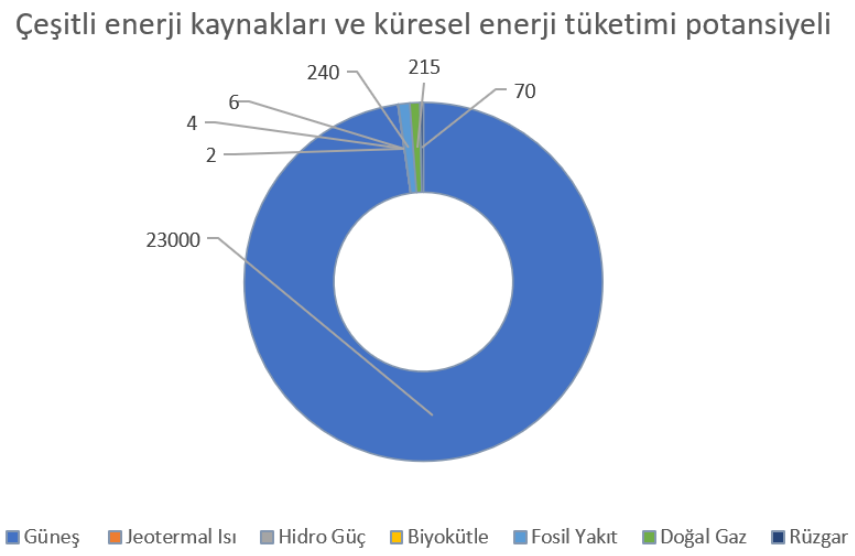
kaynaklarının farklı türlerinin yıllar içinde kapasitesinde hızlı bir artış olmuştur [27]. İlk yıllarda rüzgar ve hidroelektrik kaynakları hakim olmasına rağmen, başta Güneş fotovoltaik olmak üzere yenilenebilir enerjilerin diğer formları yavaş yavaş yüksek verimlilik ve kapasitelere ulaşmıştır. Güneş enerjisi bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında büyük potansiyele sahiptir.

2.3. Güneş Enerjisi

Güneş enerji kaynakları arasında en büyük kapasiteye sahip yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir. Güneş tarafından Dünyaya gönderilerilen elektromanyetik ışınlar enerji üretmek için kullanılmaktadır. Güneşten gelen elektromanyetik ışınların sadece küçük bir kısmı dünyaya gelmesine rağmen, bu insanlığın enerji ihtiyacını karşılamaya yetecek kadar enerji içermektedir. Güneş enerjisi, yenilenebilir enerjinin en önemli kaynaklarından biridir ve gelecekte birincil enerji kaynağı olmak için büyük bir potansiyel içermektedir.

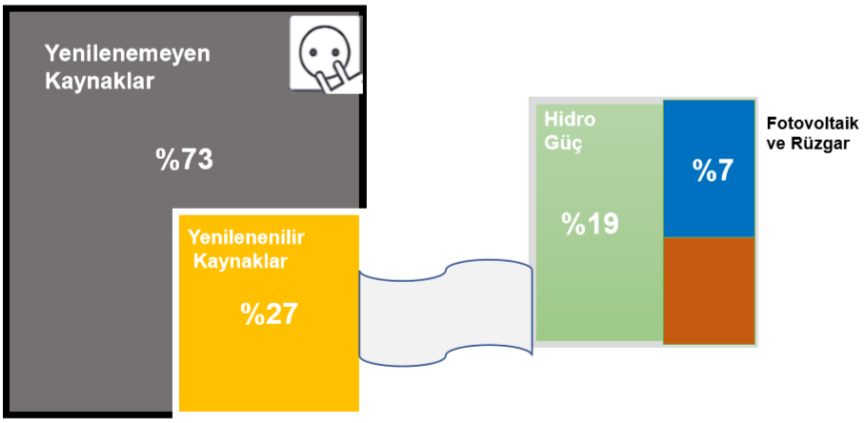
Güneş enerjisinin avantajları şunlardır:

- Güneş enerjisi doğada bol miktarda bulunur.
- Güneş enerjisi çoğunlukla çevre dostudur.
- Güneş panellerinin bakım maliyeti nispeten çok düşüktür.
- Bu teknolojide hemen hemen hiç gürültü kirliliği olmamaktadır.
- Çok güvenilir bir enerji kaynağı sağlar.
- Enerji güvenliliği sağlar.
- Sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır.



Şekil 2.2 : Çeşitli enerji kaynakları ve küresel enerji tüketimi potansiyeli. [28]

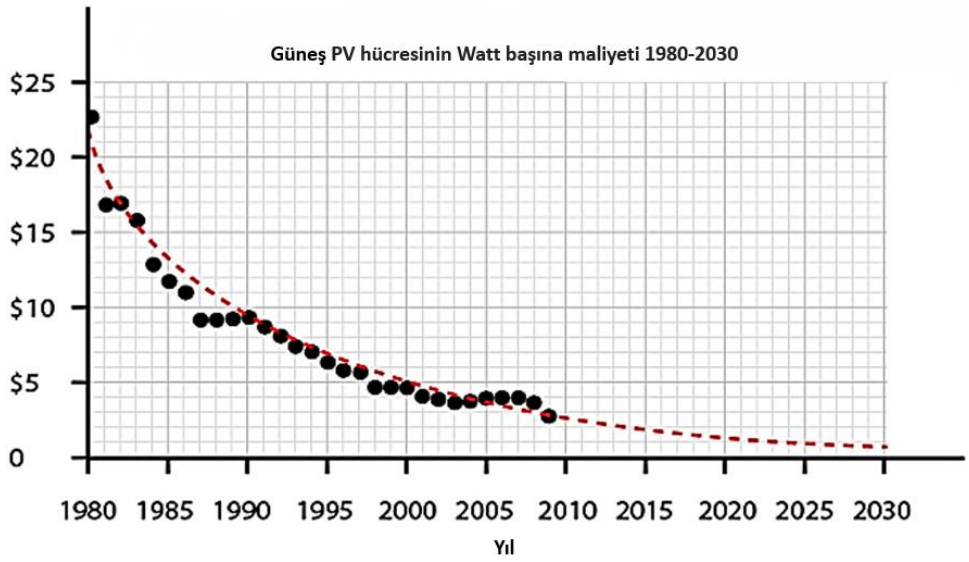
Şekil 2.2. güneş enerjisinin diğer kaynaklara göre gerçek potansiyelini göstermektedir. Güneş enerjisinden çıkarılabilecek potansiyel güç yaklaşık 23000 TW / yıl'dır ve bu da diğer tüm enerji kaynaklarına kıyasla çok daha fazladır. İnsanlık tarafından tüketilen toplam güç yıllık yaklaşık 16 TW / yıl'dır. Bu nedenle, insanoğlunun tüm enerji ihtiyacını karşılamak için güneş enerjisinin verimli bir şekilde kullanılması yeterli olabilir. Ancak, 2019 yılında farklı kaynaklardan kullanılan enerjinin oranına ilişkin gerçek veriler Şekil 2.3'de bildirilmiştir. Tüketilen toplam enerjinin yaklaşık % 73 'üçünün yenilenemeyen kaynaklardan, geri kalan % 27'nin yenilenebilir enerji kaynaklarından geldiğini göstermektedir. Bu % 27 'nin yenilenebilir enerjiden dağılımını analiz edildiğinde Güneş enerjisi ve rüzgar enerjisinin sadece % 7'sine denk geldiği görülmektedir [28]. Bu güneş enerjisinin kullanılmasının mevcut sistemde çok küçük kaldığını göstermektedir.



Şekil 2.3 : 2019 yılında küresel enerji tüketiminde yenilenebilir kaynaklardan yenilenebilir enerji payı. [28]

PV'nin küresel enerji tüketimini karşılamak için büyük bir potansiyele sahip olduğunu görebiliriz, ancak Güneş PV'yi birincil enerji kaynağı olarak kullanma konusunda isteksizlik bulunmaktadır. Bunun ardındaki neden, farklı enerji kaynakları arasında birim başına maliyet karşılaştırmasından anlaşılmaktadır [29]. Güneş PV için birim maliyet, diğer kaynaklara kıyasla hala yüksektir. Güneş PV'sinin yüksek maliyetinin temel nedeni olarak düşük ekstraksiyon ve güç dönüşüm verimliliği özellikleri gösterilebilir. Belirli bir güneş yoğunluğu için, bir güneş panelinden çıkarılan güç miktarı güç dönüşüm verimliliğine ve güneş paneli alanına bağlıdır. Bu nedenle daha düşük verimli güneş panellerinin aynı miktarda gücü elde etmek için nispeten daha geniş bir alana ihtiyacı olacaktır. Güneş panelleri için güç dönüşüm verimliliği hala çok yüksek olmadığından nispeten daha pahalıdır. Ayrıca bulutlu günler ve daha kısa günler nedeniyle belirli bir güneş panelinden çıkarılabilecek güç miktarını sınırlamaktadır.

Belirli bir zamanda üretilen enerjinin depolanması önemli hale gelmektedir. Bu nedenle enerji depolama ve dağıtımımızın daha verimli hale getirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, bazı modern güneş panellerinin üretim maliyeti hala çok yüksektir. Ancak Güneş PV için umut verici durum birim güç başına maliyetin yıllar içinde katlanarak azalmasıdır. (Şekil 2.4) 2030 yılına kadar mevcut hızla devam edilirse projeksiyonun Güneş PV'nin diğer enerji kaynaklarına kıyasla en ucuz olabileceğini göstermektedir.



Şekil 2.4 : Yıllar içinde güneş enerjisi maliyetinde ($ / Watt) üstel azalma. [29]

2.4. Rüzgar Enerjisi

Rüzgar enerjisi, rüzgarın hareketi sonucu sahip olduğu kinetik enerjiden faydanalınarak enerji üretilen bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Rüzgar enerjisinin sahip olduğu mekanik güç elektrik enerjisine dönüştürülerek geçmişte ve günümüzde yaygın olarak enerji üretmek için kullanılmaktadır. Elektrik üretimine uygulanan yenilenebilir enerji teknolojilerinden rüzgar enerjisi kurulu güç bakımından ikinci sırada yer almakla birlikte hızlı bir büyüme yaşamaktadır. Rüzgar enerjisi potansiyel çalışmaları dünya çapında rüzgar kaynaklarının bol olduğunu göstermektedir. Günümüzde elektrik üretimi için rüzgar enerjisi dünyanın birçok bölgesinde yaygın olarak kullanılan rekabetçi ve neredeyse kirlilikten arındırılmış bir teknoloji haline gelmiştir. Rüzgar enerjisi, izole alanlarda küçük güç ihtiyaçları için pratik olabilir, ancak maksimum esneklik ve sürekliliği sağlamak için diğer güç üretim yöntemleri ile birlikte kullanılmalıdır [30].

Rüzgar enerjisinin bazı avantajları şöyle sıralanabilir;

- Herhangi bir atığı olmayan temiz bir yenilenebilir enerji kaynağıdır.
- Her hangi bir sera gazı salmadığı için küresel ısınmayı arttırmaz.
- İşletme ve bakım maliyeti çok düşüktür.
- Çevre koşulları uygun olduğunda sürekli enerji üreten bir kaynaktır.

- Rüzgar türbinleri çok kompleks olmayan otomatik makinelerdir ve bakımları düzenli yapıldığında 20-30 yıl ömürleri vardır.
- Devreye alınması ve kullanılması yaklaşık olarak 3 ay yetelidir.

2.5. Biyokütle Enerjisi

Odun, odun kömürü, hayvan dışkısı, tarım ürünleri ve orman sektörü organik atıkları, alkol ve metan mayalanması ve çesitli su bitkileri gibi organik maddelerden çeşitli yollarla elde edilen enerjiye biyokütle enerjisi denir. Klasik yakma işlemi ile elde edilen bu tip biyokütle enerjisinin yanında enerji; tarım ürünlerinden, kentsel atıklardan, tarımsal endüstri atıklarından yakma işlemi ya da farklı teknikler kullanılarak katı,gaz ve sıvı yakıtlara çevrilerek biyokütle yakıt elde edilmesi ile ısı ve elektrik üretilmesi mümkün olmaktadır. Biyokütle ya doğrudan yakılmaktadır ya da çeşitli süreçlerden geçirilerek (havasız çürütme, piroliz, fermantasyon, gazlaştırma, hidroliz, biyofotoliz esterleşme reaksiyonu) biyokütlenin yakıt kalitesi artırılıp alternatif biyoyakıtlar (biyogaz, biyo-hidrojen, biyodizel, biyoetanol) üretilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle enerjsi son yıllarda gündeme gelmiş ve bu konuda yaılan çalışmalar artmıştır.

2.6. Jeotermal Enerji

Yer kabuğunun bazı bölgelerinde yoğunlaşan sıcak su, buhar ve gazların oluşturduğu ısı kullanılarak elde edilen enerjiye jeotermal enerji denir. Jeotermal enerji düşük maliyetli olması çevreye zarar vermemesi ve enerji arz güvenliğine sağladığı katkılardan dolayı ülkelerin coğrafi yapılarına bağlı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Jeotermal enerjinin iklim koşullarından etkilenmemesi rüzgar ve güneş gibi hava şartlarına bağımlı olan diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Bunun yanında temiz enerji üretimi noktasında fayda sağlayan jeotermal enerji sayesinde çevreye çok düşük miktarlarda karbon salınımı gerçekleşmektedir. Bu nedenlerden ötürü jeotermal enerji ülkelerin üzerinde ciddiyetle durduğu ve kullanılmasını teşvik ettikleri bir yenilenebilir enerji çeşididir. Küresel ölçekte jeotermal enerjiden elektrik üretim oranı yaklaşık yüzde 0.04 civarındadır. IEA'nın yaptığı tahminler doğrultusunda ise 2050 yılına gelindiğinde toplam elektrik üretiminin yaklaşık yüzde 3.5'i jeotermal enerjiden elde edileceği öngörülmektedir. Bu rakamlar ışığında sahip olduğu avantajlara rağmen

jeotermal enerjiye yeterince yatırım yapılmadığını ve faydalanma oranının düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir.

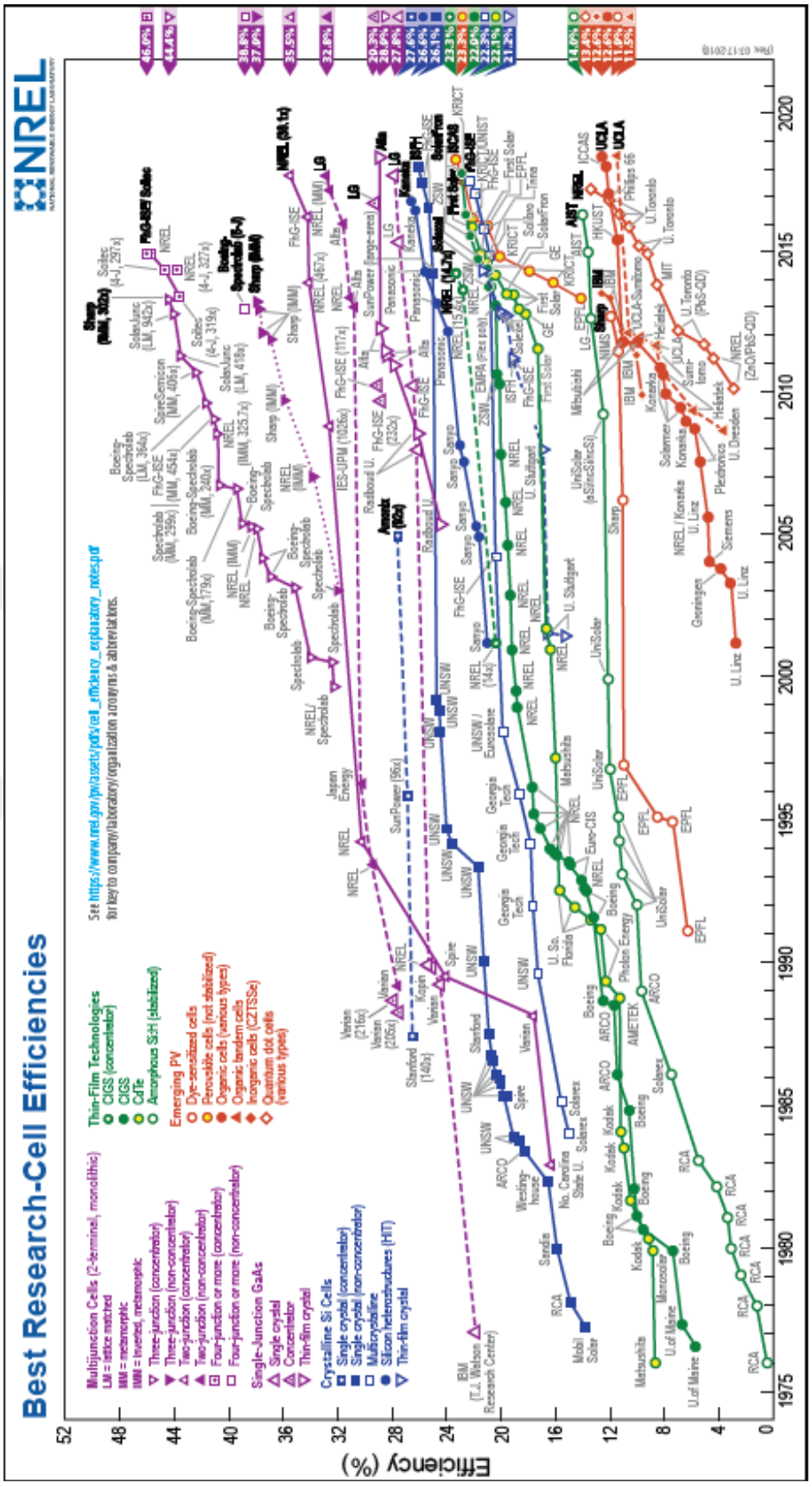
2.7. Hidroelektrik Enerji

Hidroelektrik enerji hidroelektrik santrallar (HES) vasıtasıyla akan suyun gücünü elektriğe dönüştürürüldüğü bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Büyük bir nehirde akan su büyük miktarda enerji taşımaktadır. Akan su içindeki enerji miktarını suyun akış veya düşüş hızı tayin etmektedir. Su çok yüksek bir noktadan düşürüldüğünde yüksek miktarda enerji elde edilmektedir. Enerj üretilmesi için; her iki yolla da kanal ya da borular içine alınan su, türbinlere doğru akmakta, elektrik üretimi için pervane gibi kolları olan türbinlerin dönmesini sağlamaktadır. Jeneratörlere bağlı türbinler mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Hidroelektrik Enerji ülkemizde kullanılan en yaygın yenilenebilir enerji kaynağıdır ve ülkemizde elektrik üretiminin %30'u hidroelektrik enerjiden üretilmektedir.

2.8. Fotovoltaikler

Güneşten gelen fotonların elektrik enerjisine dönüştürme sürecine fotovoltaik denir. Fotovoltaikler yarı iletken malzemeler kullanılarak üretilirler. Fotovoltaik aygıtlar güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirirler. Bu işlem silikon günel pilleri kullanılarak yapılabileceği gibi organik, perovskit güneş pilleri kullanılarak da yapılabilir [31]. İnsanlar fotovoltaikleri 19. yüzyılda güneş enerjisi için kullanmaya başlamış olsa da ilk gerçek fotovoltaik cihaz 1950'lerde Bell laboratuarı tarafından üretilmiştir. Özellikle uydu uygulamaları fotovoltaiklerin araştırma ve geliştirilmesinde önemli etkisi olmuştur. Üretilen ilk güneş pillerinin maliyetleri çok yüksektir. 1980'lerde silikon güneş pilleri üzerinde yapılan araştırmalar % 20'den fazla verimlilik elde ederek çok fazla umut vaat etmiştir. Silikon güneş pillerine altarnatif olarak çok sayıda ince film ve çok eklemli güneş pilleri, perovskit güneş pilleri çeşitli araştırma grupları tarafından araştırma konusu olmuştur [31]. Bu çalışmalar güneş pillerinin güç dönüşüm verimlerini artırmak için daha fazla geliştirmeye ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Güneş pili çalışmaları NREL Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (National Renewable Energy Laboratory - NREL) tarafından güç dönüşüm verimlilikleri kayıt altına

alınmaktadır. Şekil 2.5.' te NREL tarafından doğrulanmış farklı güneş pili teknolojilerinin kayıt edilen güç dönüşüm verimleri gösterilmektedir. Perovskit Güneş pilleri 2009 yılında keşfedilmesinden itibaren güç dönüşüm verimliliklerinde hızlı bir yükseliş göstermiştir. 2019 yılında ulaştığı %23.3 güç dönüşüm verimliliği ile silikon tabanlı güneş pilleri ile rekabet edebilir düzeye gelmiştir. Organik güneş pilleri gelişim sürecinde yaklaşık 18 yılda güç dönüşüm verimliliği %14 iken perovskit güneş pillerinde gelişim sürecinde 10 yılda %23.3 güç dönüşüm verimlilğine ulaşılmıştır. Bu durum Perovskit güneş pillerinin ticari olarak kullanılmasının organik güneş pilerine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.5 : Farklı yapıdaki güneş pillerinden rapor edilen verimler (NREL) [32].

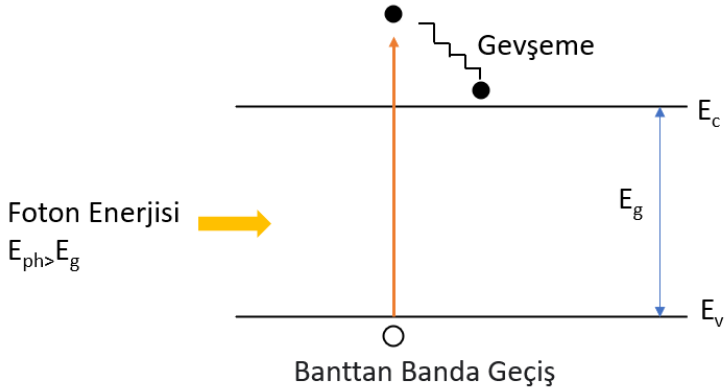
2.9. Fotonların Soğurulması

Güneş enerjisinin elektriğe dönüştürülmesinin ilk adımı, güneşten gelen fotonların fotovoltaikler tarafından emilimini içermektedir. Bu fotonların emilimi her fotonun kuantum enerjisine ve emici tabakanın enerji seviyelerine bağlıdır. Bir materyal üzerinde yüklü bir foton absorbe edildiğinde, bir elektronu düşük enerji durumundan daha yüksek enerji durumuna uyarabilir. Bir maddenin içindeki enerji seviyelerinin ölçültü olduğunu bilinmektedir. Bu nedenle yüklü fotonunun haraketli elektronu izin verilen daha yüksek bir enerji durumuna transfer edecek kadar yüksek enerjiye sahip olması gerekir. Gelen fotonun enerjisi yeterince yüksek değilse foton absorbe edilmez,bunun yerine malzeme içinden iletilir.

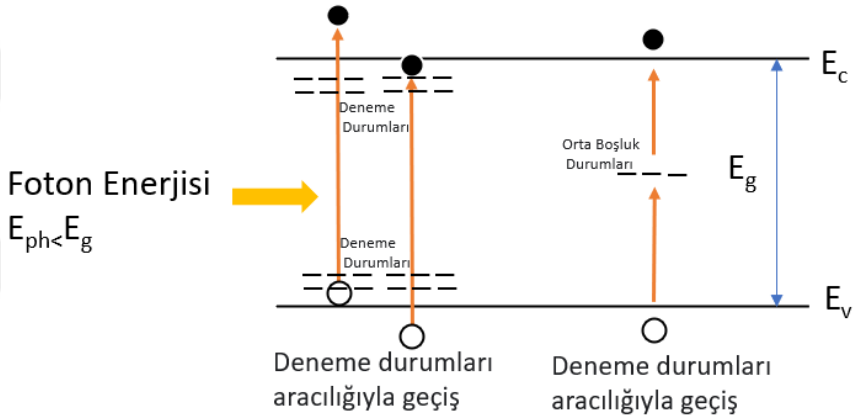
Bu nedenle, bir fotonun enerjisini absorbe etmek için en az iki seviyeli enerji sistemi gereklidir. Bu enerjiyi kullanmak için taşıyıcının uyarılmış durumdaki hali taşıyıcının daha düşük bir enerji durumundan daha yüksek bir enerji durumuna geçmesi için gereken süreden daha uzun olmalıdır. Düşük(LUMO) ve yüksek(HOMO) enerji seviyeleri arasında bir boşluk vardır. Düşük enerji seviyesine valans bant denir ve yüksek enerji seviyesine yaygın olarak iletim bandı denir. Bu enerji seviyeleri arasındaki farka malzemenin bant aralığı denir. Bir malzemedeki iki seviyeli bir sistem için negatif yüklü bir elektron malzemenin bant boşluğuna eşit veya daha büyük bir fotonu absorbe edebilir ve daha yüksek enerji iletim bandına geçiş yapabilir. Yarı iletken bir malzemede bu geçiş iki farklı şekilde olabilir:

(i) Banttan banda geçiş (Şekil 2.6)

(ii) Hata durumlarının desteklediği geçiş (Şekil 2.7)



Şekil 2.6 : Yüklü foton bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip olduğunda banttan banda geçiş. [31]



Şekil 2.7 : Yüklü fotonunun bant aralığından daha düşük enerjiye sahip olduğu durumlarda hata durumlarının desteklediği emilim. [31]

Doğrudan geçiş için elektronun daha düşük enerji durumundan daha yüksek enerji durumuna geçişi elektronların ve boşlukların momentumu hem iletim hem de valans bandında aynı olduğundan sadece enerjide değişimi içerir. Dolaylı geçiş durumunda elektron geçişi hem enerji hem de momentumda değişiklik içerir. Doğrudan veya dolaylı geçişe izin verilen yarı iletken malzemeler iki kategoriye ayrılabilir; doğrudan bant aralığı ve dolaylı bant aralığı malzemesi. Eğer bir malzeme elektronun yasak bant'tan iletim bandına doğrudan geçişine izin veriyorsa buna doğrudan bant aralığı malzemesi denir. Öte yandan, elektron geçişinin hem enerji hem de momentumda değişmesi gerekiyorsa malzeme dolaylı bant aralığı malzemesi olarak sınıflandırılır. Hem doğrudan hem de dolaylı bant aralığı yarı iletkenleri fotovoltaik uygulamaları için emici katman olarak

kullanılabilir. Bir malzemenin emici tabakasının ne kadar iyi olduğu gelen fotonun dalga boyunun bir fonksiyonu olan emilim katsayısı ile tanımlananır. Doğrudan bant aralığı yarı iletkeninin emme katsayısı hesaplaması Denklem (1)'de verilmiştir [33].

Dolaylı bant aralığı yarı iletkenler için foton emilimi söz konusu olduğunda emilim katsayısı Denklem (2)'de ki hesaplanır [33].

$$a=\frac{A(hv-Eg+Ep)^2}{e^{\frac{Ep}{kT}}-1} \tag{1}$$

$$a=A(hv-Eg)^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

Burada a, etkili elektron ve boşluk kütlelerinin bir fonksiyonu olan oransal sabittir ve Ep. emilen foton enerjisidir. Kuyruk ve orta boşluk durumu genellikle çok düşük yoğunluğa sahip olduğundan bu tür bir geçişle ilişkili emme katsayısı da çok küçüktür. Ancak alt boşluk durumlarının dağılımı hakkında bilgi verir. Bu tür bir geçişin ifadesi Denklem (3)'de verilmiştir. [33].

$$a=Ae^{\frac{h_v}{Eu}} \tag{3}$$

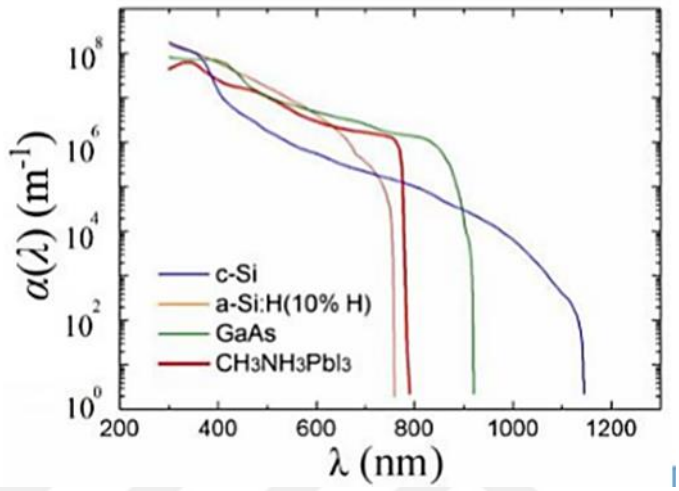
Burada Eu 'ya uç ve orta boşluk kusur dağılımının bir fonksiyonu olan Urbach enerjisi denir. Bir yarı iletkenin belirli bir kalınlığının ne kadar ışığı emildiğini belirlemek için Denlem (4) kullanılır.

$$I=I_0e^{-ax} \tag{4}$$

Burada x mesafesindeki yoğunluk I_0 herhangi bir emilimden önce ışığın yoğunluğudur ve α. emilim katsayısıdır. Bu denklem, yarı iletkenin belirli bir kalınlığı için ne kadar ışığın emildiğini belirlemek için kullanılabilir. Fotovoltaikteki yarı iletken malzemeler için uygulama katsayısı malzemenin belirli bir kalınlıkta ne kadar ışık emeceğini belirlediği için çok önemli bir parametredir.

Emilim katsayısı ne kadar yüksek olursa belirli bir kalınlık içinde o kadar fazla foton emilebilir. Başka bir deyişle daha yüksek emme katsayısına sahip bir yarı iletken malzeme için fotonları etkili bir şekilde emmek için daha ince bir tabakaya ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 2.8. fotovoltaik uygulamalarda emici katmanlar olarak kullanılan

farklı yarı iletken malzemeler için emme katsayısını göstermektedir. Perovskit fotonların çoğunu etkili bir şekilde emmek için çok ince bir film'e (~ 500-600nm) karşılık gelen perovskit $CH_3NH_3PbI_3$'ün daha yüksek emme katsayısına sahip olduğunu görülmektedir.



Şekil 2.8 : Fotovoltaik uygulamalarda emici katman olarak kullanılan farklı yarı iletken malzemeler için soğurma katsayısı. [34]

2.10. Serbest Elektron Boşluk Çiftlerinin Üretimi

Fotonun emilmesi iletim bandına uyarılmış bir elektronun yanı sıra valans bandında bir delik olarak da bilinen elektron boşluğuna yol açar. Aynı emilim olayından üretilen elektron deliği çifti çekici bir kulomb kuvveti ile birbirine bağlanır. Bu bağlı elektron deliği çifti bağlanmamış bir elektronun ve doğadaki enerjinin en aza indirilmesini sağlayan boşluğun enerjisinin biraz altında olan bir enerji durumuna stabilite kazandırır. Bu yarı nötr yük parçacığına eksiton denir. Bu nedenle foton emilimi serbest elektron ve delik oluşturmak için ekstra enerjiye ihtiyaç duyan eksiton üretir. Bir malzemede foton soğurma olayının eksiton veya serbest elektron veya boşluk oluşumuna yol açıp açmayacağı o malzeme için eksiton bağlama enerjisine bağlıdır. Fotovoltaik uygulama için eksiton bağlama enerjisinin $1 / kT$ ile verilen termal enerjiden daha düşük olması tercih edilir; burada k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

Oda sıcaklığında bu termal enerji yaklaşık 26 meV'dir. Bu nedenle eksitonun bağlanma enerjisi 26 meV'den düşükse foton emilimi üzerinde serbest elektron deliği çiftine sahip

olmayı bekler (örneğin: kristal silikon. perovskit vb.). Öte yandan eksiton bağlama enerjisi termal enerjiden daha yüksekse foton emilimi eksiton üretir ve serbest elektronlar ve delikler oluşturmak için harici enerji gerektirir. Bir yarı iletken içindeki eksiton bağlama enerjisi malzemenin dielektrik sabitinin bir fonksiyonudur. Dielektrik sabiti ne kadar yüksek olursa üretilen elektron deliği çifti arasındaki coulomb çekim kuvveti o kadar düşük olur ve bu nedenle daha düşük eksiton bağlama enerjisine sahip olur.

Perovskitin yaklaşık 60 dielektrik sabiti vardır, bu da yaklaşık 0.59 meV'lik eksiton bağlama enerjisine sahip olduğu anlamına gelir. Hem perovskit hem de kristal silikon termal enerjiden daha düşük eksiton bağlama enerjisine sahiptir bu da bu malzemelerin serbest elektronlara ve foton emilimine sahip boşluklara sahip olduğu anlamına gelir. Öte yandan organik yarıiletkenler 2-5 arasında çok düşük dielektrik sabitine sahiptir. Sonuç olarak 0.2-1 eV aralığında. 26 MeV termal enerjiden çok daha yüksek eksi bağlama enerjisine sahiptirler [35]. Böylece organik ve perovskite yarı iletkenler fotonların emilmesi ile üretilen eksitona sahiptir. Fotovoltaik uygulamalar için yüksek güç dönüşüm verimliliği elde etmek için eksiton bağlama enerjisinin termal enerjiden daha düşük olması beklenir.

2.11. Fotonlar ile Üretilen Taşıyıcıların Taşınması

Fotovoltaiklerde elektrik üretimi için bir sonraki adım, fotonlar tarafından üretilen serbest yük taşıyıcılarının ayrılması ve toplanmasıdır. Bu sürece iki taşıma mekanizması katkıda bulunabilir; difüzyon bazlı taşıma ve sürüklenme temelli taşıma [36,37]. Yük taşıyıcıların taşınması yarı iletken malzemedeki konsantrasyondaki gradyan tarafından yönlendirilirse bu işlem difüzyon bazlı taşıma olarak bilinir. Öte yandan bu taşıyıcıların taşınması yarı iletken malzemenin içindeki elektrik alanıyla sürülüyorsa bu işlem sürüklenme temelli taşıma olarak bilinir. Bir güneş pili genellikle neredeyse düz bir bant durumuna ulaştığımız bir maksimum güç noktası koşulunda çalıştığından cihazın içindeki elektrik alanı normal çalışma durumunda önemli ölçüde küçüktür. Bu durumda, difüzyon esaslı nakil sürüklenme esaslı nakil üzerinde baskındır. Bu nedenle foto-üretilen taşıyıcıların toplama verimliliği elektron ve boşlukların difüzyon uzunluğuna bağlıdır. Perovskite güneş pillerinde difüzyon mesafesi aktif katmanda 20 nm’den büyük olduğu için daha kalın film tabakaları yapılmasına izin verir. Daha kalın film tabakaları daha yüksek akımın ve voltajın üretilmesi için avantajlıdır.

2.12. Kararlılık

Perovskit güneş pillerinini en önemli problemi kararlılıktır. PSCin ticarileşebilmemsi için bu sorunun çözülmesi önem arz etmektedir. Yeni Nesil Güneş pillerinin kararlılık ölçülerininin standartlaşma çalışmaları bağlamında Uluslararası Organik Fotovoltaiklerin Kararlılığı Zirvesi düzenlenmiş ve ISOS test prosedürleri oluşturulmuştur [38]. Bu test protokolleri, karanlık, dış ortam, laboratuvar ortamında yaşlandırma ve ısısal döngü testleri olmak üzere farklı kategorilere ayrılmaktadır. Her bir kategori de kendi arasında temel seviye (1), orta seviye (2) ve gelişmiş seviye (3) olmak üzere 3 bölüme ayrılmaktadır. Bütün bu prosedürlerin amacı,OPV ve PSC'in kararlılık çalışmalarının sistematik incelenebilmesi için oluşturulmuştu. TÜBİTAK Malzeme Enstitüsü'nde, tez çalışmalarımız kapsamındaki deneyleri de gerçekleştirdiğimiz Fotonik ve Elektronik Sensörler Laboratuvarı da bu protokole katılan laboratuvarlar arasındadır.

Tablo 2.1. Karalıkta yapılan ISOS testleri.

Test Adı	ISOS D1	ISOS D2	ISOS D3
Sıcaklık	Oda sıcaklığı (23°C)	65/85°C	65/85°C
Bağıl Nem	Ortam Nemi	Düşük seviyede ortam nemi	%85
Çevre	Atmosfer Ortamı	Fırın	İklimlendirme kabini
Karakterizasyon İçin Işık Kaynağı	Güneş benzeştirici veya güneş ışığı	Güneş benzeştirici	Güneş benzeştirici

Tablo 2.2. Laboratuvar ortamında yapılan ISOS testleri.

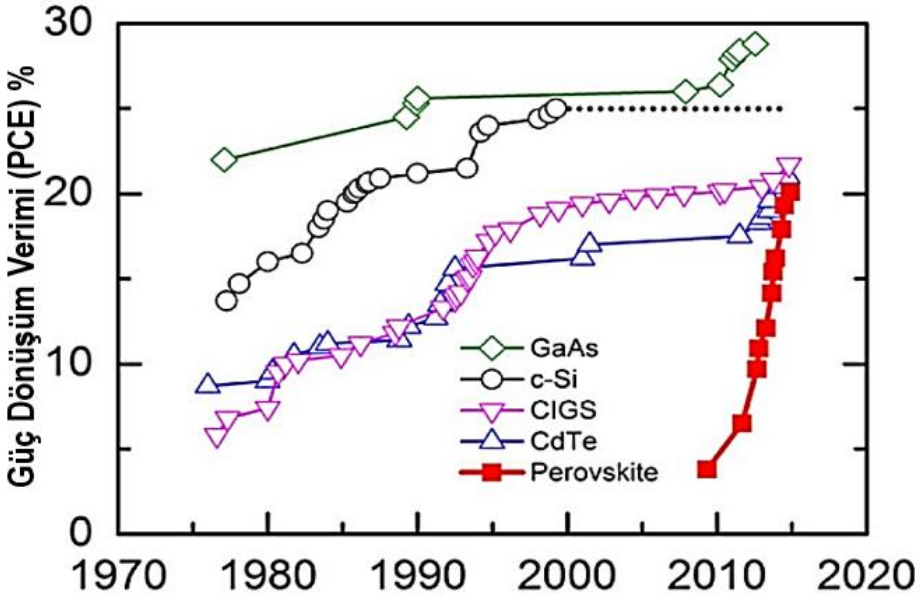
Test Adı	ISOS L1	ISOS L2	ISOS L3
Işık Kaynağı	Güneş benzeştirici	Güneş benzeştirici	Güneş benzeştirici
Sıcaklık	Oda sıcaklığı (23°C)	65/85°C	65/85°C
Bağıl Nem	Ortam Nemi (%50)	Ortam nemi (%50)	Ortam nemi (%50)
Çevre	Işık altında	Işık altında ve sıcak ortam	Işık altında sıcak ve nemli ortam
Karakterizasyon İçin Işık Kaynağı	Güneş benzeştirici	Güneş beneştirici	Güneş beneştirici

Güneş pillerinin kararlılıklarını incelemek amacıyla oluşturulan ISOS test prosedürlerinden bazılarının detayları Tablo 2.1. ve Tablo 2.2.' de verilmiştir. Bu tez çalışmasında karanlıkta uygulanan ISOS-D1 ve güneş benzetici altında kullanılan ISOS -L1 kullanılmıştır.

BÖLÜM 3. PEROVSKİTE GÜNEŞ PİLLERİ

Fotovoltaik güneş pilleri güneş ışığından elektrik üretmek için en umut verici teknolojilerden biridir ve silikon teknolojisine (c-Siandpoly-Si) dayanan inpartiküler fotovoltaik (PV) paneller, % 24.4'lük rekor kıran bir verimlilikle % 15-20 [4.5] normal verimlilik gösteren geniş uygulama alanına sahiptir [6]. Ticari olarak en çok kullanılar güneş pilleri amorf ya da kristal silikon fotovoltaiklerdir. Fakat Si PV üretimi karmaşık prosesler ve zararlı kimyasallar içermektedir.[39]. Bu durum silikon fotovoltailerin yerine altarnatif arama sürecini hızlandırmaktadır. Güneş enerjisini birincil bir enerji kaynağı haline getirmek için maliyet önemli ölçüde azaltılmalıdır. Silikon güneş panellerinin maliyeti son birkaç yılda önemli ölçüde azalmış olsa da güneş panellerinin maliyetini düşürecek ve güç dönüşüm verimliliğini artıracak bazı yeni fotovoltaik malzemeler bulunması gerekmektedir

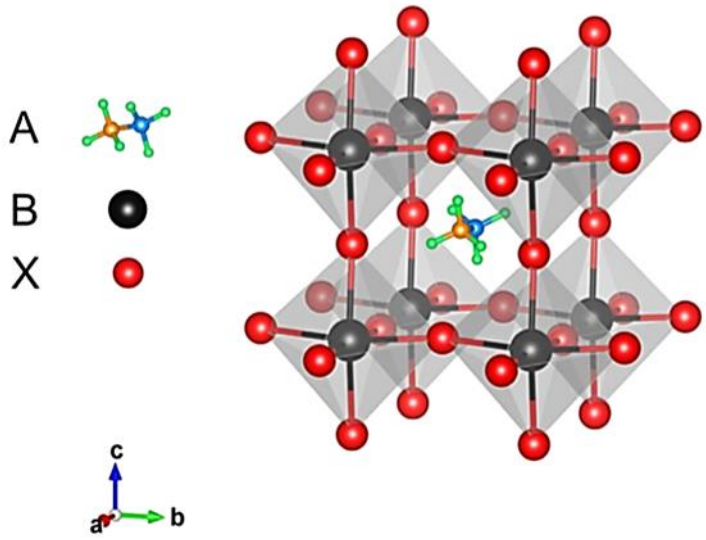
Perovskit güneş pilleri bu kriterlerin her ikisini de karşılayabilir. Düşük malzeme maliyeti, üretim kolaylığı ve kolay rulodan ruloya işleme perovskit güneş hücrelerini çok heyecan verici bir seçim haline getirmektedir. Ayrıca çeşitli araştırma gruplarının zaten % 20'den fazla güç dönüşüm verimliliğine sahip olduğu bildirilmiştir [40]. Şekil 3.1. diğer güneş teknolojilerine kıyasla perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği gelişimini göstermektedir.



Şekil 3.1: Perovskite güneş pillerinin diğer güneş teknolojilerine kıyasla güç dönüşüm verimliliğinin gelişimi. [41]

3.1. Perovskit

Perovskit genel kristal yapısı ABX_3 olan bir kristal yapıdır. Burada A, elektronun +1 boşluğu olan bir katyondur. B aynı zamanda +2 boşluğu olan bir katyondur. X, bir anyondur (halojen veya oksijen). A ve B'nin farklı elektronegatiflik ve boyuta sahip katyonlar olduğu durumlarda X, hem A hem de B'ye bağlı bir anyondur. Kristal kübikin simetrik amaçları nedeniyle, A atomunun B atomundan daha düşük elektronegatifliğe ve daha büyük atom yarıçapına sahip olması önemlidir. Şekil 3.2. perovskitin genelleştirilmiş kafes yapısını göstermektedir.



Şekil 3.2: Perovskit ($ABX3$) kafes yapısı. [42]

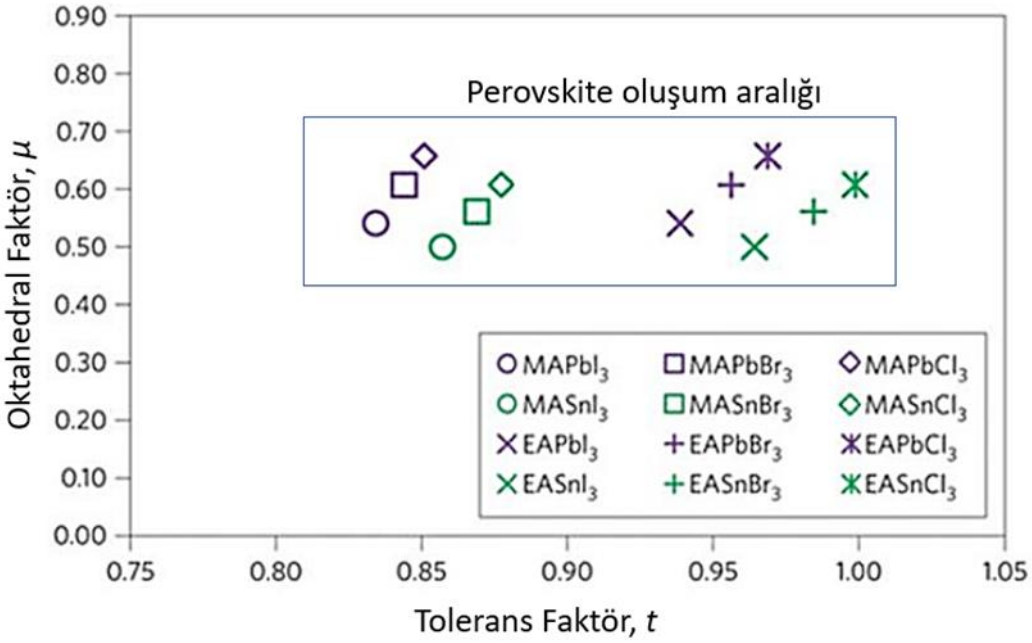
Perovskit oluşturmak için A. B ve X'in iyonik yarıçaplarının aşağıdaki tolerans ve oktahedral faktörleri karşılaması gerekmektedir [43]. Denklem (5) ve (6) 'da tolerans ve oktahedral faktör hesaplamaları için formüller görülmektedir.

$$t=\frac{R_A+R_x}{\sqrt{2(R_B+Rx)}} \tag{5}$$

$$\mu=\frac{R_B}{Rx} \tag{6}$$

Burada RA, RB ve RX sırasıyla A, B ve X'in iyonik yarıçaplarıdır.

Tolarans ve oktahedral faktör hesaplamalarının perovskit kristalinin oluşması için gerekli aralığı belirtmektedir. Tolerans faktör 0.81 ve 1.11 aralığında, oktahedral faktör 0.44 ve 0.9 aralığına perovskit kristalini oluşturmaktadır.



Şekil 3. 3 : Tolerans ve oktahedral faktör sınırlarını karşılayan kurşun halid perovskit için malzeme kombinasyonları. [44]

3.2. Perovskit Aygıt Tipleri

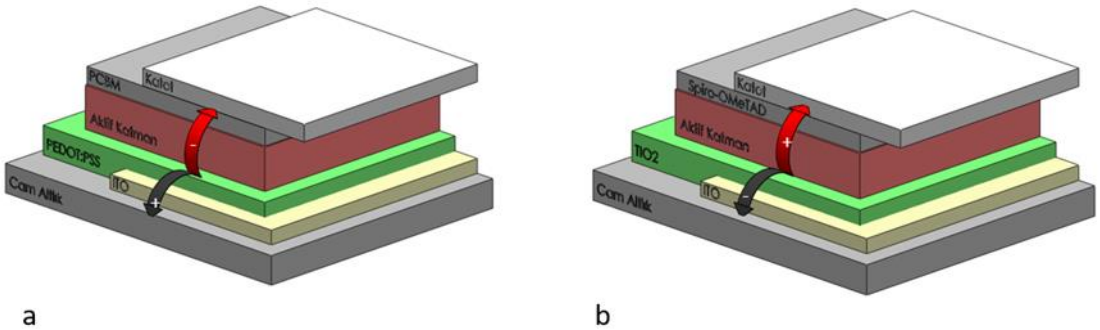
Perovskit güneş pillerinde kullanılan malzemelerin ışığı soğurma ve yük iletimi özelliklerini karşılaması gerekmektedir. Işığın soğurulmasındaki en önemli kriter perovskit malzemesinin bant aralığıdır. Perovskit güneş pillerinde kullanılan malzemelerin çeşitleri ve konsantrasyonları bant aralığını etkilemektedir. Perovskit güneş pillerinde foton soğurulduğunda oluşan eksitonların bağlanma enerjileri organiklere göre daha yüksektir. Eksitonlar için iki durum söz konusudur; elektron ve boşluklarelektrotlara ulaşmadan yeniden birleşebilir (rekombine olabilir) ya da elektrotlara ulaşarak elektrik akımı oluşmasını sağlayabilirler.

Perovskit yarıiletkenlerde eksitonların difüzyon mesafesi organik yarı iletkenlerden çok daha uzundur. Bu sebeple yük taşıyıcı hareketliliği (mobilite), aktif katmanın kalınlığı ile ters orantılıdır ve yüklerin rekombine olmaması için aktif katmanın kalınlığı 200-300 nm civarında tutulmaktadır. Dengeli elektron ve deşik mobilitesi aygıtın performansı açısından önemlidir. Mobiliteyi etkileyen faktörlerden biri de aygıt yapısıdır.

Eksitonların iletilmesi, elektrik akımının oluşması ve kararlılık özelliklerinin daha iyi olması nedeydi farklı aygıt yapıları kullanılmaktadır.

3.3. Normal ve Tersine Yapıdaki Perovskit Güneş Pilleri

Normal yapıdaki perovskit güneş pilleri iş fonksiyonları farklı iki metal arasında HTL ve ETL katmanlarını içeren ITO/PEDOT:PSS/PEROVSKİT/PCBM/Ca/AL yapısından oluşmaktadır. Tersine yapıdaki perovskit güneş pilleri ise ITO/TiO2/PEROVSKİT/ Spiro-OMeTAD /V2O5/Au 'dır. Bu iki yapı arasındaki temel fark iş fonksiyonuna sahip metal elektrotlar ve boşluk ileten HTL, elektron ileten ETL katmanlarıdır. Kojima'nın 2009' da yaptığı çalışmada TiO2/PEROVSKİT/Pt yapısında saydam iletken oksit bir elektrot ile yarı geçirgen metal bir elektrot arasına koyarak yaklaşık %3.8 lik bir güç dönüşüm verimi elde etmiştir [45]. Araştırmalar daha sonra normal yapıdaki pillere de yönelmiştir. Normal yapıda kullanılan PEDOT:PSS asidik yapısı nedeniyle ITO katmanına zarar vermektedir. Bu durum normal güneş pillerinin kararlılığını etkilemektedir. Tersinir yapıda kullanılan TiO2 ile bu durum önlenmiştir. Tersinir yapıda kullanılan metal elektrotlar (Pt, Au, V_2O_5) normal yapıda kullanılan Al'ye göre oldukça pahalıdır. Bu durum tersinir yapıda peroskite güneş pillerinin ticarileşmesini etkilemektedir. Normal yapıda üretilen perovskit güneş pillerine artan ilgi nedeniyle bu tez çalışmasında normal yapıda perovskit güneş pilleri hazırlanmış ve kararlılığa etkisi incelenmiştir. Şekil 3.4.'de normal ve tersine yapıda üretilen güneş pillerinin cihaz mimarisi görülmektedir.



Şekil 3. 4 : (a) Normal yapıda (b) Tersinir yapıda aygıt mimarisi.

BÖLÜM 4. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILAN MALZEMELER

4.1. Perovskit Malzemeleri

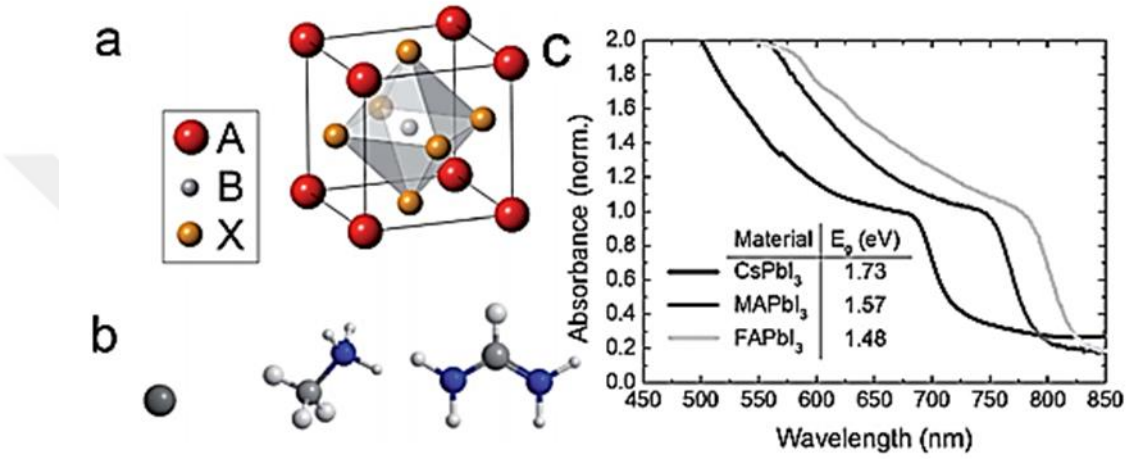
A ve B'nin farklı elektronegatifliği ve boyutu olan katyonlar olduğu durumlarda X hem A hem de B'ye bağlı bir anyondur. Kristal kübik simetrik amaçlar nedeniyle A atomunun B'den daha düşük elektronegatifliğe ve daha büyük atom yarıçapına sahip olması önemlidir. Aynı kristal yapıya sahip herhangi bir malzemeye perovskit malzeme denir. Katyonlara ve anyonlara bağlı olarak, süper iletkenlik, iyonik iletkenlik, yüksek termal güç vb. gibi farklı özellikler sergilerler. Fotovoltaik hücreler için kullanılan perovskitteki spesifik malzeme bileşimine organometalik halidler denir ve ilk olarak 1978'de Weber tarafından keşfedilmiştir [46].

Metil amonyum (MA) veya formamidinyum, (A),(B) olarak metal benzeri kurşun (Pb) veya kalay (Sn) ve X olarak bromür (Br_3), iyodür (I_3) veya klorür gibi halid (Cl_3) 'ün (X_3) malzemeleri kullanılır. Perovskit için yararlı özellikler şunlardır; daha fazla ışığın emilmesini sağlayan düşük bant aralığı, çünkü daha geniş bir ışık spektrumu eksitonsları uyarmak için yeterli enerjiye sahip fotona sahiptir. Oluşturulan elektron ve boşlukların çok fazla direnç olmadan malzemenin içinden geçmesine izin veren yüksek şarj taşıyıcı hareketliliğine ve elektron-hole çiftini rekombinasyondan koruyan yüksek bir difüzyon uzunluğuna sahiptir.

4.1.1. MAI ve FAI Metilamonyum iyodür- Formamidinyum İyodür

CH_3NH_3 ya da MAI formülüne sahip olan Metilamonyum iyodürler organik halojenürlerdendir. Genellikle beyaz veya açık renkli tozlardır. Metilamonyum kurşun iyodür klasik endüstriyel üretim yöntemleri kullanılarak üretilebilen birkaç perovskit malzemesinden biri olmasına rağmen boyutlandırılabilirliği ve kararlılığı ile ilgili birkaç probleme sahiptir. Perovskitlerin gerçek potansiyellerini açığa çıkarmak için yeni üretim

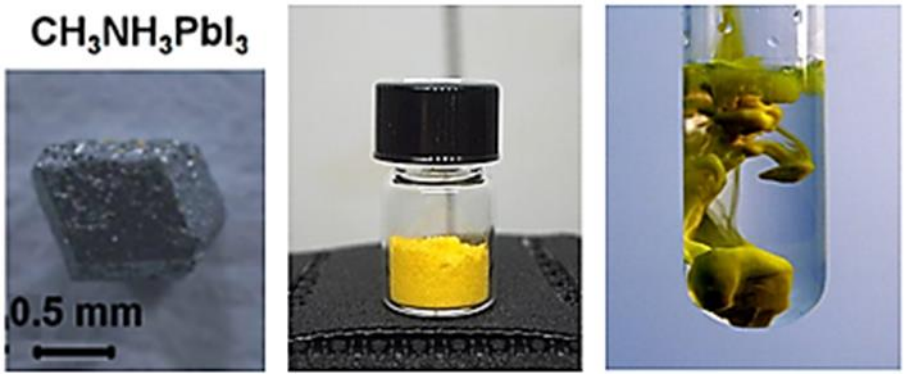
yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü kompleks kristal yapıdaki organik ve inorganik moleküllerin karışımını yapmak zordur. Organik elementler hibrit malzemenin ışığın etkin bir şekilde absorbe edilme ve yayılması için önemli olduğundan dolayı hassastır. Şekil 4.1. farkı perovskit malzemeleri kullanıldığında ışığı absorbe etme kabiliyetleri görülmektedir. MA kullanıldığında bant aralığı daha geniştir. Bu durum eelektron ve boşluk iletiminde zorluğa neden olabilir.



Şekil 4.1 : A katyonunu değiştirerek perovskit bant aralığını ayarlama. (a).ABX3 perovskit kristal yapısı. (b) Üç A bölgesi katyonunun atomik yapısı (c) A'nın sezyum (Cs). metilamonyum (MA) veya formamidinyum (FA) olduğu APbI3 perovskitleri için UV-Vis spektrumları.

CH_5IN_2 formülüne sahip olan Formamidinyum iyodür, yaygın olarak kullanılan metilamonyum kurşun iyodürden (~ 1.57 eV'ye kıyasla 1.48 eV) daha dar bir bant aralığı gösterir ve bu nedenle optimum güneş dönüşüm verimliliğine daha yakındır. PbI_2'de formamidyum iyodür ile araya yerleştirilen dimetilsülfoksit (DMSO) moleküllerinin doğrudan moleküller arası değişimi ile $FAPbI_3$ kristalizasyonu yaklaşımı ile % 20'nin üzerinde performansa sahip cihaz imal edilmiştir. Fakat imal edilme kolaylığı ve maliyeti göz önüne alındığında MAI'ya göre oldukça pahalıdır. Perovskit için MAI ve FAI perovskit hibrik yapısını oluşturan öncü malzemelerdendir [47].

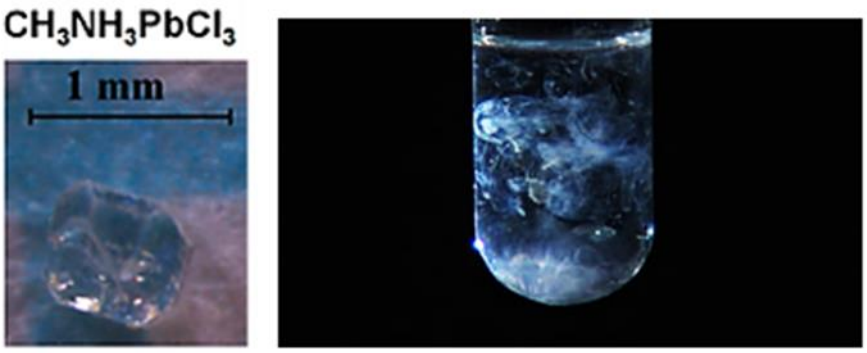
4.1.2. PbI_2 Kurşun İyodür



Şekil 4.2 : PbI_2'nın mineral,toz ve çözelti hali.

Kurşun (II) iyodür PbI_2 formülüne sahip bir tuzdur. Oda sıcaklığında, ısıtıldığında turuncu ve kırmızı olan parlak sarı kokusuz kristal bir katıdır [48]. Eskiden plumbous iyodür denilen bileşiğin hali hazırda güneş pilleri ve X-ışını ve gama ışını detektörleri gibi birkaç özel uygulaması bulunmaktadır. Orta derecede yüksek sıcaklıklarda ışıkla ayrışır ve bu etki patentli bir fotoğraf işleminde kullanılmıştır [49]. Kurşun iyodür daha önce bazı boyalarda iyodür sarı adı ile sarı bir pigment olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte bu kullanım toksisitesi ve zayıf stabilitesi nedeniyle büyük ölçüde kesilmiştir. Kurşun (II) iyodür (PbI_2) 'nin tamamen veya kısmen kurşun (II) klorür ($PbCl_2$) ile ikame edilmesinin metilamonyum kurşun halid **(**$MAPbI_3$) film morfolojisi üzerinde ve aynı zamanda optoelektronik üzerinde önemli bir etkisi de bulunmaktadır [49]. Şekil 4.2. PbI_2'nın mineral,toz ve çözelti halini göstermektedir.

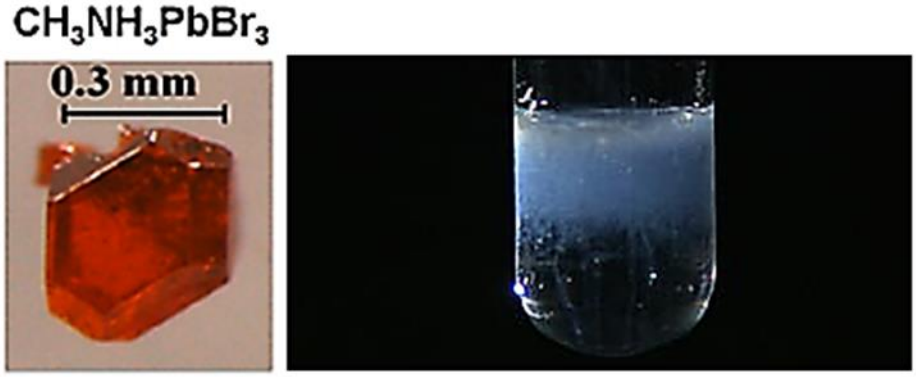
4.1.3. $PbCl_2$ Kurşun Klorür



Şekil 4.3 : $PbCl_2$'nın mineral ve çözelti hali.

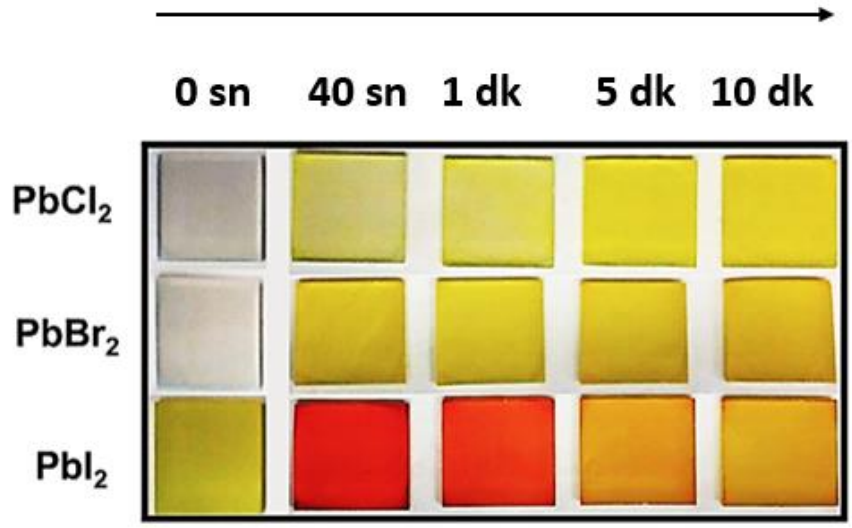
Kurşun (II) klorür ($PbCl_2$), ortam koşulları altında beyaz bir katı olan inorganik bir bileşiktir. Suda az çözünür. Kurşun (II) klorür kurşun esaslı en önemli reaktiflerden biridir. Halide mineraller sınıfında yer alır. Kurşun klorür metil amonyum kurşun üretiminde öncü malzeme olarak kullanılır. Şekil 4.3. $PbCl_2$'nın mineral ve çözelti halini göstermektedir.

4.1.4. $PbBr_2$ Kurşun Bromür



Şekil 4.4 : PbCl2'nın mineral ve çözelti hali.

Kurşun (II) bromür, $PbBr_2$ formülüne sahip inorganik bileşiktir. Beyaz bir tozdur. Tipik kurşunlu benzinlerin yakılmasında üretilir. PbI_2 ve $PbCl_2$ ile en yaygın olarak kullanılan iyonlarındandır.

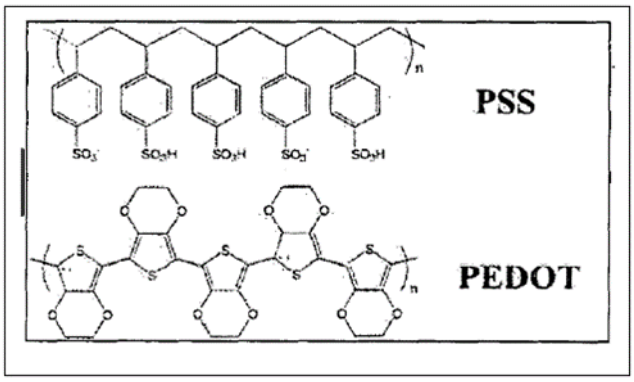


Şekil 4.5 : Kurşun halid öncü filmlerin zamana bağlı değişimi. [49].

PbI_2, $PbBr_2$ veya $PbCl_2$ katmanının $MAPbBr_3$'e dönüşümü numunelerin bir MABr çözeltisine daldırılmasıyla Cl ve I anyonlarının Br anyonları ile değiştirildiği aynı zamanda MA^+ katyonlarının katılmasıyla üretilir. Bu çalışmada perovskit yapıyı oluşturmak için PbI_2 $PbCl_2$ kullanılmıştır. PbI_2 reaksiyon verme süresi diğerlerine göre daha kısadır. Şekil 4.5. kurşun halid öncü filmlerin zamana bağlı değişimini göstemektedir. PbI_2 diğer perovskit malzemelerine göre uygulandığı ilk andan itibarenrenk dönüşümü göstermiştir. Perovkite güneş pilerine ait karakteristik kahverengi renk tonu PbI_2 malzemesi ile daha kısa sürede oluşturğu görülemektedir.

4.2. PEDOT:PSS

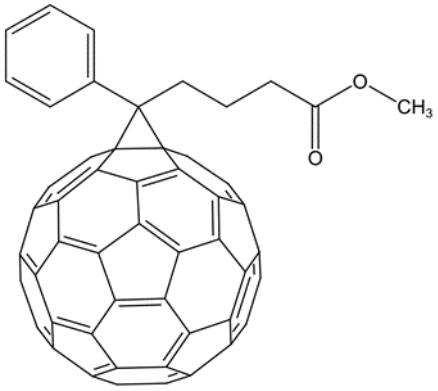
Perovskit güneş pillerinde ITO'dan sonra ikinci katmanı oluşturan poli (3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat (PEDOT:PSS), iki iyonomerden oluşan bir polimer karışımıdır. Bu karışımdaki bir bileşen, sülfonatlanmış bir polistiren olan sodyum polistiren sülfonattan yapılmıştır. PEDOT:PSS, iletken organik termoelektrik malzemeler arasında en yüksek verime sahiptir ve en büyük uygulaması, yüksek sünekliğe sahip şeffaf, iletken bir polimerdir [50] .



Şekil 4.6 : PEDOT:PSS Konjuge Yapısı.

4.3. PC61BM

PCBM, fulleren türevi [6,6] -fenil-C61-bütirik asit metil esterin ortak kısaltmasıdır. Organik veya perovskit diğer polimerler gibi elektron verici malzemelerle birlikte kullanılır. Perovskit güneş pillerinde elektron ileten katman (ETL) olarak kullanılır. İş fonksiyonu nedeyle aktif katman ve metal elektrot arasında basamak görevi görür. PCBM, ilk olarak 1990'larda sentezlenen C60 buckyball'un bir fulleren türevidir. Araştırmacılar PCBM yapısını futbol topuna benzetmiştir [51].

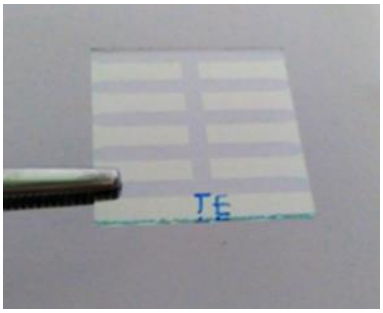


Şekil 4.7 : PCBM Konjuge Yapısı.

4.4. ITO (Indium Kalay Oksit)

ITO (Indium tin oxide, indiyum kalay oksit): Şeffaf ve yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle güneş pillerinde iletlen şeffaf katman olarak kullanılmaktadır. Üretim teknolojisi pahalı, indiyum kaynakları kısıtlıdır. ITO, elektriksel iletken ve optik geçirgen bir ince film kaplama çeşitlidir. OPV OLED displaylerde iletken katman veısı bariyerleri

olarak kullanılmaktadır. ITO kaplamalar 1.3x10-4 ohm.cm' den düşük özdirence sahip olup görünür bölgede ışık geçirgenliği %85 den yüksektir [52].



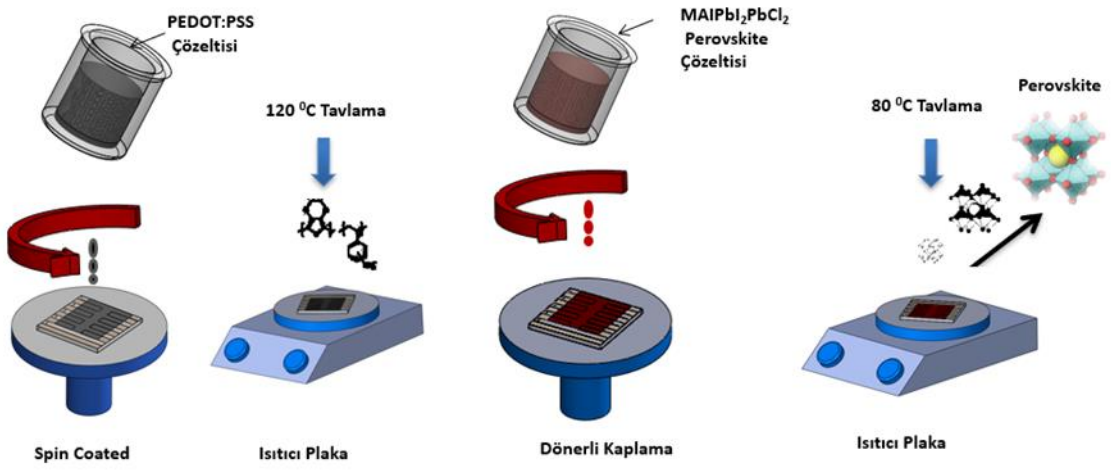
Şekil 4.8 : ITO Kaplı Cam.

BÖLÜM 5. YÖNTEMLER VE KARAKTERİZASYON

5.1. İnce Film Kaplama Teknikleri

5.1.1. Döndürmeli kaplama (spin coating) yöntemi

Döndürmeli kaplama yöntemi, homojen ince film üretimi açısından geleneksel olarak kullanılan ucuz, kolay ve çözücü bağımlı bir yöntemdir. Perovskit güneş hücresi üretiminde de farklı katmanların üretilmesinde bir ya da birden fazla adımlı olarak kullanılan kolay bir yöntemdir. Uygulaması oldukça kolaydır. Cam altlık döndürmeli kaplama yüzeyine sabitlenmekte ve solüsyon malzeme belirlenen mililitrelerde (ml) cam altlık üzerine damlatılmaktadır.



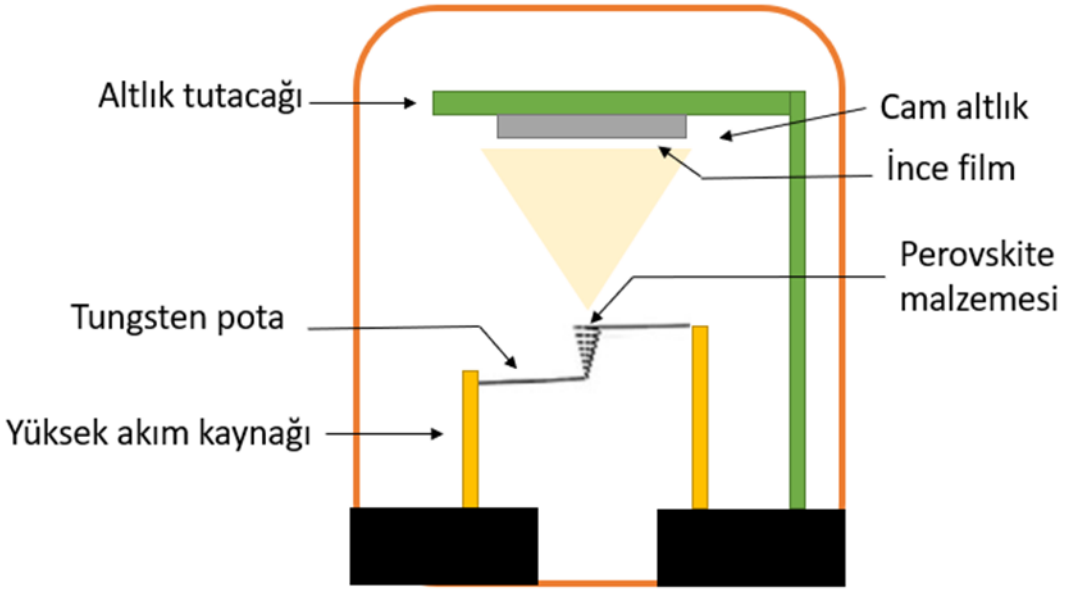
Şekil 5.1 : Spin kaplama yöntemi ile Perovskit güneş hücresi üretimi.

Kaplanmak istenen çözelti döndürmeli kaplama cihazının rotasyonel dönme hareketinden dolayı homojen olarak yüzeye yayılmakta ve fazlalık malzeme merkezkaç kuvveti ile altlık malzemeden uzaklaştırılmaktadır. Döndürmeli kaplama yöntemi ile cam, plastik kuartz ve silicon gibi birçok farklı altlık malzeme üzerine perovskit güneş hücresi

üretmek mümkündür. Burada önemli olan parametreler ise solüsyon ve çözücüye bağlı olarak altlık malzeme seçimi, altlık malzeme sıcaklığının belirlenmesi ve kaplama cihazının hızının belirlenmesidir [53].

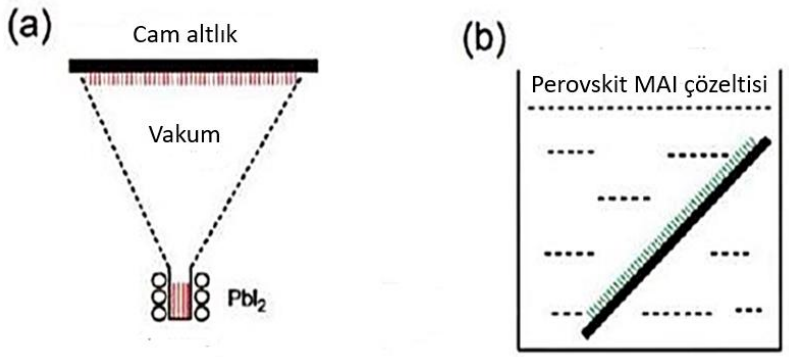
5.1.2. Termal buharlaştırma

Termal buharlaştırma yöntemi ince film üretim tekniklerinde en çok kullanılan yöntemlerden bir diğeridir. Yöntem temel olarak vakum altında (~10-6mBar) buharlaştırılmak istenilen malzemelerin yüksek sıcaklıkta buharlaştırılarak taban malzeme üzerine büyütülmesi ilkesine dayanır. Perovskit güneş hücrelerinde ilk olarak 2013 yılında Liu ve çalışma arkadaşları tarafından uygulanmıştır. Şekil 5.2'de şematik gösterimi bulunan termal buharlaştırma yöntemini Liu ve çalışma arkadaşları 10^{-5} mBar basınç seviyesinde Metilamonyum İyodür (CH_3NH_3I) ve Kurşun Klorür ($PbCl_2$) organik ve inorganik tuzlarını eş zamanlı ve iki farklı kaynakta 4:1 molar oranında olacak şekilde buharlaştırarak FTO (Florine Katkılı Kalay Oksit) taban malzeme üzerine büyütmüşlerdir. Şekil 5.3. 'den de görüleceği gibi solüsyon yöntemine kıyasla termal buharlaştırma yöntemi ile kristal hacim oranı çok daha yüksek perovskit güneş hücreleri üretmek mümkündür.



Şekil 5.2 : Termal buharlaştırma yöntemi ile Perovskit güneş hücresi üretimi.

5.1.3. İki adımlı daldırarak kaplama yöntemi



Şekil 5.3 : İki adımlı daldırarak kaplama yöntemi.

Şekil 5.3 ’de şematik gösteriminden anlaşılacağı gibi üretim yöntemine iki adımlı denmesinin sebebi ilk adımda metal halide filmin döndürmeli kaplama ya da termal buharlaştırma yöntemi ile oluşturulmasından kaynaklıdır. İkinci adımda ise birinci adımda elde edilen malzeme organik katyonlar içeren çözeltiye daldırılarak perovskit yapısı oluşturulması sağlanır. Bu yöntemde doğru çözücülerin seçilmesi büyük önem arz etmektedir. Daldırma solüsyonunda organik tuz çözünebilmeli ancak taban malzemeye önceden kaplanmış metal halide film çözünmemelidir [54]

5.2. Perovsite Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

5.2.1. Akım-gerilim karakterizasyonu

Güneş pillerinin karakterizasyon yöntemlerinde güneş spektrumunu üretebilen güneş simülatörleri kullanılmaktadır. Güneş pillerinin verimlerinin ölçülmesinde genelde kuzey yarımküre için standartlaştırılmış dünya yüzeyine 48,2°' lik açıyla gelen bir fotovoltaik spektrum ile eşleşen 1000 W/m^2 ışık AM 1.5 spektrumu kullanılıp uygun cihazlarla pile ait akım-gerilim karakteristiği elde edilmektedir.

5.2.1.1. Açık devre gerilimi (V_{oc})

Pilden geçen akımın sıfır olduğu anda ölçülen pil gerilimi V_{oc} olarak adlandırılmaktadır. Yani pilin dış devresindeki yük direncinin (RL) devre direncinden büyük olduğu andaki gerilimdir. Böyle olduğu anda devreden akım geçmez ve bu gerilim V_{oc} olarak gösterilir.

5.2.1.2. Dolum (Fill) faktörü (FF)

Hem açık devre hem de kısa devre koşullarında güneş pilinden çıkarılan güç sıfırdır. Dolum faktörü güneş pilinden maksimum devre ile açık devre voltajı ve kısa devre akımı çarpımı arasındaki oran olarak tanımlanabilir. Güneş pilinin iç seri direncinden kaynaklanmaktadır. Bu direnç arttıkça dolum faktörü azalmaktadır. Dolum faktörü pilin maksimum gücünün (P_{max}) açık devre gerilimi ile kısa devre akımının çarpımına oranı ile bulunmaktadır ve fotonla üretilen yük taşıyıcılarının güneş hücresinden ne kadar kolay alındıklarının bir ölçüsünü verir. FF, bu nedenle fotovoltaik hücrenin kalitesinin bir göstergesidir. Bir güneş pili için FF değeri aşağıdaki denklem ile elde edilir.

$$FF=\frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \tag{7}$$

5.2.1.3. Kısa devre akımı (JSC)

Kısa devre akımı (JSC), aygıta Voc açık devre gerilimi sıfır iken aydınlatma altında elde edilen akımdır. JSC, ışık etkisiyle üretilen yük taşıyıcı yoğunluğu ve perovskit yarı iletkenlerdeki yük taşıyıcı haraketliliği ile belirlenir: n taşıyıcı yük yoğunluğu, e elementel yük, μ mobilite (yük hareketliliği) ve E elektrik alandır.

$$ISC=ne\mu E \tag{8}$$

JSC, perovskit güneş pilinin konsantrasyonu ile düşük bant aralığı, filmin morfolojisi ve absorplanan ışığın geniş ışık spektrumu kısa devre akım değerini etkilemektedir.

5.2.1.4. Güç dönüşüm verimi (PCE)

Güç dönüşüm verimliliği (Power conversion efficiency, PCE), bir güneş enerjisini diğeriyle karşılaştırmak için kullanılabilecek en yaygın parametredir ve bir güneş pilinden giriş gücüne çıkarılabilen maksimum güç arasındaki oranıdır. PCE, çıkış gücü yoğunluğunun maksimum güç noktasındaki değerin (Pmax, W/m2) gelen ışık ışınıyla (PL, W/m2) oranından elde edilir. 25 ^{0}C'de standart AM 1.5 G similatör altında, herhangi bir güneş pili için denklem aşağıdaki gibi hesaplanan geleneksel verimlilik değeridir. PCE hesaplması Denklem (9)'da belirtilmiştir.

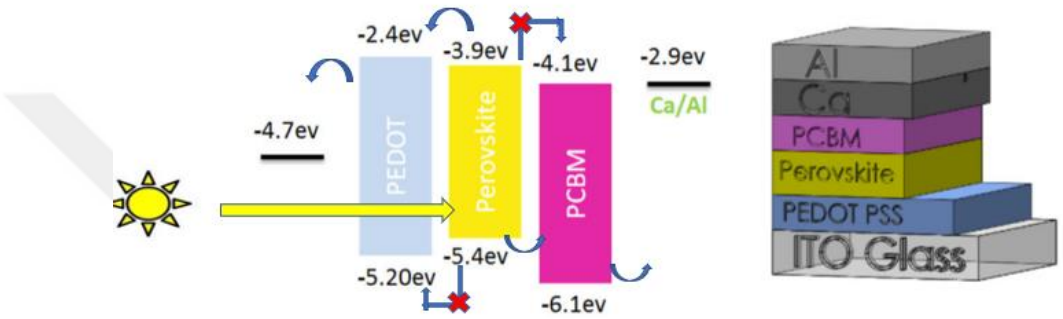
$$PCE=\frac{P_{max}}{P_L}=\frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_L} \quad (9)$$

5.3. UV-Vis karakterizasyonu

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Burada önemli olan parametreler ise absorblanan ışığın dalga boyu ve parçacığın yaptığı hareketin şiddeti ya da parçacığın enerjili parçacık olan ışığa tepkisidir. Böylece parçacığın soğurduğu foton onun bir üst enerji seviyesine geçmesini sağlayacak enerjiyi vermiş olacak ve dolayısıyla spektrumda belli bir aralıkta sönümleme yapmış olacaktır. Bu nedenle güneş pillerinde UV ölçümler alınarak fotonun üst enerji seviyesine geçebilecek enerjisinin gözlenmesi sağlanmaktadır [55].

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

6.1. Perovskit güneş pilleri çalışma sistemi



Şekil 5.4 : Perovskit güneş pillerinin nasıl çalıştığını gösteren şematik enerji bant diyagramı.

Sarı oklu bir güneş olarak gösterilen bir ışık kaynağından gelen fotonlar, camdan ve şeffaf elektrottan perovskit katmanına ulaşır. Aktif perovskit tabakasında foton emilir ve fotonların enerjisi perovskit malzemenin enerji boşluğunun üzerindeyse perovskit malzemesinden bir elektron kopararak ekziton oluşmasını sağlar Eksiton şeffaf elektrot ile metalik elektrot arasındaki çalışma fonksiyonu farkından kaynaklanan dâhili potansiyel ile serbest yük taşıyıcılarına ayrılır. Elektronlar HTL'ye taşınırken boşluklar ETL'ye taşınır. Oradan elektronlar şeffaf elektroda delik (boşluk) metalik elektroda taşınır. Daha sonra elektron iki elektrodu bağlayan tel boyunca hareket eder ve hareketli elektronlar tarafından bir akım üretilir. Metalik elektrotta elektron ve delik yeniden birleşir. PSC'nin düzgün çalışması için her katmanın enerji seviyelerinin dikkatlice planlanması gerekmektedir. Çünkü hareketli elektronlar ve boşluklar toplam enerjiyi en aza indirgemek için yeniden birleşmek ister. Ancak yük taşıyıcıları aynı zamanda enerji koruyucularıdır yani her zaman minimum direnç yolunu alacaklardır. Sağ tabaka yapısı ile hücredeki rekombinasyonun bir kısmı yük taşıyıcıların farklı bir yol izlemesine izin verilerek bloke edilecektir. Bu ETL LUMO'nun elektronun gitmesi için daha çekici bir

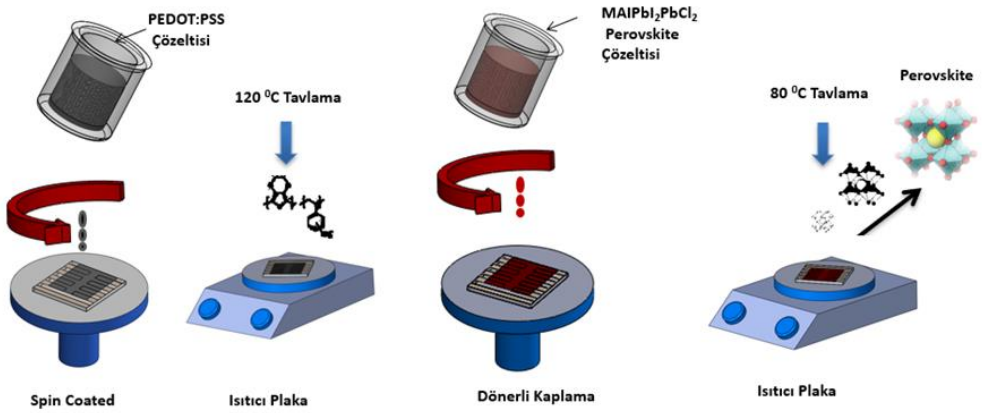
yol oluşturan aktif katmanlar LUMO'dan biraz daha düşük olmasıyla yapılır. Aynı şey deliklerin gitmesi için daha çekici bir yol oluşturan aktif katmanlar HOMO'dan biraz daha yüksek olması gereken HTL HOMO için de geçerlidir. Bu hücredeki her katman için aynıdır, her katman yük taşıyıcı taşıma zincirinin yukarıdaki Şekil 5.4.'te görüldüğü gibi çalışması için daha yüksek HOMO veya daha düşük LUMO'ya sahiptir.

6.2. Perovskit Güneş Pillerinin Hazırlanması

Aşağıdaki bölümler, perovskit güneş pilleri için üretim sürecinin nasıl yapıldığını, üretilen hücrelerin nasıl ölçüldüğünü yapılan kararlılık çalışmalarını ve 2 inç^2'lik hücreleri nasıl yapıldığını açıklamaktadır.

PSC yapmak için prosedür adımları aşağıda görüldüğü gibi kronolojik sırayı takip etmektedir.

a) ITO kaplı cam altlık temizleme,
b) PEDOT:PSS boşluk ileten HTL katmanının döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanması,
c) Perovskit aktif katmanın döndürmeli yöntem ile kaplanması,
d) PC61BM Elektron ileten ETL katmanının döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanması,
e) 10 nm kalsiyum (Ca) katmanın ve 100 nm Aluminyum (Al) katot katmanının termal buharlaştırıcı ile kaplanması,
f) Enkapsülasyon cam katmanının reçine ile kaplanması,
g) Karakterizasyon .



Şekil 6.1 : Perovskit güneş pili deney prosedürü.

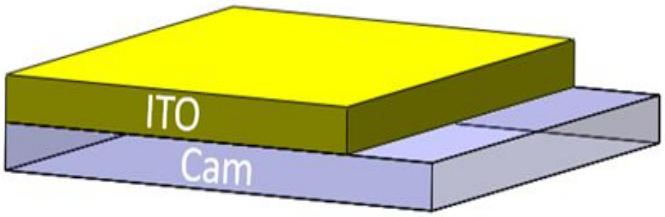
Perovskit güneş pilleri cam üzerinde çözelti ile nano boyutta kaplanan filimlerin birbiri ile entegre olarak akım voltaj üretilmesi ile çalışmaktadır. Filmlerin biriktirilmesi için 2 inç^2'lik cam altık ve 8 hücreli deney altlığı kullanılmıştır. Perovskit güneş pillerinde normal yapı tercih edilmiştir. Normal yapıdaki perovskit sistemi ITO/PEDOT:PSS/MAIPbI$_2$Cl$_2$/PCBM/Ca/Al 'den oluşmaktadır. Normal yapı için boşluk ileten katman olarak PEDOT:PSS katmanı kullanılmıştır. Aktif katman olarak MAIPbI$_2$Cl$_2$ üç farklı malzeme ve akseptor olarak PC61BM kullanılmıştır. Katot olarak kalsiyum (Ca) ve alüminyum(Al) kullanılmıştır. Şekil 6.1. perovskit güneş pili deney prosedürü gösterilmektedir.



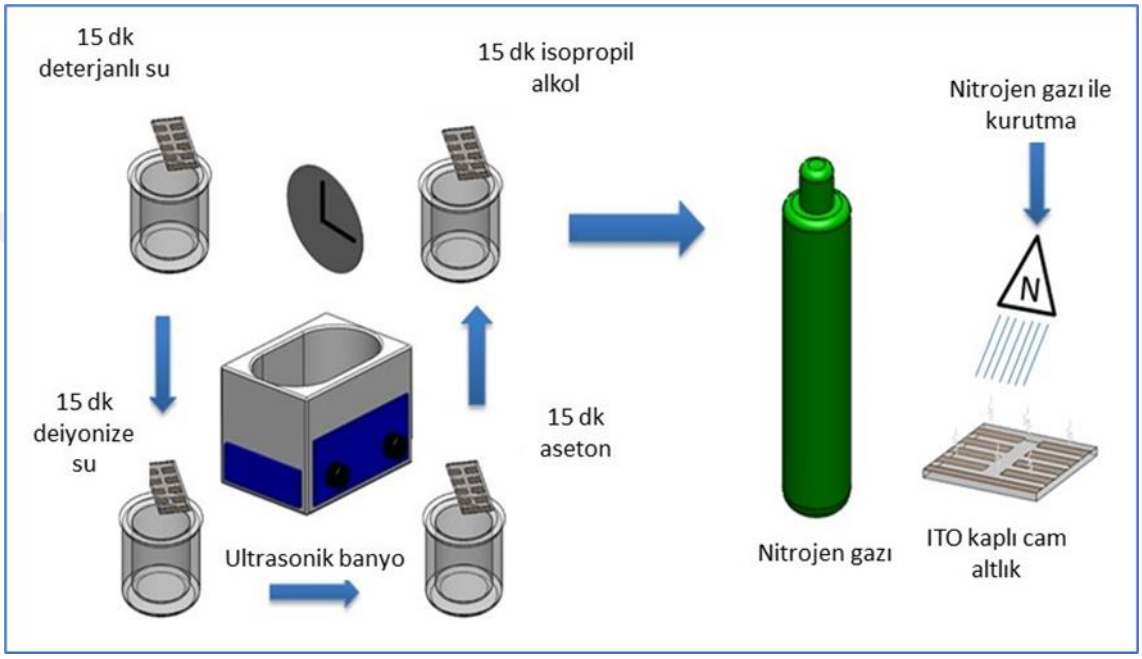
Şekil 6.2 : Fotonik Elektronik Sensörler Laboratuvarı. (TÜBİTAK MAM)

6.3. ITO Kaplı Cam Altlıkların Temizlenmesi

İndiyum kalay oksit (ITO) %85 ışık geçirgenliği ile Dünya'daki tek saydam iletken metaldir. İndiyum kalay oksit (ITO) yaklaşık olarak yüzey direnci 15 Ω'dur. Güneş pilleri, ışık yayan diyotlar gibi optoelektronik cihazların yapımında önemli bir malzemedir. ITO/Cam kaplı altıkların hazırlanan çözeltilerin dönerli kaplama yöntemi ile kaplanmadan önce temizlenmesi gerekir, çünkü yüzeydeki küçük bir toz parçacığı bile son hücrelerin performansını etkileyecektir. Cam altıkların temizlenmesi 5 aşamadan oluşmaktadır. Birinci ve dördüncü aşamalarda ultrasonik banyo kullanılmıştır. Birinci aşamada cam altıklar beher içerisine yerleştirilerek içerisine 1:20 arasında saf su ile karıştırılan deterjanlı su kullanılmışır. Deterjanlı su içerisine yerleştirilen ITO kaplı cam altıklar 15 dk boyunca ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. İkinci aşamada cam altıklar deiyonize su içerinde alınarak 15 dk ultasonik banyoda bekletilmiştir. Üçüncü ve dördüncü aşamalarda ise sırasıyla aseton ve isopropil alkol ile 15 dk bekletilmiştir. Son aşamada cam altıklar üzerindeki kalıntılardan kurtılmak için azot ile kurutularak ozon uygulanmıştır. Şekil 6.4. ITO kaplı camların temizlik aşamalarının şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 6.3 : ITO kaplı altlık yapısı.



Şekil 6.4 : ITO kaplı camların temizlik aşamalarının şematik gösterimi.

6.4. Normal Yapıda Üretilen Aygıtlara Elektron İleten PEDOT:PSS Katmanının Kaplanması

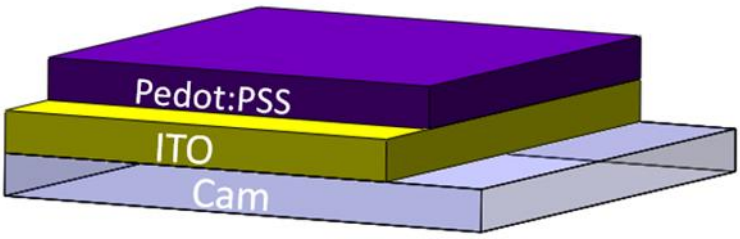
İletken bir polimer olan PEDOT . poli- (3.4-etilenedioksitiofen) (PEDOT) ile poli (stiren sülfonat)'tan oluşan sulu bir dispersiyondur. ITO kaplı cam ile aktif perovsikte katmanı arasında iş fonkisyonu nedeniyle boşluk iletlen HTL katman olarak kullanılmaktadır. ITO'nun iş fonksiyonu ile aktif katman HOMO seviyesi arasında bir katman oluşturur. Aktif katmanda oluşan eksitonların ayrışması ile oluşan pozitif ve negatif elektronların anot olan ITO katmanına ulaşması için gerekli olan difizyon mesafesini kısaltır. Perovskit aktif katmanda oluşan eksitonların difizyon mesafesi yaklaşık 20 nm'dir.

Bu çalışamada tersinir yapıda üretilen bütün hücreler ve 2'inç^2'lik hücre atmosfer koşullarında döndürmeli kaplama yöntemi ile ITO üzerine Heraeus Clevios GmbH'den

satın alınan pH 500 marka PEDOT:PSS ile kaplandı. PEDOT:PSS agregasyonu önlemek için 0.45 um filitre kullanılarak süzülmüştür. Filitreden geçirilen PEDOT:PSS Tablo 6.1.'de ki paramatreler kullanılarak kaplanmıştır. 120 °C' de 10 dakika süresince tavlama uygulanmıştır.

Tablo 6.1 : PEDOT:PSS kaplama parametreleri.

	Adım 1	Adım 2
Kaplama hızı (rpm)	2000	6000
Hızlanma	1000 rpm/sn	1000 rpm/sn
Kaplama süresi (sn)	5 sn	20
Kaplama miktarı	80 µl	80 µl



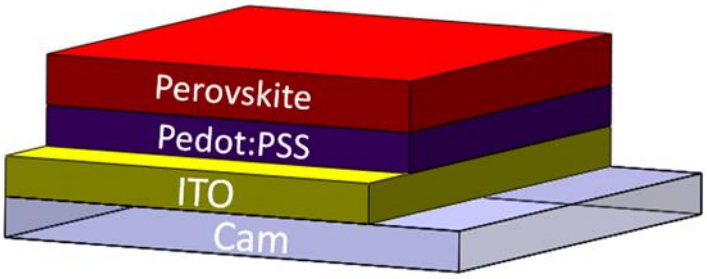
Şekil 6.5 : PEDOT:PSS kaplı altlık yapısı.

6.5. Aktif Katmanın Hazırlanması ve Kaplanamsı

Bu aşamada aktif katmanda eksitonların oluşturulması için organik MAI ve inorganik PbI_2 ve $PbCl_2$ belirli konsantrasyonlarda eldivenli kutu (glovebox) içerisinde dimetilformamid (DMF) içerisinde çözünmesi için manyetik karştırıcı üzerinde 70 ^{0}C 2 saat süre ile bekletildi. Eldivenli kutu içerisinde azot ortamında ve O_2 seviyesi 100ppm altında hazırlandı. Normal yapıdaki perovskit güneş pillerini hazırlamak için eldivenli kutu içerisinde dönerli kaplama yöntemiyle PEDOT:PSS üzerine kaplanmıştır. ITO üzerine gelen kontak yerleri DMF+CB karışımdan oluşan temizleme çözeltisi ile temizlendi. Elde edilen cam altıklar perovskit yapının oluşması için tavlama işlemine tabi tutuldu. Tablo 6.2.'dekaplama ve tavlama paratmeterleri verilmiştir.

Tablo 6.2 : Aktif katman kaplama ve tavlama parametreleri.

	Adım 1	Adım 2
Kaplama hızı (rpm)	2000	4000
Hızlanma	1000 rpm/sn	1000 rpm/sn
Kaplama süresi (sn)	5 sn	25
Kaplama miktarı	80 µl	80 µl



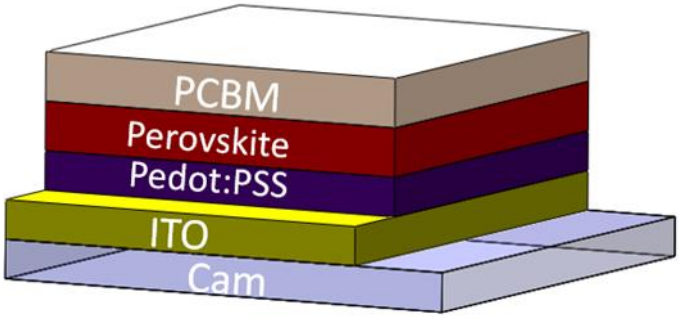
Şekil 6.6 : Perovsktite kaplı güneş pili yapısı.

6.6. PCBM Katmanın Hazırlanması ve Kaplanması

Perovskit aktif katman üzerine akseptör katman olarak PCBM poli (6. 6-phenyl C61-butirik asit metil ester) (PCBM) yarı iletken polimer kullanıldı. Akseptör PCBM 20mg/ml dikolorobenzen (DCB) içerisinde iyi çözünmesi için 50 ^{0}C'de 24 saat manyetik karıştırı üzerinde bekletildi. Çözelti hava ortamında hazırlandı. Hazırlanan çözelti perovskit aktif katman üzerine eldivenli kutu (glovebox) içerisinde dönerli kaplama yöntemi kullanılarak kaplandı. ITO kontak yerleri DCB ile temizlenmiştir. Tablo 6.3.'de PCBM kaplama paramatreleri görülmektedir.

Tablo 6.3 : PCBM kaplama ve tavlama parametreleri.

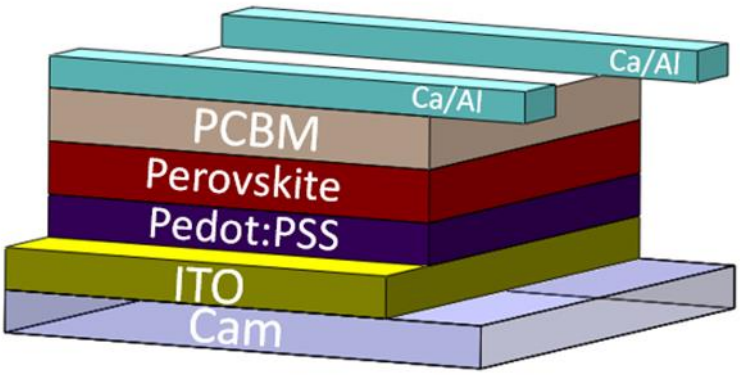
Kaplama hızı (rpm)	1000
Hızlanam	1000 rpm/sn
Kaplama süresi (sn)	30 sn
Kaplama miktarı	80 µl



Şekil 6.7 : PCBM kaplı güneş pili yapısı.

6.7. Metal Elektrot Kaplanması

Bu çalışmada normal yapıda perovskit güneş pilleri üretmek için kalsiyum (Ca) ve alüminyum (Al) metal elektrot olarak kullanıldı. Termal buhartlaştırma yöntemi ile eldivenli kutu içerisinde bulunan metal buharlaştırcı ile hazırlanan ince film kaplı camlar istenilen yüzey alanında metal kaplama yapabilmek için 3x20 mm2'lik alana sahip maskelere yerleştirildi. Termal buharlaştırıcı kaplamanın yapılabilmesi için içerisindeki basınç <2x10-6 mbar'a kadar indirildi. Termal buharlaştırıcı içerisinde tutucularda tungsten'den yapılmış potalar kullanıldı. Voltaj 2.5 Å/sn'lik buharlaşma hızına kadar manuel ayarlandı. 2.5 Å/sn'lik kaplama hızı ile önce kalsiyum 10nm ve ardından alüminyum 100nm kalınlığında kaplandı. Şekil 6.9.'da TÜBİTAK FESLAB' da metal elektrot kaplamak için kullanılan termal buharlaştırıcı görülmektedir.



Şekil 6.8 : Perovsktite güneş pili yapısı.



Şekil 6.9 : TÜBİTAK FESLAB' da metal elektrot kaplamak için kullanılan termal buharlaştırıcı.

6.8. Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

6.8.1. Farklı MAI oranları ile üretilen perovskit güneş pillerinin optimizasyon ve karakterizasyon çalışmaları

Perovskit güneş pilleri konsantrasyon çalışmaları kapsamında PbI_2, $PbCl_2$ oranları sabit tutulup MAI değerleri yüzdelik olarak oranları değiştirilerek 4 adet çözelti %100 DMF ile hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 24 saat 70 ^{0}C karıştırılmıştır. PCBM 50 mg/ml DCB ile hazırlanmış 2 saat karıştırılmıştır. ITO kaplı cam altıklar PEDOT:PSS kaplanmadan önce 120 ^{0}C ısıtılmış ve sıcak halde HTL katmanı olan PEDOT:PSS kaplanmıştır. Perovskit prosedürü aynen uygulanmıştır. PEDOT PSS 6000 rpm 30sn Perovskit 4000 rpm 30 sn. PCBM 1000 rpm 30 sn kaplanmıştır .80 ^{0}C de 2 saat tavlama işlemi uygulanmıştır. Tavlama işlemi sırasında cam bir kapak cam altlıların üzerine kapatılmıştır. Kontak yerleri %100 DMF ile 1.5 saat sonra temizlenmiş ve 30 dk daha tavlanmaya devam edilmiştir.Tablo 5.1'de hazırlanan çözeltilerin % konsantrasyonları ve miktarları verilmiştir.

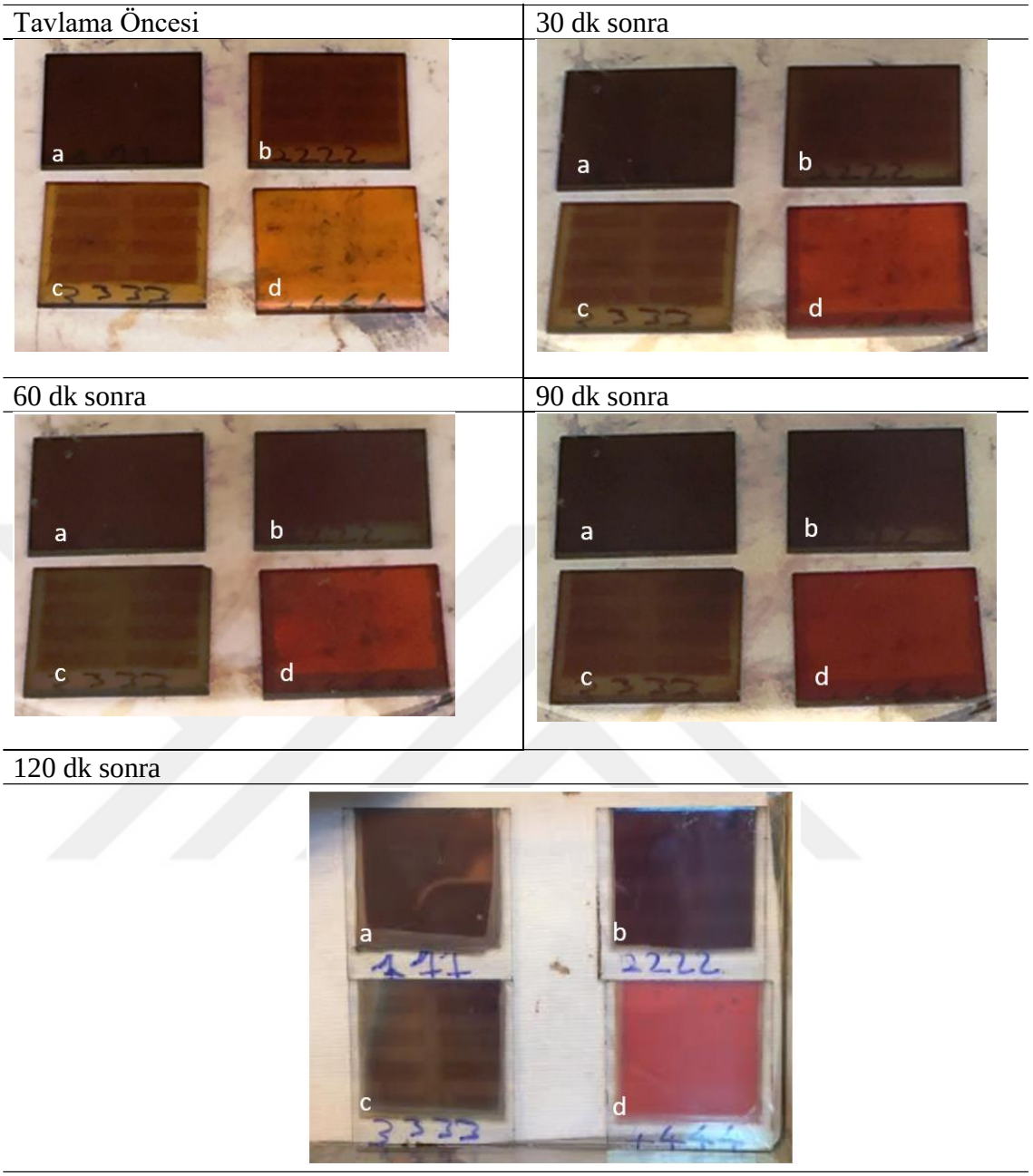
Tablo 6.4 : MAI % konsantrasyonları.

Örnek	MAI, %	PbI_2, %	$PbCl_2$, %	Wt, %
a	10	11	7	28
b	14	11	7	32
c	16	11	7	35
d	20	11	7	38
Örnek	MAI, gr	PbI_2, gr	$PbCl_2$, gr	DMF, ml
a	0,1475	0,16977	0,1033	1
b	0,2065	0,16977	0,1033	1
c	0,2361	0,16977	0,1033	1
d	0,2951	0,16977	0,1033	1

Tablo 6.5 : MAI proses parametreleri.

ITO (OHM)	40-45
Çözücü	%100 DMF
Karıştırma	24 saat 70°C
Tavlama	Perovskit katman 80°C 2 saat
Glovebox O_2 seviyesi	990 ppm

Aktif perovskit tabakadaki polimerlerin çözücü içerisindeki farklı MAI konsantrasyonu ve aygıtlara uygulanan tavlama işleminin fotovoltaik özelliklere etkisini incelemek için farklı sürelerde tavlanan perovskit güneş pillerinin renk değişimi incelenmiştir. Güneşten gelen ışığı absorbe etmesi açısından perovskit güneş pillerinin tavlama sonrası film renklerinin koyu olması beklenir. Yapılan tavlama çalışması aktif tabakada perovskit kristalinin oluşması ve ışığın film tabakası tarafından absorbsiyonu bakımından önemlidir. Farklı konstantrasyonlarda hazırlanan perovskit güneş pillerine 30-60 90-120 dk aralıklar ile 80 ˚C ‘de tavlama işlemi uygulanmıştır. Şekil 6.10’da tavlama işlemi sonrası renk değişimi görülmektedir.



Şekil 6.10 : MAI tavlama sonrası renk değişimi.

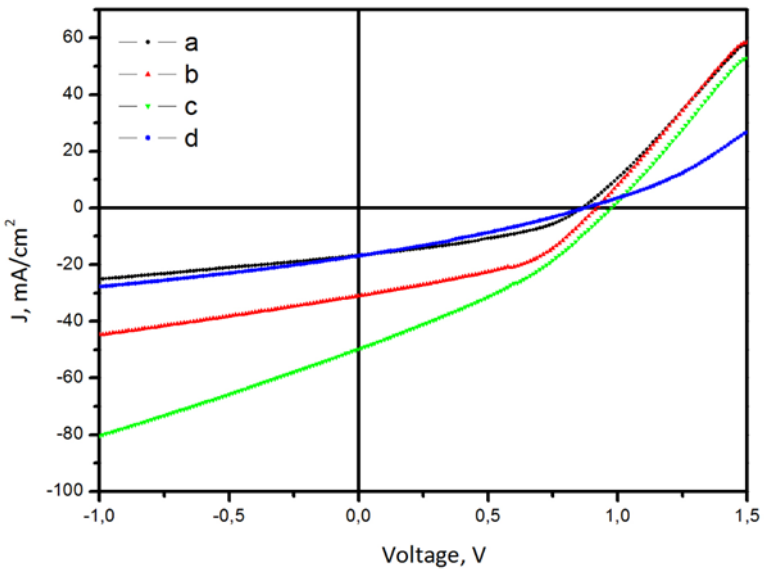
Farklı MAI konsantrasyonlarında hazırlanan perovskit güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri ölçülmüştür. 120 dk tavlama uygulanan c numaralı MAI konstantrasyonunda hazırlanan pil güç dönüşüm verimi diğer pillere göre daha yüksek çıkmıştır. V_{OC} ve J_{SC} değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir. Bu durum, tavlamanın filmin morfolojisini etkilemesinden kaynaklanmış olabileceği gibi farklı MAI oranı aynı zamanda yüksek sıcaklıklara çıkıldığında hem V_{OC} hem de J_{SC} değerlerinin artması, sıcaklığın filmin morfolojisini olumlu yönde etkilediğini

göstermektedir. %16 MAI konsantrasyonu c tavlamanın en iyi sonucu verdiği görülmektedir. Pillerin fotovoltaik parametreleri Tablo 6.6. daki gibidir.

Tablo 6.6 : MAI güç dönüşüm verimliliği PCE değerleri.

Sonuçlar	Voc	Jsc	FF	PCE, %	Verim Ortalaması
a	0,86	16,74	0,38	5,48	4,87
b	0,91	31,02	0,43	12,51	10,78
c	0,97	49,74	0,33	16,18	10,23
d	0,87	16,82	0,29	4,31	3,38

ITO/PEDOT:PSS/**MAI**PbI_3Cl_3/Ca/Al yapısında üretilen pillerin farklı MAI konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini gösteren akım yoğunluğu - gerilim grafiği Şekil 6.11' de verilmiştir.



Şekil 6.11 : ITO/PEDOT:PSS/ MAIPbI3Cl3/PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerin farklı MAI oranlarına bağlı olarak J-V karakteristiği.

6.8.2. Farklı PbI_2 oranları ile üretilen perovskit güneş pillerinin optimizasyon ve karakterizasyon çalışmaları

Perovskit güneş pilleri konsantrasyon çalışmaları kapsamında %16 MAI konstantrasyonu en iyi sonucu verdiği bulunmuştu. Bu çalışmada %16 MAI oranı ve $PbCl_2$ sabit tutularak PbI_2 değerleri yüzdelik olarak oranları değiştirilerek 4 adet çözelti %100 DMF ile hazırlanmıştır. Perovskit aygıt prosesi aynen uygulanmıştır. Tablo 6.7'de hazırlanan çözeltilerin % konsantrasyonları ve miktarları verilmiştir.

Tablo 6.7 : PbI_2 % konsantrasyonları.

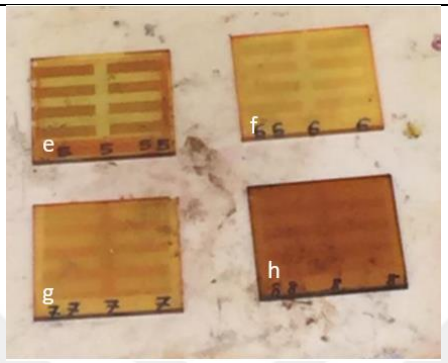
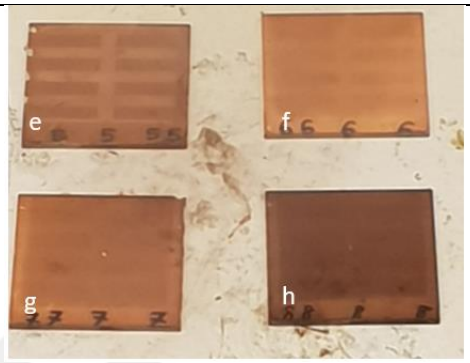
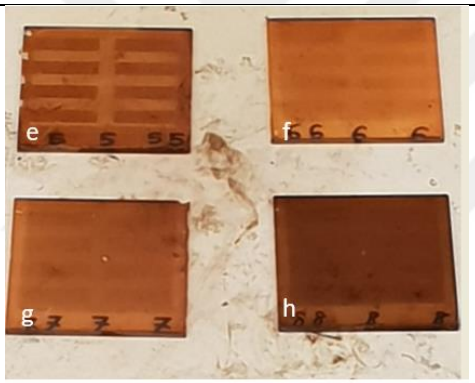
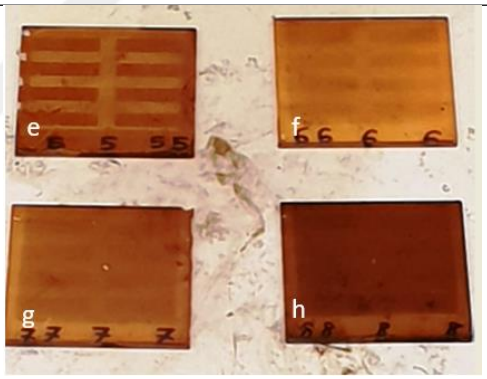
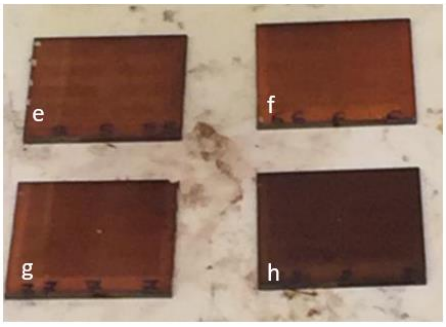
Örnek	MAI, %	PbI_2, %	$PbCl_2$, %	Wt, %
e	16	7	7	30
f	16	9	7	32
g	16	11	7	35
h	16	13	7	36
Örnek	MAI, gr	PbI_2, gr	$PbCl_2$, gr	DMF, ml
e	0,2361	0,1080	0,1033	1
f	0,2361	0,1389	0,1033	1
g	0,2361	0,1697	0,1033	1
h	0,2361	0,2006	0,1033	1

Tablo 6.8 : PbI_2 % konsantrasyonları.

ITO (OHM)	30-35
Çözücü	%100 DMF
Karıştırma	24 saat 70°C
Tavlama	Perovskit katman 80°C 2 saat
Glovebox O_2 seviyesi	725 ppm

%16 MAI konstanstrasyonunda üretilen aygıtların 120 dk 80 ^{0}C'de en iyi sonucu verdiği güneşten gelen ışığı absorbe etmesi açısından perovskit güneş pillerinin tavlama sonrası film renklerinin koyu kahverengi olması gerektiği bir önceki çalışmada incelenmişti. 120

dk 80 ^{0}C'de aktif tabakada perovskit kristalinin oluşması ve ışığın film tabakası tarafından absorbsiyonu bakımından en iyi sonuç olduğu görülmüştür. Bu çalışmada 30-60 90-120 dk aralıklar ile 80 ^{0}C 'de tavlama işlemi uygulanmıştır. Şekil 6.12.'de tavlama işlemi sonrası renk değişimi görülmektedir.

<table>
<tr><td>Tavlama Öncesi</td><td>30 dk sonra</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>60 dk sonra</td><td>90 dk sonra</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">120 dk sonra</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
</table>

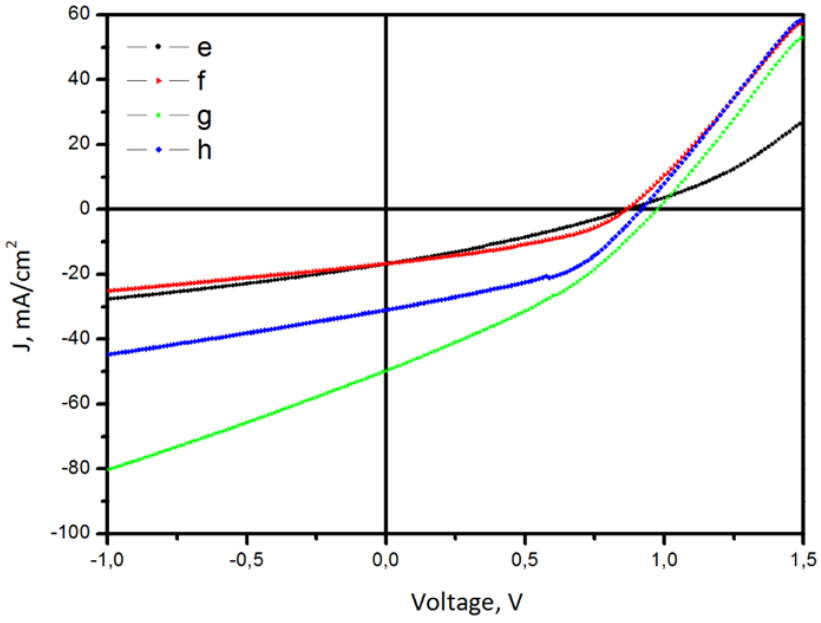
Şekil 6.12 : PbI_2 tavlama sonrası renk değişimi.

Farklı PbI_2 konsantrasyonlarında hazırlanan perovskit güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri Tablo 6.9 teki gibidir. 120 dk tavlama uygulanan g numaralı %11 PbI_2 konstantrasyonunda hazırlanan pil güç dönüşüm verimi diğer pillere göre daha yüksek çıkmıştır. V_{OC} bir önceki çalışmaya göre artmış ve J_{SC} değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum uygulama esnasındaki film morfolojisi ve proses parametrelerindeki değişmeden kaynaklanmaktadır. %11 PbI_2 konsantrasyonu ve 120 dk 80 ^{0}C tavlamanın en iyi sonucu verdiği görülmektedir.

Tablo 6.9 : PbI_2 güç dönüşüm verimliliği PCE değerleri.

Sonuçlar	Voc	Jsc	FF	PCE, %	Verim Ortalaması
e	0,98	17,50	0,52	8,97	5,23
f	0,96	16	0,45	6,98	5,98
g	0,98	48,50	0,33	15,68	10,23
h	0,93	21,75	0,44	9,01	5,83

ITO/PEDOT:PSS/MAI**PbI$_3$**Cl$_3$/PCBM/Ca/Al yapısında üretilen pillerin farklı PbI_2 konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini gösteren akım yoğunluğu - gerilim grafiği Şekil 6.13' de verilmiştir.



Şekil 6.13 : ITO/PEDOT:PSS/ MAIPbI3Cl3/PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerin farklı PbI_2 oranlarına bağlı olarak J-V karakteristiği.

6.8.3. Farklı $PbCI_2$ oranları ile üretilen perovskit güneş pillerinin optimizasyon ve karakterizasyon çalışmaları

Perovskit güneş pilleri konsantrasyon çalışmaları kapsamında %11 PbI_2 konstantrasyonun güç dönüşüm verimliliğinde en yüksek değeri verdiği bulunmuştu. Bu çalışmada %16 MAI oranı ve %11 PbI_2 en yüksek verimlilik değeri gösterdiğinden, PbI_2 ve MAI sabit tutularak $PbCI_2$ değerleri yüzdelik olarak oranları değiştirilerek 4 adet çözelti %100 DMF ile hazırlanmıştır. Perovskit aygıt prosesi aynen uygulanmıştır. Tablo 6.10'da hazırlanan çözeltilerin % konsantrasyonları ve miktarları verilmiştir.

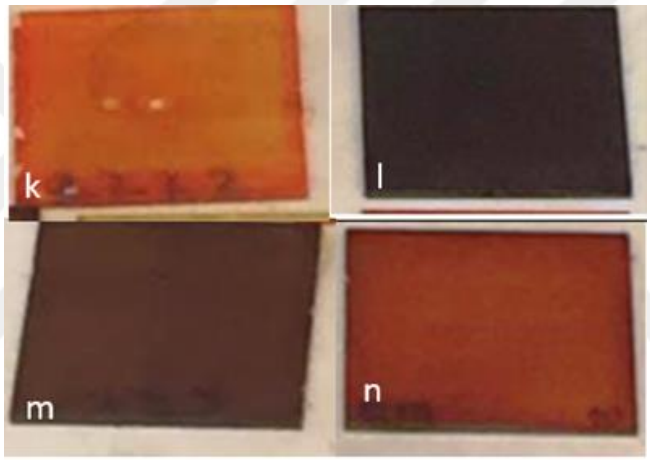
Tablo 6.10 : $PbCI_2$ % konsantrasyonları.

Örnek	MAI, %	PbI_2, %	$PbCl_2$, %	Wt, %
k	16	11	3	30
l	16	11	5	32
m	16	11	7	35
n	16	11	9	36
Örnek	MAI, gr	PbI_2, gr	$PbCl_2$, gr	DMF, ml
k	0,2361	0,1697	0,044	1
l	0,2361	0,1697	0,073	1
m	0,2361	0,1697	0,1033	1
n	0,2361	0,1697	0,1328	1

Tablo 6.11 : $PbCI_2$ proses parametreleri.

ITO (OHM)	40-45
Çözücü	%100 DMF
Karıştırma	24 saat 70°C
Tavlama	Perovskit katman 80°C 2 saat
Glovebox O_2 seviyesi	880 ppm

Bu çalışmada daha önce en iyi güç dönüşüm verimliliği değerlerini veren oranlar sabit tutularak $PbCI_2$ yüzdelik olarak oranları değiştirilerek 4 adet çözelti %100 DMF ile hazırlanmıştır. Çözeltiler Tablo 6.11.'de belirtilen koşullar altında azot ortamında hazırlanmıştır. Bir önceki çalışmalarda en iyi sonuçu veren tavlama süresi 120 dk 80 ^{0}C uygulanmıştır. Perovskit çözeltilerinden k ve n numaralı örneklerin istenilen rengi almadığı görülmüştür. Güç dönüşüm verimlilikleri ölçüldüğünde $PbCI_2$ konsantrasyonu azaltılan k örneği çok düşük sonuç vermiş ve konsantrasyonu artırılan n numaralı örnek m numaralı örneğe göre daha az verim vermiştir. Bu durum %7 $PbCI_2$ konsantrasyonuna sahip m numaralı örneğin uygun olduğunu göstermektedir. Şekil 6.14. $PbCI_2$ tavlama sonrası renk değişimini göstermektedir.



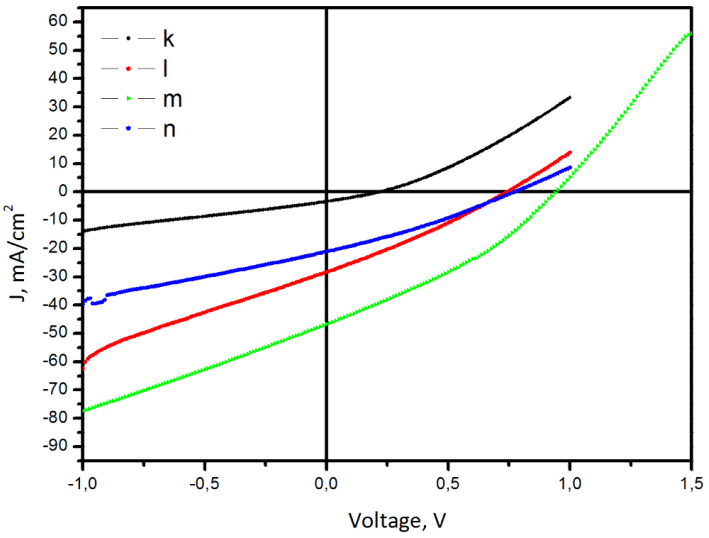
Şekil 6.14 : $PbCI_2$ tavlama sonrası renk değişimi.

$PbCl_2$ konsantrasyonundaki küçük değişikliler V_{OC} , J_{SC} ve FF değerlerinde düşüşe neden olmuştur. %3(k) konsantrasyonda hazırlanan çözelti perovskit karakteristik rengini almamasına ve güç dönüşüm sonuçlarının oldukça düşük olmasına sebep olmuştur. Bunun nedeni perovskit kristalinin oluşmaması olarak açıklanabilir. %9(n) konsantrasyondaki çözelti daha iyi sonuç vermiştir. En iyi sonuç %7(m) konsantrasyonunda görülmektedir.

Tablo 6.12 : $PbCI_2$ güç dönüşüm verimliliği PCE değerleri.

Sonuçlar	Voc	Jsc	FF	PCE, %	Verim Ortalaması
k	0,21	3,44	0,28	0,21	5,23
l	0,74	28,34	0,28	5,93	5,98
m	0,96	45	0,35	15,12	11,03
n	0,77	21,07	0,29	4,86	5,83

ITO/PEDOT:PSS/MAI**Pb**I_3**Cl**$_3$/ PCBM/Ca/Al yapısında üretilen pillerin farklı $PbCI_2$ konsantrasyonundan nasıl etkilendiğini gösteren akım yoğunluğu - gerilim grafiği Şekil 6.15.' de verilmiştir.



Şekil 6.15 : ITO/PEDOT:PSS/ MAIPbI3Cl3/ PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerin farklı $PbCI_2$ oranlarına bağlı olarak J-V karakteristiği.

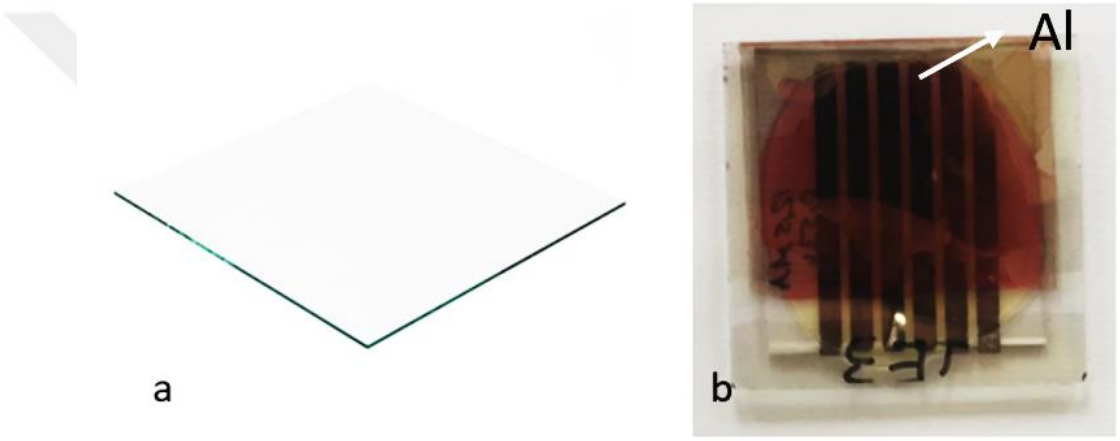
6.9. 2 İnç^2'lik Modül Üretilmesi

Konsantrasyon çalışmasının sonucunda 8 hücreli ITO kaplı camlar üzerinde denenen çalışmalar sonucunda ağırlıkça %16 MAI , %11PbI_2, %7 $PbCl_2$ oranları perovskit aktif katman için en iyi sonuçları vermiştir. Bu değerler kullanılarak ITO/PEDOT:PSS/ MAI**Pb**I_3**Cl**$_3$/ PCBM/Ca/Al normal yapıda 2 inç^2'lik hücreden oluşan aygıt üretilmiştir. Kullanılan ITO kaplı cam altlık paramatreleri Tablo 6.13'de gösterilmiştir.

Tablo 6.13 : ITO kaplı cam altlık parametreleri.

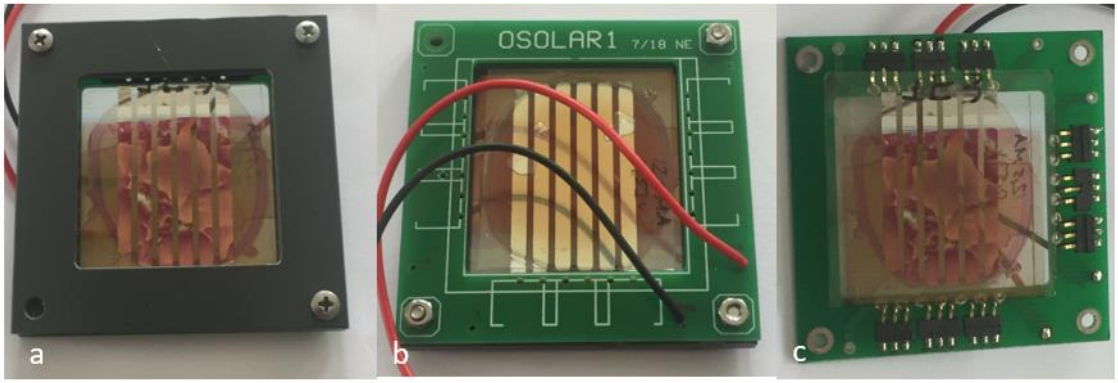
Genişlik (inç)	2
Uzunluk (inç)	2
Kalınlık (mm)	1,1
Direnç (Ω/sq)	<7
Geçirgenlik	>77

2 inç^2'lik cam altlık üzerine normal yapıdaki perovskit güneş pili sistemi uygulanmıştır. Sırasıyla HTL katmanı PEDOT:PSS, Perovskit aktif katman, ETL katmanı PCBM ve 10 nm Ca, 100 nm Al kaplanmıştır. Şekil 6.16.'da cam altlık ve üretilen aygıt görülmektedir.



Şekil 6.16 : a) 2 inç^2'lik ITO kaplı altlık ve b) ITO/PEDOT:PSS/ MAIPbI3Cl3/ PCBM/Ca/Al perovskit güneş pili.

Aygıt için hazırlanan bir elektronik devre ile oluşturulan sisteme bağlanmış ve hücrelerin birbirine paralel bağlanarak kısa devre akımı artırılması ve 0.5 V servo motor çalıştırılması amaçlanmıştır.



Şekil 6. 17 : 2 inç2'lik aygıt devre sistemi a) Devre montaj üst görüntüsü b) Devre montaj alt görüntüsü c) Devre montaj kontak nokları.

Devre üzerinde sağ ve sol kısımda 9'ar adet anot kontak bağlantıları bulunmaktadır. Bu bağlantı ayakları doğrudan ITO ile temas ederek eksi(-) yük taşımını sağlamaktadır. Devrenin alt tarafında ise yine 9 adet katot bağlantı noktası artı(+) yükün taşınmasını sağlamaktadır. 2 inç^{2}'lik perovskit güneş pili değerleri aşağıda verilmiştir.

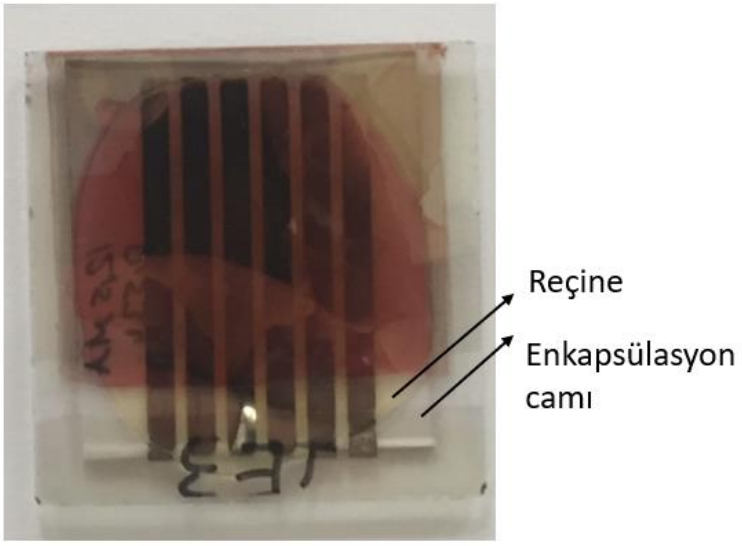
Tablo 6.14 : 2 inç^{2}'lik perovskit güneş pili değerleri ölçüm parametreleri.

2 inç^{2}lik perovskite güneş pili	Voc	Jsc	FF	PCE, %
k	0,51	12,5 MA	0,35	0,21

6.10. Enkapsülasyon İşlemi

Enkapsülasyon işlemi perovskit cihazlarının kararlılığını artırmak için uygulanmaktadır. Perovskit güneş pilinin aktif katman ve diğer organik katmanları boyunca oksijen ve nemin difizyonunu sınırlayarak bir bariyer katmanı görevi görerek perovskit PCBM ve katot arayüzünün ve aktif katmanın bozulmadan kararlılığının artırılmasını sağlar. Kapsülleme için kullanılan malzemeler iyi işlenebilirlik, yüksek optik geçirgenlik , yüksek dielektrik sabiti, düşük su emme ve geçirgenlik, Uv ışınlarına ve termal oksidasyona karşı yüksek direnç, iyi yapışma , mekanik mukavamet ve kimyasal direnç özelliklerine sahip olmalıdır [55]. Kapsülleme yöntemleri; Atomik katman biriktirme (ALD), Rulo arası laminasyon, Isıyla sızdırmazlık maddelerini eriterek kaplama , UV veya ısı ile sertleşen epoksi ile cam altık ile kaplama olarak ayrılmaktadır. Bu çalışmada

UV ile sertleşen OSSİLA marka epoksi kullanılarak cam altık perovskit güneş pili üzerine kaplanarak enkapsülasyonu sağlanmıştır.



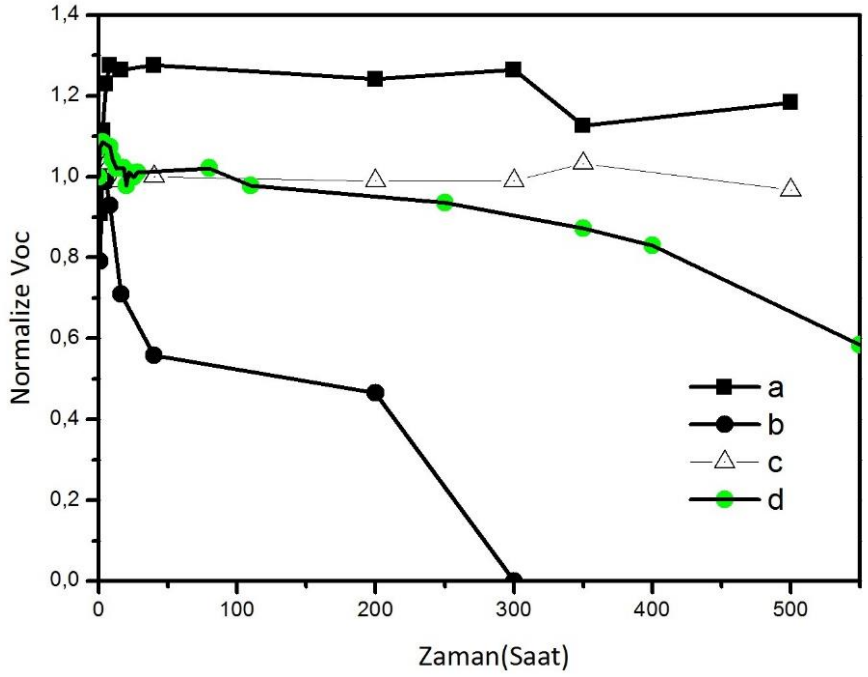
Şekil 6.18 : Enkapsülasyon uygulanmış 2 inç^2'lik aygıt.

6.11. Faklı Konsantrasyonlarda Hazırlanan Aygıtların Kararlılık Çalışmaları

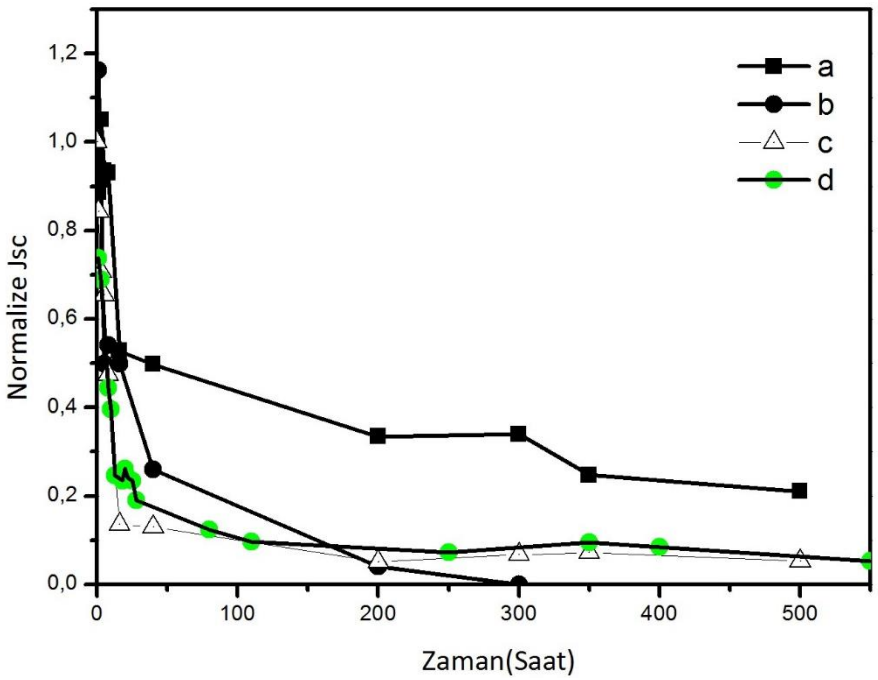
Yüksek verimli perovskit güneş pilleri üretilmesinin yanı sıra, ortam koşullarından daha az etkilenmelerini ve ömürlerinin daha uzun olmalarını sağlamak, üzerinde en çok çalışılan konulardan birisidir. Aygıtların ortamdaki nem ve oksijenden daha az etkilenmesini sağlayacak bir enkapsülasyon ile daha uzun ömürlü olmaları sağlanabilir. Diğer önemli konu ise güneşin zararlı ışınlarının perovskit aktif katman içerisinde degregasyon yaratmasıdır. Enkapsülasyon metodu, oksijeni ve nemi etkili bir şekilde bloke etmesinin yanında perovskit aktif katmanın konsantrayonu perovskit güneş pilinin kararlılığı bakımından önemlidir. Bundan dolayı, konsantrasyonun aygıtların kararlılığını olumlu yönde etkileyip etkilemediğini anlayabilmek için farklı MAI,PbI_2, $PbCl_2$ oranlarında perovskit çözeltileri ile hazırlanan pillerin ISOS-L-1 ve ISOS-D-1 standartlarına uygun olarak kararlılık testleri TÜBİTAK MAM FESLAB'daki A.M 1.5 G güneş benzetici altında yapılmıştır. Konsantrasyonun aygıtların kararlılıklarına etkisini anlamak için üretilen reçine yöntemi ile enkapsüle edilmiştir. Zamanla fotovoltaik parametrelerinin nasıl değiştiğini anlayabilmek için aygıtlar üretildikten hemen sonra ve 1 saat sonrasından başlayarak belli zaman aralıklarıyla I-V karakteristiği belirlenmiştir. Farklı zamanlarda elde edilen değerler ilk değerlere oranlanarak normalize edilmiştir.

6.12. Farklı MAI Oranları İle Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları

Farklı MAI oranları ile hazırlanan perovskit aygıtların fotovoltaik parametrelerinin normalize değerlerinin zamana bağlı değişimi (Şekil 6.19., Şekil 6.20., Şekil 6.21, Şekil 6.22.) görülmektedir. Kararlılık çalışmalarında güneş benzetici altında uygulanan ISOS-L1 test prosedürü uygulanmıştır. Enkapsülasyon işlemi uygulanan %10-14-16-20 MAI konsantrasyona sahip perovskit güneş pilleri üretildikleri ilk andan itibaren çeşitli aralıklarda fotovoltaik parametreleri ölçülmüştür. Voc sonuçları karşılaştırıldığında a ve c numaralı aygıtların kısa devre voltajının 500 saat boyunca değişmediği başlangıç değerine göre %100 kararlı olduğunu göstermektedir. d numaralı aygıt ise 500 saatin sonunda Voc kararlılığı %60'a düşmüş , b numaralı aygıt 300 saatin sonunda kararlılığı sıfıra düşmüştür. Jsc değerleri karşılaştırıldığında a numaralı aygıt 500 saatin sonunda % 30'a düşmüş, diğer aygıtlar ise %10'a düşmüştür. FF sonuçları karşılaştırıldığında a ve c numaralı aygıtların Fill faktör değeri 500 saat boyunca değişmediği başlangıç değerine göre %100 karalı olduğunu göstermektedir. d numaralı aygıt 500 saatin sonunda Voc kararlılığı %60'a düşmüş , b numaralı aygıt ise 300 saatin sonunda kararlılığı sıfıra düşmüştür. Güç dönüşüm verimliliği PCE değerlerine bakıldığında a numaralı aygıtın 500 saatin sonunda %30 verimliliğe düştüğü diğer aygıtların ise %10 verimliliğe düştüğü görülmektedir. Bu durum c numaralı (%16 MAI) konsantrasyonun diğerlerine göre daha kararlı olduğunu göstermektedir. Voc değerleri ile FF, Jsc değerleri ile PCE değerleri çok benzer sonuçlar göstermiştir.

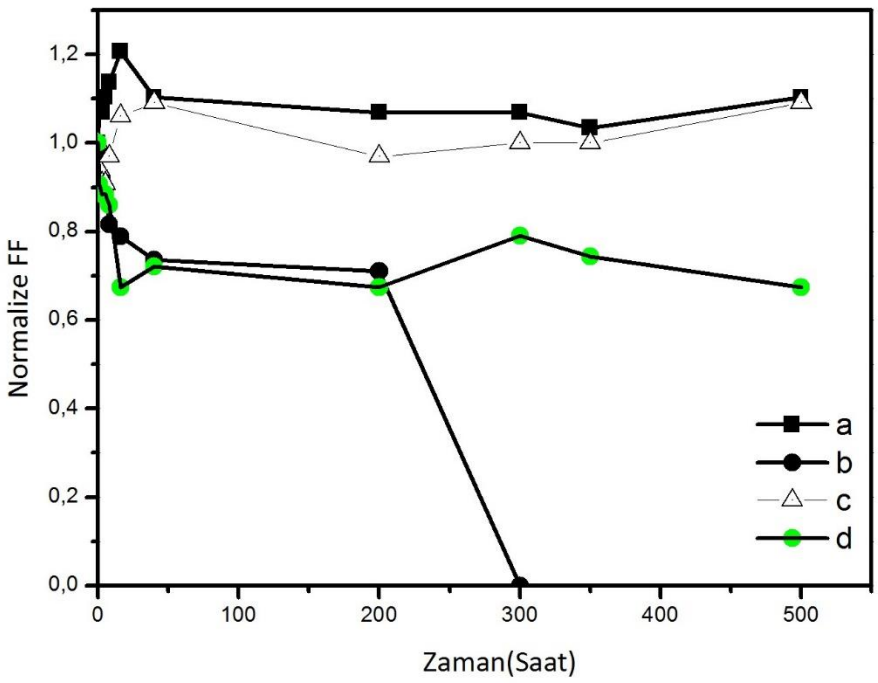


Şekil 6.19 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı MAI konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize VOC değerlerinin zamana bağlı değişimi.

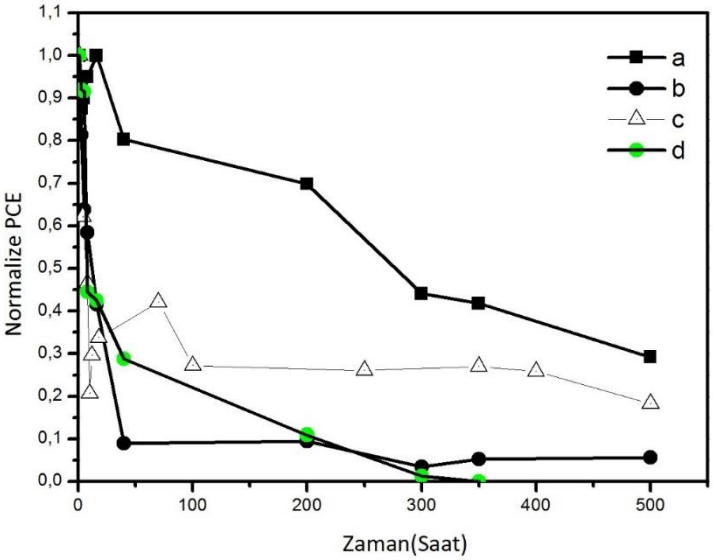


Şekil 6.20 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı MAI konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize Jsc değerlerinin zamana bağlı değişimi.

.



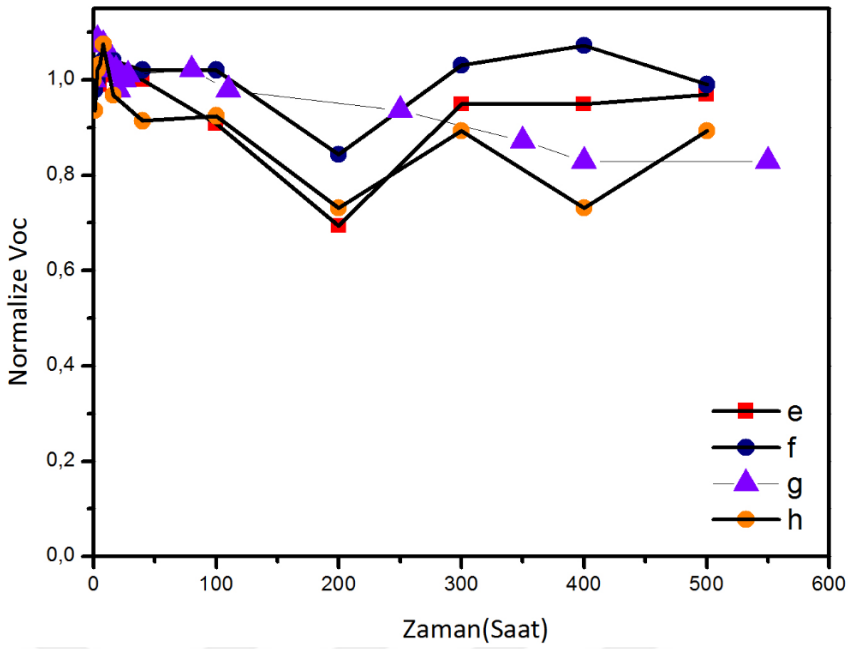
Şekil 6.21 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı MAI konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi.



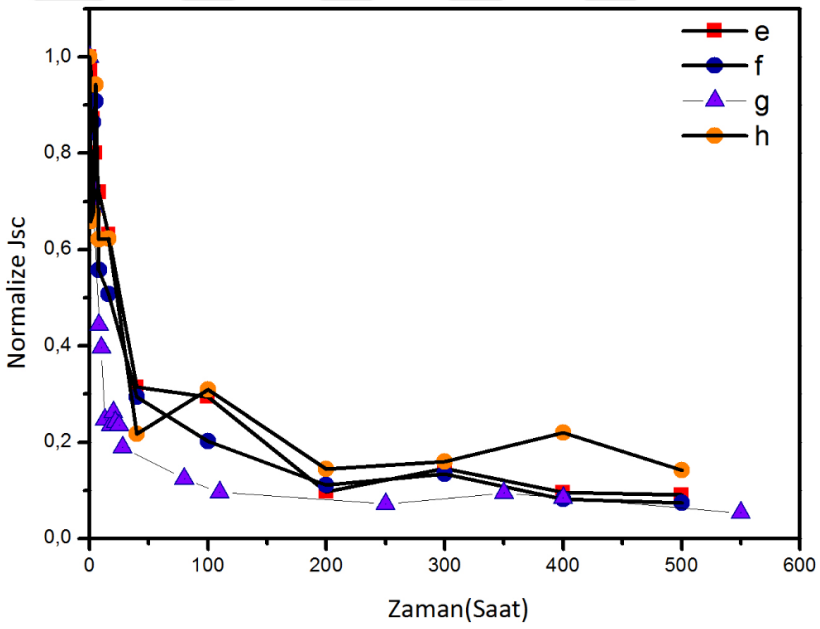
Şekil 6.22 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı MAI konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi.

6.12. Farklı PbI_2 Oranları İle Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları

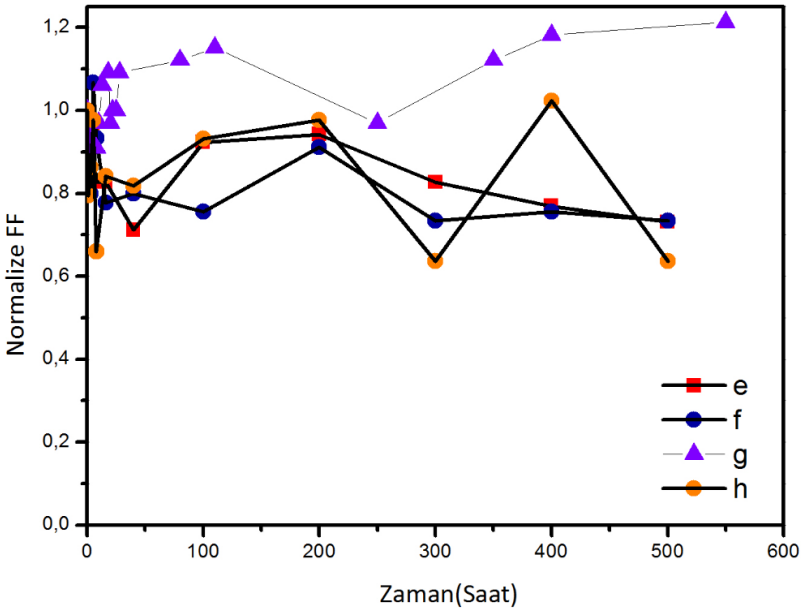
Farklı PbI_2 oranları ile hazırlanan perovskit aygıtların fotovoltaik parametrelerinin normalize değerlerinin zamana bağlı değişimi (Şekil 6.23., Şekil 6.24., Şekil 6.25., Şekil 6.26.,) görülmektedir. ISOS-L1 test prosedürü aynen uygulanmıştır. Enkapsülasyon işlemi uygulanan %7-9-11-13 PbI_2 konsantrasyona sahip perovskit güneş pilleri üretildikleri ilk andan itibaren çeşitli aralıklarda fotovoltaik parametreleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde %11 konsantrasyona sahip perovskit güneş pilinin PCE değeri diğerlerine göre daha kararlıdır. FF değeri 500 saatin sonunda başlangıç değerine göre kararlılığı daha iyidir. Bu durum %11 PbI_2 konsantrasyonuna sahip perovskit güneş pilinin en iyi verim ve kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yandan bu konsantrasyon bir önceki MAI çalışmasında belirtilen %14 konsatrasyonun bu çalışmada da en iyi verim ve kararlılığı göstermesidir.



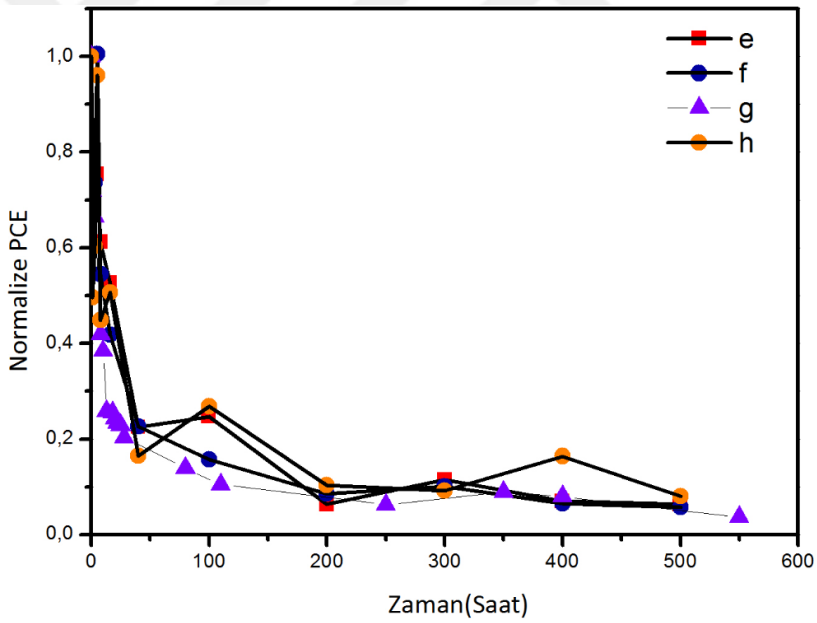
Şekil 6.23 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbI_2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize V_{OC} değerlerinin zamana bağlı değişimi.



Şekil 6.24 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbI_2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize Jsc değerlerinin zamana bağlı değişimi.



Şekil 6.25 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbI_2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi.

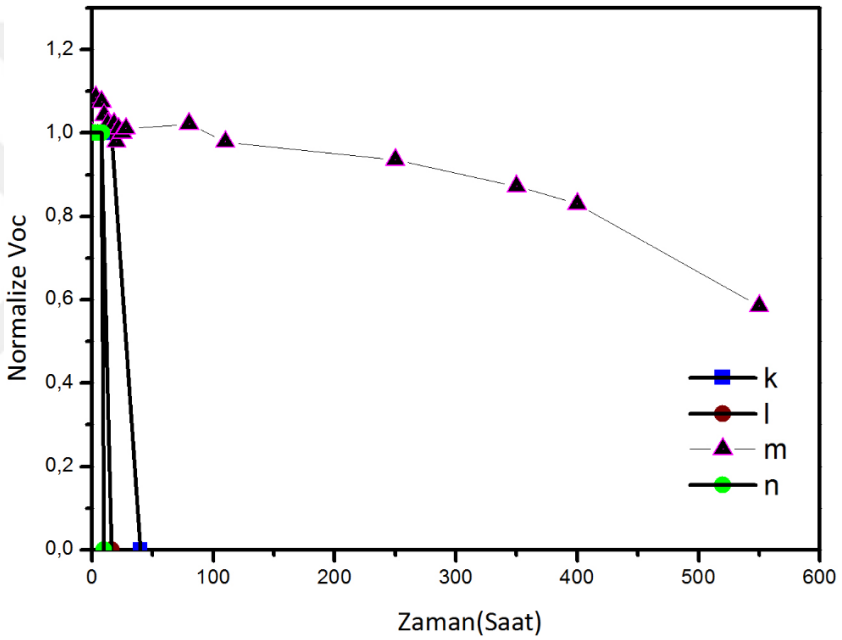


Şekil 6.26 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbI_2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişim.

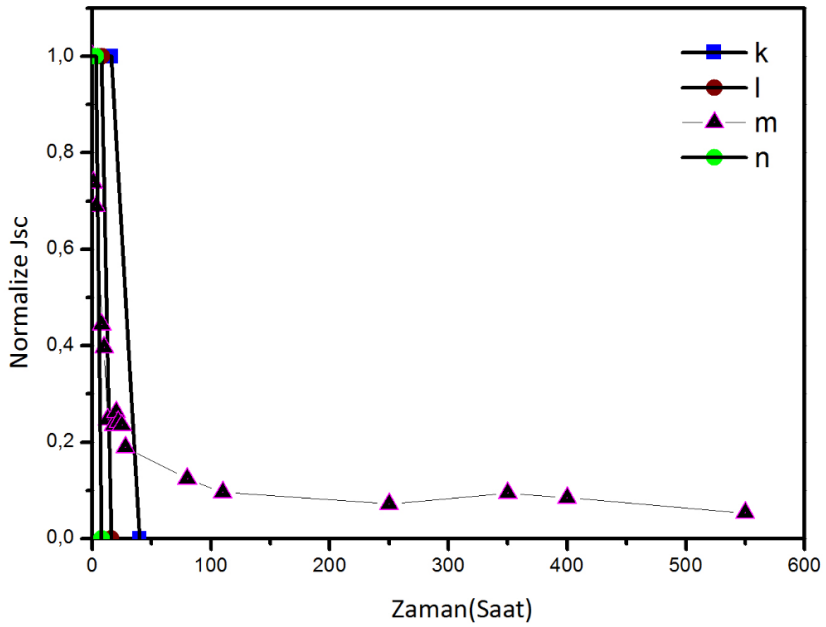
6.13. Farklı $PbCl_2$ Oranları İle Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları

Farklı $PbCl_2$ oranları ile hazırlanan perovskit aygıtların fotovoltaik parametrelerinin normalize değerlerinin zamana bağlı değişimi (Şekil 6.27., Şekil 6.28., Şekil 6.29., Şekil

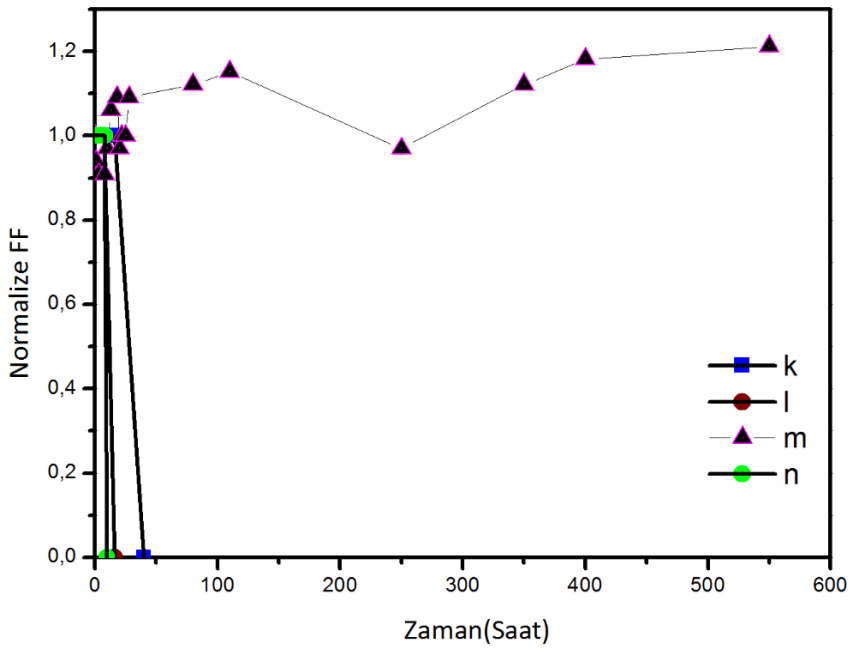
6.30.) görülmektedir. ISOS-L1 test prosedürü aynen uygulanmıştır. Enkapsülasyon işlemi uygulanan %3-5-7-9 PbCl2 konsantrasyona sahip perovskit güneş pilleri üretildikleri ilk andan itibaren çeşitli aralıklarda fotovoltaik parametreleri ölçülmüştür. %3-5 ve 9 $PbCl_2$ konsantrasyona sahip güneş pilleri üretildikleri ve güç dönüşüm verimliliklerinin ölçüldüğü andan itibaren 50 saat içerisinde verimliliklerinin %100'ünü kaybetmiştir. Bu çarpıcı sonuç $PbCl_2$'nin kararlılık üzerinde büyük etkisi olduğunu ve konsatrasyonun da kararlılık üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. %7 $PbCl_2$ konsatrasyona sahip perovskit güneş pilinin ise güç dönüşüm verimliliği yüksek iken kararlılığı 500 saatin sonunda %10 'a düşmüş ve çalışmasını sürdürmüştür.



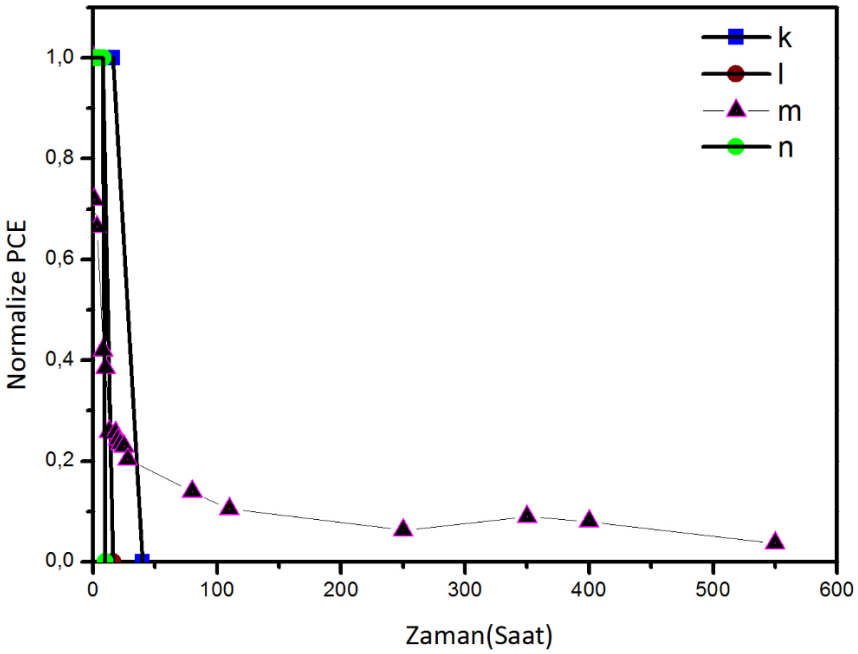
Şekil 6.27 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbCl2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize V_{OC} değerlerinin zamana bağlı değişimi.



Şekil 6.28 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbCl2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize Jsc değerlerinin zamana bağlı değişimi.



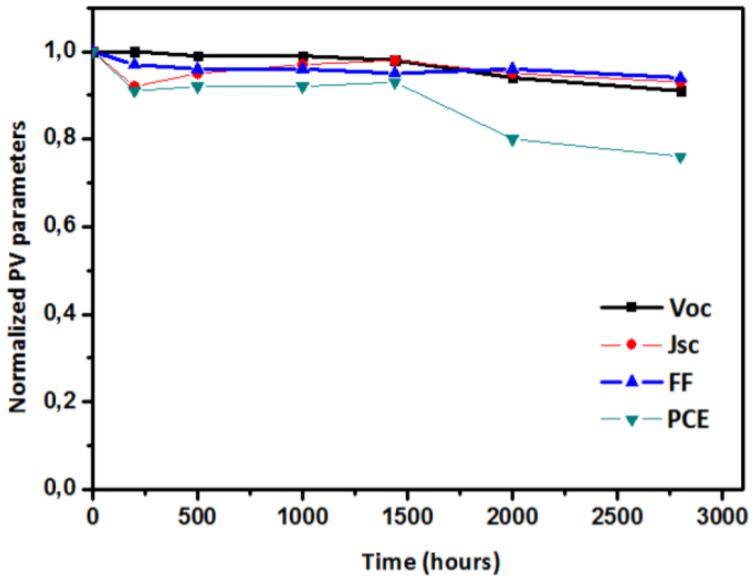
Şekil 6.29 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı PbCl2 konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi.



Şekil 6.30 : ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan Farklı $PbCl_2$ konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi.

6.14. %14 MAI , %11 PbI_2 ve %7 $PbCl_2$ Konsatrasyonun ISOS-D1 Kararlılık Çalışması

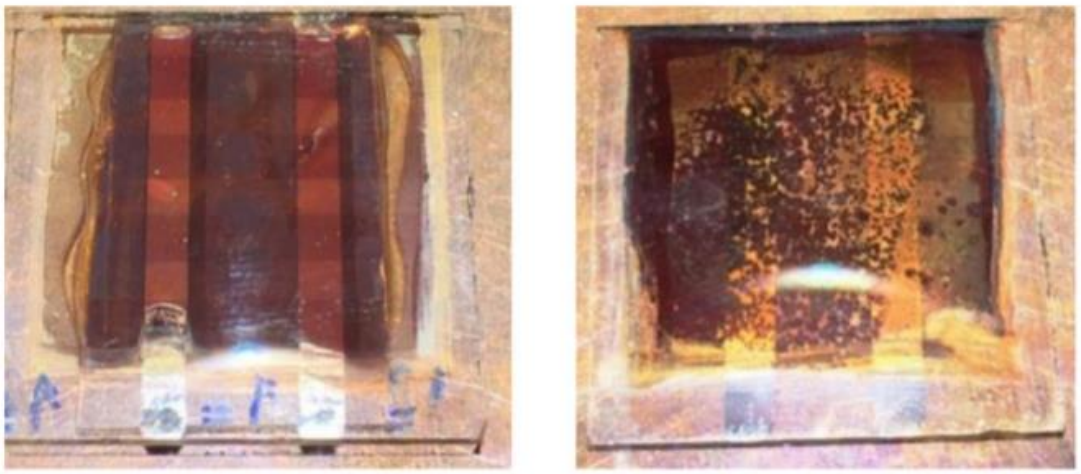
Yapılan 12 farklı perovskit güneş pili çalışması farklı oranlarda hazırlanan pillerin güç dönüşüm verimlilikleri ve kararlılıklarına büyük etkisi olduğu görülmektedir. En iyi konsantrasyonda hazırlanan bir perovskit güneş piline karanlıkta uygulanan ISOS-D1 test prosedürü uygulanmıştır. Perovskit güneş pili enkapsüle işlemi uygulandıktan sonra 2800 saat ISOS-D1 test prosedürlerine göre 23 ^{0}C'de ortam neminde bekletilerek 500 saat ölçüm alınmıştır. Şekil 5.19'da perovskie güneş pilinin performans ölçümü görülmektedir. 2800 saatin sonunda Voc, Jsc ve FF değerleinde çok az değişim olmuştur. PCE değeri ise başlangıç değerine göre %20 azalmış ve veriminin %80'ini korumuştur. Bu durum ortam neminden ve karanlık ortamdan güneş pilinin güneş ışınlarına maruz kalmadığında çok daha az etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 6.31 : ISOS-D-1 kararlılık testi uygulanan %14 MAI , %11 PbI_2 ve %7 $PbCl_2$ konsantrasyonundaki güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi.

6.15. %14 MAI , %11 PbI_2 ve %7 $PbCl_2$ Konsatrasyonun Kararlılık Çalışması

Yapılan karanlık ortam ISOS-D1 testleri sonrası, ISOS-L1 bir güneş benzetici altında yapılan test ile arasındaki kararlılık sorunu araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar perovskit yapının güneş ışınlarına uzun süre maruz kaldığında perovskit yapının ayrıştığını göstermektedir [56]. Şekil 6.32.'de güneş benzetici altına koyulmadan ve güneş benzetici altına koyulduktan sonra perovskit güneş pili aygıtları görülmektedir. Güneş benzetici ISOS-L1 sonrası aygıt üzerinde ayrışmalar görülmüştür. Bu ayrışmalar güneş ışığının etkisi ile perovskit güneş pilini oluşturan Pb(I, Cl) kurşun iyodür ve kurşun klorürün sistemden ayrılması ve perovskit yapının bozulması olarak sonuçlanmaktadır. Konsantrasyonu değişen perovskit güneş pili verimliliği hızlı bir şekilde düşmekte ve kararlılığıda 500 saatin sonunda düşmektedir. Bu durum perovskit güneş pili konsantrasyonunda $PbCl_2$ konsatrasyonun oldukça önemli olduğunu göstermektedir.



a b

Şekil 6.32 : a) ISOS-D-1 kararlılık testi uygulanan güneş pili, b) ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan güneş pili. [56]

BÖLÜM 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasının ilk kısmında, Perovskit güneş pillerinde MAI,PbI2,PbCl2 kullanarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan normal yapıda aygıtların fotovoltaik parametreleri belirlenmiş, fotovoltaik parametrelerin optimum değerlerde elde edilmesi için gereken koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. İkinci kısımda ise, perovskit güneş pillerinin kararlılıklarını artırmak amaçıyla reçine ve UV ışık kullanılarak cihazların enkapsülasyonu yapılmış , pillerin fotovoltaik özellikleri ve kararlılıkları incelenmiştir. Üçüncü kısımında ise yapılan optimizasyon sonuçunda optimum koşulda elde edilen perovskit sistemi ile 2 inç2'lik perovskit güneş pili üretilmiş ve 0.5 V servo motor çalıştırılmıştır.

Optimizasyon çalışmaları sırasında MAI, PbI_2 ve $PbCl_2$ yarıiletkenleri ile normal yapıda hazırlanan pillerin konsantrasyon, tavlama sıcaklığı ve tavlama sonrası renk değişiminin fotovoltaik özelliklere etkileri incelenmiştir. Farklı oranlarda herbiri sabit tutularak MAI ,PbI_2 ve $PbCl_2$ oranları değiştirilmiş ve en yüksek güç dönüşüm verimlililiğine ve en yüksek kararlılığa sahip konsantrasyon belirlenmiştir. Ayrıca kararlılığın etkisini artırmak için reçine kullanılarak UV ışın altında enkapsülasyon işlemi uygulanmıştır. Kararlılık çalışmaları sırasında, en iyi konsantrasyona sahip perovskit güneş pilinin karanlık ortam ve ışık altında uygulanan testlerine en iyi konsantrasyonun $PbCI_2$'nin UV ışınları ile ayrışmaya uğradığı ve kararlılığı bu durumun büyük oranda etkilediği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda konsantrasyonun kararlılık üzerinde etkisi olduğu ve UV ışınların $PbCl_2$ ayrışmasına neden olarak kararlılığı etkilediği gözlemlenmiştir. En iyi konsatrasyondaki perovskit güneş pili ile 2 $inç^2$'lik 0.5 V ve 12.5 MA akım üreten aygıt üretilmiştir. Üretilen bu aygıt ile 0.5 V servo motor çalıştırılmıştır.

MAI konsanrasyonunun % 10-14-16-20 farklı konsantrasyonlarda hazırlanması sağlanarak ITO/PEDOT:PSS/Perovskit/PCBM/Ca/Al yapısında piller üretilmiştir. % 16

konsantrasyonda üretilenlen aygıtın açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve verim değerleri %10-14-20 konsantrasyona göre büyük elde edilmiştir. Tavlama süresinin renk üzerindeki etkisini anlamak için bütün pillerin farklı sürelerde film görüntüsü incelenmiş ve güneşten gelen ışığın absorplanması için karakteristik koyu kahverengi film rengine 120 dk sonunda ulaşıldığı ve en yüksek değerlerlerin bu renkte görüldüğü gözlenmiştir. 120 dk sonunda diğer konsantrasyonda elde edilen açık turuncu ve kızıl film renkleri en düşük verimi vermiştir. 120 dk ve koyu kahverengi film rengi en yüksek verimi veren hücre olduğu bulunmuştur. %20 konsantrasyonda hazırlanan aygıtın film rengi açık kızıl olmuş ve verimliliği en düşük aygıt olarak bulunmuştur. 120 dk 80 ^{0}C perovskit için daha kararlı ve en yüksek verimli olduğunda sonraki deneylerde bu sıcaklık ve sürede tavlama işlemi uygulanmıştır. 120 dk tavlama işlemi ışığı daha çok absorplaması ve film morfolojisini olumlu yönde etkilediği söylenebilir. Güneş benzetici altında uygulanan kararlılık testlerinden ISOS-L1 farklı MAI konsatrasyonlarında uygulanmıştır. ISOS-L1 test prosedürü uygulanmıştır. Enkapsülasyon işlemi uygulanan %10-14-16-20 MAI konsantrasyona sahip perovskit güneş pilleri üretildikleri ilk andan itibaren ISOS -L1 kararlılık testleri yapılmıştır. Voc sonuçları karşılaştırıldığında a ve c numaralı aygıtların kısa devre voltajının 500 saat boyunca değişmediği başlangıç değerine göre %100 kararlı olduğunu göstermektedir. d numaralı aygıt ise 500 saatin sonunda Voc kararlılığı %60'a düşmüş , b numaralı aygıt 300 saatin sonunda kararlılığı sıfıra düşmüştür. Jsc değerleri karşılaştırıldığında a numaralı pil 500 saatin sonunda % 30'a düşmüş, diğer aygıtlar ise %10'a düşmüştür. FF sonuçları karşılaştırıldığında a ve c numaralı aygıtların Fill faktör değeri 500 saat boyunca değişmediği başlangıç değerine göre %100 karalı olduğunu göstermektedir. d numaralı aygıt 500 saatin sonunda Voc kararlılığı %60'a düşmüş , b numaralı aygıt ise 300 saatin sonunda kararlılığı sıfıra düşmüştür. Güç dönüşüm verimliliği PCE değerlerine bakıldığında a numaralı aygıtın 500 saatin sonunda %30 verimliliğe düştüğü diğer aygıtların ise %10 verimliliğe düştüğü görülmektedir. Bu durum c numaralı (%16 MAI) konsantrasyonun diğerlerine göre daha kararlı olduğunu göstermektedir. Voc değerleri ile FF, Jsc değerleri ile PCE değerleri çok benzer sonuçlar göstermiştir. MAI konsatrasyonu %16 sabit tutuarak PbI_2 konsatrasyonu % 7-9-11 ve 13 farklı konsantrasyonlarda hazırlanması sağlanarak ITO/PEDOT:PSS/Perovskit/PCBM/Ca/Al yapısında piller üretilmiştir. % 11 konsantrasyonda üretilenlen aygıtın açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve verim

değerleri %7-9-13 konsantrasyona göre yüksek elde edilmiştir. Tavlama, tavlama süresinin renk üzerindeki etkisini anlamak için bütün pillerin farklı sürelerde film görüntüsü incelenmiş ve güneşten gelen ışığın absorplanması için karakteristik koyu kahverengi film rengine 120 dk sonunda ulaşıldığı ve en yüksek değerlerlerin bu renkte görüldüğü gözlenmiştir. Enkapsülasyon işlemi uygulanan %7-9-11-13 PbI_2 konsantrasyona sahip perovskit güneş pilleri üretildikleri ilk andan itibaren çeşitli aralıklarda fotovoltaik parametreleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde %11 konsantrasyona sahip perovskit güneş pilinin PCE değeri diğerlerine göre daha kararlıdır. FF değeri 500 saatin sonunda başlangıç değerine göre kararlılığı daha iyidir. Bu durum %11 PbI_2 konsantrasyonuna sahip perovskit güneş pilinin en iyi verim ve kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yandan bu konsantrasyon bir önceki MAI çalışmasında belirtilen %14 konsatrasyonun bu çalımada da en iyi verim ve kararlılığı göstermesidir. MAI konsatrasyonu %16 ve PbI_2 konsatrasyonu %11 sabit tutularak $PbCI_2$ konsatrasyonu % 3-5-7 ve 9 farklı konsantrasyonlarda hazırlanması sağlanarak ITO/PEDOT:PSS/Perovskit/PCBM/Ca/Al yapısında piller üretilmiştir. % 7 konsantrasyonda üretilenlen aygıtın açık devre gerilimi, kısa devre akımı, fill faktör ve verim değerleri diğer konsantrasyonlara göre büyük elde edilmiştir. Tavlama süresinin renk üzerindeki etkisini anlamak için bütün pillerin farklı sürelerde film görüntüsü incelenmiş ve güneşten gelen ışığın absorplanması için karakteristik koyu kahverengi film rengine 120 dk sonunda ulaşıldığı ve en yüksek değerlerlerin bu renkte görüldüğü gözlenmiştir. Enkapsülasyon işlemi uygulanan %3-5-7-9 $PbCl_2$ konsantrasyona sahip perovskit güneş pilleri üretildikleri ilk andan itibaren çeşitli aralıklarda fotovoltaik parametreleri ölçülmüştür. %3-5 ve 9 $PbCl_2$ konsantrasyona sahip güneş pilleri üretildikleri ve güç dönüşüm verimlilklerinin ölçüldüğü andan itibaren 50 saat içerisinde verimliliklerinin %100'ünü kaybetmiştir. Bu çarpıcı sonuç $PbCl_2$'nin kararlılık üzerinde büyük etkisi olduğunu ve konsatrasyonun da kararlılık üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. %7 $PbCl_2$ konsatrasyona sahip perovskit güneş pilinin ise güç dönüşüm verimliliği yüksek iken kararlılığı 500 saatin sonunda %10 'a düşmüş ve çalışmasını sürdürmüştür. Uv ışık degregerasyonu $PbCl_2$'nin sistemden ayrıldığını ve karalılığın bu nedenle çok hızlı düştüğünü göstermektedir. Optimum değerleri belirlenen perovskit güneş pili konsantrasyonu ile hazırlanan 2 inç^2'lik modül parametreleri Tablo 7.1'de

verilmiştir. Modül üzerinden alınan ölçümlerde alan artığından verim düşmüştür. Açık devre gerilimi 0.51 V ve kısa devre akımı 12.5 MA olarak ölçülmüştür.

Tablo 7.1 : 2 inç^2'lik modül fotovoltaik parametrelerinin optimum değerleri.

Aktif Katman	Tavlama	Voc (V)	Jsc (mA/cm2)	Verim (%)
%14 MAI, %11 PbI_2 ve %7 $PbCl_2$	0,51	12,5	0,37	0,21

Perovskit güneş pillerinde kullanılan 3 farklı malzemenin farklı konsantrasyonlarda hazırlandığında perovskit fotovoltaik parametrelerine ve verimliliğine etkisi incelenmiştir. Elde edilen değerler optimize edilmeye çalışılmıştır. %14 MAI, %11 PbI_2 ve %7 $PbCl_2$ oranlarındaki perovskit güneş pili en iyi verimlilik ve kararlılık sonuçlarını vermiştir. Elde edilen bu veriler ile üretilen 2 inç^2'lik modül bir servo motor çalıştırarak pilin uygulamasıda çalışılmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda ITO katmanı değiştirilerek, bariyer layer katmanı kullanılarak, enkapsülasyon işlemleri denenerek kararlılığın ve verimliliğin artırılması sağlanabilir. Malzemelerin ayrışmasını önleyerek kararlılık daha uzun süre devam ettirebilir. Enkapsülasyon yöntemleri geliştirilerek UV ışığının cam altlık içerisinde filitrelenmesi ile kararlılık artırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Roser. Max and Ortiz-Ospina. Esteban. World Popullation Growth. Retrieved May 27, 2019, from https://ourworldindata.org/world-population-growth/.

[2] Tsao. Jeff. Lewis. Nate and Crabtree. George. Solar FAQs. Retrieved April 20, 2020, from http://www.sandia.gov/~jytsao/Solar%20FAQs.pdf.

[3] National Renewable Energy Laboratory. Erişim: 05 05. 2020, https://www.nrel.gov/

[4] How products are Made. Silicon Background. Advameg. Inc. Retrieved April 21, 2021, from http://www.madehow.com/Volume-6/Silicon.html

[5] Engül H, Theis TL. An environmental impact assessment of quantum dot photovoltaics (QDPV) from raw material acquisition through use. J Clean Prod 2011;19:21–31. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.08.010.

[6] Gra M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar. Acc Chem Res 2009;42:1788–98.

[7] ISE PRIFORSES. Photovoltaics Report 2012.

[8] Green MA, Hishikawa Y, Dunlop ED, Levi DH, Hohl-Ebinger J, Ho-Baillie AWY. Solar cell efficiency tables (version 52). Prog Photovoltaics Res Appl 2018;26:427–36. https://doi.org/10.1002/pip.3040.

[9] Wang D, Liu Z, Zhou Z, Zhu H, Zhou Y, Huang C, et al. Reproducible one-step fabrication of compact MAPbI3-xClx thin films derived from mixed-lead-halide precursors. Chem Mater 2014;26:7145–50. https://doi.org/10.1021/cm5037869.

[10] Zuo L, Gu Z, Ye T, Fu W, Wu G, Li H, et al. Enhanced photovoltaic performance of CH3NH3PbI3 perovskite solar cells through interfacial engineering using self-assembling monolayer. J Am Chem Soc 2015;137:2674–9. https://doi.org/10.1021/ja512518r.

[11] Ye T, Lim SL, Li X, Petrović M, Wang X, Jiang C, et al. Pinhole-free mixed perovskite film for bending durable mixed perovskite solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells 2018;175:111–7. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.10.031.

[12] A Kojima, K Teshima, , Y Shirai, T Miyasaka , et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. J Am Chem Soc 2009;131:6050–1.

[13] Yusoff ARBM, Nazeeruddin MK. Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications. J Phys Chem Lett 2016;7:851–66. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02893.

[14] Hodes G. Perovskite-based solar cells. Science (80-) 2013;342:317–8. https://doi.org/10.1126/science.1245473.

[15] Jørgensen M, Norrman K, Krebs FC. Stability/degradation of polymer solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells 2008;92:686–714. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005.

[16] Niu G, Guo X, Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. J Mater Chem A 2015;3:8970–80. https://doi.org/10.1039/c4ta04994b.

[17] Philippe B, Park BW, Lindblad R, Oscarsson J, Ahmadi S, Johansson EMJ, et al. Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures-A photoelectron spectroscopy investigation. Chem Mater 2015;27:1720–31. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00348.

[18] Chen M, Ju MG, Garces HF, Carl AD, Ono LK, Hawash Z, et al. Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation. Nat Commun 2019;10:1–8. https://doi.org/10.1038/s41467-018-07951-y.

[19] Priyadarshi A, Haur LJ, Murray P, Fu D, Kulkarni S, Xing G, et al. A large area (70 cm2) monolithic perovskite solar module with a high efficiency and stability. Energy Environ Sci 2016;9:3687–92. https://doi.org/10.1039/c6ee02693a.

[20] You J, Meng L, Song T Bin, Guo TF, Chang WH, Hong Z, et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. Nat Nanotechnol 2016;11:75–81. https://doi.org/10.1038/nnano.2015.230.

[21] Reese MO, Gevorgyan SA, Jørgensen M, Bundgaard E, Kurtz SR, Ginley DS, et al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. Sol Energy Mater Sol Cells 2011;95:1253–67. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.036.

[22] Unay. H.; dos Reis Benatto. G.A.; Beliatis. M.J.; Gevorgyan. S.A.; Kavak. P.; Memiş. S.; Cirpan. A.; Toppare. L.; Parlak. E.A.; Krebs. F.C. High stability of benzotriazole and benzodithiophene containing medium band-gap polymer solar cell. Sol Energy Mater. Sol. Cells 2018;174;443-444 https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.024

[23] US News. “The 2015 U.S. and World Populations” (2021). Retrieved March 11, 2021, from https://www.usnews.com/opinion/blogs/robert-schlesinger/2014/12/31/us-population-2015-320-million-and-world-population-72

[24] BP. (2020) Statistical Review of World Energy Report (Report No: 2020 | 69th edition). UK.

[25] . Ellabban, Omar; Abu-Rub, Haitham; Blaabjerg, Frede (2014). "Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology". Renewable and Sustainable Energy Reviews. 39: 748–764 doi:10.1016/j.rser.2014.07.113.

[26] National Geography, “non-renewable energy”. (2021). Retrieved March 11, 2021, from https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/non-renewable-energy/

[27] Ahmed S, Jaber A, Konukiewitz M, Dixon R, Eckhart M, Hales D, et al. Ren21 Gsr 2011. REN21 Renew Energy Policy Netw 21st Century 2011;5:116.

[28] Perez R.. and M. Perez. A fundamental look at energy reserves for the planet Retrieved May 20, 2021 from https://www.iea-shc.org/data/sites/1/publications/2015-11-A-Fundamental-Look-at-Supply-Side-Energy-Reserves-for-the-Planet.pdf

[29] US Energy Information Administration (EIA). Retrieved May 20, 2021 from https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/sec10_3.pdf

[30] Ahmad J, Bazaka K, Anderson LJ, White RD, Jacob M V. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review. Renew Sustain Energy Rev 2013;27:104–17. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.027.

[31] PV Education Equilibrium Carrier Concentration. Retrieved May 25, 2021 from https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/intrinsic-carrier-concentration

[32] Best Research-Cell Efficiency Chart.(2020) Retrieved May 25, 2021 https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

[33] Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids Phys Rev 1953;92:1324. https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324.

[34] Ziang X, Shifeng L, Laixiang Q, Shuping P, Wei W, Yu Y, et al. Refractive index and extinction coefficient of CH_3NH_3PbI_3 studied by spectroscopic ellipsometry. Opt Mater Express 2015;5:29. https://doi.org/10.1364/ome.5.000029.

[35] Knupfer M. Exciton binding energies in organic semiconductors. Appl Phys A Mater Sci Process 2003;77:623–6. https://doi.org/10.1007/s00339-003-2182-9.

[36] R. F. Pierret. Advanced semiconductor fundamentals (second edition). (1987) (Addison-Wesley Publishin Company).

[37] B. G. Streetman and S. K. Banerjee, Solid state electronic devices. (2006) (Pearson Education,NewJersey,2006),6th edition

[38] Reese MO, Gevorgyan SA, Jørgensen M, Bundgaard E, Kurtz SR, Ginley DS, et al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. Sol Energy Mater Sol Cells 2011;95:1253–67. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.036.

[39] Park NG. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell. J Phys Chem Lett 2013;4:2423–9. https://doi.org/10.1021/jz400892a.

[40] Pranav Joshi, Ph.D. dissertation (2016), Iowa State University., "Understanding the photostability of perovskite solar cell", Retrieved January 28, 2021, from https://lib.dr.iastate.edu/etd/15732/

[42] Wang D, Wright M, Elumalai NK, Uddin A. Stability of perovskite solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells 2016;147:255–75. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.025.

[43] Li C, Lu X, Ding W, Feng L, Gao Y, Guo Z. Formability of ABX 3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. Acta Crystallogr Sect B Struct Sci 2008;64:702–7. https://doi.org/10.1107/S0108768108032734.

[44] Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ. The emergence of perovskite solar cells. Nat Photonics 2014;8:506–14. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134.

[45] A K, K T, Y S, T M. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. J Am Chem Soc 2009;131:6050–1.

[46] Weber D. CH 3 NH 3 PbX 3, einPb (II)-System mitkubischerPerowskitstruktur. Z Naturforsch C 33b 1978;1445:1443–5.

[47] Eperon GE, Stranks SD, Menelaou C, Johnston MB, Herz LM, Snaith HJ. Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. Energy Environ Sci 2014;7:982–8. https://doi.org/10.1039/c3ee43822h

[48] Eperon GE, Stranks SD, Menelaou C, Johnston MB, Herz LM, Snaith HJ. Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. Energy Environ Sci 2014;7:982–8. https://doi.org/10.1039/c3ee43822h

[49] J Jacobs and R Corrigan. (1970). Lead iodide film. US Patent No. US3764368-A. Filed Feb 22, 1972.

[50] Satoh N, Otsuka M, Ohki T, Ohi A, Sakurai Y, Yamashita Y, et al. Organic π-type thermoelectric module supported by photolithographic mold: a working hypothesis of sticky thermoelectric materials. Sci Technol Adv Mater 2018;19:517–25. https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1487239.

[51] Hummelen JC, Knight BW, Lepeq F, Wudl F, Yao J, Wilkins CL. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. J Org Chem 1995;60:532–8. https://doi.org/10.1021/jo00108a012.

[52] Arslan H. Indıum Tın Oxıde (ITO) Coatıng On Cylındrıcal Surfaces: Electrıcal and Structural Characterızatıon 2015:97s.

[53] YILMAZ G, ÖZKÖK Ç. Perovskit Güneş Hücreleri ve Kararsızlık Problemleri. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilim Enstitüsü Derg 2018;9:297–304. https://doi.org/10.29048/makufebed.428570.

[54] David B.Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, KejiaWang, SupratikGuha. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells. Volume 95, Issue 6, June 2011, Pages 1421-1436 https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.028

[55] JakariaAhmad, Kateryna Bazaka, Liam J.Anderson, Ronald D.White, Mohan V.Jacob. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews,Volume 27, November 2013, Pages 104-117 https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.027

[56] Aslan E, Turkmen TA, Alturk E. High stability perovskite solar cells under ambient conditions. IET Renew Power Gener 2020;14:3160–3. https://doi.org/10.1049/iet-rpg.2020.0098.