T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARARLI PEROVSKİT TİPİ GÜNEŞ PİLLERİ SENTEZİ

Ece ÇETİN

DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail BOZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Mayıs, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Ece ÇETİN tarafından, **Prof. Dr. İsmail BOZ** danışmanlığında hazırlanan **KARARLI PEROVSKİT TİPİ GÜNEŞ PİLLERİ SENTEZİ** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **10/06/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. İsmail BOZ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Özge KERKEZ KUYUMCU Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

KARARLI PEROVSKİT TİPİ GÜNEŞ PİLLERİ SENTEZİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana sabreden, bilgilerini ve tecrübelerini esirgemeyen, çalışmalarıma yön veren çok değerli hocam Prof. Dr. İsmail Boz'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca ilgisini, yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Mehtap Şafak Boroğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Serap Güneş'e ve ekibine tüm yardımları, destekleri ve sağladıkları teknik imkanlardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca her konuda yardımcı olan, bana sabreden ve her başım sıkıştığında yardımıma koşan çalışma arkadaşlarım başta Büşra Kaya olmak üzere, Ainur Syeitkhajy, Elaf Abdelillah Ali Elhussein, Lamiya Gurbanlı, Mohammed Alfatih Hamid, Samah Hayder Alawad ve Yaşar Zengin'e teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyen anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2022 Ece ÇETİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1. GİRİŞ 1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE 2
2.1. DÜNYADA ve TÜRKİYE'DE YENİLENEBİLİR ENERJİ 2
2.2. FOTOVOLTAİK ETKİ 3
2.2.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri 5
2.2.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri 6
2.2.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri 6
2.3. YARI İLETKENLER 7
2.3.1. Elektron Taşıma Katmanı 8
2.3.2. Mezopor Metal Oksit Tabakası 11
2.3.3. Perovskit 11
2.3.4. Boşluk Taşıma Katmanı 31
2.3.5. Karşıt Metal Elektrot 33
3. YÖNTEM 35
3.1. MALZEME 35
3.2. YÖNTEM 36
3.2.1. İletken Cam Numunelerin Hazırlanması 36
3.2.2. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan TiO_2 (1) İnce Filmlerin Sentezi 36
3.2.3. PEG-400 İçeren TiO2 (2) İnce Filmlerin Sentezi 36
3.2.4. HCl-Etanol Temelli TiO_2 (3) İnce Filmlerin Sentezi 37
3.2.5. Ticari Mezopor TiO_2 (1) İnce Filmlerin Sentezi 37
3.2.6. Ticari Mezopor TiO_2 (2) İnce Filmlerin Sentezi 37
3.2.7. GBL Temelli Metil Amonyum Kurşun İyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) İnce Filmlerin Sentezi 37
3.2.8. PEG-400 Katkılı Metil Amonyum Kurşun İyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) (2) İnce Filmlerin Sentezi 38
3.2.9. PEG-20000 Katkılı Metil Amonyum Kurşun İyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) (3) İnce Filmlerin Sentezi 38

3.2.10. PEG-20000-Kloroform Katkılı Metil Amonyum Kurşun İyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) (4) İnce Filmlerin Sentezi 38
3.2.11. P_3HT (1) Sentezi 39
3.2.12. P_3HT (2) Sentezi 39
3.2.13. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi 39
3.2.14. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometresi 40
3.2.15. Keithley 2401 Akım-Voltaj Eğrisi Analizi 41
3.2.16. Eldivenli Kabin Sistemi (Glovebox) 42
4. BULGULAR 44
4.1. SENTEZLENEN KOMPAKT TiO_2 KATMANININ KARAKTERİZASYONU 44
4.1.1. Kompakt TiO_2 Katmanının Mikroskop Görüntüleri 44
4.1.2. Kompakt TiO_2 Katmanının UV-Vis Analizi 46
4.1.3. Farklı Çözeltilerle Hazırlanan Kompakt TiO_2 Filmi ile Mezopor TiO_2 Karakteristiklerinin İncelenmesi 47
4.1.4. Kompakt TiO_2 Katmanının Xrd Analizi 49
4.1.5. Kompakt TiO_2 Katmanının UV-Vis Analizi 50
4.1.6. Mezogözeneki TiO_2 Katmanının UV-Vis Analizi 51
4.1.7. Polimerik Boşluk Taşıma Katmanı Olan P_3HT Filminin Karakteristiğinin İncelenmesi 51
4.2. SENTEZLENEN PEROVSKİT ($CH_3NH_3PbI_3$) FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU 52
4.2.1. Perovskit Katmanının UV-Vis Absorbans Analiz Sonuçları 52
4.2.2. Perovskit Katmanının XRD Analiz Sonuçları 53
4.2.3. Perovskit Katmanının Kararlılığının ve Karakteristiğinin İncelenmesi 54
5. TARTIŞMA 61
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyeli (Šúri et al., 2007). 3

Şekil 2.2: Basit bir fotovoltaik hücrenin şematik gösterimi (Simya et al., 2018). 4

Şekil 2.3: Fotovoltaik pillerin 3 nesli (T. Zhang et al., 2018). 5

Şekil 2.4: Rapor edilen güneş pili güç dönüşüm verimliliği artışı (T. Zhang et al., 2018). 7

Şekil 2.5: Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin bant durumları (ASLAN et al., 2020). . 8

Şekil 2.6: TiO_2'nin anataz ve rutil fazlarının bağ açıları ve uzunlukları (Chang, 2004). 9

Şekil 2.7: Perovskitin yapısı (Kumar et al., 2020). 12

Şekil 2.8: Perovskit Güneş Pilinin Yapısı (Kumar et al., 2020). 12

Şekil 2.9: Perovskit Güneş Pillerinin Yıl Bazında Artan Güç Dönüşüm Verimi (Kumar et al., 2020). 13

Şekil 2.10: Perovskit Güneş Pillerinin Farklı Yapıları (Kumar et al., 2020). 14

Şekil 2.11: Tek Adımda Kaplama Yöntemi (Roy et al., 2020). 17

Şekil 2.12: İki Adımlı Sıralı Kaplama Yöntemi (Roy et al., 2020). 18

Şekil 2.13: Perovskit filminin bozunma reaksiyonları (Roy et al., 2020). 20

Şekil 2.14: $CH_3NH_3PbI_3$ perovskitinin kristal fazları (Milot et al., 2015). 21

Şekil 2.15: Tek adımlı döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak polimer iskelet ile perovskit filmin üretim sürecini gösteren şematik diyagram (Y. Zhao et al., 2016). 23

Şekil 2.16: Polimer iskelet yapılı düzlemsel heteroeklem yapılı perovskit güneş pili (Y. Zhao et al., 2016). 23

Şekil 2.17: PEG-20000-Perovskit İskelet Yapısı (Y. Zhao et al., 2016). 24

Şekil 2.18: PEG molekülleri ve $CH_3NH_3PbI_3$ arasındaki hidrojen bağı oluşumunun şematik diyagramı (Y. Zhao et al., 2016). 25

Şekil 2.19: P_3HT kimyasal yapısı (Xie et al., 2022) 32

Şekil 3.1: UV-Vis Spektrofotometre 41

Şekil 3.2: Akım yoğunluğu (J)- voltaj (V) grafiği 41

Şekil 3.3: Eldivenli kabin sistemi ve döndürürek kaplama cihazı 43

Şekil 4.1: a) Kütlece %1'lik PEG-400 içeren TiO_2 filmi, b) Kütlece %5'lik PEG-400 içeren TiO_2 filmi 44

Şekil 4.2: a) 0,3 M HCl-etanol temelli c-TiO_2 filmi, b) 0,3 M asetilaseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi c) 0,1 M asetilaseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi 45

Şekil 4.3: Farklı başlangıç çözeltileri ile hazırlanan TiO_2 filmlerinin UV-Vis Analizi 46

Şekil 4.4: 2 tane (c-TiO_2) katmanları için yapılan çift kademe kalsinasyonun XR difrakogramı 49

Şekil 4.5: 2 tane (c-TiO_2) katmanları için yapılan çift kademe kalsinasyonun UV-Vis grafiği. 50

Şekil 4.6: m-TiO_2 katmanının UV-Vis grafiği. 51

Şekil 4.7:PEG-20000-kloroform içeren perovskit katmanına ait UV-absorbans grafiği 52

Şekil 4.8: 0-20-40-60 mg/ml PEG-20000-kloroform perovskit tabakasına ait XRD difraktogramı 53

Şekil 4.9: ITO/ c-TiO_2 / c-TiO_2/ m-TiO_2/ Perovskit/ P_3HT/ Ag güneş pili yapısına ait akım-voltaj grafiği 60

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların listesi 35

Tablo 4.1: Farklı başlangıç malzemeleri ve konsantrasyonlarda hazırlanan c-TiO_2 katmanlarının ve m-TiO_2 karakteristiklerinin karşılaştırılması 47

Tablo 4.2: c-TiO_2 katmanı içeren ve içermeyen güneş hücrelerinin karakteristik değerlerinin karşılaştırılması 48

Tablo 4.3: 2 tane (c-TiO_2) katmanı içeren güneş pili için tek/çift kademe kalsinasyon farkının incelenmesi 48

Tablo 4.4:Farklı konsantrasyonlardaki perovskit ve P_3HT konsantrasyonu karşılaştırılması .. 51

Tablo 4.5:Perovskit katman sayısı ile antisolvent (toluen) damlatma zamanının güç dönüşüm verimine olan etkisi 54

Tablo 4.6:Farklı konsantrasyonlarda kaplanan PEG-20000'in 2 günlük güç dönüşüm verimi değişimi 54

Tablo 4.7:PEG-20000 içermeyen güneş pilinin 7 günlük güç dönüşüm verimi değişimi 55

Tablo 4.8: PEG-20000 içeren güneş pilinin 7 günlük güç dönüşüm verimi değişimi 55

Tablo 4.9: PEG-400 içeren güneş pillerinin 4 günlük güç dönüşüm verimi değişimi 56

Tablo 4.10: PEG-20000-kloroform içeren perovskit katmanının 8 günlük güç dönüşüm verimine etkisi 57

Tablo 4.11: 3 Katman (c-TiO_2) üzerine farklı konsantrasyonlarda PEG-20000/kloroform-perovskit kaplanan güneş pillerinin 8 günlük güç dönüşüm verimi değişimi 58

Tablo 4.12: 4 Katman (c-TiO_2) üzerine farklı konsantrasyonlarda PEG-20000/kloroform-perovskit kaplanan güneş pillerinin 8 günlük güç dönüşüm verimi değişimi 59

Tablo 4.13: 5 Katman (c-TiO_2) üzerine farklı konsantrasyonlarda PEG-20000/kloroform-perovskit kaplanan güneş pillerinin 8 günlük güç dönüşüm verimi değişimi 59

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Amper
A°	: Angstrom
eV	: Elekron Volt
Isc	: Kısa Devre Akımı (mA)
Jsc	: Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)
Nm	: Nanometre
Vis:	: Görünür Işık
Voc	: Açık Devre Gerilimi (V)
η	: Güç Dönüşüm Verimi
θ	: Yansıma Açısı (Bragg Açısı)
λ	: Dalga Boyu (nm)

Kısaltmalar	Açıklama
DMAc	: Dimetil Asetamid
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
ETK	: Elektron Taşıma Katman
Fe_2O_3	: Demir Oksit
FF	: Dolum Faktörü
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit Kaplı Cam
GBL	: Gama Bütirolakton
HCl	: Hidroklorik Asit
HI	: Hidrojen İyodür
HTK	: Boşluk Taşıma Katmanı
ITO	: İndiyum Katkılı Kalay Oksit Kaplı Cam
MAI	:Metil Amonyum İyodür
NiO	:Nikel Oksit
NMP	: N-Metil-2-pirolidon
P_3HT	: Poli(3-heksiltiyofen-2,5-diil)
PCBM	: Fenil-C_{61}-Bütirik Asit Metil Ester
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilen dioksitiyofen) Polistiren Sülfonat
PEG	:Polietilen Glikol
PV	: Fotovoltaik
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SnO_2	: Kalay Oksit
TiO_2	: Titanyum Dioksit
UV	: Ultraviyole
WO_x	:Tungsten Oksit
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
ZnO	: Çinko Oksit

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARARLI PEROVSKİT TİPİ GÜNEŞ PİLLERİ SENTEZİ

Ece ÇETİN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman : Prof. Dr. İsmail BOZ

Dünyada sınırlı miktarda bulunan fosil yakıtlar gibi yenilenemez enerji kaynaklarının kullanımı, küresel ısınmaya neden olmaktadır. Günümüz teknolojisinde artan enerji talebi ve maliyetleri nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmalar artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisi, dünyada en bol miktarda bulunan temiz bir enerji kaynağıdır. Çevreyi kirletmeyen sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi günümüzde küresel enerji kullanımının küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Güneş pilleri, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Perovskit temelli güneş pillerinin kararlılık, verimlilik, performanslarındaki artış ve maliyetlerinin azalması ile daha fazla alanda kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında, güneş pilini oluşturan her bir katmanın güneş piline olan etkisi incelenmiştir. TiO_2 katmanı %40 nem altında, perovskit ile P_3HT katmanı kuru atmosfer altında hazırlanmıştır ve tüm katmanlar döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Elektron taşıma katmanı olan TiO_2 katman sayısı, kaplama hızı ve süresi, TiO_2 konsantrasyonunun verime olan etkisi incelenmiştir. Çift kademe kalsine edilen 0,3 M 2 tane (c-TiO_2) katmanlarını içeren güneş pili için en yüksek verim elde edilmiştir. Işığı absorplayan malzeme olan perovskitin konsantrasyonu (1,4 mM ve 2,8mM), katman sayısı (1, 2 ve 3),

perovskit içine kararlılığı arttırmak amacıyla katkılanan PEG-400, PEG-20000 ve PEG-20000-kloroform malzemelerinin konsantrasyonları (0, 20, 40 ve 60 mg/ml) ve etkileri incelenmiştir. PEG-400'ün kararlılığa etkisi olmadığı, PEG-20000'nin perovksit ile faz ayrımına neden olduğu görülmüştür ve en kararlı güneş pilinin, perovskit katmanına 40 mg/ml PEG-20000-kloroform katkılanan olduğu deney sonuçları ile elde edilmiştir. Boşluk taşıma katmanı olan P_3HT'in farklı konsantrasyonları (15, 30 ve 45 mg/ml) çalışılarak güneş pilinin verimine olan etkisi araştırılmıştır. En yüksek verim 15 mg/ml P_3HT katmanı ile elde edilmiştir. Elde edilen katmanların analizleri yapılmıştır. En yüksek performans değerleri ve en iyi kararlılık; PEG 20000-kloroform katkılanan perovskit katmanı ile hazırlanan ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/Perovskit/P_3HT/Ag güneş pili yapısı için Jsc 3,572 mA/cm^2, FF 41,28 %, Voc 375 mV ve güç dönüşüm verimi 0,55 % olarak elde edilmiştir. Yapılan kararlılık araştırmasında güneş pili ilk 4 gün veriminin %100'ünü korumuş ve 7. gün verimin %26,4'ünü koruduğu bulunmuştur.

Mayıs 2022 , 96 sayfa.

Anahtar kelimeler: Güneş pilleri, Kararlılık, Perovskit, Polietilen glikol, P_3HT

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

THE SYNTHESIS OF STABLE PEROVSKITE SOLAR CELLS

Ece ÇETİN

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Bir öğe seçin.

Supervisor : Prof. Dr. İsmail BOZ

The use of non-renewable energy sources such as fossil fuels, which are limited in the world, causes global warming. Due to the increasing energy demand and costs in today's technology, researches on renewable energy sources are increasing. Solar energy, one of the renewable energy sources, is the most abundant clean energy source in the world. It is a sustainable energy source that does not pollute the environment. Solar energy currently accounts for a small portion of global energy use. Solar cells are devices that convert solar energy into electrical energy. Perovskite-based solar cells are used in more areas with their stability, efficiency, increase in performance and decrease in costs. In this thesis, the effect of each layer that makes up the solar cell on the solar cell was investigated. The TiO_2 layer was prepared under 40% humidity, the perovskite and P_3HT layer was prepared under a dry atmosphere, and all layers were coated by spin coating method. The number of TiO_2 layers, which is the electron transport layer, the coating speed and time, and the effect of TiO_2 concentration on the yield were investigated. The highest efficiency was obtained for the solar cell containing 0.3 M 2 number (c-TiO_2) layers, which were calcined in double stages. The concentration of perovskite, which is the light absorbing material (1.4 mM and 2.8 mM), the number of layers (1, 2 and 3), the concentrations of PEG-400, PEG-20000 and PEG-20000-chloroform materials added to the perovskite to

increase stability (0 , 20, 40 and 60 mg/ml) and their effects were examined. It was seen that PEG-400 did not affect the stability, PEG-20000 caused phase separation with perovskite, and the most stable solar cell was obtained by experiment results in which 40 mg/ml PEG-20000-chloroform was added to the perovskite layer. Different concentrations (15, 30 and 45 mg/ml) of P_3HT, which is the space transport layer, were studied and its effect on the efficiency of the solar cell was investigated. The highest yield was obtained with 15 mg/ml P_3HT layer. The analyzes of the obtained layers were made. The highest performance values and the best stability; For ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/Perovskite/P_3HT/Ag solar cell structure prepared with PEG 20000-chloroform doped perovskite layer, Jsc 3,572 mA/cm^2, FF 41,28 %, Voc 375 mV and power conversion The yield was obtained as 0.55 %. In the stability research, it was found that the solar cell preserved 100% of its efficiency in the first 4 days and 26.4% of the efficiency in the 7th day

May 2022, 96. pages.

Keywords: P_3HT, Perovskite, Polyethylene glycol, Solar cells, Stability

1. GİRİŞ

Dünyadaki ülkelerin ekonomilerinin büyümesi ve endüstrileşmenin artması ile, enerji kaynakları da hızla tükenmektedir. Teknolojinin gelişmesi ile, enerji talebi artmaktadır. 2000-2030 yılları arasında enerji talebindeki artış oranı %70 olarak tahmin edilmektedir (B. Li et al., 2006).

Artan küresel enerji tüketimi ve fosil yakıt kaynaklarının sınırlı miktarda olması nedeniyle, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerine araştırmalar artmaktadır. Güneş ışığının elektrik enerjisine dönüştürülmesi, gelecek nesillerin artan enerji taleplerini ve küresel iklimin olumsuz etkisi olmadan karşılamak için en umut verici çalışmalardan biridir. Güneş pili teknolojisi, foton enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürmek için çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji yolu sağlar (R. Wang et al., 2019). Günümüzde bilim insanları, yüksek verimli, düşük maliyetli ve büyük ölçekli fabrikasyon ile fotovoltaik cihazlar tasarlamayı amaçlamaktadır. Ancak, güneş pili teknolojisinin küresel ölçekte verimli bir şekilde kurulması, üretim maliyetini azaltmak ve güç dönüşüm verimliliğini artırmak için malzeme ve cihazlarla ilgili verimli bir iyileştirmeler gerektirmektedir (Shaikh et al., 2017).

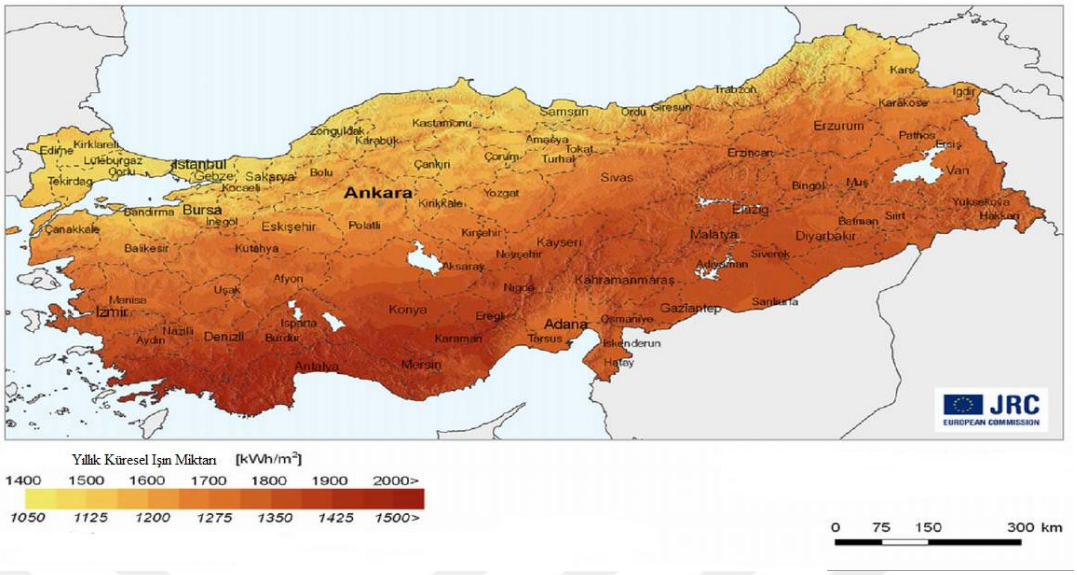
Bu tez kapsamında kararlı perovskit tipi güneş pilleri sentezi hedeflenmiştir. Tüm filmler döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Bu bağlamda öncelikle elektron taşıma katmanı olan c-TiO_2 filminin ve boşluk taşıma katmanı olan P_3HT filminin verime olan etkisi araştırılmıştır. (c-TiO_2) katmanı %30-40 nem altında, perovskit ve P_3HT katmanları kuru atmosferde hazırlanmıştır. (c-TiO_2) katmanının farklı başlangıç çözeltileri ile hazırlanıp farklı kaplama hızlarında (1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000 ve 8000 rpm), farklı kaplama sürelerinde (30, 45 ve 60 saniye) ve katman sayılarında (1, 2, 3, 4 ve 5) kaplanan filmler karşılaştırılmıştır. Daha sonra boşluk taşıma katmanı olan P_3HT filminin farklı konsantrasyonları (15, 30 ve 45 mg/ml) karşılaştırılmıştır. Perovskit güneş pilinin kararlılığını arttırmak amacıyla perovskit katmanına 0, 20, 40 ve 60 mg/ml olmak üzere farklı konsantrasyonlarda PEG-400, PEG-20000 ve PEG-20000-kloroform katkılanarak etkileri karşılaştırılmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. DÜNYADA ve TÜRKİYE'DE YENİLENEBİLİR ENERJİ

Dünyada enerjiye olan talebin her geçen gün artış göstermesi, sınırlı olan fosil yakıt kaynaklarının rezervlerinin giderek tükenmesine yol açmaktadır. Fosil enerji kaynakları; petrol, kömür ve doğalgaz vb. kaynaklardır. Sanayi devriminin ardından fosil yakıtların daha fazla kullanılmasıyla birlikte atmosferdeki başta karbondioksit (CO_2) olmak üzere sera gazlarının konsantrasyonu önemli ölçüde artmıştır. Son zamanlarda yaşanan enerji krizleri ve küresel ısınma, ülkeleri geleneksel enerji kaynakları olan fosil yakıtlar yerine giderek daha yenilikçi ve çevre dostu enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları rüzgâr, güneş, jeotermal, hidrolik, biyokütle gibi kaynaklardır ve bu kaynaklar günümüzde büyük ilgi görmektedirler. Bu enerji kaynakları arasında güneş enerjisi hem CO_2 emisyonları düşük olduğu için çevre dostudur hem de dünyanın enerji ihtiyacını karşılayacak büyüklükte bir enerji kaynağıdır. Geleneksel enerji kaynaklarına göre daha avantajlı olan güneş enerjisinin, sıcak su temininden elektrik enerjisi üretimine kadar kullanım alanı oldukça geniştir (Cebeci, 2017).

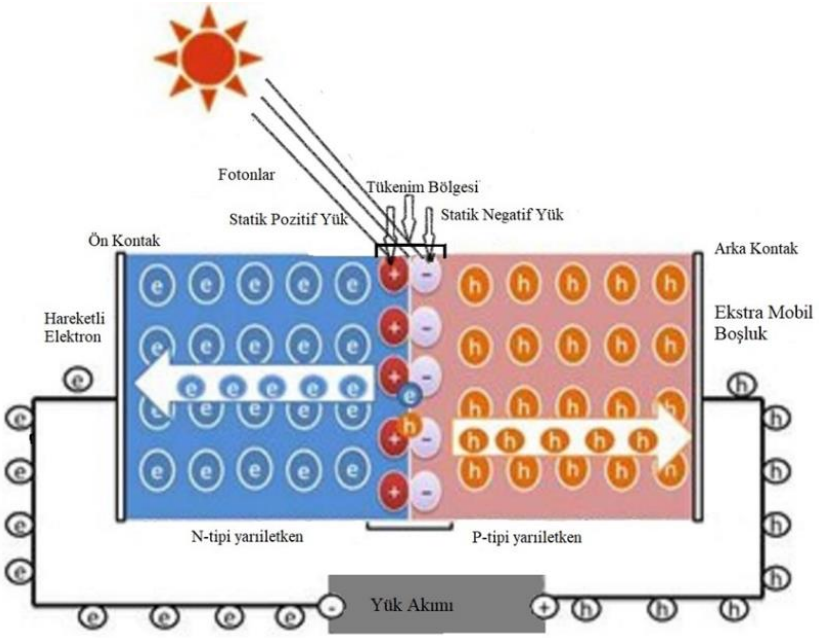
Türkiye coğrafi konumu nedeniyle güneş enerji potansiyeli açısından diğer ülkelere göre şanslı bir ülkedir (Çapik et al., 2012). Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanan Türkiye'nin Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası'na (GEPA) göre Türkiye'nin yıllık toplam güneşlenme süresi 2,737 saat (günlük toplam 7,5 saat), yıllık toplam gelen güneş enerjisi 1,527 kWh/m².yıl (günlük toplam 4.2 kWh/m²) olduğu tespit edilmiştir. Türkiye'de Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz bölgeleri, güneş enerjisi açısından özellikle elverişli bölgeleridir (Dinçer, 2011).



Şekil 2.1: Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyeli (Šúri et al., 2007).

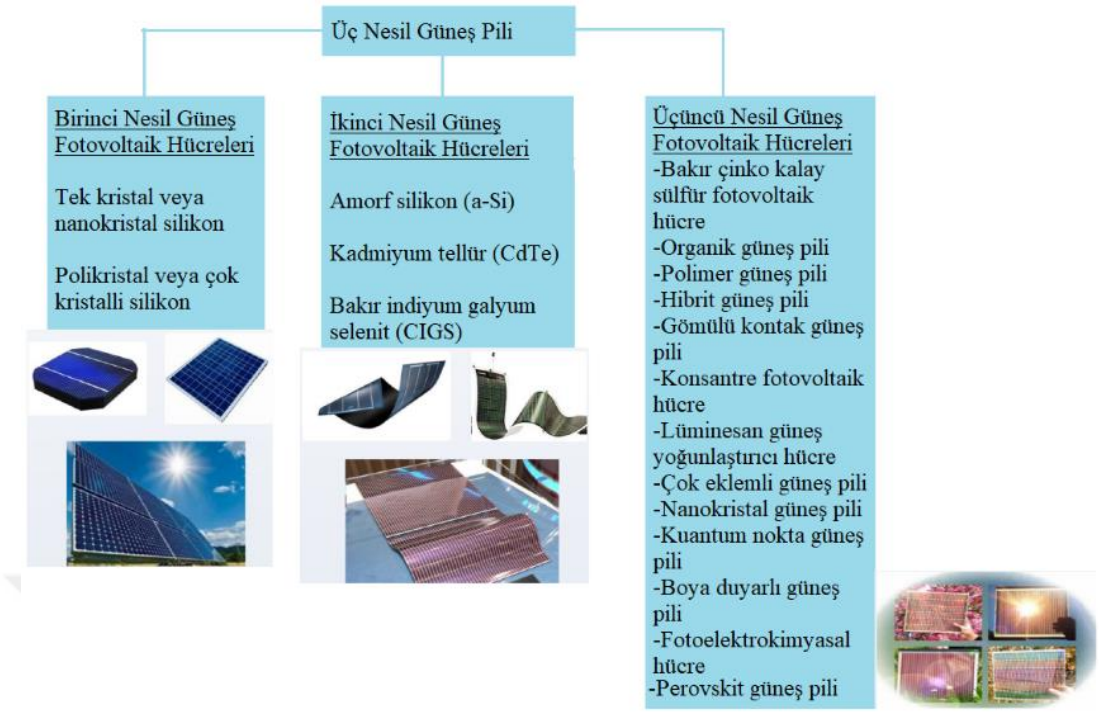
2.2. FOTOVOLTAİK ETKİ

Fotovoltaik (PV), fotovoltaik hücresinin emilen güneş ışığı enerjisini elektriğe dönüştürdüğü bir sürecin adıdır. "Fotovoltaik" terimi Yunancadan türetilmiştir ve "fotoğraf" ışık, "voltaik" ise elektrik anlamına gelmektedir. Fotovoltaik sistemi, çevre güvenliği için faydaları olan sıfır karbondioksit emisyonu ile çalışır. Şekil 2.2 bir fotovoltaik hücresinin çalışma prensibini göstermektedir. Güneşten gelen foton enerjisi yarı iletken tabaka tarafından emildiğinde, malzemenin elektronlarına aktarılır. Elektronlar, iletkenlik bandına geçmek için yeterli enerjiyi alır ve bu da değerlik bandında bir boşluk bırakır. Değerlik elektronları, yarı iletken malzemenin atomlarındaki normal konumlardan kaçar ve elektrik akışının veya akımının bir parçası haline gelir. Bu voltaj, elektronların negatif uca ve deliklerin pozitif yöne doğru hareket etmesine neden olur. Yeterli miktarda güneş enerjisi olduğunda, yani soğurulan foton enerjisi, fotovoltaik hücresinde kullanılan malzemelerin bant aralığı enerjisinden daha büyük olduğunda, atomlar çarpışır ve serbest elektronlar göç etmeye başlayarak elektrik akımını oluşturur (Simya et al., 2018).



Şekil 2.2: Basit bir fotovoltaik hücrenin şematik gösterimi (Simya et al., 2018).

Fotovoltaik teknolojileri tarihsel gelişimine göre 3 ana başlığa ayrılır. Şekil, mevcut fotovoltaik hücrelerinin üç neslini göstermektedir. Fotovoltaik hücre üretiminde silikon bazlı malzemeler ve silikon bazlı olmayan malzemeler gibi çeşitli yarı iletken malzemeler kullanılabilir. Bu yarı iletken malzemeler arasında silikon, fotovoltaik hücre üretimi için ana malzemedir. Mevcut fotovoltaik teknolojileri, teknik özelliklerine göre genel olarak üç kuşakta sınıflandırılabilir (Shukla et al., 2016). Şekil 2.3'te fotovoltaik pillerin 3 nesli gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Fotovoltaik pillerin 3 nesli (T. Zhang et al., 2018).

2.2.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri

Birinci nesil güneş pilleri, silikondan oluşan yarı iletken p-n bağlantılarından yapılmıştır (Amin, 2022). Silisyum toksik olmayan, dünyada bol miktarda bulunan ve diğer malzemelere göre daha yüksek güç dönüşüm verimi üreten bir malzeme olduğundan, silisyum baskın fotovoltaik bir malzemedir. Bu hücreler evrensel olarak tek eklemli bir yapıya sahiptir. Bu yapının teorik olarak en yüksek verimi %33'tür. Genel olarak, birinci nesil güneş pilleri, diğer pillere göre daha uzun ömürlüdür ve daha yüksek verimliliğe sahiptir. Ancak üretim süreci maliyetleri hem enerji tüketimi hem de işçilik açısından daha yüksektir ve daha yüksek sıcaklık koşullarında performansları kolaylıkla bozulur. Birinci nesil güneş pilleri, monokristal silikon (m-Si veya mono-Si), polikristal silikon (poli-Si veya multi-Si) olmak üzere ikiye ayrılır. Monokristal olan güneş pilleri genellikle siyah veya gridir ve saf monokristal silikondan yapıldıkları için daha yüksek güç dönüşüm verimi ve daha yüksek fiyatlara sahiptirler. Çok kristalli fotovoltaik hücreleri, çok kristalli silikondan üretilir. Çok renkli parlak mavi olan silikonlar ile kolayca üretilebilirler. Daha ucuzdurlar fakat daha az güç dönüşüm verimine sahiptirler. Monokristal hücreler için verimlilik %16 ile %24 arasında, polikristal hücrelerin verimliliği ise %14-18 aralığında değişmektedir. Bu iki hücre için birim başına güç 75 ile 155 Wp/m^2 arasında değişmektedir. Silikon bazlı fotovoltaik hücrelerinin yanı sıra, güç verimliliğini artırmak, üretim, işletme ve bakım maliyetlerini azaltmak amacıyla çeşitli

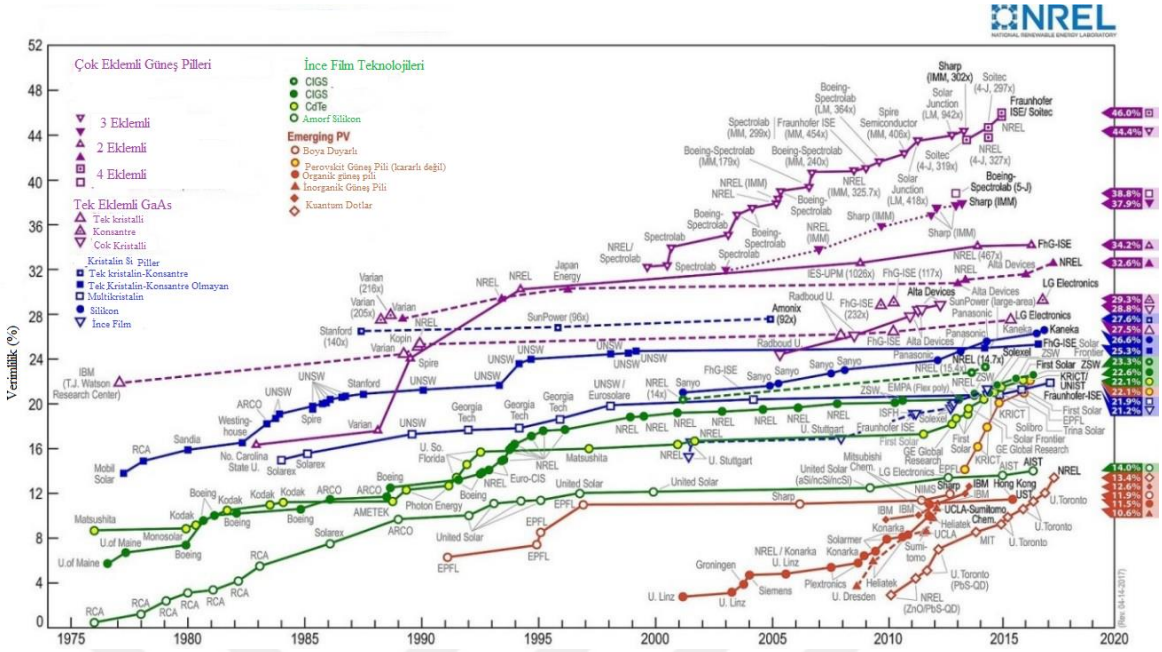
yenilikçi fotovoltaik hücreleri geliştirilmekte ve sürekli olarak iyileştirilmektedir (T. Zhang et al., 2018).

2.2.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri

İkinci nesil güneş pilleri, ince film teknolojilerini kullanır. İnce filmli güneş pillerinin silisyum temelli güneş pillerine göre avantajları, düşük sıcaklıkta işleme teknikleri, daha az malzeme kullanımı, çeşitli kaplama yöntemleri ve düşük maliyetli alt tabakalarla uyumlu olmasıdır. Bu nedenle, ince film güneş pili teknolojisi, fotovoltaik alanında silisyum tabanlı güneş pillerinin yerini alabilecek potansiyel bir alandır. Böylece, bu avantajları bir araya getiren düşük maliyetli fotovoltaik hücreler elde edilebilir ve büyük ölçekli uygulamalar için uygundur. İkinci nesil güneş pilleri, kadmiyum tellür (CdTe), bakır-indiyum-galyum-diselenid (CIGSe), bakır-çinko-kalay-sülfür (CZTS) ve amorf silikon (a-Si) güneş pilleri olmak üzere üçe ayrılır. CdTe, CIGS ve amorf silikon güneş pilleri 20 yılı aşkın süre önce ticarileştirme aşamasına girmiştir (Amin, 2022). CdTe hücrelerinin verimi ortalama %13,8'dir. CIGS, ince film fotovoltaik teknolojisi için en uygun malzemedir ve verimi yaklaşık %18,7'dir (J. Zhao et al., 2001). Silikon bazlı olmayan ince film hücrelerin rengi genellikle koyu gri ve siyahtır. Amorf silikon fotovoltaik hücrelerinde, şeffaf iletken oksit numune üzerine ince bir kristalleşmemiş silikon tabakası kaplanır ve bu da hücrenin nispeten ince olmasını sağlar. Amorf silikon hücrelerin rengi kırmızımsı kahverengi veya siyahtır. Bu silikon bazlı fotovoltaik hücrelerinin güç verimleri birbirinden çok farklıdır. Amorf silikon hücrelerinin verimi %4-10 arasında değişir ve birim alan başına güç ortalama 40-65 Wp/m^2'dir (Gul et al., 2016).

2.2.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Üçüncü nesil fotovoltaik hücrelerinin temel amacı, ikinci nesil fotovoltaik hücrelerinde ince film teknolojisini kullanan yüksek verimli cihazlar üretmektir. Bu hücreler, nanotüpler, organik boyalar, iletken plastikler gibi çeşitli yeni malzemeler kullanarak güneş fotovoltaik teknolojisini daha verimli ve daha ucuz hale getirmeyi amaçlar. Üçüncü nesil güneş pillerine ilişkin çalışmalar laboratuvar koşullarında yürütülür. Bu nedenle, bu teknolojilerin çoğu hala ticari olarak mevcut değildir. Günümüzde, dünyada hücrelerinin maliyetini düşürmeye ve verimliliğini artırmaya yönelik araştırma ve geliştirme çalışmaları olsa da güneş pilleri pazarının çoğu, birinci ve ikinci nesil güneş pillerinden oluşmaktadır. Perovskit güneş pilleri de bu grupta yer almaktadır (T. Zhang et al., 2018).



Şekil 2.4: Rapor edilen güneş pili güç dönüşüm verimliliği artışı (T. Zhang et al., 2018).

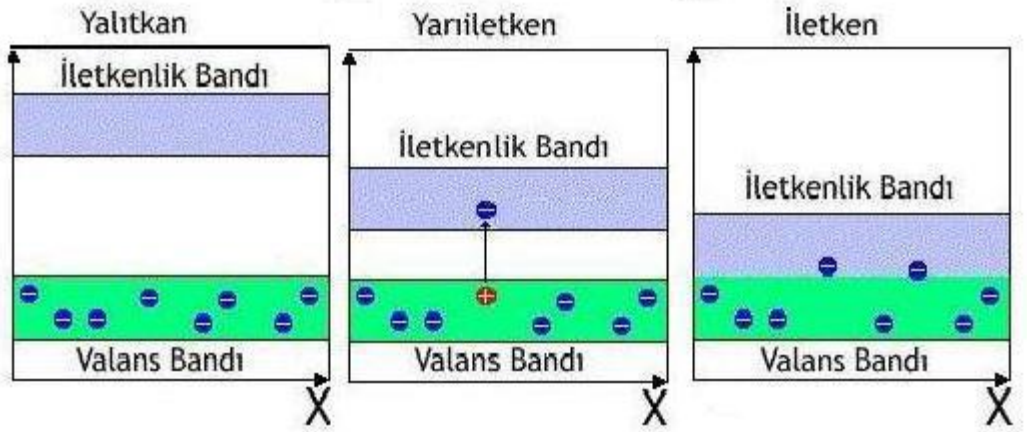
Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı, Şekil 2.4'te görüldüğü gibi, çok işlevli güneş pilleri, Galyum arsenür (GaAs), kristal silikon, ince film ve diğer güneş pili teknolojileri dahil olmak üzere çeşitli fotovoltaik teknolojilerinin verimliliğini bildirmiştir. Tek kristtalli, çok kristalli, ince film güneş pili, CdTe ve CIGS pillerinin en yüksek verimleri sırasıyla %27,6, %21,9, %21,2, 22,1 %, %22,6'dır. Perovskit güneş pillerinin en yüksek verimi %25,2'dir (T. Zhang et al., 2018).

2.3. YARI İLETKENLER

Yarı iletkenler manyetik etki, ısı, ışık ve elektriksel gerilim gibi dış etkenler uygulandığında iletkenlik özelliği kazanabilen ancak normal şartlarda yalıtkan olan malzemelerdir. Bir yarı iletkenin kristal yapısındaki olası değişiklikler, taşıyıcı konsantrasyonunda değişikliğe yol açmaktadır. Bu malzemelerin elektriksel iletkenlikleri, yapıya dışarıdan eklenebilecek atomlarla değişebilmektedir (ASLAN et al., 2020).

Yarı iletkenlerde bant teorisi, bant kullanım oranı ile açıklanır. Elektronlar, en düşükten en yüksek enerji seviyelerini doldurur. Bant aralığının üzerindeki bölgeye iletim bandı, iletim bandının altındaki bölgeye ise değerlik(valans) bandı denir. Metallerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki mesafe ihmal edilebilir düzeydedir. Ancak yalıtkanlarda bu boşluk çok daha büyüktür. Yarı iletkenlerdeki bant aralığı boşluğu, iletkenler ve yalıtkanlar

arasındadır. Malzemeleri bant aralığına göre karşılaştırdığımızda 3,8 eV'un altındakiler yarı iletken, 4 eV'un üzerindekiler ise yalıtkan olarak tanımlanır (ASLAN et al., 2020). Şekil 2.5'te yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerin enerji bant yapıları verilmiştir.

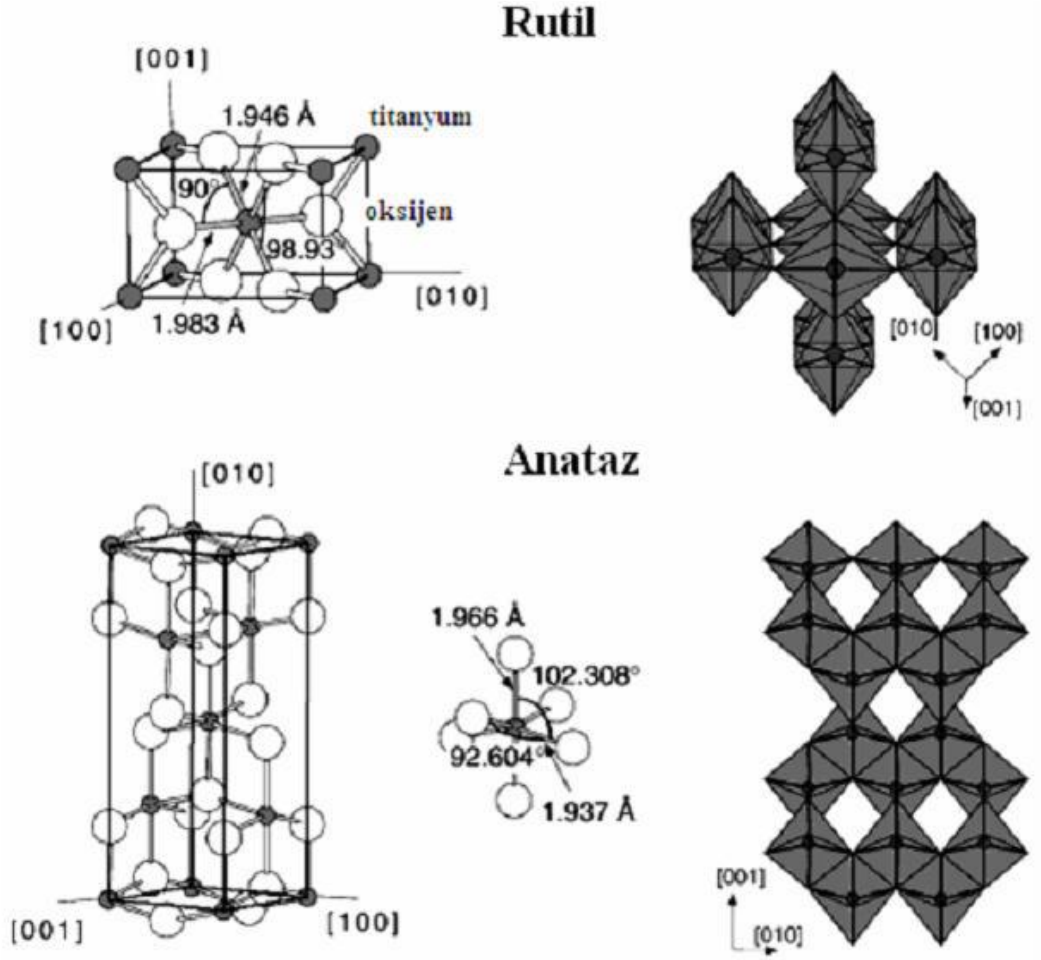


Şekil 2.5: Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin bant durumları (ASLAN et al., 2020).

2.3.1. Elektron Taşıma Katmanı

Elektronları iletmek ve şeffaf iletken oksit tabaka (ITO, FTO) ile perovskit arasındaki temastan kaçınmak amacıyla kullanılır. Dolayısıyla kompakt elektron taşıma katmanı, perovskit tabakası ve şeffaf iletken oksit katmanı arasındaki ara yüzde kusur konsantrasyonunu azaltılmasını sağlar (Snaith et al., 2014). Elektron taşıma katmanı olarak, C60, SnO_2, TiO_2, katkılanmış-TiO_2, ZnO, katkılanmış-ZnO, Fe_2O_3, grafen, PCBM gibi malzemeler kullanılmaktadır. Nb_2O_5, CdS, WO_x gibi alternatif malzemelerin kullanımının yanı sıra elektron taşıma katmanının kullanılmadığı güneş pilleri de vardır (Odabaşı Özer & Yıldırım, 2019).

Kompakt TiO_2 (c-TiO_2), yüksek şeffaflığı, yüksek taşıyıcı ayırma yeteneği, çevresel kararlılığı ve kolay üretim süreci nedeniyle yüksek verimli perovskit güneş pillerinde elektron taşıma katmanı olarak yaygın kullanılır. c-TiO_2 tabakası, fotojenere elektronların FTO katmanına çıkarılmasına seçici olarak izin vermede ve FTO/perovskit ara yüzeyindeki boşlukları etkili bir şekilde bloke etmede önemli bir rol oynar. Bu nedenle, temas ara yüzeyinde taşıyıcı rekombinasyonunu önlemek amacıyla c-TiO_2 katmanının yüzeyde küçük gözenekler içermemesi ve iyi bir yapıya sahip olması zorunludur (Parida et al., 2019). Bu tez kapsamında elektron taşıma katmanı olarak c-TiO_2 kullanılmıştır.



Şekil 2.6: TiO_2'nin anataz ve rutil fazlarının bağ açıları ve uzunlukları (Chang, 2004).

TiO_2 doğada amorf, anataz, brookit ve rutil olmak üzere doğada 4 farklı kristal yapısında bulunmaktadır. Brookit yapısı doğada çok az bulunur ve fotokimyasal açıdan etkinliği bulunmamaktadır (Chang, 2004). Brukit fazı ortorombik, anataz ve rutil fazları ise tetragonal yapıya sahiptir. Şekil 2.6'da anataz, brookit ve rutil fazlarının birim hücrelerini ve bu hücrelerin bağlanma yapıları görülmektedir (Somasundaram, 2006). Anataz ve rutil fazlarının yapısı, TiO_6 oktahedral yapısıyla açıklanır. Genellikle anataz ve rutil fazları, fotokatalitik olarak kullanılır, fakat anataz yapılı TiO_2, rutil yapıya göre daha fazla fotokatalitik aktivite göstermektedir. Bunun nedeni olarak, TiO_2'nin anataz ve rutil formu arasında farklı elektronik bant yapısı ve farklı kütle yoğunluklarına neden olmaktadır. Anataz yapısının kütle yapısı rutile göre daha büyüktür. Bu nedenle anataz yapısı, rutil yapısından daha aktiftir (Chang, 2004).

2.3.1.1. Kompakt TiO_2 ile İlgili Yapılan Çalışmalar

2011'de Elfanaoui ve grubunun yaptığı çalışmaya göre 3,5 ml titanyum tetraizopropoksit, 25 ml 2-propanol çözeltisini oda sıcaklığında 10 dakika karıştırdıktan sonra

çözeltiye 0,1 ml HCl ve 0,2 ml distile su eklenerek şeffaf ve sarımsı renkte bir çözelti elde etmişlerdir. Hazırladıkları çözeltiyi ITO numune üzerine döndürerek kaplandıktan sonra 400 °C'de 1 saat kalsine etmişlerdir ve 8,3 nm tane boyutu elde etmişlerdir (Elfanaoui et al., 2011).

2001'de Zheng ve grubu hidrotermal yöntemle ile grafen katkıladıkları TiO_2 çözeltisi hazırlayarak FTO numunelerin üzerine kaplamışlardır. FTO/c-TiO_2/$CH_3NH_3PbCl_{(3-x)}I_x$/spiro-OMeTAD/Au yapısı için güç dönüşüm verimi %8,9 olarak elde etmişlerdir (Zheng et al., 2001).

2016'da Bsiri ve ekibi krom katkılı TiO_2 çözeltisi hazırlamak için krom (III) nitrat monohidratı, TiO_2 çözeltisi içinde farklı atomik yüzdelerde (%0,5 – 1,3 – 2,9) çözündürmüşlerdir. Çözeltileri ITO numuneler üzerine döndürerek kaplamışlar ve ardından 100 °C'de 30 dakika kurutmuşlardır. %2,9 Cr-TiO_2 ile 23,96 nm kristal boyutu elde etmişlerdir (Bsiri et al., 2016).

2017'de Khan ve grubunun yaptığı çalışmaya göre 0,4 gram TiO_2, çözücü 5 ml etanol ve stabilizatör 5 ml dietilen glikol kullanarak hazırladıkları çözeltiyi 60 ° C'de 3 gün karıştırdıktan sonra numuneler üzerine 1, 2, 3 ve 4 katman c-TiO_2 olacak şekilde döndürerek kaplamışlardır. 1, 2, 3 ve 4 katman olarak kapladıkları numunelerin enerji bant aralıkları sırasıyla 3,65, 3,60, 3,59 ve 3,4 eV bulmuşlardır. Enerji bant aralığındaki azalmanın sebebini artan tane boyutlarına bağlamışlardır (Khan et al., 2017).

2018'de Halin ve grubu titanyum izopropoksit (TTIP) 1: 1: 1 oranında etanol ve hidroklorik asit ile oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırmışlardır. Daha sonra farklı miktarlardaki gümüş nitratı ($AgN0_3$), 0,5 gram ve 1 gram olmak üzere deiyonize su ile seyrelterek ana çözeltiye ilave etmiş ve 1 saat daha karıştırmışlardır. Ardından çözeltiyi, ITO kaplı cam numunelere kaplamışlardır. Kompakt TiO_2 katmanına ekledikleri gümüşün çatlak içermeyen, homojen ve kararlı bir katman sağladığını ortaya koymuşlardır (Halin et al., 2018).

2019'da Li ve grubu yaptığı çalışmada tetrabütil titanat etanol içinde oda sıcaklığında 30 dakika karıştırdıktan sonra çözeltiye asetik asit ekleyerek birinci çözelti hazırlamışlardır. Destile su ile etanolü karıştırılarak ikinci çözeltiyi elde etmişlerdir ve bu 2 çözelti oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırmışlardır. Çözeltideki tetrabütil titanat: asetik asit: etanol: su molar oranları sırasıyla 1:9:40: R'dir. Burada R; 14,6 ve 18,5 olmak üzere suyun tetrabütil titanata olan molar oranı olduğu ve su miktarının farklılığının, çözeltinin 20 günden fazla kararlı

olmasını sağladığını belirtmişlerdir. Kompakt TiO_2'nin kaplama-kurutma döngüsü 5 kez tekrarladıklarında en iyi sonuçlar elde etmişlerdir (J. Li et al., 2019).

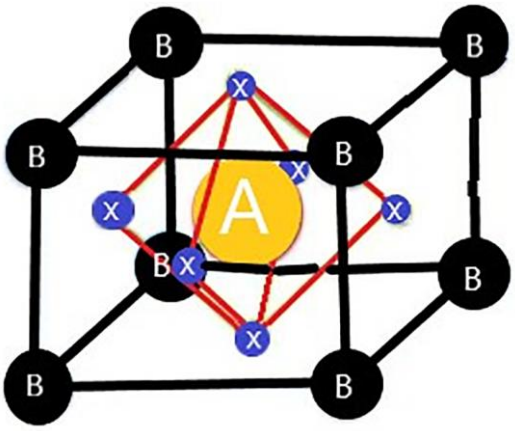
2.3.2. Mezopor Metal Oksit Tabakası

Gözenekli malzemeler, atomlar, iyonlar, moleküller ve nanopartiküller ile sadece yüzeylerinde değil, aynı zamanda malzemelerin bütününde etkileşime girme yeteneklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Bu nedenle, nano yapılı malzemelerde gözeneklerin varlığı, fiziksel ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde artırabilir ve adsorpsiyon, ayırma, kataliz, enerji depolama ve dönüştürme gibi alanlarda kullanılmaktadır (de Wolf et al., 2014). Al_2O_3, ZrO_2 ve TiO_2 gibi mezogözenekli bir oksit tabakası, mezogözenekli perovskit güneş hücrelerini üretmek için kullanılır (Min et al., 2015).

Perovskit güneş pilleri ilk olarak, bir yapı iskeleti olarak mezogözenekli TiO_2 yapısının kullanıldığı boyaya duyarlı güneş pillerinden türetilmiştir. Dolayısıyla, mezogözenekli TiO_2 tabakası perovskit güneş hücrelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (H. S. Kim et al., 2013). Ayrıca güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliğini arttırmak, perovskit tabakasını desteklemek ve ondan seçici olarak elektronları çıkarmak için bir iskelet sağlar. Ek olarak, m-TiO_2, perovskit tabakası ile uygun bir bant hizalaması ve uzun bir elektron ömrü sergiler (Parida et al., 2019).

2.3.3. Perovskit

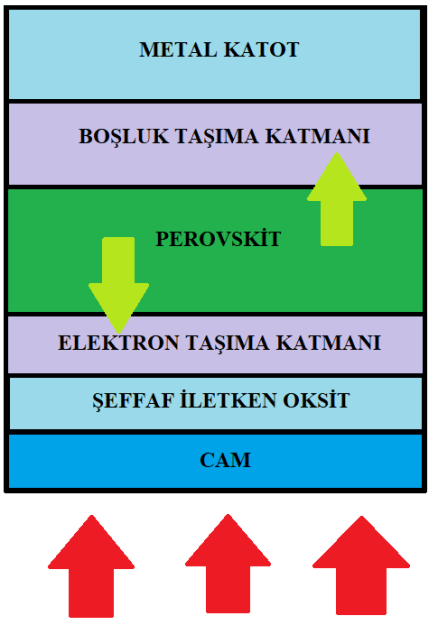
Perovskit, kalsiyum titanyum oksit ($CaTiO_3$) ile aynı kristal yapıya sahip herhangi bir malzemedir. $CaTiO_3$, 1939'da Rusya'nın Ural dağlarında Gustav Rose bulmuştur ancak Kont Lev Alekseevich Perovski bu malzeme üzerine daha fazla araştırma yaptığından dolayı adını perovskit olarak almıştır (Cheng & Lin, 2010). Perovskit yapıları, Şekil 2.7'de gösterilen ABX_3 kimyasal formülü ile temsil edilir; burada "A" organik veya inorganik katyon, "B" inorganik katyon ve "X" halojen anyondur (Atta et al., 2016). Burada A, sezyum (Cs), metilamonyum (MA) veya formamidinyum (FA); B, Pb veya Sn'dir ve X, Cl, Br veya I olur. Perovskitler son zamanlarda ilgi çekici bir yarı iletken sınıfı olarak ortaya çıkmıştır (R. Wang et al., 2019).



Şekil 2.7: Perovskitin yapısı (Kumar et al., 2020).

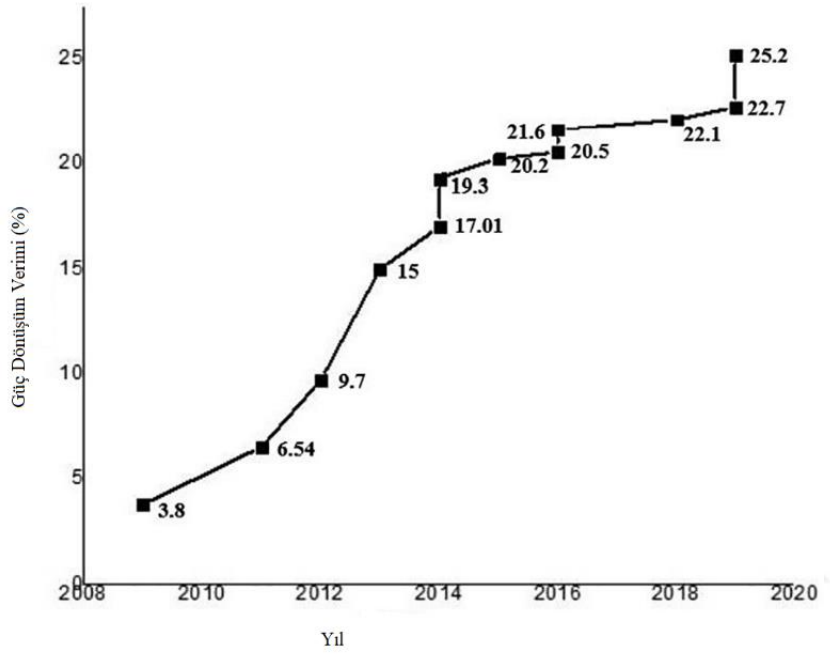
2.3.3.1. Perovskit Güneş Pili

Son yıllarda perovskitler iyi optik özellikleri ve düşük sıcaklıklarda işlenebilmeleri nedeniyle özellikle organik katyon ve halojenür içeren perovskitler dikkat çekmiştir (Abate et al., 2018). Işığı daha fazla absorplamaları sayesinde, yüksek güç dönüştürme verimliliğine sahiptirler (Kumar et al., 2020). Perovskit güneş pilleri, enerji üretimi ve iklim değişikliği alanındaki küresel zorlukların üstesinden gelmek için geleneksel güneş pili teknolojilerine ekonomik ve çevresel olarak uygulanabilir bir yenilenebilir teknoloji seçeneğidir (R. Wang et al., 2019).



Şekil 2.8: Perovskit Güneş Pilinin Yapısı (Kumar et al., 2020).

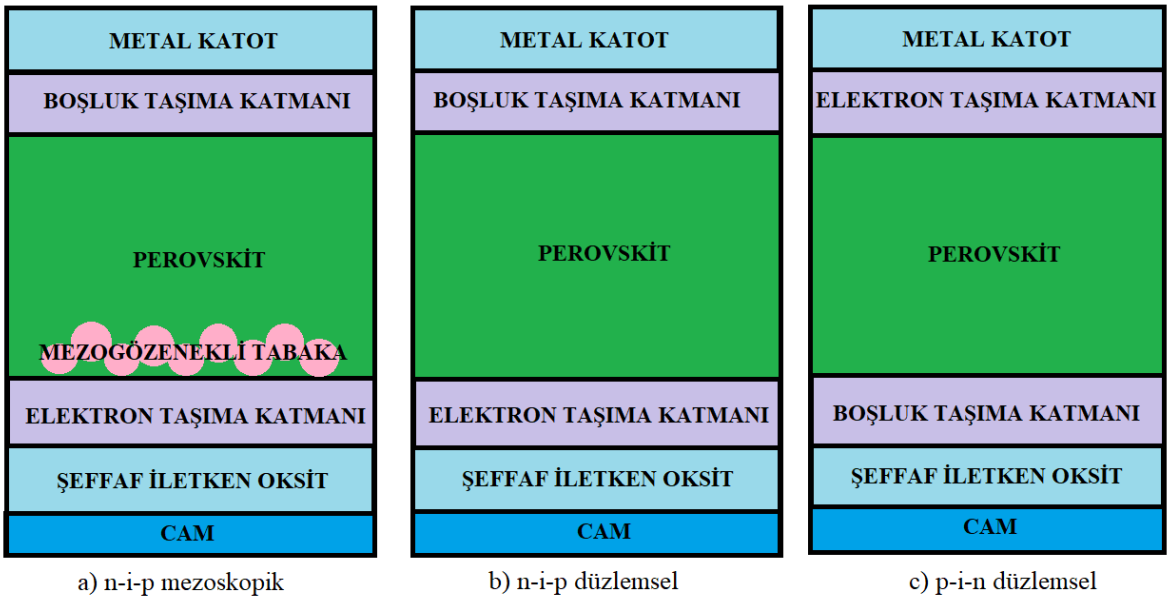
Şekil 2.8’de gösterildiği üzere tipik bir perovkit güneş pilinde, perovskit tabakası elektron taşıma katmanı ve boşluk taşıma katmanı arasında yer alır ve cam/şeffaf iletken oksit (anot) ve bir metal elektrot (katot) arasında sandviçlenir. Perovskit tabakası, perovkit güneş pillerinin çekirdeğidir ve güç dönüşüm verimi, çoğunlukla perovskit katmanından etkilenir. Ancak perovskit katmanının yanı sıra, elektron ve boşluk taşıma katmanları da genel cihaz performansına da katılır (Cherrette et al., 2018).



Şekil 2.9: Perovskit Güneş Pillerinin Yıl Bazında Artan Güç Dönüşüm Verimi (Kumar et al., 2020).

Şekil 2.9’da perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm verimlerindeki artış gösterilmektedir. 2009'da ilk geliştirilen perovskit güneş pili, boyaya duyarlı bir güneş pilinde sıvı bazlı boşluk taşıma katmanına sahip yapıya, $CH_3NH_3PbI_3$ organometalik perovskitin eklenmesiyle güç dönüşüm verimliliği %3,8 olarak elde edilmiştir (Kojima et al., 2009). Ardından 2011’de Im ve grubu yaptıkları çalışmada, $CH_3NH_3PbI_3$ kullanarak 2011'de %6,5'lik güç dönüşüm verimi elde etmişlerdir (Im et al., 2011). Fakat, perovskit, sıvı elektrolit tarafından bozunmuştur ve bu durum, bir dönüm noktası olmuştur. 2012’de Kim ve grubu yaptıkları çalışmada, mezogözenekli TiO_2 tabakası üzerine perovskit kaplayıp ve sıvı elektrolitin yerine boşluk taşıyıcı katman olarak spiro-OMeTAD kaplayarak ilk katı hal tipi perovskit güneş pilinde %9,7'lik güç dönüşüm verimi değerine ulaşmışlardır (H. S. Kim et al., 2012). 2012’de Etgar ve grubu çalışmalarında, güç dönüşüm verimi değeri %10,49 olan, boşluk taşıma katmanı içermeyen TiO_2/ $MAPbI_3$/Au yapısında bir perovskit güneş pili ile ayrıca mezogözenekli TiO_2

yerine mezogözenekli Al_2O_3 kaplayıp üzerine $CH_3NH_3PbI_{(3-x)}Cl_x$ katmanını kullanıp %10,9 güç dönüşüm verimini elde ettikleri güneş pillerini oluşturmuşlardır (Etgar et al., 2012). 2015'te Jeon ekibi çalışmalarında, %12,3'lük bir verime sahip bir düzlemsel ince film mimarisini oluşturmuşlardır. %15'lik güç dönüşüm verimine, tek adımlı çözelti kaplama yerine ardışık perovskit film kaplama yöntemi uygulayarak ulaşmışlardır; bu kaplama yönteminin perovskit ve homojen olmayan yüzey morfolojisinin kontrolsüz çökelmesini önlediğini rapor etmişlerdir (Jeon et al., 2015). Daha sonra 2015'te Yang ve grubu çalışmalarında, mezo gözenekli tabakayı ortadan kaldırmış ve iki kaynaklı termal buharlaştırma yöntemiyle perovskit kaplayarak, güç dönüşüm verimi %15,4 olan bir düzlemsel yapıda perovskit güneş pili elde etmişlerdir (Jeon et al., 2015). 2014'te Jeon ve grubu yaptıkları çalışmada, güç dönüşüm verimi %16,2 olan, homojen ve yoğun bir perovskit katmanı içeren güneş pili elde etmişlerdir (Jeon et al., 2014). 2014'te Bai ve grubu, itriyum katkılı kompakt TiO_2 tabakası ile düzlemsel güneş pili yapısında %19,3'lük verime ulaşmışlardır (Bai & Zhou, 2014).



Şekil 2.10: Perovskit Güneş Pillerinin Farklı Yapıları (Kumar et al., 2020).

Perovskit güneş pilleri, elektron taşıma katmanı (ETK) ve boşluk taşıma katmanı (HTK) arasında yer alan aktif bir perovskit katmanından oluşmaktadır. Işık sırasıyla şeffaf iletken oksit ve elektron taşıma katmanından geçiyorsa, bu n-i-p yapısı olarak bilinir (Şekil 2.10b). Bunun tersi Şekil 2.10b'de gösterildiği gibi p-i-n yapısıdır. Ayrıca n-i-p yapısı, mezoskopik ve düzlemsel olmak üzere iki temel yapıda bulunmaktadır; mezoskopik n-i-p yapısı c-ETK/m-ETK/perovskit/HTK/elektrot şeklindedir (Şekil 2.10a). Düzlemsel tip güneş pilleri ayrıca n-i-p

düzlemsel ve p-i-n düzlemsel olmak üzere iki bant konfigürasyonuna ayrılır (Şekil 2.10b ve 10c) (B. J. Kim et al., 2018).

Normal yapı, ilk ve en yaygın kullanılan perovksit güneş pilleri olmasına rağmen, ters yapıdaki güneş pilleri de (Şekil 2.10c) düşük işlem maliyetleri ve esneklikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu hücreler şeffaf iletken elektrottan başlayarak hazırlanmaktadır ve normal yapıdaki güneş pillerinin aksine boşluk taşıma katmanı-perovskit-elektron taşıma katmanı-metal katot katmanları sırasına göre kaplanır; malzemeleri daha ucuzdur ve daha düşük kurutma sıcaklıklarına sahiptir (Rajput et al., 2016).

Ters yapıda kullanılan boşluk taşıma katmanları organik ve inorganik malzemeler olmak üzere iki gruba ayrılır. PEDOT: PSS, mükemmel iletkenliği, uygun bant aralığı hizalaması, düşük sıcaklıkta tavlama işlemi ve esnek cihazlara uygunluğu nedeniyle en yaygın kullanılan organik polimerik boşluk taşıma katmanıdır; genellikle ETK katmanı olarak PCBM ile kullanılır. Ancak PEDOT: PSS, nem varlığında bozunur. Bu nedenle, daha kolay sentezlenen politiyofen (PT), poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amin] (PTAA) gibi polimerik alternatifler de kullanılmaktadır (Odabaşı Özer & Yıldırım, 2019).

Yüksek kimyasal kararlılıkları, dayanıklılıkları, geniş bant aralıkları, yüksek boşluk hareketlilikleri ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle inorganik boşluk taşıma katmanları da kullanılmaktadır. NiO_x malzemesi yaygın olarak kullanılmasına rağmen CuSCN, CuI ve grafen oksit gibi diğer inorganik malzemeler de ters çevrilmiş yapılarda kullanılmaktadır. Ek olarak, maliyeti düşürmek ve karşılaştırılabilir verimliliğe sahip daha basit güneş pilleri üretmek amacıyla boşluk taşıma katmanı içermeyen ters çevrilmiş yapılar da çalışılmaktadır (Odabaşı Özer & Yıldırım, 2019).

Ters yani p-i-n düzlemsel olarak çalışılan güneş pillerinde elektron taşıma katmanı olarak kullanılan malzemeler PCBM, katkılanmış-PCBM, C60, PCBM-C60, malzemeleridir. Özellikle fenil-C_{61}-bütirik asit metil esteri (PCBM), en yaygın olarak kullanılan malzemedir. Oleamid, indirgenmiş grafen oksit ve polistiren gibi çeşitli malzemeler PCBM'e katkılanabilir. Tersine çevrilmiş hücreler üzerine yapılan ilk çalışmada, en yaygın kullanılan boşluk taşıma katmanı PEDOT: PSS ve bir fulleren türevi olan PCBM elektron taşıma katmanı olarak kullanılarak %3,9'luk bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir (R. Wang et al., 2019).

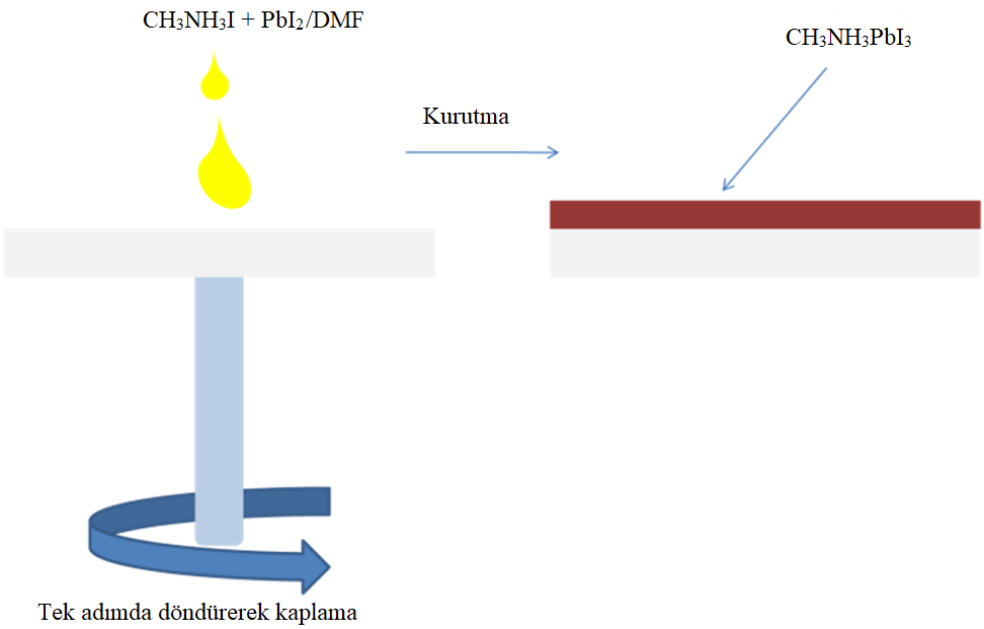
Her katman kullanılan malzemelerden dolayı, çok sayıda faktörü içererek geniş bir deneysel alan oluşturmaktadır. Yani, çözücüler ve kaplama yöntemleri için çok sayıda seçenek vardır. Örneğin, perovskit tabakası, son beş yılda, halojenür, metal ve organik parçaları çeşitli seçeneklerle doping yaparak veya değiştirerek perovskit yapısının kendisini değiştirerek, çeşitli kaplama yöntemleri içerir. Ayrıca kaplama yöntemlerini geliştirerek (tek adım, iki adım, döndürmeli kaplama, daldırma kaplama buharı biriktirme vb.) ve çok sayıda solvent kombinasyonu, anti-solvent ve katkı maddelerinin test edilmesini içermektedir. Elektron ve boşluk taşıma katmanları için de durum aynıdır. Güç dönüşüm verimi, çoğunlukla malzeme seçimine, perovskit tipi, elektron ve boşluk taşıma malzemeleri, kaplama yöntemleri, solventler ve anti-solventler şeçimleri gibi farklı parametrelere bağlıdır. Bunlar, hücreyi tanımlayan kategorik değişkenlerdir. Kaplama hızı ve süresi, malzeme konsantrasyonu, kurutma sıcaklığı, süresi ve ortamının etkileri gibi sürekli değişkenler güneş pilinin güç dönüşüm verimini önemli ölçüde etkiler (Odabaşı Özer & Yıldırım, 2019).

2.3.3.2. Perovskit Üretim Yöntemleri

Perovskit güneş pillerinin performansını belirlemede en belirleyici faktör perovskit filmin kalitesidir. Yüksek kalitede bir perovskit film üretmek amacıyla çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Filmin morfoloji, homojenliği, kristallik ve faz saflığı gibi özellikleri, perovskit güneş pillerinin performansını doğrudan etkileyen parametrelerdir. Düşük aktivasyon enerjisi, perovskitlerin düşük sıcaklık prosesleri kullanılarak sentezlenebileceğini göstermektedir (R. Wang et al., 2019). Yapılan çalışmalar, perovskitlerin aktivasyon enerjisinin (56,6-97,3 kJ/mol) silikondan (280-470 kJ/mol) çok daha düşük olduğunu ortaya koymaktadır (Köster, 1978). Birinci olarak homojen olmayan bir perovskit film kaplaması, elektron taşıma katmanı ile boşluk taşıma katmanı arasında doğrudan temas etmesine neden olur, bu durumda güneş pilinden akım geçmez, bu nedenle kaplama yöntemi perovskitin elektron taşıma katmanı üzerinde tam film kaplaması sağlaması gerekir. İkinci olarak, eğer perovskit tabaka homojen değilse, yüzeye gelen ışık, herhangi bir absorpsiyon olmaksızın doğrudan geçer dolayısıyla akım elde edilemez (Roy et al., 2020).

Tek adımda kaplama yöntemi, kolay proseslenmesi ve düşük maliyetli olması nedeniyle en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte, hazırlanan perovskit çözeltisi genellikle TiO_2 katmanı üzerine döndürülerek kaplanır. Burada, organik ve inorganik tuzlar DMF, DMSO, NMP, DMAc ve GBL gibi aprotik bir polar çözücüde karıştırılır ve perovskit çözeltisi elde edilir. Kullanılan tüm çözücüler, oda sıcaklığında yüksek kaynama noktasına ve düşük buhar

basıncına sahiptirler. Halojen anyonları ve metal katyonları arasındaki güçlü iyonik etkileşim nedeniyle, düzgün ve kristalize bir perovskit tabakası oluşur. Homojen bir tabakanın oluşumu, döndürme sırasında meydana gelen çözücünün buharlaşmasından kaynaklanır. Perovskit çözeltisi numune üzerine döndürülerek kaplandıktan sonra, kurutma 80 °C ile 150 °C arasında bir sıcaklıkta yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar, perovskit tabakasının homojenliğinin TiO_2 tabakasının kalınlığına bağlı olduğunu ortaya koymuştur (Leijtens et al., 2013). Tek adımda kaplama yöntemi, diğer yöntemlere göre daha az sayıda işlem adımı gerektirir, bu da perovskit güneş pili üretimini kolaylaştırır, ancak yavaş kristalleşme nedeniyle yüzeyde küçük delikler olan bir katman meydana gelebilir. Bu durumun üzerinden tek adımlı biriktirme yöntemiyle birlikte antisolvent damlatma veya 2 aşamalı sıralı bir biriktirme tekniği ile üstesinden gelinmiştir (Roy et al., 2020). Genel olarak kullanılan antisolventler, klorobenzen, benzonitril, etanol, benzen, ksilen, metanol, etilen glikol, toluen, dietil eter, triflorotoluen, etil asetat ve asetonitrildir (Odabaşı Özer & Yıldırım, 2019). Bu tez kapsamında perovskit katmanı tek adımda kaplanmış ve yüzeye antisolvent olarak toluen damlatılmıştır. Tek adımda kaplama yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.11'de gösterilmektedir.

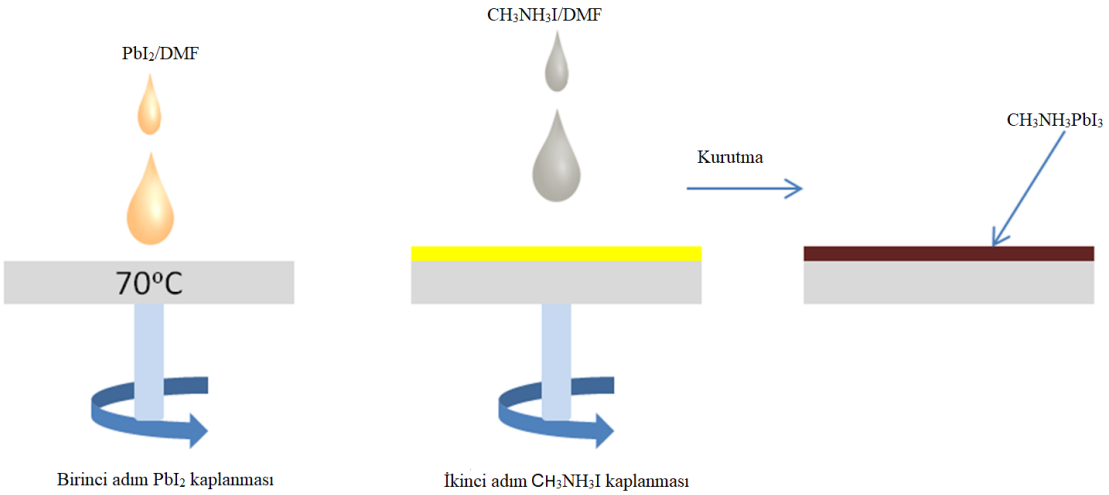


Şekil 2.11: Tek Adımda Kaplama Yöntemi (Roy et al., 2020).

İki adımlı sıralı kaplama yöntemi, MAI çözeltisinin PbI_2 katmanı üzerine döndürülerek kaplanması veya MAI katmanının PbI_2 çözeltisine daldırılarak kaplanması ile perovskit katmanı elde edilir. MAI çözeltisi PbI_2 filmi üzerine döndürülerek kaplandığında, döndürme

hızı ve döndürme süresi, oluşan perovskit tabakasının kalitesini belirleyen faktörlerdir (F. Huang et al., 2019). MAI tabakasının daldırma yöntemiyle kaplanması durumunda, daldırma süresi ve daldırma konsantrasyonu önemli bir rol oynar. 2014'te Im ve ekibi, MAI konsantrasyonunun yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini incelemiş ve MAI konsantrasyonundaki bir artışla tane boyutunun azaldığı ilişkisini elde etmişlerdir (Im et al., 2014).

Bu yöntem, tek aşamalı biriktirme yöntemine kıyasla daha iyi film üretse de ana dezavantajı, yüzey pürüzlülüğü ve tane boyutu arasındaki ilişkidir. Tane boyutu arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artar. Daha büyük tane boyutuna sahip bir perovskit film, yüksek kaçak akıma ve yüksek yüzey rekombinasyon kaybına yol açarken, küçük taneli pürüzsüz bir film, küçük bir taşıyıcı ömrüne ve kısa difüzyon uzunluğuna sahiptir. Bu nedenle, uygun bir bileşim oluşturulmalıdır. İkinci dezavantaj ise, özellikle düzlemsel yapıda PbI_2'nin kısmi dönüşümü durumunda, yüzeydeki fazla PbI_2 ışık emilimini azaltır ve perovskit güneş pillerinin performansını düşürür (Wu et al., 2014). İki aşamalı biriktirme tekniğinin şematik gösterimi Şekil 2.12'de gösterilmektedir.



Şekil 2.12: İki Adımlı Sıralı Kaplama Yöntemi (Roy et al., 2020).

Buhar destekli kaplama yöntemi, iki aşamalı sıralı biriktirme tekniğinin değiştirilmiş bir versiyonudur. Bu yöntem, CH_3NH_3I buharının 150 °C'de inert bir ortamda oluşturulup, döndürerek kaplanan PbI_2 tabakası üzerine buhar biriktirme tekniği ile kaplanması esasına dayanır. Üretilen film homojendir, elektron taşıma katmanı üzerine tam kaplama olmuştur ve mikron düzeyinde tane boyutuna sahiptir. Bu kaplama yöntemi tam perovskit yapısının oluşumunu sağlar ve minimum pürüzlülük sergiler (Chen et al., 2014).

2013’te Liu ve ekibi termal buharlaştırma ile kaplama yöntemini kullanmışlardır. $CH3NH3PbI_{(3-x)}Cl_x$ yapısını buharlaştırarak hazırlamışlar, MAI ve PbI_2 tuzları aynı anda farklı kaynaklardan buharlaştırılarak belirli bir bar basınçta 4:1 molar oranında biriktirmişlerdir. Sensörleri seramik potanın üzerine yerleştirip, filmi eldivenli kabin sistemi içinde azotlu ortamda üretmişlerdir. Bu yöntemde, perovskitin kaplama hızının kontrol edilmesi zor olduğunu belirtmişlerdir (M. Liu et al., 2013).

Darbeli bir lazer biriktirme yönteminde, PbI_2 katmanı bu yöntemle kaplanır ve kaplama sırasında, 100 °C'de kurutulur, preslenir ve 2-propanol ile yıkandıktan sonra toz haline getirilip, cam numune üzerine darbe lazer yöntemiyle kaplanır ardından 120 °C'de azotlu bir ortamda 8 saat kurutulur ve üzerine MAI döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanır. Bu yöntem kolaydır ve kaplanan tabakanın kalınlığı kontrol edilebilir. Bu yöntemde kontrol edilmesi gereken parametreler tekrarlama hızı, numune sıcaklığı, ışığın enerji yoğunluğu ve basınçtır. Üretilen film, daha büyük bir tane boyutu ile kompakt, kristalin, düzgün ve homojendir (Liang et al., 2016).

Elektrosprey destekli kaplama yöntemi, nemli koşullar altında kararlı ve neme dayanıklı bir perovskit güneş pili üretilmesini sağlar. Bu yöntemde PbI_2 tabakası, döndürülerek kaplama ile TiO_2 kaplı FTO numune üzerine kaplanır. Daha sonra, MAI çözeltisi ise elektrosprey yoluyla kaplanır. Bu yöntem, ortam koşulları altında homojen, pürüzsüz bir yüzey morfolojisi ve neme dayanıklı yapıya sahip stabil bir film oluşturan reaksiyonun kontrol edilmesini sağlar. Kaplama için gerekli malzeme miktarı üzerinde doğru kontrol sağlayan ölçeklenebilir bir yöntemdir. Ayrıca, bu yöntem, malzeme kaybını önler, bu yöntemle üretilen film hidrofobik ve oldukça pürüzsüz bir yüzeye sahip olmaktadır (Kavadiya et al., 2017).

2.3.3.3. Perovskit Malzemesinin Kararlılığı

Kurşun halojenür perovskitlerin %25,2'lik güç dönüşüm verimi ile piyasaya sürülmesi, tüm güneş pili sektöründe devrim yaratmıştır. Perovskit temelli güneş pilleri, geleneksel silikon güneş pillerine göre oldukça verimli ve uygun maliyetli olup hızla gelişmektedirler. Ancak silikon güneş pilleri ortalama 25 yıllık bir ömre sahip olduğundan perovskit güneş pilleri daha kısa ömürleri nedeniyle silikon güneş pillerinden geride kalmaktadırlar. Perovskit güneş pillerinin sınırlı ömrü, nem, sıcaklık, perovskitin içsel kararsızlık ve UV ışığının neden olduğu perovskit tabakasının kararsızlığından kaynaklanmaktadır (Shahbazi & Wang, 2016). Aşağıdaki Şekil 2.13’te perovskit filminin bozunma reaksiyonarı verilmiştir (Roy et al., 2020).

Nemin Etkisi: $CH_3NH_3PbI_3$ (s) ↔ PbI_2 (katı)+ CH_3NH_3I (sulu)

Sıcaklığın Etkisi: $CH_3NH_3PbI_3$ (aq) → CH_3NH_2 ↑ + PbI2 + HI

UV Etkisi: $2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$

$$3CH_3NH_3^+ \leftrightarrow 3CH_3NH_2 + 3H^+$$

$$I^- + I_2 + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow 3HI$$

Şekil 2.13: Perovskit filminin bozunma reaksiyonları (Roy et al., 2020).

$CH_3NH_3PbI_3$ içindeki amino tuzunun varlığı, onu hidrofilik yapar, bu da perovskitin atmosferdeki nemi çekme eğilimini arttırır, nem ve oksijenin varlığı da perovskitin ayrışmasına neden olur (Christians et al., 2015). Bunun nedeni, perovskit içindeki organik ve inorganik birimler arasındaki hidrojen bağının, su molekülünün yüksek polaritesinden güçlü bir şekilde etkilenmesidir (D. Liu et al., 2014).

2013'te Burschka çalışmalarına göre perovskit güneş pili üretiminin kontrollü atmosfer koşulları ve <%1 nem altında gerçekleştirilebileceğini bulmuşlardır (Burschka et al., 2013). Bu nedenle güneş pili üretimi sırasında neme maruz kalmayı önlemek için, kuru bir atmosfer altında perovskit kaplama işlemi gerçekleştirilir ve güneş pilinin oluşturulmasından sonra neme maruz kalmaması amacıyla perovskit güneş pili inert atmosferde saklanır (R. Wang et al., 2019).

Sıcaklığın perovskitin kristal yapısı ve fazı üzerinde büyük bir etkisi olduğu iyi bilinen bir gerçektir (Christians et al., 2015). Perovskit filmin kaplanması sırasında, fazla çözücüyü uzaklaştırması ve film morfolojisi oluşması için kurutma gereklidir (Tiep et al., 2016). Ancak perovskit güneş pilinin yüksek sıcaklığa maruz kalması da yapının bozulmasına neden olur (J. Wang et al., 2016). Perovskit malzemesinin 54-56 °C'de tetragonalden kübik hale faz değişimini meydana gelir (Christians et al., 2015). $CH_3NH_3PbI_3$ için bozunma sıcaklığının 100 °C ile 140 °C arasında olduğu bulunmuştur (R. Wang et al., 2019).

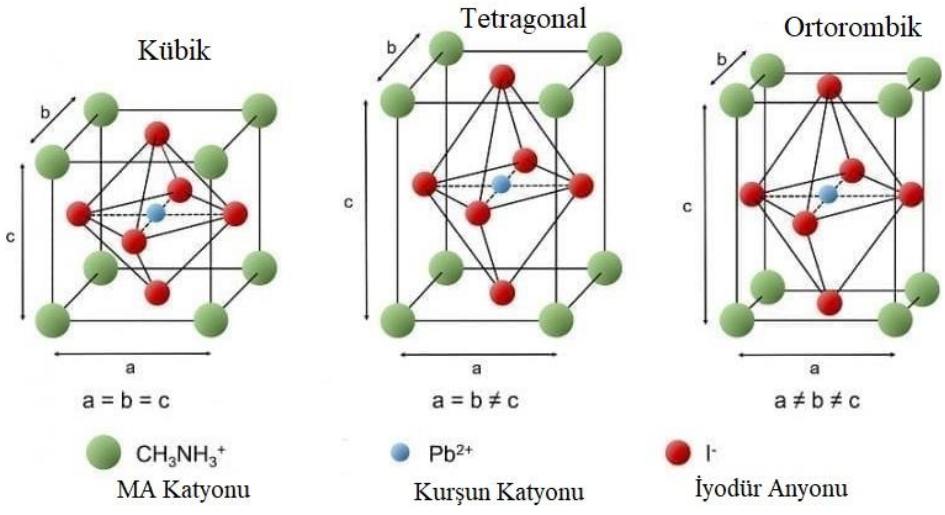
Perovskit güneş pillerinin kararlılığını etkileyen önemli faktörlerden biri de perovskit katmanının UV ışığına maruz kalmasıdır. Perovskit filmler açık havaya maruz bırakıldığında,

perovskit tabakası reaksiyon ürünleri olarak hızla metilamin, PbI_2 ve I_2'ye ayrışır (R. Wang et al., 2019).

Perovskitin yapısal kararlılığı, kristal yapısına bağlı olduğundan kristal yapıdaki iyileştirmeler önemli bir konudur. Perovskit malzemelerin yapısal kararlılığını tanımlamak için tolerans faktörü kavramı geliştirilmiştir. Goldschmidt tolerans faktörü (t), tercih edilen yapının oluşturulması için güvenilir bir ampirik indekstir. Perovskit yapısının genel gösterimi ABX_3 olduğuna göre tolerans faktörü de

$$t = \frac{rA+rX}{\sqrt{2(rB+rX)}} \tag{2.1}$$

olarak tanımlanmıştır; denklem 2.1'de gösterilen rA, A katyonunun yarıçapı, rB, B katyonunun yarıçapı ve rX, anyonun yarıçapıdır. Kristal bir perovskit yapı oluşabilmesi için t değeri 0,8 ile 1 arasında olmalıdır. Tolerans faktörü 1'den yüksek veya 0,71'den düşük olduğunda perovskit olmayan yapılar oluşur. Tolerans faktörü oksit perovskit (ABO_3 yapısı) için geliştirilmiştir ancak eğilim organik-inorganik hibrit halojenür perovskit malzemeler için geçerlidir. Organik-inorganik hibrit halojenür perovskit malzemeleri t> 1 olduğunda altıgen yapı, t <0,8 olduğunda ortorombik yapı ve 0 olduğunda kübik yapı oluşturma eğilimindedir (R. Wang et al., 2019).



Şekil 2.14: $CH_3NH_3PbI_3$ perovskitinin kristal fazları (Milot et al., 2015).

Şekil 2.14'te kurşun katyon (mavi), bir metilamonyum katyonları küpünün (yeşil) merkezinde bulunur ve bir oktahedron iyodür anyonları (kırmızı) ile çevrilidir. $CH_3NH_3PbI_3$ kristal yapısının ortorombik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı fazı vardır ve kübik

fazda daha kararlıdır. Oda sıcaklığında $CH_3NH_3PbI_3$ yapısının birim hücre uzunluklarından ikisinin eşdeğer ve ($a = b \neq c$) tetragonal fazda olduğu görülür. Daha düşük sıcaklıklarda tetragonal simetri bozulur ve $CH_3NH_3PbI_3$, üç birim hücre uzunluğunun hepsinin farklı olduğu ortorombik yapıyı benimser ($a \neq b \neq c$). Sıcaklık arttıkça yapının simetrisi artar ve $CH_3NH_3PbI_3$ kübik kristal yapıyı benimser ($a = b = c$). Normalde yarı iletkenler tarafından sergilenen eğilimin aksine, sıcaklık düştükçe $CH_3NH_3PbI_3$'nin bant aralığı azalır. Ortorombik fazdan tetragonal faza ve tetragonal fazdan kübik faza geçiş sıcaklıklarını sırasıyla 160 K ve 310 K'dir (Milot et al., 2015).

Geleneksel fotovoltaik malzemelerden farklı olarak, organik-inorganik hibrit perovskit malzemeleri, perovskit tabakası içindeki iyon göçü için nispeten düşük aktivasyon enerjisi nedeniyle perovskit malzemelerinin uzun vadeli kararlılığını sınırlayan önemli iyonik özellikler gösterir. Cihaz termal strese, harici elektrik alana maruz kaldığında veya aydınlatma altında olduğunda iyon difüzyonunun şiddetli hale geleceği gözlemlenmiştir. Örneğin, (I^-) iyonları, metal elektrota müdahale etmek için polikristalin perovskit taneleri boyunca ve hatta perovskit tabakasının dışına kolayca göç eder, bu da tane sınırlarında ışınımsal olmayan rekombinasyon bölgeleri olarak kusurlar üretir (R. Wang et al., 2019).

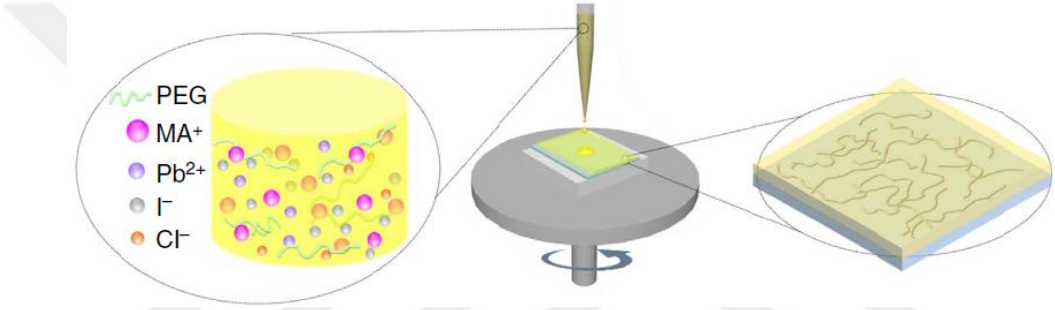
Perovskit güneş pillerinin performansını iyileştirmek için etkili stratejilerden biri, ara yüzey rekombinasyon kaybını azaltmak ve ayrıca katkı maddeleri kullanarak perovskitin kristal büyümesini kontrol etmektir (Ri et al., 2020).

Son zamanlarda, perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm verimini ve kararlılığını artırmak ve ticarileştirmeyi sağlamak için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu yöntemler perovskitin kararlılığını iyileştirmeye yönelik bir yaklaşımdır. İnorganik asitler, metalik tuzlar, çözücüler ve polimer gibi çeşitli katkı maddelerinin kullanımı araştırılmaktadır. HCl veya HI gibi inorganik asitlerin, perovskit çözeltisinin çözünürlüğünü arttırmaya ve perovskitin kararsızlığını önlemeye yardımcı olabileceği, böylece cihaz performansını ve kararlılığını iyileştirebileceği bulunmuştur. Özellikle, polietilen glikol (PEG) gibi bir polimerin eklenmesinin perovskit güneş pillerinin kararlılığını geliştirmeye yardımcı olabileceği bulunmuştur (Ri et al., 2020).

Nem bariyeri olması, iskelet görevi görmesi ve perovskit çözeltisiyle ile güçlü etkileşimleri nedeniyle perovskit filme umut verici katkı maddeleri olarak çeşitli polimerler ortaya çıkmıştır. Bugüne kadar, poli(metil metakrilat) (PMMA), polivinilpirolidon (PVP) ve

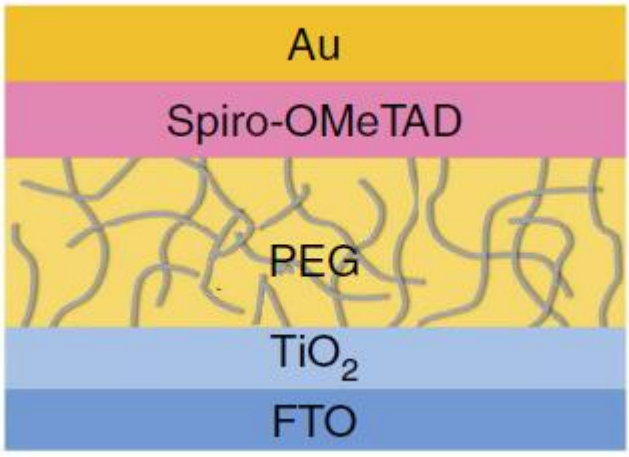
poli(etilen glikol) (PEG) dahil olmak üzere çeşitli polimerler, performanslarını artırmak için perovskit güneş pillerine eklenmiştir. Bir tür Lewis bazı olan polietilen glikolün, Lewis asidi olan PbI_2 ile güçlü bir etkileşime sahip olduğu bulunmuştur (You et al., 2020).

PEG, perovskit film kalitesinin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynar. Bunun nedenleri ilk olarak, dolaşık uzun zincirli moleküller tarafından eşzamanlı oluşturulmuş PEG iskeleti, perovskit kristallerini desteklemek için üç boyutlu bir iskelet görevi görerek elektron taşıma katmanının üzerine perovskit çözeltisinin daha düzgün bir şekilde kaplamasını sağlar. Düzgün dağılmış PEG molekülleri ile, perovskit basit ve az maliyetli bir şekilde üretilebilirler (Y. Zhao et al., 2016). PEG içeren perovskit tabakasının üretimini gösteren şekil 2.15 aşağıdadır.



Şekil 2.15: Tek adımlı döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak polimer iskelet ile perovskit filmin üretim sürecini gösteren şematik diyagram (Y. Zhao et al., 2016).

Polimer iskeleti içeren perovskit katmanı kaplanmış heteroeklem yapılı güneş pili Şekil 2.16'da verilmiştir.

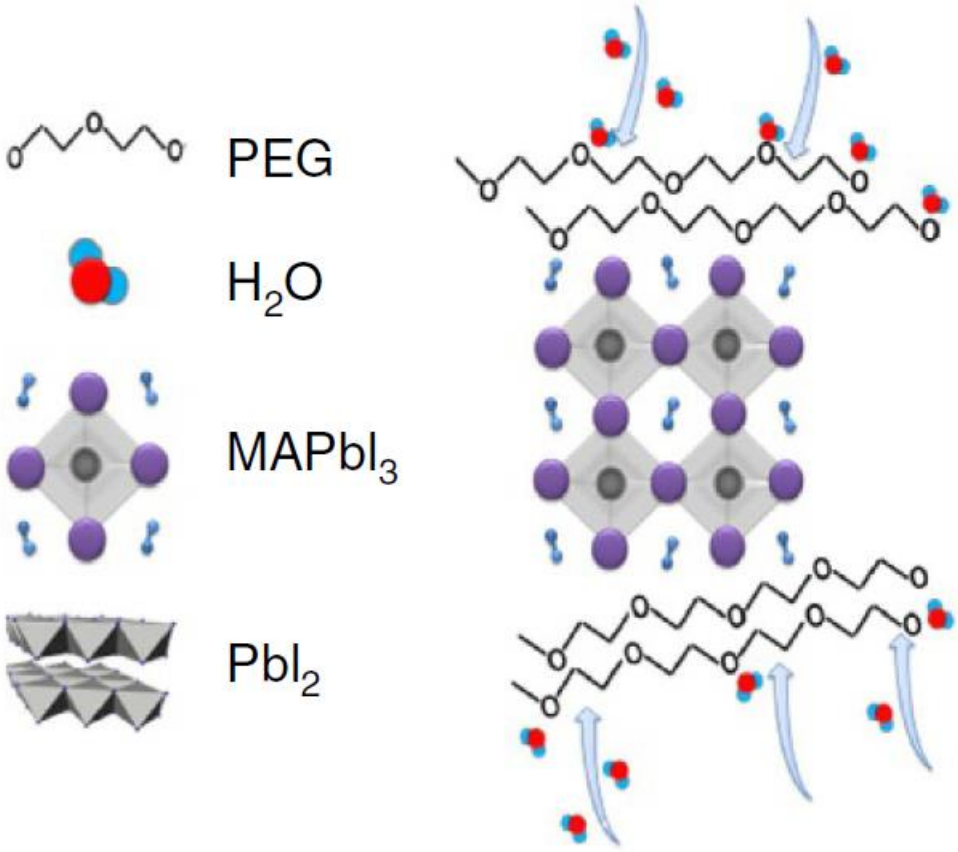


Şekil 2.16: Polimer iskelet yapılı düzlemsel heteroeklem yapılı perovskit güneş pili (Y. Zhao et al., 2016).

İkincisi, perovskite öncü sıvı çözeltinin katı fazdaki elektron taşıma katmanını ıslatma özellikleri, film morfolojisini geliştirebilen polietilen glikolün eklenmesinden sonra

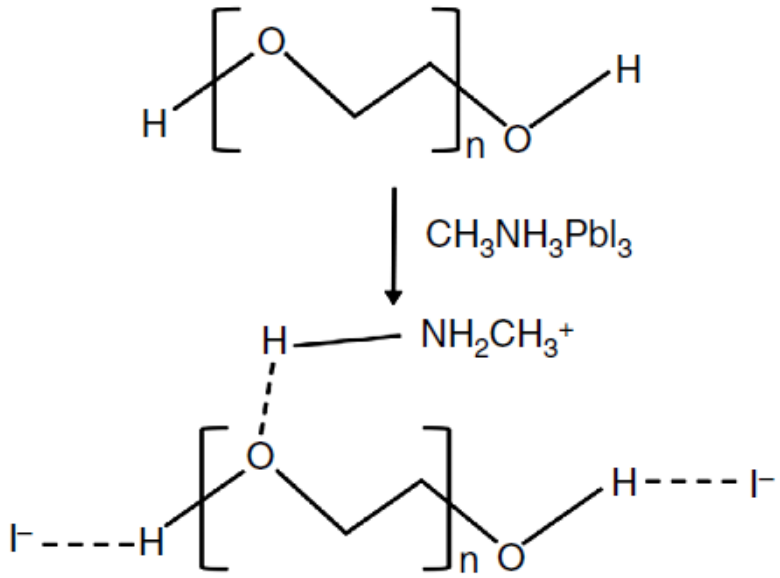
iyileştirilmiştir. Üçüncüsü, öncü çözeltideki PEG molekülleri, kristalizasyon prosesinde perovskitin kristalleşmesini yavaşlatabilir.

SEM analizine göre, PEG içeren perovskit yapısının içermeyene göre daha homojen olduğu ve yüzeyde iğne deliği içermediği sonucu elde edilmiştir. PEG'in perovskit yapısında bir iskelet görevi gördüğünü doğrulamak amacıyla yapılan Taramalı transmisyon elektron mikroskobu (STEM) analizine göre, perovskit kristalin tanelerinin polimer malzeme ile çevrili olduğunu ortaya koymuşlardır. Aynı zamanda PEG'in perovskit yapısında bir iskelet görevi gördüğünü doğrulamak amacıyla yapılan enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizine göre, polietilen glikol oksijen içerdiğinden, oksijen eşlemesi, PEG'in yalnızca perovskit tanelerini kapsamadığını aynı zamanda komşu perovskite tanelerini bir araya getirerek çapraz bağlamakta ve dolayısıyla Şekil 2.17'de görülen homojen bir PEG iskeleti oluşturduğu sonucu elde edilmiştir (Y. Zhao et al., 2016).



Şekil 2.17: PEG-20000-Perovskit İskelet Yapısı (Y. Zhao et al., 2016).

Yapılan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi sonucunda, PEG katılan perovskit yapısının iyi bir kristal kafes oluşturduğu ve dolayısıyla PEG moleküllerinin perovskit kristal yapısına zarar vermediğini bulumuşlardır (Y. Zhao et al., 2016).



Şekil 2.18: PEG molekülleri ve $CH_3NH_3PbI_3$ arasındaki hidrojen bağı oluşumunun şematik diyagramı (Y. Zhao et al., 2016).

PEG moleküler ağırlığı ve öncü çözeltideki konsantrasyonunun perovskit güneş pillerinin performansında önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Farklı molekül ağırlıklarında (12.000/20.000/100.000 Da) PEG içeren numuneler kaplandığında elde edilen sonuçlara göre, polimerin uzunluğuyla orantılı olan PEG'in moleküler ağırlığı, perovskit güneş pillerinin performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve daha uzun PEG molekülleri üç boyutlu moleküler ağın oluşumunu kolaylaştırdığı için optimal moleküler ağırlığın 20000 Da olduğu bulunmuştur. Ayrıca PEG 20000 ilavesinin perovskit kristal boyutunu etkili bir şekilde artırabildiği ve böylece arayüzey rekombinasyon kaybını azaltabildiği ve perovskit filmin ışık absorpsiyonunu iyileştirdiğini bulmuşlardır (Ri et al., 2020). Çözeltinin viskozitesi PEG konsantrasyonundan ve molekül ağırlığından, dolayısıyla kaplama hızından güçlü bir şekilde etkilenmektedir (Y. Zhao et al., 2016).

2.3.3.4. Perovskit ile ilgili yapılan çalışmalar

2009'da Kojima ve ekibinin yaptıkları çalışmada, $CH_3NH_3PbI_3$ ve $CH_3NH_3PbBr_3$ yapısındaki perovskitleri TiO_2 katmanı üzerine kaplayarak güç dönüşüm verimlerinin karşılaştırmışlardır. $CH_3NH_3PbBr_3$ yapısını DMF içerisinde kütlece %20'lik ve $CH_3NH_3PbI_3$

yapısını ɣ-bütirolakton içerisinde kütlece %8'lik olacak şekilde hazırlamışlar ve güç dönüşüm verimlerini $CH_3NH_3PbBr_3$ için %3,13 ve $CH_3NH_3PbI_3$ için %3,81 olarak bulmuşlardır (Kojima et al., 2009).

2011'de Im ve diğerleri yaptıkları çalışmada, eşit molar oranda karıştırdıkları PbI_2 ve CH_3NH_3I malzemelerini ɣ-butirolaktan içerisinde kütlece %10.05, 20.13, 30.18, 40.26 ve 41.22 olacak şekilde karıştırmışlardır. Konsantrasyonun artması sonucunda perovskite katmanının renginin sarıdan siyaha döndüğünü bildirmişlerdir. En yüksek güç dönüşüm verimini, kütlece %41,22'lik güneş pilinde, %6,2 olarak elde etmişlerdir (Im et al., 2011).

2014'te Zhu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hem tek adımda döndürerek kaplama hem de birinci adım döndürerek, ikinci adım daldırarak kaplama olmak üzere, 2 adımda perovskit kaplama yapmışlardır. İki adımda kaplama yöntemi için, 450 mg/ml konsantrasyonda DMF içinde hazırladıkları bir PbI_2 çözeltisini, numune üzerine döndürerek kaplamışlardır. Havada kuruttuktan sonra numuneyi, 10 mg/ml konsantrasyonundaki 2-propanol içindeki CH_3NH_3I çözeltisine 1 dakika süreyle daldırmış, ardından numuneyi birkaç dakika 90 °C'de kurutmuşlardır. Tek adımlı yöntem için, γ-butirolakton içerisinde eşit molar PbI_2 ve MAI içeren 2,5 mM perovskit çözeltisini 1 gece 60 °C'de karıştırmışlardır. Elde ettikleri çözeltiyi döndürerek kaplamış ve 20 dakika boyunca 100 °C'de sıcak bir plaka üzerinde kurutmuşlardır. Tek adımda kaplanan perovskit katmanı ve FTO/NiO/Perovskit/PCBM yapısı için; güç dönüşüm verimi 9,11 %, Jsc 16,27 mA/cm^2, Voc 0,882 V, FF 63,5 % değerlerini elde etmişlerdir (Zhu et al., 2014).

2014'te Wang ve diğerleri yaptıkları çalışmada; önceden ısıttıkları titanyum dioksit kaplı cam numunelerin üzerine, 3:1 molar oranda MAI-PbI_2 ve ağırlıkça 40 %'lık DMF çözeltisi ile tek adımda kaplama yöntemi ile perovskit filmini kaplamışlardır. FTO/Grafen+TiO_2/Perovskit/spiro-OMeTAD /Au yapısı için; Jsc 21,9 mA/cm^2, Voc 1,04 V, FF 73 %, 15,6 % güç dönüşüm verimi değerlerini elde etmişlerdir (J. T. W. Wang et al., 2014).

2014'te Ren ve arkadaşları yaptıkları çalışmada FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/Perovskit/Spiro-OMETAD/MoO_3-Al yapısı üzerine çalışmışlardır. Karşıt metal kontak kaplama öncesi inert ortamda güneş pilini 45 °C, 65 °C ve 85 °C'de 12 saat boyunca tavlamış ve en yüksek güç dönüşüm verimini 12 saat boyunca 65 °C'de tavladıkları güneş pilinden elde etmişlerdir (Ren et al., 2014).

2014'te Liu ve ekibi yaptıkları çalışmada ITO/ZnO/Perovskit/P_3HT/Ag güneş pilini oluşturmuşlardır. PbI_2 kaplamasını termal buharlaştırma ve döndürerek kaplama yöntemleriyle kaplamışlardır. PbI_2'nin döndürerek kaplanmasıyla daha yüksek güç dönüşüm verimi elde etmişlerdir. Perovskit film kalınlığı ince ise daha az absorpsiyon olduğunu ve kalınlığın artmasıyla birlikte yüzeyde rekombinasyon problemleri meydana geldiğini gözlemlemişlerdir (D. Liu et al., 2014).

2014'te Seetharaman ve ekibinin yaptıkları çalışmada FTO/TiO_2/$CH_3NH_3Pb_{3-x}Cl_x$/P_3HT/Ag güneş pili yapısını oluşturmuşlardır. CH_3NH_3I ve $PbCl_2$ 3:1 molar oranında DMF içerisinde kütlece %30-40 olacak şekilde karıştırarak $CH_3NH_3PbI_{(3-x)}Cl_x$ perovskit yapısını oluşturmuş ve döndürerek kaplama yöntemiyle numune üzerine kaplamışlardır. Kapladıkları perovskit katmanını %50 nem altında 100 °C'de 1,5 saat boyunca tavlamış ve kütlece %40'lık çözeltiden kaplanan perovskit katmanı için güç dönüşüm verimi %5,67 olarak bulmuşlardır (Seetharaman et al., 2014).

2014'te Huang ve grubunun yaptıkları çalışmada, FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/Spiro-OMETAD/Ag yapısındaki güneş pilini oluşturmuşlardır. Molar oranı 1:1 olan DMF içerisinde kütlece %45'lik $CH_3NH_3PbI_3$ sentezlemişlerdir. Hazırladıkları perovskit çözeltisinden 0,025 ml numune üzerine damlatarak 6500 rpm'de 30 saniyede döndürerek kaplama yöntemiyle ve 40 psi Argon gazı altında 6500 rpm'de 2 saniye boyunca kaplamışlar ve 100 °C'de 10 dakika tavlamışlardır. Argon gazı altında kaplanan perovskite katmanı içeren güneş pilinin güç dönüşüm verimi %14,1 bulunmuştur (F. Huang et al., 2014).

2015'te Casaluci ve ekibinin yaptıkları çalışmada FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/Perovskit/Spiro-OMETAD/Au yapısını hem düzlemsel hem de mezopor olacak şekilde sentezlemişlerdir. PbI_2'yi GBL, DMF, DMSO olmak üzere farklı çözücüler içerisinde 400 mg/ml konsantrasyonda olacak şekilde hazırlamışlardır. Ardından hazırladıkları çözeltileri m-TiO_2 katmanı üzerine kaplayarak 70 °C'de 30 dakika, 1 saat ve 2 saat olmak üzere farklı sürelerde tavlamışlardır. En yüksek güç dönüşüm verimi DMF ile hazırlanan perovskite çözeltisinin kaplanması ve 1 saat boyunca tavlanmasıyla %12,7 olarak elde etmişlerdir (Casaluci et al., 2015).

2015'te Ng ve ekibi yaptıkları çalışmada FTO numunesinin üzerine hava, N_2 ve O_2 gibi farklı koşullarda c-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/Spiro-OMETAD katmanlarını kaplamışlardır. CH_3NH_3I

ve PbI_2 eşit molar oranda karıştırarak termal buharlaştırma yöntemiyle elde etmişlerdir. En yüksek güç dönüşüm verimini N_2 altında %11,5 olarak elde etmişlerdir (Ng et al., 2015).

2016'da Fei ve ekibinin yaptıkları çalışmada 159 mg CH_3NH_3I, 461 mg PbI_2 ve 1 ml DMF'yi oda sıcaklığında karıştırdıktan sonra 69 mg CH_3NH_3Cl ekleyerek tekrar karıştırmışlardır. Perovskiti antisolvent çöktürme metoduyla hazırlamışlardır. Hazırladıkları perovskit çözeltisinden 0,03 ml alarak SnO_2 elekron taşıma katmanı üzerine damlatmış ve 4000 rpm'de 4-15 saniye döndürerek kaplamışlardır. Kaplama işlemi bittikten sonra yüzeye 0,1 ml etil asetat damlatmışlar ve 100 °C'de 90 dakika boyunca tavlamışlardır. Boşluk taşıma katmanı olarak spiro-OMeTAD kullanmış ve güç dönüşüm verimini %17,22 bulmuşlardır (Fei et al., 2016).

2019'da Klasen ve diğerleri yaptıkları çalışmada, 1,2 mol/ml PbI_2 ve MAI, çözücüler DMF ve DMSO 4:1 oranında karıştırdıktan sonra, TiO_2 kaplı numunelerin üzerine 500 rpm 10 saniye ve 4000 rpm 25 saniyede kaplamışlardır. Filmleri 50 °C 3 dakika ve 100 °C'de 30 dakika kurutmuşlardır. FTO/TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/spiro-OMeTAD/Au yapısı için; Isc 23 mA/cm^2, Voc 1098 mV, FF 75,8 % ve güç dönüşüm verimini 19,1 % olarak elde etmişlerdir(Klasen et al., 2019).

2.3.3.5. Perovskitin Kararlılığı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

2015'te Chang ve grubunun yaptıkları çalışmada FTO/TiO_2/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$/Spiro-OMeTAD/Au yapısını çalışmışlardır. $CH_3NH_3PbI_{(3-x)}Cl_x$ perovskit çözeltisini, sentezledikleri MAI ve $PbCl_2$'nin ağırlıkça %40 oranında 1 ml DMF içerisinde karıştırarak elde etmişlerdir. Ardından PEG-6000 sırasıyla kütlece %1'lik %3'lük ve %5'lik olmak üzere, perovskit çözeltileri içerisine oda sıcaklığında eklemişlerdir. Ardından farklı konsantrasyonlarda PEG-6000 içeren perovskit çözeltilerini TiO_2 kaplı numuneler üzerine döndürerek kaplamış ve 100 °C'de 1 saat boyunca kurutmuşlardır. Yaklaşık olarak 400 nm perovskit kalınlığı elde etmişlerdir. En iyi değerleri, kütlece %1 PEG-6000 içeren perovskit çözeltisi için, Voc 0,941 V, Jsc 19,69 mA/cm^2, FF 71,6% ve güç dönüşüm verimi 13,2% olarak elde etmişlerdir. Kütlece %3'lük ve %5'lik PEG içeren perovskit filmlerinin kristal boyutunun arttığını ancak perovskit kristal boyutunun azaldığını belirtmişlerdir. Kütlece %1'lik PEG-6000 içeren film diğerlerine göre daha homojendir (Chang et al., 2015).

2016'da Zhao ve ekibinin yaptıkları çalışmada, FTO/TiO_2/PEG-Perovskit/Spiro-OMeTAD/Au yapısını çalışmışlardır. Farklı moleküler uzunluktaki (12000, 20000, 100000 Da)

PEG moleküllerinin farklı konsantrasyonlarını (0, 20, 40, 80 mg/ml) katkılayarak, perovskit güneş pilinin güç dönüşüm verimi ve kararlılığına olan etkisini araştırmışlardır. En yüksek performans değerlerini 20 mg/ml PEG-20000 eklenmesi sonucu Voc 0,98 V, Jsc 22,5 mA/cm^2, FF 0,72 ve güç dönüşüm verimi 16 % olarak elde etmişlerdir. En yüksek güç dönüşüm verimini, 20 mg/ml ile elde etmelerine rağmen 40 mg/ml PEG içeren numunenin, 20 mg/ml'ye göre daha iyi performans gösterdiğini belirtmişlerdir, çünkü 40 mg/ml PEG-20000 daha kompakt bir yapı oluşturarak numunenin nem direncini artırmıştır. Fotovoltaik performans, polietilen glikol içermeyen güneş pilinde 10 saat içinde hızla düşerken, polietilen glikol içeren perovskit güneş pili aynı sürede Voc, Jsc, FF ve güç dönüşüm verimi değerlerinin %83'ünü korumuştur. Ardından polietilen glikol içeren numuneleri 72 saat ışık altında bekletmelerine rağmen veriminde düşüş olmazken, polietilen glikol içermeyen numuneler 10 saat içinde hızlı bir şekilde bozunduğunu bildirmişlerdir PEG-20000'in perovskit filmde 3 boyutlu ağ oluşumunu kolaylaştırdığını belirtmişlerdir (Y. Zhao et al., 2016).

2016'da Wei ve ekibinin yaptıkları çalışmada FTO/TiO_2/PCBM-PEG-Perovskit/Spiro-OMeTAD/Au yapısını çalışmışlardır. Perovskit çözeltisi hazırlamak için MAI ve $PbCl_2$, DMF içerisine 3:1 molar oranında eklemişlerdir ve son konsantrasyon kütlece %35'lik olmuştur. PCBM'in DMF içerisindeki çözünürlüğü çok düşük olduğundan dolayı, öncelikle klorobenzen içerisindeki konsantrasyonu 50 mg/ml olacak şekilde hazırlamışlardır. PCBM/klorobenzen çözeltisinden 0,09 ml (perovskit çözeltisinin molce %5,4'ü olacak şekilde) alıp perovskit çözeltisine eklemişlerdir. Ardından 20 mg/ml PEG-20000 (perovskit çözeltisinin molce %1,1'lik kısmı olacak şekilde) perovskit çözeltisine eklemişlerdir. Ardından elde ettikleri perovskit çözeltisini 60 °C'de 12 saat boyunca karıştırmışlardır. Son olarak çözeltiye PCBM/klorobenzen eklemişlerdir. Daha sonra elde ettikleri çözeltiyi TiO_2 kaplı numune üzerine döndürerek kaplamışlardır. Kapladıkları numuneleri 50 °C'de 1 saat ve ardından 100 °C'de 90 dakika kurutmuşlardır. En iyi performans değerleri; Jsc 23,03 mA/cm^2, Voc 1,01 V, FF 67,5 % ve güç dönüşüm verimi 17,1 % olarak elde etmişlerdir. Bu güneş pili, ilk 100 saniyede veriminin %81'ini korumuş ve ardından 10000 saniyelik kararlılık testinde veriminde değişiklik olmamıştır. Perovskit katmanı içerisinde PCBM/PEG içermeyen ve güç dönüşüm verimi %9,6 olan kontrol numunesi ise ilk 800 saniyede veriminin %52'sini koruyabilmiştir. Bu çalışmada PCBM'in PEG ağları ile çevrilerek, yüzeydeki kusurların bu şekilde giderildiğini ve bu sayede daha kararlı bir güneş pili elde ettiklerini belirtmişlerdir (Wei et al., 2016).

2020’de Ri ve grubunun yaptıkları çalışmada $CH_3NH_3PbI_3$: PbI_2: DMF, 4:3:1 molar oranında perovskit çözeltisini hazırlayarak 70 °C’de 1 saat karıştırmışlardır. Daha sonra, sırasıyla 2, 4, 6, 8 mg/ml oranındaki PEG-20000’i, hazırladıkları perovskit çözeltilerine eklemişlerdir. Hazırladıkları çözeltileri sıyırma bıçağı (doctor blade) yöntemiyle kaplamışlardır. Ardından perovskit filmini 90 °C’de 30 dakika boyunca kurutmuşlardır. Tüm deneysel işlemleri oda koşullarında gerçekleştirmişlerdir. En iyi performans değerlerini 6 mg/ml PEG-20000 içeren güneş pili için, Voc 0,94 V, Jsc 23,22 mA/cm^2, FF 0,66 ve güç dönüşüm verimi %14,71 olarak elde etmişlerdir. Kararlılık testini, %70 bağıl nem ile ortam koşullarında gerçekleştirmişlerdir. Güneş pili, sızdırmazlık olmadan 500 saate kadar iyi kararlılık göstermiştir. 500 saat sonra cihazın performansı ilk performansının %85'ine düşmüştür. Bu durumu, PEG ve perovskit arasındaki etkileşim ile pilin neme karşı kararlılık gösterdiğini söylemişlerdir (Ri et al., 2020).

2020’de Wang ve ekibinin yaptıkları çalışmada, FTO/bl-TiO_2/m-TiO_2/m-ZrO_2/Perovskit/C yapısını çalışmışlardır. 0,461 mg PbI_2 ve 0,159 mg MAI, hacimce 4:1 oranında olan 1 ml’lik DMF: DMSO içerisinde karıştırmışlardır. Hazırladıkları perovskit çözeltileri içerisine sırasıyla 0, 5, 10, 15, 20, 25 mg/ml konsantrasyonlarında PEG-20000 eklemişlerdir. Ardından çözeltileri 70 °C’de 10 dakika ısıtmışlardır. Perovskit çözeltisini, tek adımlı döndürerek kaplama yöntemiyle kaplamışlardır. Daha sonra 100 °C’de 30 dakika tavlanmış ve siyah pürüzsüz perovskit filmleri elde etmişlerdir. En iyi sonuçları, 10 mg/ml PEG-20000 içeren güneş hücresi için Voc 982 mv, Jsc 21,68 mA/cm^2, FF 0,546 ve güç dönüşüm verimi 11,62% olarak elde etmişlerdir. 110 günlük bir kararlılık testinin ardından PEG-20000 içeren perovskit filminin güç dönüşüm veriminde herhangi bir azalma saptamamışlardır. Tüm bu deneysel işlemleri %50 bağıl nem altında gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları XRD analizi sonucunda 10 mg/ml içeren perovskit filminin maksimum pik şiddeti elde etmişlerdir. Yani 10 mg/ml PEG-20000 ilavesi perovskitin kristal yapısını değiştirmeden, geliştirmek için faydalı olduğunu belirtmişlerdir. UV sonuçlarına göre 10 mg/ml PEG-20000 içeren perovskit katmanının, katkılanan diğer perovskit katmanlarına göre daha fazla ışık absorpladığını açıklamışlardır (F. Wang et al., 2020).

2021’de Zhong ve ekibinin yaptıkları çalışmada FTO/ZnO-TiO_2/PVP-PEG-Perovskit/Spiro-OMeTAD/Au yapısını çalışmışlardır. Deneylerini %40 bağıl nem altında birinci adım döndürerek kaplama, ikinci adım daldırarak kaplama olmak üzere iki adımlı kaplama yaparak gerçekleştirmişlerdir. Ağırlıkça 1,5 % PVP ve ağırlıkça %0,5 PEG-20000

içeren DMF-PbI_2 çözeltisini 70 °C'de karıştırmış ve ZnO-TiO_2 filmleri üzerine döndürerek kaplamışlardır, ardından 70 °C'de 30 dakika kurutmuşlardır. Numuneleri oda sıcaklığına soğuttuktan sonra, filmleri belirli bir süre 2-propanol içerisindeki CH_3NH_3I çözeltisine daldırmış ve sonra 70 °C'de 30 dakika boyunca kurutmuşlardır. En yüksek değerler, ağırlıkça %1,5 PVP-%0,5 PEG içeren perovskit çözeltisi için Voc 0,9 V, Jsc 19,81 mA/cm^2, FF 0,54 ve güç dönüşüm verimi 9,62% olarak elde edilmiştir. Bu güneş pili, %70 bağıl nem altında, 30 gün boyunca güç dönüşüm veriminin %76,4'ünü korumuştur. Perovskit içerisinde PVP-PEG içermeyen güneş pili 30 gün boyunca %70 bağıl nem altında güç dönüşüm veriminin %59,85'ini koruyabilmiştir. PVP-PEG karışımı ile modifiye edilmiş perovskit filmin, tek polimer katkılı ve katkılanmamış olanlardan daha iyi homojen, pürüzsüz ve daha iyi yüzey kaplaması gösterdiği bulunmuştur (Zhong et al., 2021).

2.3.4. Boşluk Taşıma Katmanı

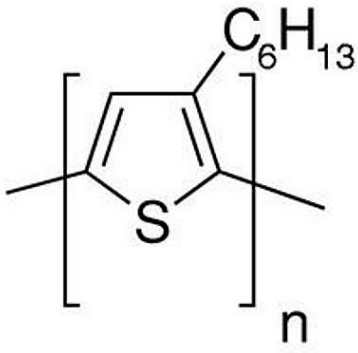
Perovskit güneş pillerinde her katmanın cihazın performansı üzerinde önemli bir etkisi vardır (Cai et al., 2018; R. Wang et al., 2019). Perovskit güneş pillerinde boşluk taşıma katmanlarının olmaması, kararsızlığından dolayı güç dönüşüm verimliliğinin düşük olmasına ve ticarileştirilmesini sınırlamaktadır (Xie et al., 2022). Perovskit güneş pillerinde boşluk taşıma katmanı olarak spiro-OMeTAD, P_3HT, PEDOT, PTAA, SWNT, CuSCN, NiO vb. malzemeler kullanılır (Odabaşı Özer & Yıldırım, 2019).

Ticari olarak temin edilebilen triarilamin bazlı malzemelerden biri olan spiro-OMeTAD, uygun enerji seviyesi, yüksek çözünürlüğü, amorf karakteri ve yüksek cam geçiş sıcaklıkları nedeniyle en yaygın olarak kullanılan boşluk taşıma katmanıdır (Hawash et al., 2018). Ancak Spiro-OMeTAD katmanı oldukça kararsızdır (D. Liu et al., 2014). Bu nedenle perovskit güneş pillerinin hem verimliliğini hem de kararlılığını artırmak amacıyla tetrathiafulvalen (TTF) türevleri, B74, B186, krom, karbon, bis(triflorometan)sülfonimid lityum tuzu (Li-TFSI) ve tert-bütil piridin (TBP) ve kobalt (III) tris-(bis(triflorometilsülfonil) imid)) (FK209), spiro-OMeTAD içine yaygın olarak katkılanan malzemelerdir (R. Wang et al., 2019). Ancak Li-TFSI suyu çeker ve bu da perovskitin daha hızlı bozulmasına neden olur. Ek olarak, TBP'nin kademeli olarak buharlaşması ve perovskit ile reaksiyonu, perovskit güneş pillerinin uzun vadeli kararlılığı için önemli bir engeldir (Yue et al., 2016).

Spiro-OMeTAD'ın yerine kullanılabilen poli [bis(4-fenil) (2,5,6-trimetilfenil) amin] (PTAA), ilk olarak (Heo et al., 2013) yaptıkları çalışmada perovskit güneş pillerinin n-i-p

yapısında boşluk taşıma katmanı olarak kullanılmış ve %12'lik bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. Bu boşluk taşıma katmanı, özellikle aydınlatma ve yüksek sıcaklık altında cihazın kararsızlığının üstesinden gelmek amacıyla kullanılan alternatif bir malzemedir (Z. Wang et al., 2018).

P_3HT (poli(3-heksiltiyofen), yüksek delik hareketliliği, iyi kararlılık, düşük maliyet ve üretim kolaylığı ile katkı maddesi içermeyen ve spiro-OMeTAD'ın yerine kullanılabilen alternatif bir polimerik boşluk taşıma katmanı malzemesidir. P_3HT, 1,96 eV optik bant aralığına sahip tipik bir organik yarı iletkendir ve moleküler yapısı Şekil 2.18'de gösterilmektedir (Xie et al., 2022).



Şekil 2.19: P_3HT kimyasal yapısı (Xie et al., 2022)

P_3HT'nin güneş pilinde kullanılması, perovskitin kristalliğini büyük ölçüde artırır ve taşıyıcı rekombinasyonunu etkin bir şekilde bastıran perovskit filmin kusurlarını azaltır. P_3HT perovskit katmanı üzerine, ek bir boşluk taşıma katmanı olmaksızın tek aşamalı bir yöntemle kaplanır. P_3HT polimerini perovskit katmanı üzerine kaplamak amacıyla, genellikle klorobenzen olmak üzere toluen, n-hekzan, triflorotoluen, dietil eter ve 2-propanol gibi birçok antisolvent kullanılmaktadır. P_3HT-klorobenzen çözeltisi ile belirgin küçük gözenekler ve çatlaklar olmaksızın homojen yüzeyler elde edilir. Perovskit katmanı üzerine P_3HT-klorobenzen kaplanmayan güneş pilleri kaplananlara göre daha pürüzlü ve berrak bir yüzey sergiler. Bununla birlikte, P_3HT-klorobenzen kaplanan filmler için bariz bir morfoloji değişikliği olur. P_3HT katmanı ve perovskit arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle sadece perovskit katmanlarının yüzeyinde kalamaz, aynı zamanda kurutmadan sonra tane sınırlarını pasifleştirmek için perovskit filme nüfuz eder. Film morfolojisi üzerindeki etkiye ek olarak, P_3HT-klorobenzen filminin kaplanması aynı zamanda perovskit filmin ışık absorbansını da geliştirmektedir. Ayrıca perovskit-P_3HT katmanlarının tane kristalleşmesini arttırdığı

kanıtlanmıştır, bu sayede taşıyıcı ekstraksiyonu ve taşınmasını etkili bir şekilde arttırır (Xie et al., 2022). P_3HT'nin performansı ayrıca Au nanopartiküller ve tetrafloro-tetrasiyanokinodimetan (F4TCNQ) gibi bazı katkı maddelerinin kullanılmasıyla iyileştirilmiştir. LiTFSI+TBP ayrıca spiro-OMeTAD'a benzer bir katkı maddesi olarak P_3HT ile birlikte kullanılarak boşluk taşıma katmanının iletkenliğini artırır (Odabaşı Özer & Yıldırım, 2019).

Bu tez kapsamında boşluk taşıma katmanı olarak diğer malzemelere göre ucuz ve kolay sentezlenebilen ve daha iyi kararlılık sağlayan P_3HT organik boşluk taşıma malzemesi kullanılmıştır.

2.3.4.1. P_3HT Katmanı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

2011'de Zhang ve ekibinin yaptıkları çalışmada klorobenzen içinde 15 mg/ml'lik P_3HT çözeltisi hazırladıktan sonra perovskit kaplı camın üzerine 600 rpm 12 saniye ve 3000 rpm 40 saniyede kaplamışlardır. FTO/bl-TiO_2/D131-TiO_2/P_3HT/Au yapısı için ortalama film kalınlığını 1 μm, dolum faktörünü 60 ve güç dönüşüm verimini 3.85% elde etmişlerdir (W. Zhang et al., 2011).

2014'te Guo ve ekibinin yaptıkları çalışmada, boşluk taşıma katmanı olarak P_3HT kullanmışlardır. P_3HT çözeltisi içerisine Li-TFSI katkılanması sonucu güç dönüşüm veriminde artış olduğunu gözlemlemişlerdir (Guo et al., 2014).

2019'da Spalla ve ekibi 1 ppm'den az oksijen ve nem içeren glovebox içinde yaptıkları çalışmada klorobenzen içinde 15 mg/ml'lik bir P_3HT çözeltisi hazırladıktan sonra perovskit kaplı numune üzerine 1500'de rpm 40 saniye ve 2000 rpm'de 30 saniyede kaplamışlardır. ITO/AZO/ $CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Au yapısı için dolum faktörü değerini 47,5 %, güç dönüşüm verimini 7 %; ITO/SnO_2/ $CH_3NH_3PbI_3$ /P_3HT/Au yapısı için, dolum faktörü değerini 63 %, güç dönüşüm verimini ise 10 % bulmuşlardır (Spalla et al., 2019).

2.3.5. Karşıt Metal Elektrot

Foton absorpsiyonunun ile perovskitte bir elektron-boşluk çiftinin (eksiton) üretilmesinden sonra, elektronlar ve boşluklar, perovskiti çevreleyen seçici yük taşıma katmanları tarafından ayrılır ve toplanır. Bu çevreleyen katmanlar, yani elektron taşıma katmanı ve boşluk taşıma katmanı, daha sonra ilgili elektrotlara yükleri iletir. Yük toplama katmanları

ve elektrotların farklı çalışma işlevleri arasında oluşan elektrik alanı, katotta elektronların ve anottaki boşlukların verimli bir şekilde toplanması için itici güçtür.

Boşluk taşıma katmanından taşınan boşlukları ve elektronları da devreden toplama amacıyla güneş pillerinde karşıt elektrotlar kullanılmaktadır. Geleneksel olarak metal bir film olan karşıt elektrot, perovskit güneş pillerinin performansı açısından önemli bir faktördür. Güneş pillerinde yaygın olarak kullanılan karşıt elektrotlar; gümüş (Ag), alüminyum (Al), altın (Au), kalsiyum (Ca), krom (krom), bakır (Cu), nikel (Ni), platin (Pt), titanium (Ti), molibden (Mo) ve karbon (C) gibi malzemelerdir. Yaygın olarak kullanılan karşıt metal elektrotlardan altın, gümüş ve platinin iş fonksiyonları oldukça yüksektir, ancak bu malzemelerin maliyetleri de yüksektir (Uhl, 2018). Elektrot malzemelerinin seçimi, perovskit güneş pillerinin ve modüllerin performansında, kararlılığında ve maliyetinde önemli bir rol oynar (Habibi et al., 2016).

Bu tez kapsamında karşıt metal elektrot olarak gümüş (Ag) kullanılmıştır.

3. YÖNTEM

3.1. MALZEME

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların listesi

Kimyasal Malzemeler	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Temin Edilen Firma
İndiyum Kalay Oksit Kaplı İletken Cam Numuneler (ITO)		Kintec
Aseton (C_3H_8O) ≥99,5 %,	58,08	Sigma-Aldrich
2-Propanol (C_3H_7OH ≥99,5%)	60,01	Sigma-Aldrich
Etanol (C_2H_5OH) ≥99	46,07	Sigma-Aldrich
HCL ≥37	36,46	Sigma-Aldrich
HNO_3 ≥65	63,01	Sigma-Aldrich
Deiyonize su	18	
Titanyum İzopropoksit ≥97	284.22	Sigma-Aldrich
Asetilaseton ≥99,5 %,	100,13	Merck
1-Bütanol ≥99,4	74,12	Merck
TiO_2 ticari pasta	79,86	Sigma-Aldrich
P25 nanotitan ≥99,9	79,86	Sigma-Aldrich
Asetik Asit ≥100	60,05	Sigma-Aldrich
Metil Amonyum İyodür (MAI) ≥99	158,97	Dyesol
PbI_2 ≥99	461,01	Sigma-Aldrich
DMF ≥99	73,09	Sigma-Aldrich
DMSO≥99	78.13	Sigma-Aldrich
ɣ-GBL	86,09	Acros-Organics

Metanol (CH_3OH) ≥99	32,04	Merck
Klorobenzen ≥99	112,56	Merck
P_3HT≥99	50000-100000	Sigma-Aldrich
Triton X-100	100,11	Merck
PEG-400	400	Merck
PEG-20000	20000	Merck
Dietanolamin	105,14	Merck

3.2. YÖNTEM

3.2.1. İletken Cam Numunelerin Hazırlanması

Hibrit güneş pillerini yapmak için kullanılacak olan indiyum kalay oksit (ITO) kaplı iletken cam numunelerin boyutları 1,5 cm x 1,5 cm olacak şekilde kesilir. Kesilen bu camların üçte ikilik kısmı bantlanıp, hidroklorik asit, nitrik asit ve destile sudan oluşan bir çözelti içerisinde 45 dakika boyunca bekletilerek bantlanmayan üçte birlik ITO tabakası kaldırılır. Ardından camlar 20'şer dakika sırasıyla; destile su, aseton ve izopropanol içinde ultrasonik banyoda tutularak temizlenir.

3.2.2. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan TiO_2 (1) İnce Filmlerin Sentezi

TiO_2 ince filmlerin sentezi için 2015'te Oku ve ekibi tarafından yapılan çalışma modifiye edilerek, farklı molaritede (0,1 ve 0,3 M), farklı kaplama hızlarında (1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000 ve 8000 rpm) ve farklı kaplama sürelerinde (30, 45 ve 60 saniye) kompakt TiO_2 (c-TiO_2) kaplanmıştır (Oku et al., 2015). 0,1 M çözelti için 0,03 ml titanyum izopropoksit, 0,015 ml asetil aseton ve 1 ml bütanol ve 0,3 M çözelti için 0,089 ml titanyum izopropoksit, 0,021 ml asetilaseton ve 1 ml bütanol oda sıcaklığında 15 dakika boyunca karıştırılır. ITO tabakası üzerine döndürülerek kaplama yapıldıktan sonra, kaplanan numuneler 125 °C'de 5 dakika kurutulur. Ardından 1°C sıcaklık artış hızıyla 500 °C'ye çıkılmış ve 500 °C'de 30 dakika boyunca kalsine edilir.

3.2.3. PEG-400 İçeren TiO_2 (2) İnce Filmlerin Sentezi

2012'de Mani ve arkadaşlarının çalışması referans alınarak, 1,253 gram titanyum tetraizopropoksit 0,525 gram dietanolamin oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılır ve birinci çözelti elde edilir (Mani et al., 2012). 1,5 gram (ağırlıkça %22'lik) Evonik P25, 4,6 gram etanol ve 0,22 gram asetilaseton oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılarak ikinci çözelti elde edilir.

İkinci çözelti, birinci çözelti içine damla damla ilave edilir. Oluşan homojen çözeltiye kütlece %1 ve %5 olacak şekilde PEG-400 ilave edilir ve daha sonra buz banyosunda 1 saat tutulur. ITO tabakası üzerine 6000 rpm, 60 saniyede dönerek kaplama metodu kaplanır. Kaplanan numuneler, 100 °C'de 10 dakika boyunca kurutulur ve 1°C/dk sıcaklık artış hızıyla 450 °C'de 10 dakika boyunca kalsine edilir.

3.2.4. HCl-Etanol Temelli TiO_2 (3) İnce Filmlerin Sentezi

2017'de Long ve ekibinin çalışması referans alınarak 0,62 ml titanyum tetra izopropoksit ve 0,15 ml kütlece %37'lik HCl, 15 ml etanol oda sıcaklığında 15 dakika boyunca karıştırılır (Long et al., 2017). Elde edilen 0,3M'lık çözelti 0,45 µm PVDF filtreden geçirilir. Elde edilen çözelti ITO numuneler üzerine 6000 rpm, 60 saniyede kaplanır. Kaplanan numuneler, 100 °C'de 10 dakika kurutulur, 1°C/dk sıcaklık artış hızıyla 500 °C'ye çıkılarak, 500 °C'de 30 dakika boyunca kalsine edilir.

3.2.5. Ticari Mezopor TiO_2 (1) İnce Filmlerin Sentezi

2018'de Singh ve grubunun çalışması referans alınarak ticari TiO_2 pasta ve etanol kütlece 1:3,5 oranında karıştırılarak ultrasonik banyoda oda sıcaklığında 30 dakika tutulur (Singh et al., 2018). Kompakt TiO_2 kaplı numuneler üzerine döndürülerek 3000 rpm, 30 saniyede kaplanır. Kaplanan numuneler, 100 C'de 10 dakika kurutulduktan sonra 1°C/dk sıcaklık artış hızıyla 500 °C'ye çıkılarak 500 °C'de 30 dakika kalsine edilir.

3.2.6. Ticari Mezopor TiO_2 (2) İnce Filmlerin Sentezi

2019'de Lucarelli ve Brown grubunun çalışması referans alınarak mezopor TiO_2 tabakası elde etmek için, ticari TiO_2 pasta ve etanol kütlece 1:5 oranında karıştırılarak ultrasonik banyoda oda sıcaklığında 30 dakika tutulur (Lucarelli & Brown, 2019). Kompakt TiO_2 kaplı camların üzerine 3000 rpm'de 60 saniye boyunca döndürülerek kaplanır. 100 °C'lik 10 dk kurutmanın ardından camlar 1°C/dk sıcaklık artış hızıyla 500 °C'ye çıkılarak 500 °C'de 30 dakika boyunca kalsine edilir.

3.2.7. GBL Temelli Metil Amonyum Kurşun İyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) İnce Filmlerin Sentezi

2021'de Gokdemir Choi ve grubunun çalışması referans alınarak 968 mg PbI_2 ve 334 mg MAI, 1,5 ml GBL içinde 68 °C'de 1 gece boyunca karıştırılır. 0,45 µm PVDF filtreden geçirilir (Gokdemir Choi et al., 2021). Elde edilen çözelti mezopor TiO_2 kaplı numunelerin üzerine 2000 rpm 10 saniye ve 4000 rpm ve 20 saniyede döndürülerek kaplanır. Kaplamanın

son 5 ve son 17 saniyesinde yüzeye 0,06 ml toluen damlatılır. 100 °C'de 20 dakika boyunca kurutulur.

3.2.8. PEG-400 Katkılı Metil Amonyum Kurşun İyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) (2) İnce Filmlerin Sentezi

2021'de Gokdemir Choı ve grubunun yaptığı çalışma modifiye edilerek, 1,5 ml GBL çözücüsü, 968 mg PbI_2 ve 334 mg MAI içeren perovskit çözeltilerine sırasıyla 0, 20, 40 ve 60 mg/ml PEG-400 eklenerek 60 °C'de 1 gece boyunca karıştırılır (Gokdemir Choi et al., 2021). 0,45 μm PVDF filtreden geçirilir. Elde edilen çözelti, mezopor TiO_2 kaplı numunelerin üzerine 2000 rpm 10 saniye ve 4000 rpm ve 20 saniyede döndürülerek kaplanır. İkinci döndürmenin son 5. Saniyesinde yüzeye 0,06 ml toluen damlatılır ve ardından sırasıyla 60 °C'de 45 dakika ve 105 °C'de 70 dakika boyunca kurutulur.

3.2.9. PEG-20000 Katkılı Metil Amonyum Kurşun İyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) (3) İnce Filmlerin Sentezi

2016'da Zhao ve ekibinin, 2021'de Gokdemir Choı ve grubunun yaptıkları çalışmalar modifiye edilerek, 1,5 ml GBL çözücüsü içerisine 968 mg PbI_2 ve 334 mg MAI eklenerek hazırlanan çözelti içerisine sırasıyla 0, 20, 40 ve 60 mg/ml PEG-20000 eklenerek 68 °C'de 1 gece boyunca karıştırılır (Gokdemir Choi et al., 2021; Y. Zhao et al., 2016). 0,45 μm PVDF filtreden geçirilir. Mezopor TiO_2 kaplı numunelerin üzerine 2000 rpm 10 saniye ve 4000 rpm ve 20 saniyede kaplanır. İkinci döndürmenin son 5. Saniyesinde yüzeye 0,06 ml toluen damlatılır. Ardından kaplanan numuneler sırasıyla 60 °C'de 45 dakika ve 105 °C'de 70 dakika boyunca kurutulur. PEG-20000 perovskit çözeltisi içine eklendiğinde faz ayrımı olduğu gözlemlendiğinden dolayı PEG-20000'in DMF, DMSO, toluen, 2-propanol, klorobenzen ve kloroform içindeki çözünebilirliği araştırılır. PEG-20000'in kloroform içinde çözündüğü ve diğer çözücülerde çözünmediği görülür.

3.2.10. PEG-20000-Kloroform Katkılı Metil Amonyum Kurşun İyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) (4) İnce Filmlerin Sentezi

2016'da Zhao ve ekibinin, 2021'de Gokdemir Choı ve grubunun yaptıkları çalışmalar modifiye edilerek, 968 mg PbI_2, 334 mg MAI ve 1,5 ml GBL içeren çözelti içerisine sırasıyla kloroform içerisinde 0, 20, 40 ve 60 mg/ml PEG-20000 eklenerek 60 °C'de 1 gece boyunca karıştırılır (Gokdemir Choi et al., 2021; Y. Zhao et al., 2016). 0,45 μm PVDF filtreden geçirilir. Elde edilen çözelti, mezopor TiO_2 kaplı numunelerin üzerine 2000 rpm 10 saniye ve 4000 rpm ve 20 saniyede döndürülerek kaplanır. İkinci döndürmenin son 5. Saniyesinde yüzeye 0,06 ml

toluen damlatılır ve ardından sırasıyla 60 °C'de 45 dakika ve 105 °C'de 70 dakika boyunca kurutulur.

3.2.11. P_3HT (1) Sentezi

2019'de Spalla ve grubu tarafından yapılan çalışma referans alınarak klorobenzen içinde 15 mg/ml P_3HT çözeltisi hazırlanarak oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır (Spalla et al., 2019). Perovskit katmanı üzerine 1500 rpm'de 40 saniye, 2000 rpm'de 30 saniye olacak şekilde döndürülerek kaplanır. Kaplanan numuneler, 100 °C'de 10 dakika kurutulur.

3.2.12. P_3HT (2) Sentezi

2017'de J. W. Jung ve grubu tarafından yapıldığı çalışma modifiye edilerek, klorobenzen içinde 15 mg/ml konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanan P_3HT çözeltisi oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır, ardından 3000 rpm'de 30 saniyede perovskit katmanı üzerine kaplanır (Jung et al., 2017). Kaplanan numuneler, 100 °C'de 10 dakika kurutulur.

3.2.13. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

X-ışını kırınımı (XRD), bir malzemenin atomik ve moleküler yapısını belirlemek amacıyla kullanılan bir tekniktir. Malzemenin, gelen X-ışınları ile ışınlanması ve ardından malzeme tarafından saçılan X-ışınlarının yoğunluklarının ve saçılma açılarının ölçülmesiyle prensibi ile çalışmaktadır. Saçılan X-ışınlarının yoğunluğu, saçılma açısının bir fonksiyonu olarak çizilir ve malzemenin yapısı, konumun, açının ve saçılan yoğunluk tepelerinin yoğunluğunun analizinden belirlenir. Kristaldeki atomların ortalama konumlarını ölçebilmenin ötesinde, örneğin iç stres veya kusurlardan kaynaklanan gerçek yapının ideal olandan nasıl saptığı hakkında bilgi elde edilebilir.

Debye Scherrer, bir malzemenin mikrometreden küçük olan kristallerinin boyutunu, bir kırınım desenindeki, bir zirvenin genişlemesiyle ilişkilendiren bir yöntemdir.

$$\boldsymbol{D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}} \qquad \textbf{(3.1)}$$

D: kristal boyutu

K: şekil faktörü (yaklaşık değeri 0,9'dur.)

λ: X ışının dalga boyu (nm)

β: radyan cinsinden tepe noktasının yarı maksimumundaki tam genişliktir.

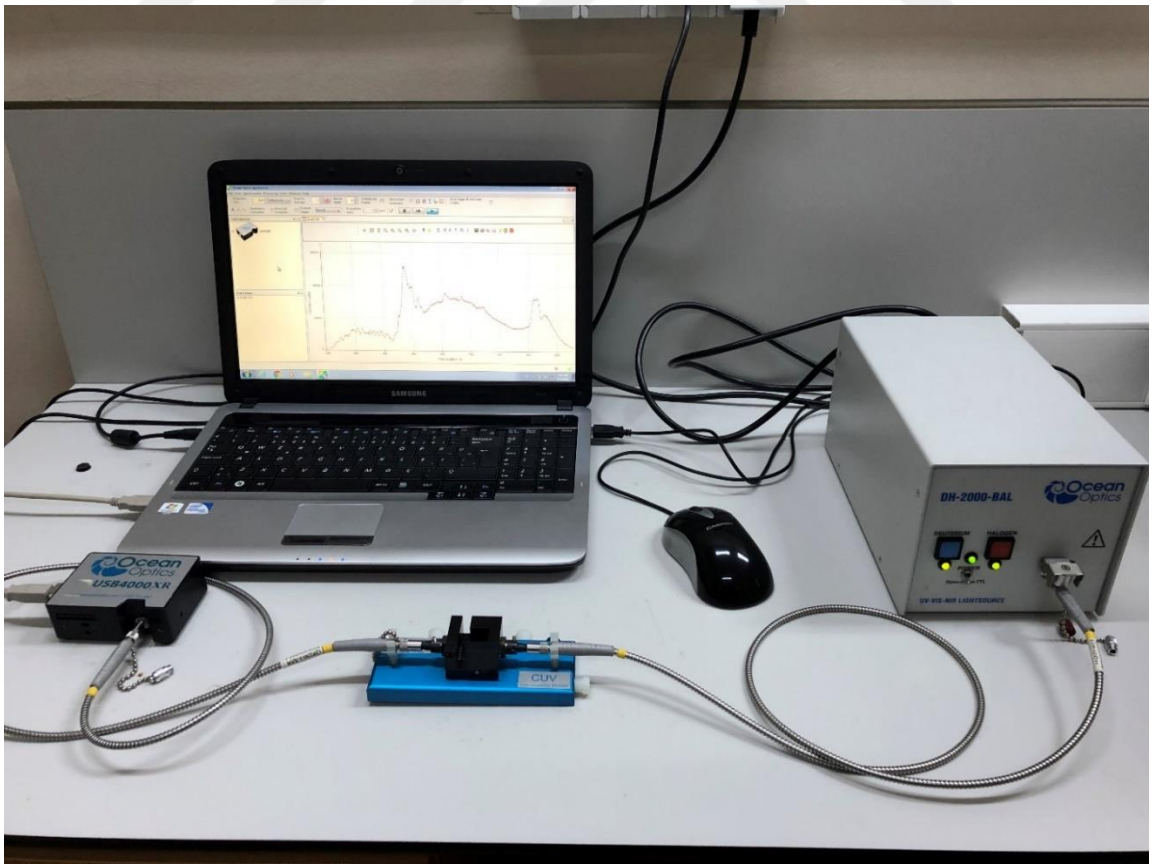
θ: radyan cinsinden Bragss açısıdır.

Bu tez kapsamında XRD analizleri şekilde Cu/Kα λ=1.5405 A° dalga boyundaki Rigaku Ultima+ D/Max-2200 ile gerçekleştirilmiştir.

c-TiO_2 ölçümleri 2θ değeri 10-80° derece aralığında, m-TiO_2 için 2θ değeri 10-80° aralığında, PEG-20000-kloroform-$CH_3NH_3PbI_3$ analizi için 10 -80 derece aralığında CuK, Rigaku marka Ultima+ D/Max-2200 model XRD cihazı ile yapılmıştır.

3.2.14. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometresi

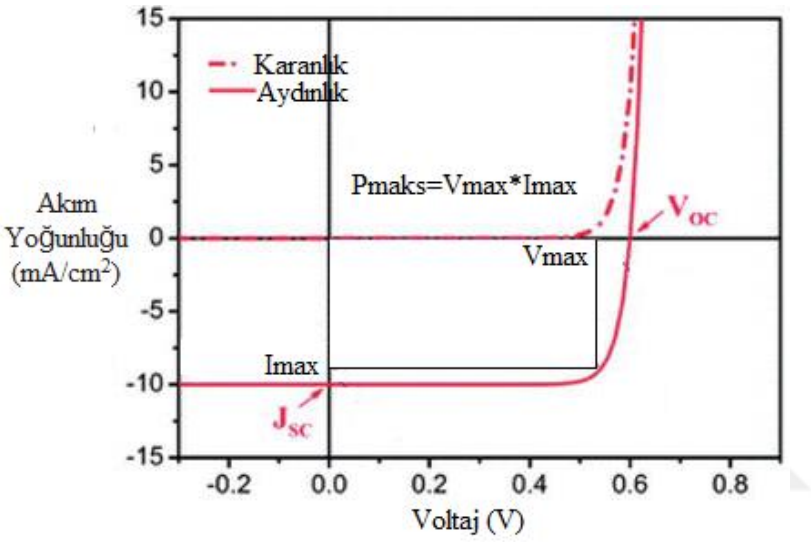
Güneş pilleri güneşten gelen geniş bir aydınlatma açısı aralığında mümkün olduğu kadar çok ışığı absorplayacak şekilde tasarlanırlar. Başka bir deyişle güneş pilleri yüzeyde mümkün olduğunca az ışık yansıtmalıdır. UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi, perovskit güneş pili araştırmalarında yaygın olarak uygulanan bir tekniktir. UV-Vis spektrofotometresi ile absorbans, reflektans ve transmitans ölçümleri yapılabilmektedir. Bu tez kapsamında şekil 3.1'de gösterilen Ocean Optics USB 4000 Spektrofotometre kullanılmış ve absorbans ölçümü yapılmıştır.



Şekil 3.1: UV-Vis Spektrofotometre

3.2.15. Keithley 2401 Akım-Voltaj Eğrisi Analizi

Güneş pillerinin performansını karakterize etmek için kullanılan ana parametreler maksimum güç (Pmax), kısa devre akım yoğunluğu (Jsc), açık devre voltajı (Voc) ve dolum faktörüdür (FF). Bu parametreler, aydınlık akım yoğunluğu (J)- voltaj (V) grafiğinden saptanır. Güç dönüşüm verimi (η) bu parametrelerden elde edilir.



Şekil 3.2: Akım yoğunluğu (J)- voltaj (V) grafiği

Akım yoğunluğu (J)- voltaj (V) grafiği, bir güneş pilinin verimliliğini belirlemek için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bunun için ölçümlerin standart test koşulları altında yapılması gerekir. Işın kaynağı olarak 1000 W/m^2 gücünde AM 1.5 (hava kütle katsayısı) güneş ışığı kullanılmaktadır. AM 1.5, güneş pili performans testi için kullanılan standart güneş ışığı durumudur.

Kısa devre akımı Isc, güneş pilinin elektrotları kısa devre yaptığında dış devreden geçen akımdır. Bir güneş pilinin kısa devre akımı, gelen ışığın spektrumu tarafından belirlenen güneş pili üzerine gelen foton akısına bağlıdır. Standart güneş pili ölçümleri için spektrum, AM1.5 spektrumuna standardize edilmiştir. I(sc) güneş pilinin alanına bağlıdır. Güneş pili alanının Isc'ye bağımlılığını ortadan kaldırmak için, bir güneş pili tarafından iletilen maksimum akımı tanımlamak için genellikle kısa devre akım yoğunluğu (Jsc) kullanılır. Güneş pilinin

iletebileceği maksimum akım, büyük ölçüde güneş pilinin soğurucu katmanının soğurma ve yansıma gibi optik özelliklerine bağlıdır.

Açık devre gerilimi (Voc), dış devreden hiçbir akımın geçmediği gerilimdir. Bir güneş pilinin verebileceği maksimum voltajdır. Güneş pilinin ideal bir diyot gibi davrandığı varsayılırsa dolum faktörü açık devre voltajının bir fonksiyonu olarak ifade edilir.

$$\boldsymbol{FF = \frac{Pmax}{Jsc*Voc}} \qquad (3.2)$$

Bir güneş pilinin güç dönüşüm verimi, güneş pili tarafından elde edilen enerjinin, güneşten gelen ışık enerjisine oranı olarak tanımlanabilir. Güç dönüşüm verimi, üretilen maksimum güç ile gelen güç arasındaki oran olarak hesaplanır ve gelen ışığın AM1.5 spektrumu ve 1000 W/m^2 ışıma değerine sahip standart test koşulları altında ölçülür.

$$\boldsymbol{\eta = \frac{Jsc*Voc*FF}{Pgirdi} = \frac{Pmaks}{Pgirdi}} \qquad \textbf{(3.3)}$$

Bu eşitlikte $P_{(girdi)}$ güneş piline verilen ışığın ışıma gücü ve η güneş pilinin güç dönüşüm verimidir.

3.2.16. Eldivenli Kabin Sistemi (Glovebox)

Tüm deneyler Şekil 3.3'te gösterilen eldivenli kabin sistemi (glovebox) içinde döndürerek kaplama içinde yapılmıştır.



Şekil 3.3: Eldivenli kabin sistemi ve döndürürek kaplama cihazı

4. BULGULAR

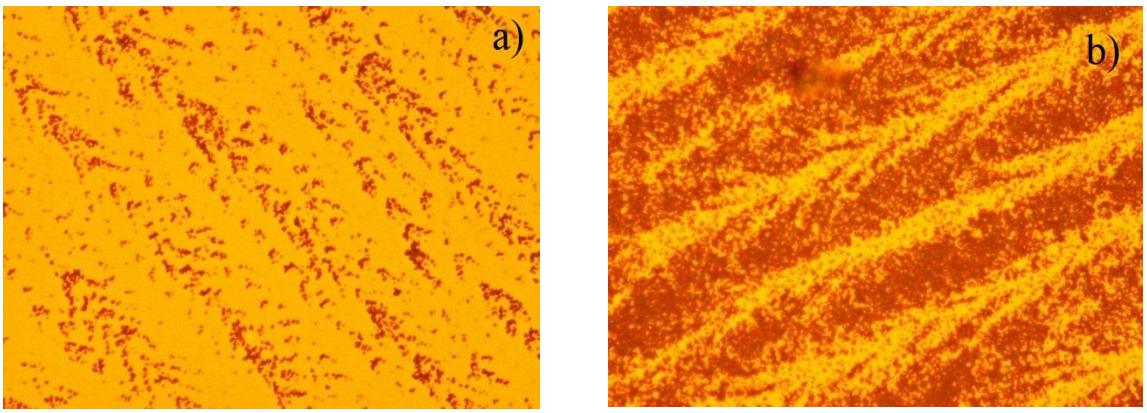
Bu tez kapsamında, kararlı perovskit tipi güneş pillerine ait elektron taşıma katmanı, perovskit katmanı ve boşluk taşıma katmanı farklı parametrelere göre sentezlenerek, döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Öncelikle c-TiO_2 katmanı konsantrasyonu, katman sayısı, tek çift kademe kalsinasyon, m-TiO_2 katmanı, P_3HT katmanının konsantrasyonu parametrelerinin güneş piline olan etkileri araştırılmıştır Ardından kararlılık çalışmalarına geçilmiştir. Bu doğrultuda perovskit çözeltisi içine PEG-20000, PEG-400 ve PEG-20000-kloroform katkılaması yapılarak karşılaştırılmıştır.

4.1. SENTEZLENEN KOMPAKT TiO_2 KATMANININ KARAKTERİZASYONU

İlk olarak, elektron taşıma katmanı için farklı c-TiO_2 çözeltileri hazırlanarak, ITO cam numune üzerine kaplanmış, yüzeyde çatlak içermeyen homojen bir yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Kaplanan filmler için film yüzeylerinin mikroskop altında incelenmesiyle birlikte daha iyi olan yüzeye ait UV-Vis ve XRD analizleri yapılmıştır.

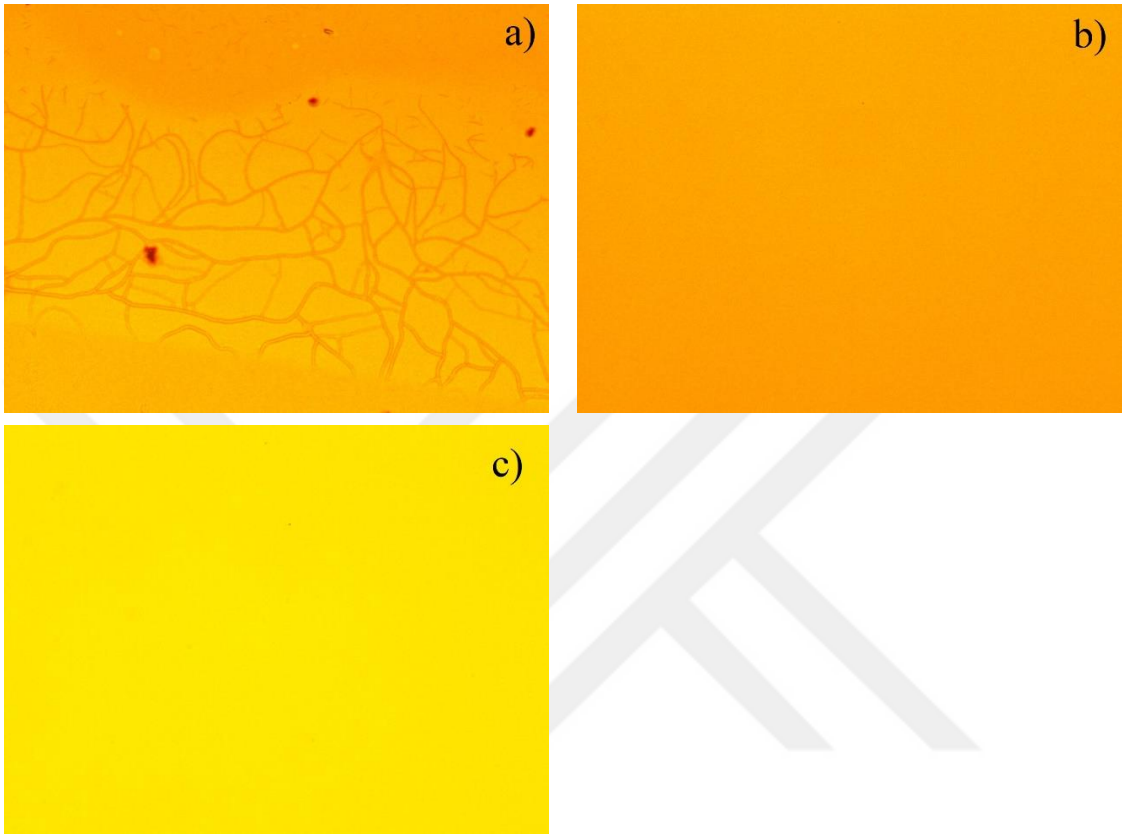
4.1.1. Kompakt TiO_2 Katmanının Mikroskop Görüntüleri

Nikon marka Eclipse E200 model mikroskop ile x 40 defa büyütme altında c-TiO_2 kaplanan numunelerin yüzeyleri incelenmiştir.



Şekil 4.1: a) Kütlece %1'lik PEG-400 içeren TiO_2 filmi, b) Kütlece %5'lik PEG-400 içeren TiO_2 filmi

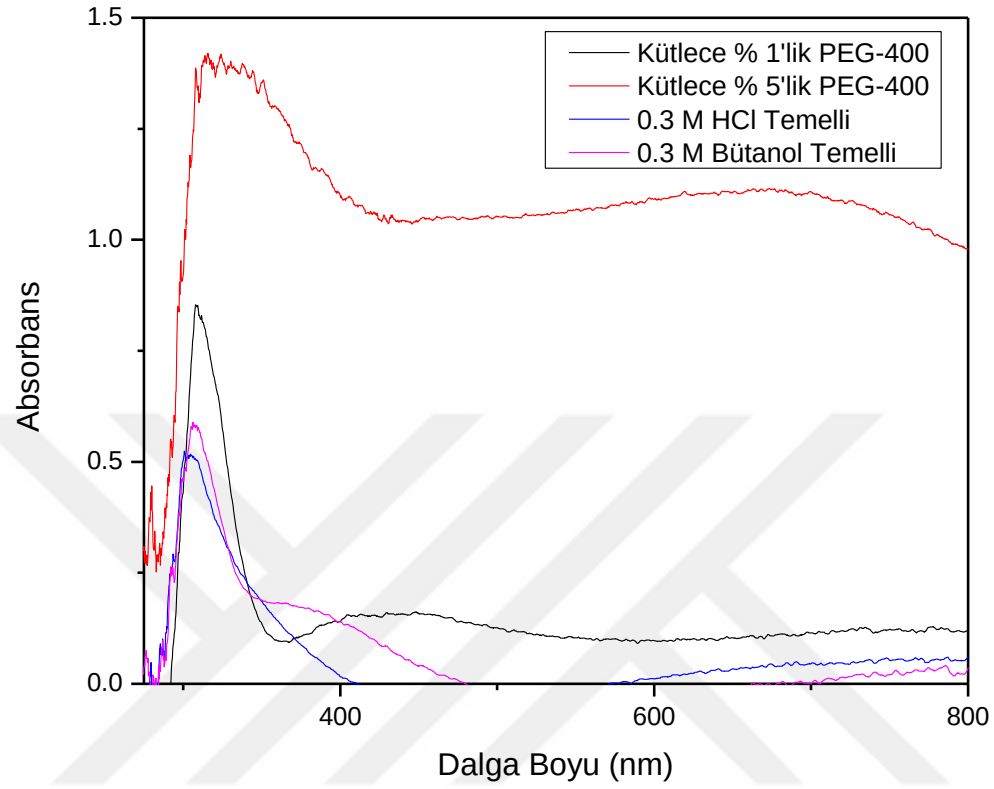
Şekil 4.1'de kütlece %1'lik ve %5'lik PEG-400 içeren çözeltiler 6000 rpm ve 60 saniye kaplandı. 400 °C'de kalsine edildi. Yüzey görüntüleri karşılaştırıldı. Her iki yüzey görüntüsünde de titanyum dioksit homojen dağılmadı.



Şekil 4.2: a) 0,3 M HCl-etanol temelli c-TiO_2 filmi, b) 0,3 M asetilaseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi c) 0,1 M asetilaseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi

Şekil 4.2'de 6000 rpm ve 60 saniye kaplanıp 500 °C'de kalsine edilen filmler karşılaştırıldı. Şekil 4.2a'da 0,3 M'lık HCl-etanol temelli TiO_2 filminde homojen olmayan çatlaklı yüzey tespit edildi. Şekil 4.2b'de 0,3 M asetilaseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi homojen ve çatlaksızdır. Şekil 4.2c'de 0,1 M asetilaseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi homojen ve çatlaksızdır.

4.1.2. Kompakt TiO_2 Katmanının UV-Vis Analizi



Şekil 4.3: Farklı başlangıç çözeltileri ile hazırlanan TiO_2 filmlerinin UV-Vis Analizi

Şekil 4.3'te kütlece %1'lik PEG-400 içeren, kütlece %5'lik PEG-400 içeren, 0,3 M'lık HCl-etanol temelli ve 0,3 M'lık asetil aseton-bütanol temelli olmak üzere 4 farklı filmin UV-Vis analizi yapıldı.

Kütlece %5'lik PEG-400 içeren c-TiO_2 filmi 300-800 nm, kütlece %1'lik PEG-400 içeren c-TiO_2 katmanı 290-370 nm, 0,3 M bütanol temelli c-TiO_2 katmanı 290-480 nm, 0,3 M HCl temelli c-TiO_2 katmanı 290-400 nm dalga boyu aralığında absorbans gösterdi. Kütlece %5'lik PEG-400 içeren c-TiO_2 katmanı, diğer c-TiO_2 filmlerine göre daha yüksek bir absorbansa sahiptir. Ancak mikroskop görüntüsünde homojen olmayan çatlaklı film tespit edildi.

Kütlece %1'lik PEG-400 içeren filmin absorbansı 0,3 M'lık 2 filme göre daha yüksektir fakat, homojen olmayan çatlaklı yüzeye sahiptir.

0,3 M‘lık asetil aseton-bütanol temelli filmin absorbansı, 0,3 M’lık HCl-etanol temelli filme göre daha yüksektir. 0,3 M‘lık asetil aseton-bütanol temelli filmin mikroskop görüntüsünde homojen ve çatlaksız olduğu tespit edildi.

4.1.3. Farklı Çözeltilerle Hazırlanan Kompakt TiO_2 Filmi ile Mezopor TiO_2 Karakteristiklerinin İncelenmesi

Tablo 4.1: Farklı başlangıç malzemeleri ve konsantrasyonlarda hazırlanan c-TiO_2 katmanlarının ve m-TiO_2 karakteristiklerinin karşılaştırılması

YAPI	Titanyum Konsantrasyonu	Voc (mV)	Isc (mA)	FF	η (%)
ITO/c-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	0,3 M (HCl+etanol temelli)	-	-	-	-
ITO/c-TiO_2/ (m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	0,3 M (HCl+etanol temelli)	100	1,25	0.17	0,02
ITO/c-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	0,3 M (asetil aseton-bütanol temelli)	100	0,052	0.14	0,007
ITO/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	0,3 M (asetil aseton-bütanol temelli)	375	0,136	0.22	0,11
ITO/c-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	0,1 M (asetil aseton-bütanol temelli)	-	-	-	-
ITO/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	0,1 M (asetil aseton -bütanol temelli)	50	0,2	0.078	0,008

0,3 M HCl-etanol temelli, 0.3 M asetil aseton-bütanol temelli ve 0,1 M asetil aseton -bütanol temelli c-TiO_2 filmlerinin üzerine kütlece 1:5 oranında ticari TiO_2 pasta 3000 rpm 30 saniyede döndürülerek kaplandı. 500 °C’de 30 dakika kalsine edildi.

0,3 M’lık HCl-etanol temelli c-TiO_2 filmi üzerine m-TiO_2 filmi kaplanmayan güneş pili kısa devre oldu. 0,3 M’lık HCl-etanol temelli c-TiO_2 filmi üzerine m-TiO_2 filmi kaplanan güneş pilinin verimi %0,02 bulundu. 0,3 M asetil aseton -bütanol temelli c-TiO_2 filmi üzerine m-TiO_2 filmi kaplanmayan güneş pilinin verimi %0,007 bulundu. 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi üzerine m-TiO_2 filmi kaplanan güneş pilinin verimi %0,11 bulundu. 0,1 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi üzerine m-TiO_2 filmi kaplanmayan güneş pili kısa devre oldu. 0,1 M asetik asit-bütanol temelli c-TiO_2 filmi üzerine m-TiO_2 filmi kaplanan güneş pilinin verimi %0,008 bulundu.

Tablo 4.2: c-TiO_2 katmanı içeren ve içermeyen güneş hücrelerinin karakteristik değerlerinin karşılaştırılması

YAPI	AÇIKLAMA	Voc (mV)	Isc (mA)	FF	η (%)
ITO/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	c-TiO_2/m-TiO_2	325	0,58	0.233	0,44
ITO/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	m-TiO_2	400	0,224	0.4	0,34

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de, farklı c-TiO_2 katmanları üzerine kaplanan m-TiO_2 katmanının perovskit güneş pillerinin verimine etkisi olduğu görüldü. m-TiO_2 katmanı, c-TiO_2 ile perovskit filmleri arasında, gelen ışığın daha fazla absorplanmasını sağlayan bir arayüzey olduğu tespit edildi. Böylece güç dönüşüm verimi arttı.

Tablo 4.3: 2 tane (c-TiO_2) katmanı içeren güneş pili için tek/çift kademe kalsinasyon farkının incelenmesi

YAPI	Kalsinasyon Farkı	Voc (mV)	Isc (mA)	FF	η (%)
ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	Tek kademe	600	0,26	0.38	0,6
ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag	Çift kademe	550	0,7	0,3	1,14

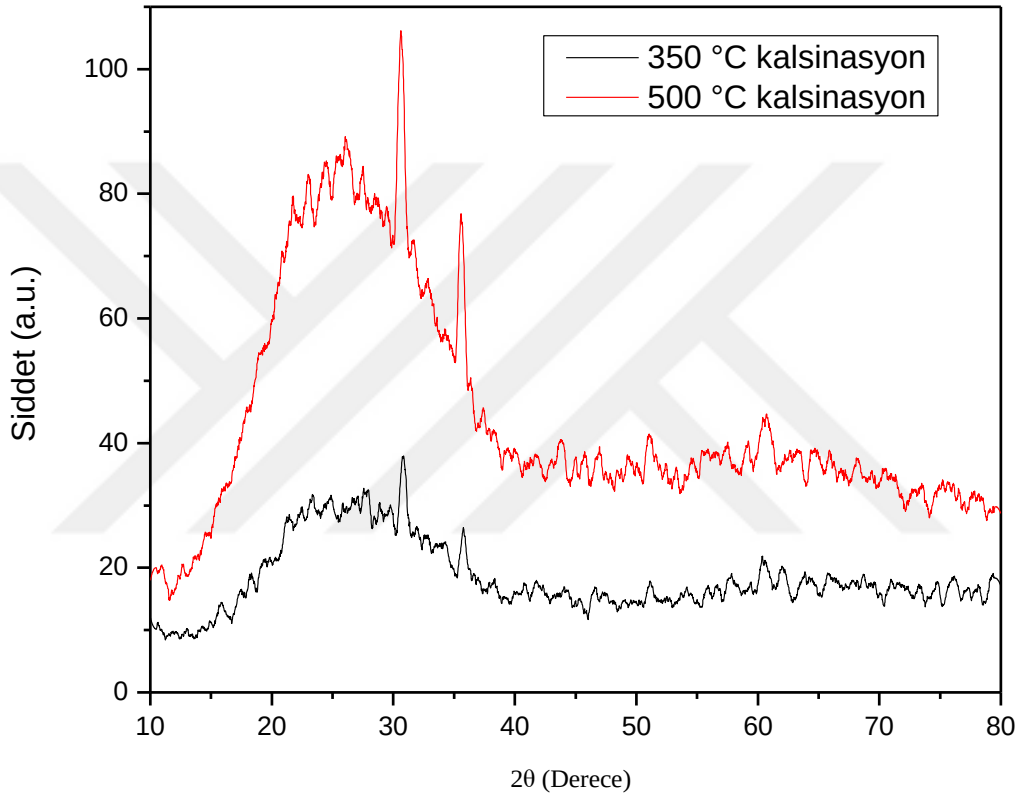
Tabloda 4.3'te 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli iki tane c-TiO_2 filmi içeren 2 farklı güneş pili sentezlendi. 2 tane c-TiO_2 katmanı içeren güneş pilleri için birinci c-TiO_2 katmanının 350 °C'de kalsine edilip edilmemesinin güneş pili verimine etkisi araştırıldı.

Birinci güneş pilinde ITO numune üzerine birinci 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi 6000 rpm, 60 saniyede döndürülerek kaplandı. 100 °C'de 10 dakika kurutuldu. İkinci 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi 6000 rpm, 60 saniyede döndürülerek kaplandı. 100 °C'de 10 dakika kurutuldu ve 500°C'de 30 dakika kalsine edildi. Bu güneş pili ile %0,6 verim elde edildi.

İkinci güneş pilinde ITO numune üzerine birinci 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi 6000 rpm, 60 saniyede döndürülerek kaplandı. 100 °C'de 10 dakika kurutuldu. 350 °C'de 30 dakika kalsine edildi. İkinci 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi 6000

rpm, 60 saniyede döndürülerek kaplandı. 100 °C'de 10 dakika kurutuldu ve 500°C'de 30 dakika kalsine edilerek %1,14 verim elde edildi. Bu tez çalışması kapsamında en yüksek performans değerleri ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag yapısı için Voc 550 mV, Isc 0,7 mA, FF 0,3 ve güç dönüşüm verimi %1,14 olarak elde edildi.

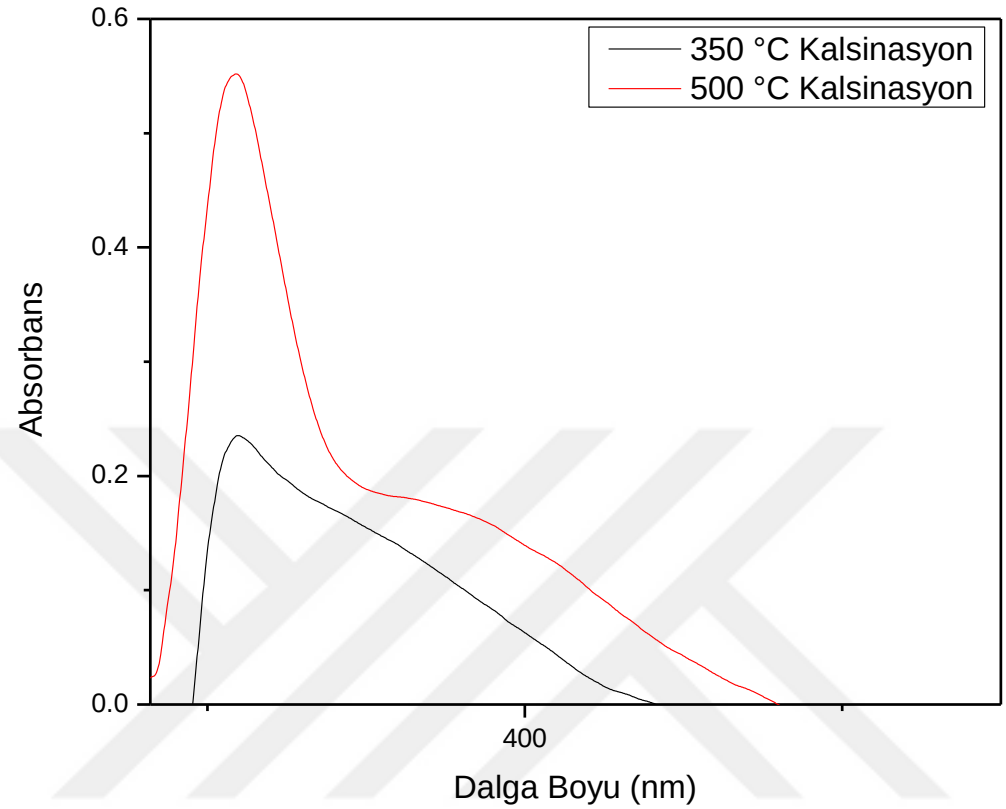
4.1.4. Kompakt TiO_2 Katmanının Xrd Analizi



Şekil 4.4: 2 tane (c-TiO_2) katmanları için yapılan çift kademe kalsinasyonun XR difrakogramı

0,3 M asetil aseton-bütanol temelli 2 katman olarak kaplanan kompakt TiO_2 katmanlarından birinci katman kaplanıp kurutulduktan sonra 350 °C'de 30 dakika, 2. katman ise kaplandıktan sonra 500 °C'de kalsine edilmiştir. Şekil 4.4'te 2 tane (c-TiO_2) katmanları için yapılan çift kademe kalsinasyonun XR difrakogramı görülmektedir. 350 °C'de 30 dakika kalsine edilen c-TiO_2 katmanının kristal boyutu Debye-Scherrer denkleminden 4,38 nm, 500 °C'de kalsine edilen c-TiO_2 katmanının kristal boyutu 5,85 nm olarak bulunmuştur. 500 °C'de yapılan kalsinasyon sonrası kristal boyutu 4,38'den 5,85 nm'ye arttı.

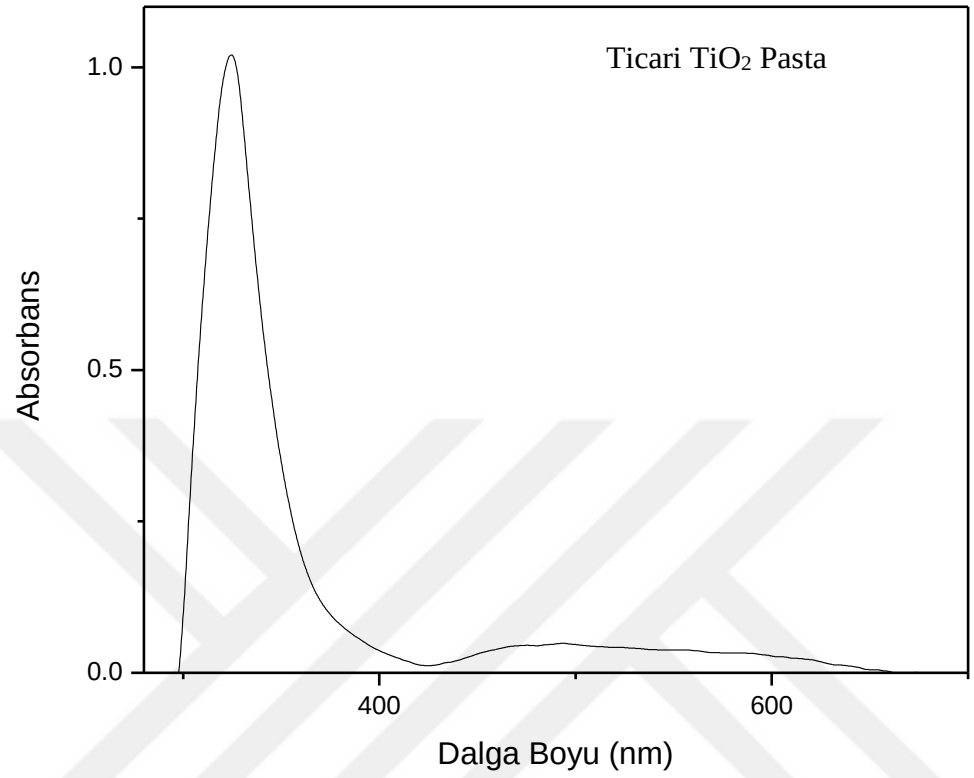
4.1.5. Kompakt TiO_2 Katmanının UV-Vis Analizi



Şekil 4.5: 2 tane (c-TiO_2) katmanları için yapılan çift kademe kalsinasyonun UV-Vis grafiği.

Şekil 4.5'da 2 tane (c-TiO_2) katmanları için yapılan çift kademe kalsinasyonun UV-Vis grafiğinde 350 °C'de kalsine edilen c-TiO_2 kaplı numune 300 nm ile 450 nm aralığında absorbans göstermiştir. 500 °C'de kalsine edilen numune ise 200-450 nm aralığında absorbans göstermiştir. TiO_2 filminin absorbans aralığı literatür ile uyumludur (Rantala & Kärkkäinen, 2003).

4.1.6. Mezogözeneki TiO_2 Katmanının UV-Vis Analizi



Şekil 4.6: m-TiO_2 katmanının UV-Vis grafiği.

Şekil 4.6'da çift kademe kalsinasyon yapılan 2 tane (c-TiO_2) katmanlarının üzerine kaplanan m-TiO_2 katmanının UV-Vis grafiği görülmektedir. Bu grafiğe göre, m-TiO_2 katmanı 300-400 nm aralığında ışığı absorplamaktadır. Bu absorbans aralığı literatür ile uyumludur (C. W. Huang et al., 2020).

4.1.7. Polimerik Boşluk Taşıma Katmanı Olan P_3HT Filminin Karakteristiğinin İncelenmesi

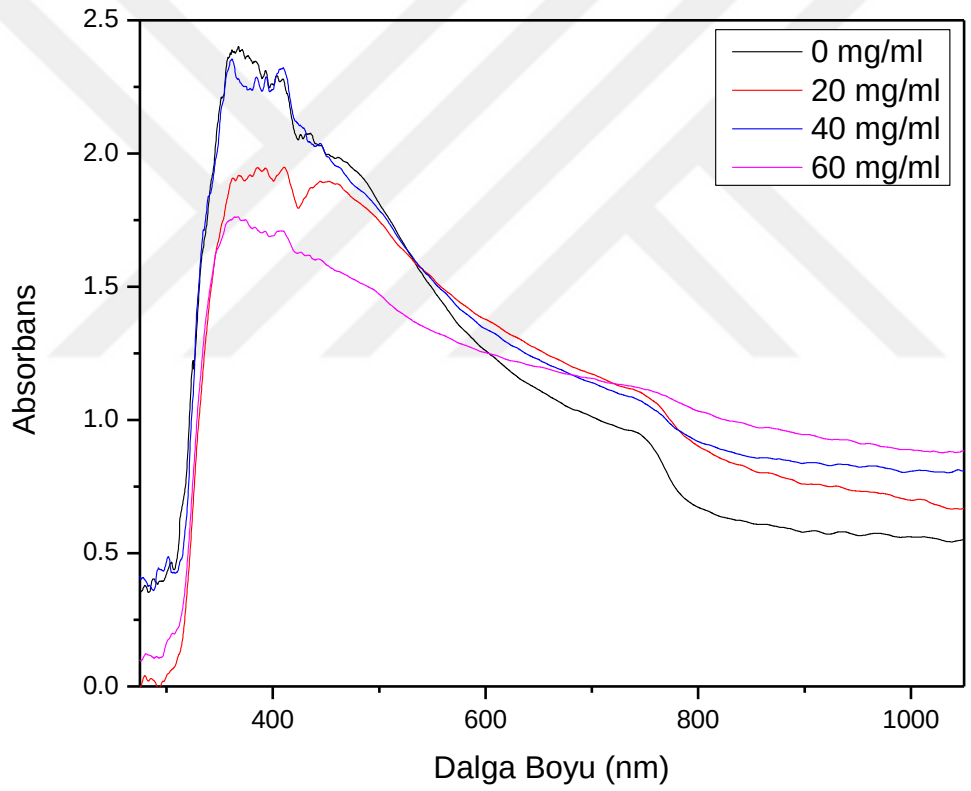
Tablo 4.4: Farklı konsantrasyonlardaki perovskit ve P_3HT konsantrasyonu karşılaştırılması

Perovskit Konsantrasyonu / **P_3HT konsantrasyonu**	**1,4 mM**	**2,8 mM**
15 mg/ml	0,026	0,03
30 mg/ml	0,18	0,02
45 mg/ml	0,22	0,09

Tablo 4.4'te farklı konsantrasyonlardaki perovskit katmanının üzerine değişen konsantrasyonlarda P_3HT/klorobenzen filmi kaplanarak güneş pillerinin verimine olan etkisi araştırılmıştır. P_3HT/klorobenzen konsantrasyonu arttıkça verim artmaktadır. 1,4 mM perovskit için 15 mg/ml P_3HT için %0,026, 30 mg/ml P_3HT için 0,18%, 45 mg/ml P_3HT için %0,22 elde edilmiştir. Ancak perovskit konsantrasyonunun artması verimi düşürmüştür.

4.2. SENTEZLENEN PEROVSKİT ($CH_3NH_3PbI_3$) FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

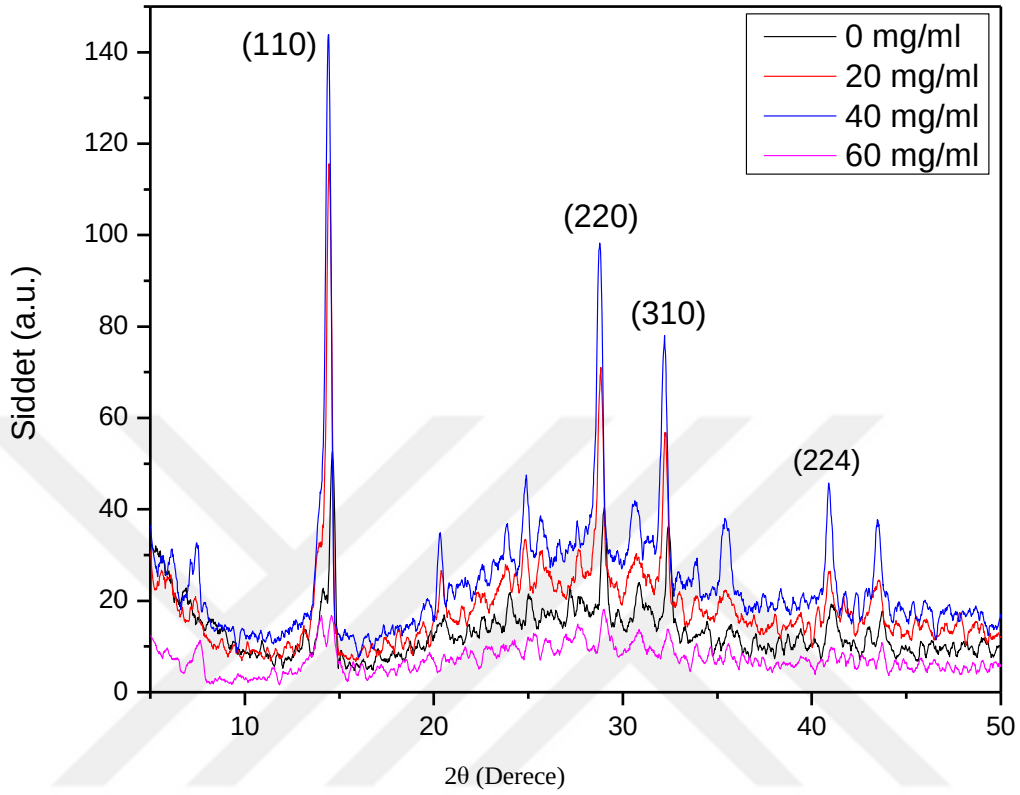
4.2.1. Perovskit Katmanının UV-Vis Absorbans Analiz Sonuçları



Şekil 4.7:PEG-20000-kloroform içeren perovskit katmanına ait UV-absorbans grafiği

Şekil 4.7'da 0, 20, 40 ve 60 mg/ml konsantrasyonunda PEG-20000-kloroform içeren perovskit güneş pillerinin UV-Vis absorbans grafiğine göre, perovskit katmanı 300-1000 nm aralığında ışığı absorplar. Bu durum literatür ile uyumludur (Y. Zhao et al., 2016).

4.2.2. Perovskit Katmanının XRD Analiz Sonuçları



Şekil 4.8: 0-20-40-60 mg/ml PEG-20000-kloroform perovskit tabakasına ait XRD difraktogramı

Şekil 4.8'da görüldüğü üzere PEG-20000-kloroform eklenmesinin perovskit kristal büyümesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışma sonucunda oluşan 14°, 28,5°, 31,8°, 40,5° XRD pikleri literatür ile doğrulanmıştır (Y. Zhao et al., 2016).

4.2.3. Perovskit Katmanının Kararlılığının ve Karakteristiğinin İncelenmesi

Tablo 4.5: Perovskit katman sayısı ile antisolvent (toluen) damlatma zamanının güç dönüşüm verimine olan etkisi

DAMLATMA / PEROVSKİT KATMAN SAYISI	SON 5. SANİYEDE TOLUEN DAMLATMA	SON 17. SANİYEDE TOLUEN DAMLATMA
3 KAT	0,45	-
2 KAT	0,43	0,24
1 KAT	0,31	0,14

Tablo 4.5'te Perovskit katman sayısı ile perovskite antisolvent olarak damlatılan toluenin damlatma zamanının güç dönüşüm verimine olan etkisi karşılaştırılmıştır.

Perovksit katman sayısı ile damlatma zamanı karşılaştırıldı. Son 5 saniyede damlatılan güneş pillerinin verimleri 1 kat perovskit için %0,31, 2 kat perovskit için %0,43, 3 kat perovskit için %0,45 elde edildi. Son 17. Saniyede damlatılan toluen için güneş pillerinin verimleri 1 kat perovskit için %0,14, 2 kat perovskit için %0,24 elde edildi, 3 kat perovskit ise kısa devre oldu. Perovskit katman sayısı artıkça verim arttı. Bu tez kapsamında en yüksek güç dönüşüm verimi 1 kat kaplanan perovskit katmanı ile %1,14 olarak elde edildiğinden tek katman perovskit ile deneyler yapılmıştır.

Tablo 4.6: Farklı konsantrasyonlarda kaplanan PEG-20000'in 2 günlük güç dönüşüm verimi değişimi

PEG-20000 KONSANTRASYONU (Mg/ml)	1.Gün η (%)	2.Gün η (%)
0	0,12	0,33
20	0,13	0,43
40	0,25	0,66
60	0,25	0,55

Tablo 4.6'da çift kademe kalsinasyon yapılan ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag farklı konsantrasyonlarda kaplanan PEG-20000'in 2 günlük güç dönüşüm verimi değişimi görülmektedir. İkinci günkü sonuçlara göre 0 mg/ml için %0,33, 20 mg/ml için %0,43, 40 mg/ml için %0,66 ve 60 mg/ml için %0,55 olarak elde edilmiştir. Bu

sonuçlara göre en yüksek güç dönüşüm verimi 40 mg/ml PEG-20000 içeren perovskit filmi ile elde edilmiştir.

Tablo 4.7:PEG-20000 içermeyen güneş pilinin 7 günlük güç dönüşüm verimi değişimi

0 mg/ml PEG-20000	**NEMLİ ORTAM η (%)**	**ELDİVENLİ KABİN SİSTEMİ η (%)**
1. GÜN	0.12	0.16
2. GÜN	0.17	0.27
3. GÜN	0.03	0.23
6. GÜN	0	0.21
7. GÜN	0	0.19

Tablo 4.7'da 2 tane (c-TiO_2) katmanı için çift kademe kalsinasyon yapılan ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag yapısı çalışıldı. PEG-20000 katkılanmayan perovskit katmanı içeren güneş pilinin 7 günlük verim değişimi gösterilmektedir. Eldivenli kabin sistemi (glovebox) içinde saklanan numunelerin sonuçları, %30-40 nem altında saklananlara göre daha yüksektir.

Tablo 4.8: PEG-20000 içeren güneş pilinin 7 günlük güç dönüşüm verimi değişimi

PEG-20000	**0 mg/ml η (%)**	**20 mg/ml η (%)**	**40 mg/ml η (%)**	**60 mg/ml η (%)**
1.GÜN	0.16	0.24	0.15	0.2
2.GÜN	0.27	0.16	0.22	0.2
3.GÜN	0.23	0.16	0.2	0.086
6.GÜN	0.21	0.18	0.2	0.27
7.GÜN	0.19	0.18	0.2	0.1

Tablo 4.8'de PEG-20000 içermeyen ve 20-40-60 mg/ml PEG-20000 içeren güneş pillerinin sonuçları görülmektedir.

Tablo 4.9: PEG-400 içeren güneş pillerinin 4 günlük güç dönüşüm verimi değişimi

PEG-400	**0 mg/ml**	**20 mg/ml**	**40 mg/ml**	**60 mg/ml**
1.GÜN	0.22	0.06	0.17	0.15
2.GÜN	0.23	0.1	0.24	0.024
3.GÜN	0.24	0.1	0.16	0.05
4.GÜN	0.18	0.1	0.36	0.05

Tablo 4.9'da PEG-400 katkılı perovskit katmanı içeren güneş pillerinin 4 günlük verim değişimi gösterilmektedir.

Çift kademe kalsinasyon yapılan 2 tane (c-TiO_2) katmanı içeren ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag yapısı çalışıldı. Perovskit katmanına 0,20,40 ve 60 mg/ml PEG-400 katkılandı. Güneş pilinin 4 günlük güç dönüşüm verimi değişimi ve kararlılığı araştırıldı. PEG-400 katkılanan perovskit katmanı içeren güneş pilleri eldivenli kabin sistemi içerisinde saklandı.

PEG-20000 katkılanan perovskit güneş pillerinde faz ayrımı görüldüğünden dolayı daha küçük molekül uzunluğuna sahip olan PEG-400 perovskit çözeltilerine katkılandı. Ancak PEG-400'ün perovskit güneş pillerinin verimine ve kararlılığı üzerine herhangi bir etkisi olmadı. En yüksek verimin elde edildiği üçüncü günkü deney verilerine bakılırsa; 0, 20, 40 ve 60 mg/ml PEG-400 katkılanan güneş pillerinin verimleri sırasıyla %0,24, %0,1, %0,16 ve %0,05 bulundu. PEG-400 katkılanan güneş pillerinin arasında en iyi verim 40 mg/ml PEG-400 içeren ile bulundu. Fakat, PEG-400 içermeyen perovskit katmanının verimi daha yüksektir. Bunun nedeni, perovskit katmanı içerisine katılan PEG-400 moleküler zincirlerinin kısa olması, perovskit kristal yapısını destekleyememesi ve bir iskelet yapısı görememesidir. Bu nedenle

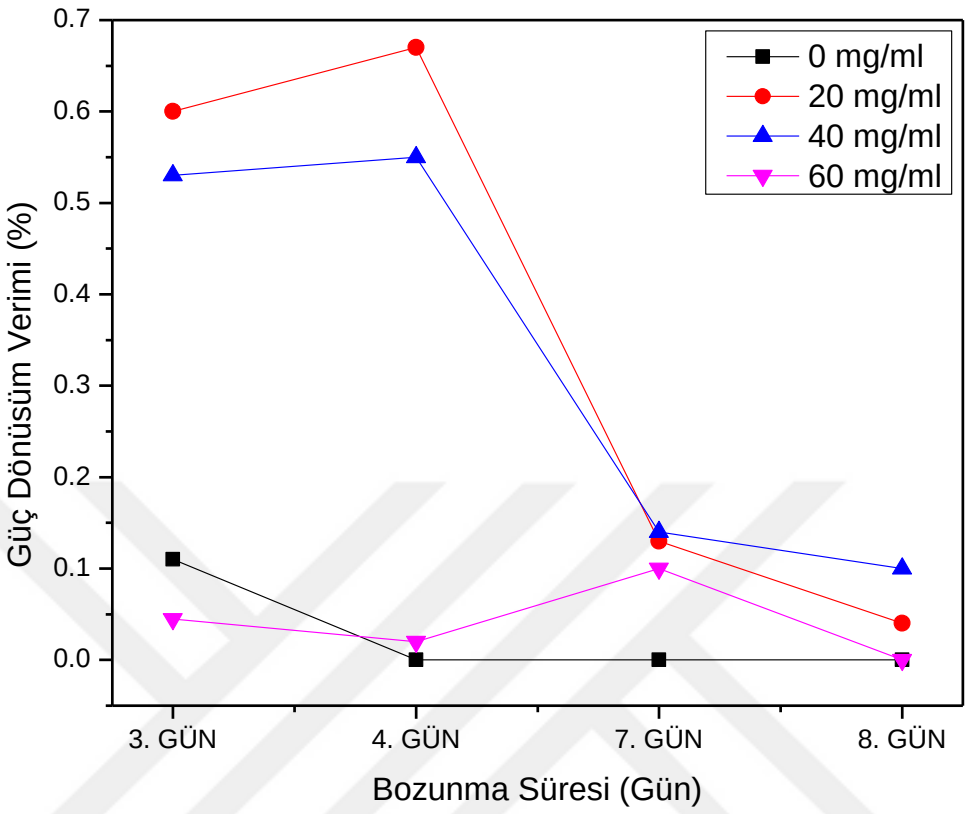
PEG-400 katkılanan perovskit katmanı içeren perovskit güneş pillerinin verimi ve kararlılığı oldukça düşüktür.

Tablo 4.10: PEG-20000-kloroform içeren perovskit katmanının 8 günlük güç dönüşüm verimine etkisi

PEG-20000 / Kloroform	**0 mg/ml η (%)**	**20 mg/ml η (%)**	**40 mg/ml η (%)**	**60 mg/ml η (%)**
1.GÜN	0.26	0.04	0.13	0
2.GÜN	0.15	0.13	0.16	0.001
3.GÜN	0.11	0.6	0.53	0.045
4.GÜN	0	0.67	0.55	0.02
7.GÜN	0	0.13	0.14	0.1
8.GÜN	0	0.04	0.1	0

Nem perovskit güneş pilinin bozulmasına neden olan en önemli parametredir.

Tablo 4.10'da PEG-20000-kloroform katkılanan perovskit katmanının güneş pilinin verimine ve kararlılığına olan etkisi araştırıldı. Tüm güneş pilleri eldivenli kabin sistemi (glovebox) içinde saklandı.



Şekil 4.8: PEG-20000-Kloroform içeren perovskit katmanına göre perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin değişimi

Şekil 4.8'de perovskit katmanı PEG-20000-Kloroform katkılanan perovskit katmanı içeren perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin değişimi ve kararlılığı gösterilmektedir.

Tablo 4.11: 3 Katman (c-TiO_2) üzerine farklı konsantrasyonlarda PEG-20000/kloroform-perovskit kaplanan güneş pillerinin 8 günlük güç dönüşüm verimi değişimi

3 KATMAN c-TiO_2	**0 mg/ml**	**20 mg/ml**	**40 mg/ml**	**60 mg/ml**
1. GÜN	0.33	0.006	0.05	0.11
2. GÜN	0.68	0.03	0.13	0.13
3. GÜN	0.66	0.06	0.12	0.22
4. GÜN	0.68	0.03	0.1	0.2
7. GÜN	0.36	0.03	0.09	0.13
8. GÜN	0.4	0.03	0.08	0.15

Tablo 4.12: 4 Katman (c-TiO_2) üzerine farklı konsantrasyonlarda PEG-20000/kloroform-perovskit kaplanan güneş pillerinin 8 günlük güç dönüşüm verimi değişimi

4 KATMAN c-TiO_2 + PEG-20000 / (Kloroform içinde)	**0 mg/ml**	**20 mg/ml**	**40 mg/ml**	**60 mg/ml**
1. GÜN	0.16	0.01	0	0.18
2. GÜN	0.23	0.17	0.007	0.4
3. GÜN	0.2	0.25	0.008	0.33
4. GÜN	0.2	0.28	0.05	0.35
7. GÜN	0.25	0.18	0.004	0.31
8. GÜN	0.3	0.15	0.004	0.3

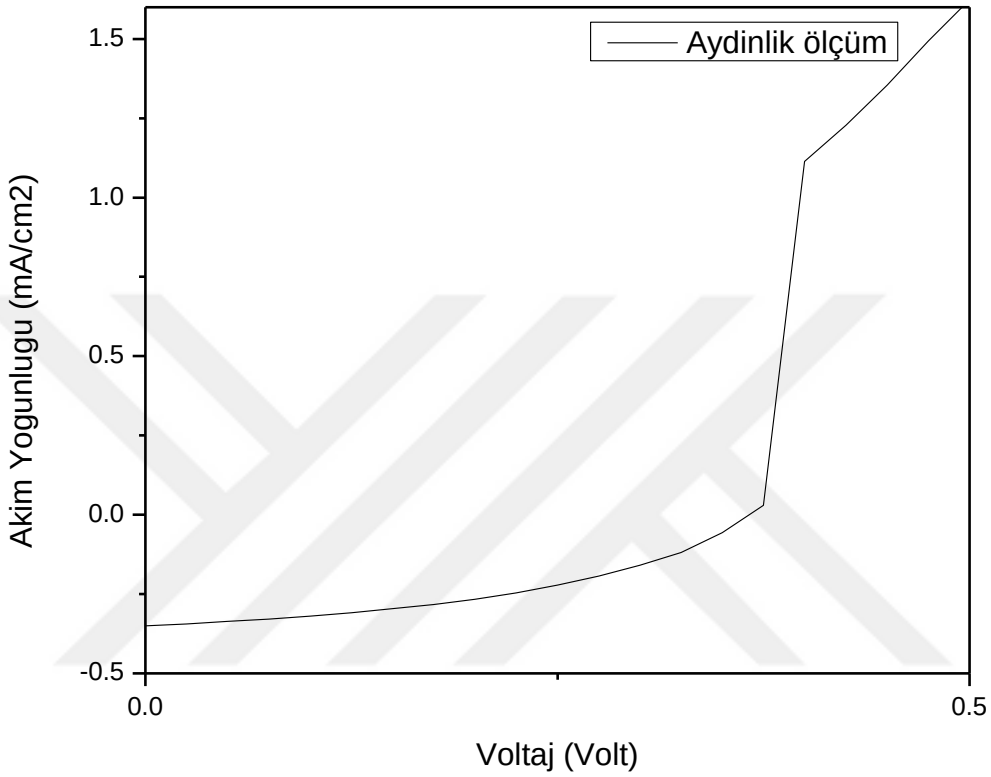
Tablo 4.13: 5 Katman (c-TiO_2) üzerine farklı konsantrasyonlarda PEG-20000/kloroform-perovskit kaplanan güneş pillerinin 8 günlük güç dönüşüm verimi değişimi

5 KATMAN c-TiO_2 + PEG-20000 / (Kloroform içinde)	**0 mg/ml**	**20 mg/ml**	**40 mg/ml**	**60 mg/ml**
1. GÜN	0.3	0.008	0	0.07
2. GÜN	0.56	0.06	0	0.21
3. GÜN	0.34	0.11	0	0.19
4. GÜN	0.31	0.1	0	0.14
7. GÜN	0.25	0.07	0	0.12
8. GÜN	0.3	0.06	0	0.11

Tablo 4.11, Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'te, 3, 4 ve 5 katman (c-TiO_2) içeren perovskit güneş pillerinde perovskit katmanına farklı konsantrasyonlarda PEG-20000/kloroform katkılandığında elde edilen güç dönüşüm verimlerinin ve kararlılığının 8 günlük değişimi gösterilmektedir. Bu güneş pillerinin hepsi eldivenli kabin sistemi (glovebox) içinde saklanmıştır.

3, 4 ve 5 c-TiO_2 yapısı içeren ve üzerine farklı konsantrasyonlarda PEG-20000/kloroform katkılanan perovskit katmanı içeren perovskit güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimleri ve kararlılık çalışmaları görülmektedir.

4.2.5. ITO/ c-TiO_2 / c-TiO_2/ m-TiO_2/ $CH_3NH_3PbI_3$/ P_3HT/ Ag YAPISINDAKİ GÜNEŞ PİLİ İÇİN AKIM-VOLTAJ KARAKTERİSTİĞİNİN İNCELENMESİ



Şekil 4.9: ITO/ c-TiO_2 / c-TiO_2/ m-TiO_2/ Perovskit/ P_3HT/ Ag güneş pili yapısına ait akım-voltaj grafiği

Şekil 4.9'da çift kademe kalsine edilmiş 2 tane (c-TiO_2) tabakası ve 40 mg/ml PEG 20000-kloroform katkılanan perovskit katmanı içeren ITO/c-TiO_2/ c-TiO_2/ m-TiO_2/ Perovskit/ P_3HT/ Ag güneş pilinin aydınlık ölçümüne ait akım-gerilim grafiği verilmiştir.

5. TARTIŞMA

Kütlece 1:5 oranında ticari TiO_2 pasta-etanol çözeltisi, 0,3 M HCl-etanol temelli, 0.3 M asetil aseton-bütanol temelli ve 0,1 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmlerinin üzerine kaplandı. En yüksek verim, 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi ile elde edildi. Bunun nedeni, 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filminin homojen ve çatlaksız olmasıdır. Perovskit güneş pilinde m-TiO_2 filminin etkisi araştırıldığında m-TiO_2 filminin güneş pilinin verimini artırdığı sonucuna ulaşıldı. Tablo 4.1'de 0,3 M'lık HCL-etanol temelli c-TiO_2 katmanı üzerine m-TiO_2 kaplanmadan direk perovskit kaplandığında bu güneş pilinin kısa devre olduğu görülmüştür. Ancak m-TiO_2 filmi kaplandığında çok az bir miktar verim elde edilebilmiştir. Bunun nedeni (c-TiO_2) katmanı ile perovskit arayüzeyinde meydana kusurlara ve (c-TiO_2) katmanı üzerine kaplanan (m-TiO_2) katmanının bu ara yüzey kusurlarını azaltmasına bağlanmıştır. 0,1 M asetik asit-bütanol temelli c-TiO_2 üzerine m-TiO_2 içeren güneş pilinin karakteristik performans değerleri, m-TiO_2 içermeyen güneş pilinden çok daha yüksektir. 0,1 M asetik asit-bütanol temelli m-TiO_2 katmanı içermeyen güneş pili kısa devre olmuştur ve m-TiO_2 katmanı içeren güneş pilinden çok az bir miktar verim elde edilebilmiştir. Bu anlamda Tablo 1'de farklı c-TiO_2 katmanları içeren güneş pillerinden en iyi güç dönüşüm verimi, 0,3 M asetik asit-bütanol temelli c-TiO_2 ve kütlece 1:5 oranında titanyum ticari pasta: etanol çözeltisi olarak kaplanan m-TiO_2 katmanı içeren güneş pili ile elde edilmiştir. Bu durum 0,3 M konsantrasyonundaki asetil aseton ve bütanol içeren c-TiO_2 filminin, diğer farklı çözeltilerle hazırlanıp kaplanan c-TiO_2 filmlere göre daha az çatlak içerdiği ve daha homojen olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.2'de 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filminin perovskit güneş piline etkisi araştırıldı. ITO numune üzerinde 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi içermeyen güneş pilinin verimi %0,34 bulundu. ITO numuneye 6000 rpm, 60 saniyede döndürülerek kaplanan, 500°C'de kalsine edilen 0,3 M asetil aseton-bütanol temelli c-TiO_2 filmi içeren güneş pilinin verimi %0,44 bulundu. c-TiO_2 filmi, güneş pilinin verimini %0,34'ten %0,44'e artırdı.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de görüldüğü gibi farklı c-TiO_2 katmanları üzerine kaplanan m-TiO_2 katmanının perovskit güneş pillerinin verimine etkisi olduğu görülmüştür. Bu durum m-

TiO_2 katmanının, c-TiO_2 ile perovskit katmanı arasında iyi bir arayüzey olduğu yani arayüzey kusurlarını azalttığı ve dolayısıyla daha iyi ışık absorpsiyonu sağladığı ve dolayısıyla güç dönüşüm verimini artırdığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.3'te 0,3M'lık asetil aseton-bütanol temelli, birinci c-TiO_2 filmi kaplanıp kurutma işlemi yapıldıktan sonra kalsine edilip edilmemesinin güneş pili karakteristik değerlerine olan etkisi araştırılmıştır. Birinci (c-TiO_2) filmi kaplandıktan sonra sadece kurutma yapıldığında yüzeyde çözücü buharlaştırılmış olur. Ancak kurutmanın ardından 350 °C'de kalsine edildiğinde TiO_2 kristalleri oluşturulur ve boyutları 4,38 nm'dir, ardından ikinci (c-TiO_2) kaplanıp 500 °C'de kalsine edildiğinde kristal boyutu 5,85 nm bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı 350 °C'den 500 °C'ye artırıldığında c-TiO_2 katmanının kristal boyutlarında bir artış olmuştur. Ara basamakta 350 °C'de kalsinasyon yapılması performans değerlerini artırmıştır. Birinci c-TiO_2 katmanı kaplanıp kurutma işlemi yapıldıktan sonra kalsine edilen güneş pillerinin güç dönüşüm verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu tez kapsamında ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/Perovskit/P_3HT/Ag yapısında 0,3 M'lık asetil aseton-bütanol temelli 2 tane (c-TiO_2) filmlerinin çift kademe kalsinasyonu için, Voc 550 mV, Isc 0,7 mA, FF 0,3 ve en yüksek güç dönüşüm verimi %1,14 olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.4'te elde edilen XRD grafiğine göre, c-TiO_2 katmanının kristal boyutu anataz fazı olarak bulundu. Bu durum literatür ile uyumludur (Bui et al., 2020).

Tablo 4.4'te çift kademe kalsinasyon içeren ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/Perovskit/P_3HT/Ag yapısı için; 1,4 mM konsantrasyonundaki perovskit katmanı üzerine kaplanan P_3HT konsantrasyonu arttıkça güç dönüşüm verimi de artmaktadır. Ancak, 2,8 mM'lık perovskit katmanı üzerine kaplanan farklı P_3HT konsantrasyonları sonucu elde edilen verimler, 1,4 mM'lık perovskit katmanı ile elde edilen verimlerden daha düşüktür. 1,4 mM'lık perovskit katmanı üzerine kaplanan P_3HT konsantrasyonlarından en iyi verim 45 mg/ml ile elde edilmiştir. Ancak bu tez kapsamında yapılan deneylerde en yüksek güç dönüşüm verimi 1,4 mM perovskit ve 15 mg/ml P_3HT katmanı için %1,14 olarak elde edildiğinden dolayı 15 mg/ml konsantrasyon değeri, deneylerde kullanılmıştır.

Şekil 4.7'de 40 mg/ml PEG-20000-kloroform içeren perovskit katmanı, 20 ve 60 mg/ml PEG-20000-kloroform-perovskit yapısından daha yüksek bir absorbans gösterdiği açıktır. Bu durum literatür ile uyumludur (Y. Zhao et al., 2016).

Şekil 4.8'de 2 tane (c-TiO_2) + 1 tane (m-TiO_2) numune üzerine 0, 20, 40 ve 60 mg/ml PEG-20000-kloroform içeren perovskit katmanlarının XRD profillerini göstermektedir. 2θ değerleri, 14° (110), 28,5° (220), 31,8° (310), 40,5° (224) literatür ile doğrulanmıştır ve perovskit kübik fazdadır (Y. Zhao et al., 2016). Perovskit yapısının (110), (220), (310) ve (224) kristal düzlemlerine atfedilen 14°, 28,5°, 31,8° ve 40,5° kırınım tepelerinin yoğunluğu, perovskit çözeltisindeki PEG-20000 miktarı arttıkça artmıştır. PEG-20000 konsantrasyonu 20 mg/ml'den 40 mg/ml'ye yükseltildiğinde, yoğunlukları artmış ve en yüksek değerine 40 mg/ml PEG-20000 içeriğinde ulaşmıştır. (224) kristal düzlemine atfedilen 40,5°taki kırınım tepesine göre kristal boyutları sırasıyla 0 mg/ml için 7,83 nm, 20 mg/ml için 9,22 nm, 40 mg/ml için 15,75 nm ve 60 mg/ml için 3,45 nm olarak bulunmuştur. Buna göre, perovskit yapısına PEG-20000-kloroform katkılamasının 40 mg/ml'ye kadar perovskit kristal boyutlarında artışa, daha yüksek konsantrasyonlarda (60 mg/ml) ise kristal boyutlarında azalmaya neden olmuştur. Bu sonuç, PEG-20000 ilavesinin perovskit kristal büyümesini optimum değere kadar destekleyebileceğini doğrulamaktadır.

Tablo 4.5'te perovskit katman sayısı ile perovskite toluenin damlatma zamanının güç dönüşüm verimine olan etkisi, çift kademe kalsinasyon yapılan c-TiO_2 katmanları ile hazırlanan ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/Perovskit/P_3HT/Ag yapısı üzerinde karşılaştırılmıştır. Perovskit katman sayısı arttıkça verim arttı. 3 kat perovskit kaplandığında en yüksek verim elde edildi. Son 5. Saniyede damlatılan toluen ile elde edilen verimler, son 17. Saniyedeki verimlerden daha yüksektir.

Tablo 4.6'da c-TiO_2 katmanı için çift kademe kalsinasyon yapılan ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag yapısında çalışılan ve perovskit katmanı 0, 20, 40 ve 60 mg/ml PEG-20000 içeren güneş pilleri inert ve kuru atmosfer altında saklanmıştır ve en yüksek güç dönüşüm verimi 40 mg/ml PEG-20000 içeren perovskit katmanı içeren güneş pili için elde edilmiştir. İkinci günde güç dönüşüm verimindeki artışın sebebi, PEG-20000 içeren perovkit katmanının; m-TiO_2 ve P_3HT/klorobenzen katmanlarının gözenekleri arasındaki etkileşim süresine bağlanmıştır.

Tablo 4.8'de PEG-20000 içeren güneş pilleri arasında en yüksek güç dönüşüm verimi 40 mg/ml PEG-20000 için bulunmuştur. En yüksek güç dönüşüm verimi elde edilen ikinci günkü veri seti karşılaştırıldığında 0 mg/ml için %0,27, 20 mg/ml için 0,16, 40 mg/ml için 0,22, 60 mg/ml için 0,2 olarak bulunmuştur. PEG-20000'in gama-bütirolakton ile hazırlanan

perovskit çözeltisinde faz ayrımı olduğu görülmüştür ve bu nedenle de kaplanan PEG 20000-perovskit filminin homojen olmadığı ve bu durumun güç dönüşüm verimini olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.10'da sırasıyla 0, 20, 40 ve 60 mg/ml PEG-20000-kloroform içeren perovskit katmanlarının güneş pillerinin verimliliğine ve kararlılığına olan etkisi araştırılmıştır. Bu anlamda en iyi sonuçlar 20 mg/ml PEG-20000-kloroform içeren perovskit güneş piliyle elde edilmesine rağmen 40 mg/ml'nin daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu sonuçların grafik gösterimi, Şekil 4.8'dir.

Şekil 4.8'e göre PEG-20000-kloroform içermeyen perovskit filmi 4. Gün sonunda kısa devre olmuştur. Buna karşın perovskit katmanı içerisinde 20 ve 40 mg/ml PEG-20000-kloroform içeren perovskit güneş pillerinin verimlerine bakıldığında her ikisi de 3. Ve 4. Gün kararlılıklarını %100 korumuşlardır. 4. Günden sonra verimlerinde önemli bir düşüş olmuştur. Başlangıçtaki verimlerine göre bir karşılaştırma yapıldığında 20 mg/ml'lik güneş pili 7. Gün, başlangıç veriminin %19,4'ünü korurken, 40 mg/ml'lik güneş pili 7. Gün başlangıç veriminin %26,4'ünü korumaktadır. Buna göre, 20 mg/ml PEG-20000-kloroform katkılanan perovskit katmanı içeren perovskit güneş pilinin güç dönüşüm verimi 40 mg/ml'lik olana göre daha yüksek olmasına rağmen, 40 mg/ml PEG-20000-kloroform içeren perovskit güneş pili daha kararlıdır. Bu durum, 2016'da Zhao ve ekibinin yaptığı çalışma ile uyumludur (Y. Zhao et al., 2016). Başlangıçta güç dönüşüm verimlerinde bir artış olup maksimum değere ulaştıktan sonra azalma görülmektedir. Bu artışın nedeni olarak, PEG-20000/kloroform katkılanan perovskit katmanının, hem m-TiO_2 yapısının gözenekleri ile hem de P_3HT/klorobenzen katmanının gözenekleri arasındaki etkileşim süresine bağlanmıştır. Artıştan sonra meydana gelen düşüşün sebebi ise artan yapısal kararsızlıktır.

Tablo 4.11, Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'te, c-TiO_2 katman sayısı sayısı arttıkça güç dönüşüm verimi artmakla birlikte, belirli bir c-TiO_2 katman sayısından sonra güç dönüşüm verimlerinde azalma görülmektedir. Örneğin Tablo 4.10'da 40 mg/ml PEG-20000/kloroform içeren perovskit katmanı içeren güneş hücrelerinde 2 katman c-TiO_2 içeren güneş hücresinin güç dönüşüm verimi ve kararlılığı en yüksek değerdeyken, 3, 4 ve 5 katman c-TiO_2 içeren perovksit güneş pillerinin güç dönüşüm verimleri ve kararlılıkları azalmıştır. Bunun nedenleri güneş pillerindeki kompakt TiO_2 katmanının kalınlığının artması sonucu meydana gelen yüzey

rekombinasyonu artışı ve yine kalınlığın artması sonucu absorplanan ışık miktarının azalmasına bağlanmaktadır (Khan et al., 2017; J. Li et al., 2019).

Yapılan kararlılık çalışmalarının hepsinde başlangıçta güç dönüşüm verimlerinde bir artış olup maksimum değere ulaştıktan sonra azalma görülmektedir. Bu artışın nedeni olarak, PEG-20000/kloroform içeren perovkit çözeltisinin m-TiO_2 katmanı üzerine kaplanmasıyla, m-TiO_2 yapısının gözenekleri ile etkileşim süresi ve perovskit katmanı üzerine P_3HT kaplanmasıyla, P_3HT/klorobenzen katmanıyla perovkit katmanının gözenekleri arasındaki etkileşim süresine bağlanmıştır. Artıştan sonra meydana gelen düşüşün sebepleri olarak katmanların ara yüzeylerindeki meydana gelen yapısal kararsızlığa bağlanmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında perovskit temelli güneş hücrelerinin verimini ve kararlılığını etkileyen parametreler araştırılmıştır. C-TiO_2 filmi için çözelti konsantrasyonu, katman sayısı, kaplama hızı, kaplama süresi; perovskit katmanı için perovskit konsantrasyonu, antisolvent damlatma süresi, perovskit katman sayısı, perovskit içerisine katkılanan polietilen glikol moleküler ağırlığı ve konsantrasyonu ve boşluk taşıma katmanı olarak kullanılan P_3HT katmanının konsantrasyonu araştırılmıştır.

$CH_3NH_3PbI_3$ perovskit yapısına PEG-400, PEG-20000, PEG-20000/Kloroform eklenmiştir ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit yapısına polietilen glikol katkılaması yapılan çalışmalar, Türkiye'de hiç olmamakla birlikte, dünya literatüründe de çok sınırlı sayıdadır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda en iyi sonuçlar en yüksek kararlılık çift kademe kalsinasyon yapılan c-TiO_2 ve ITO/c-TiO_2/c-TiO_2/m-TiO_2/ $CH_3NH_3PbI_3$/P_3HT/Ag yapısı için 40 mg/ml polietilen glikol 20000 ve antisolvent olarak kloroform katkılanan $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit güneş pili için bulunmuştur. En yüksek sonuçlar; Jsc 3,572 mA/cm^2, FF 41,28 %, Voc 375 mV ve güç dönüşüm verimi 0,55 % olarak elde edilmiştir. İlk 4 gün boyunca verimliliğinin %100'ünü korumuştur, 7. Günde ise verimliğinin %26,4'ünü korumuştur.

Bu kapsamda $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit yapısına polietilen glikol katkılanması perovskit güneş pillerinin verimini ve kararlılığını arttırmakla birlikte, perovskit güneş pillerinin ticarileşmesi için umut vaat etmektedir.

KAYNAKLAR

Abate, A., Correa-Baena, J.-P., Saliba, M., Su'ait, M. S., & Bella, F. (2018). Frontispiece: Perovskite Solar Cells: From the Laboratory to the Assembly Line. *Chemistry - A European Journal*, *24*(13). https://doi.org/10.1002/chem.201881362

Amin, N. (2022). Principle of photovoltaics. In *Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells*. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85529-7.00015-3

ASLAN, F., ESEN, H., & YAKUPHANOGLU, F. (2020). Analysis of The Electrical Characteristics of Photodiodes Produced by Dopping Various Metal Oxides. *International Journal of Innovative Engineering Applications*. https://doi.org/10.46460/ijiea.760722

Atta, N. F., Galal, A., & El-Ads, E. H. (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. In *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*. InTech. https://doi.org/10.5772/61280

Bai, J., & Zhou, B. (2014). Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 19). https://doi.org/10.1021/cr400625j

Bsiri, N., Zrir, M. A., Bardaoui, A., & Bouaïcha, M. (2016). Morphological, structural and ellipsometric investigations of Cr doped TiO2 thin films prepared by sol-gel and spin coating. *Ceramics International*, *42*(9). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.145

Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, *499*(7458). https://doi.org/10.1038/nature12340

Cai, Y., Zhang, Z., Zhou, Y., Liu, H., Qin, Q., Lu, X., Gao, X., Shui, L., Wu, S., & Liu, J. (2018). Enhancing the efficiency of low-temperature planar perovskite solar cells by modifying the interface between perovskite and hole transport layer with polymers. *Electrochimica Acta*, *261*. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.135

Çapik, M., Yilmaz, A. O., & Çavuşoĝlu, I. (2012). Present situation and potential role of renewable energy in Turkey. In *Renewable Energy* (Vol. 46). https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.031

Cebeci, S. (2017). Türkiye'de güneş enerjisinden elektrik üretim potansiyelinin değerlendirilmesi. *Planlama Uzmanlığı Tezi, T.C. Kalkınma Bakanlığı, İktisadi Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü, Ankara, 185*s.

Casaluci, S., Cinà, L., Pockett, A., Kubiak, P. S., Niemann, R. G., Reale, A., di Carlo, A., & Cameron, P. J. (2015). A simple approach for the fabrication of perovskite solar cells in air. *Journal of Power Sources*, *297*. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.010

Chang, C. Y., Chu, C. Y., Huang, Y. C., Huang, C. W., Chang, S. Y., Chen, C. A., Chao, C. Y., & Su, W. F. (2015). Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *7*(8). https://doi.org/10.1021/acsami.5b00052

Chang, Y. (2004). *Supported TiO2 photocatalyst synthesis and some applications to water purification*. University of Calgary.

Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H. S., Wang, H. H., Liu, Y., Li, G., & Yang, Y. (2014). Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(2). https://doi.org/10.1021/ja411509g

Cheng, Z., & Lin, J. (2010). Layered organic-inorganic hybrid perovskites: Structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm*, *12*(10). https://doi.org/10.1039/c001929a

Cherrette, V. L., Hutcherson, C. J., Barnett, J. L., & So, M. C. (2018). Fabrication and Characterization of Perovskite Solar Cells: An Integrated Laboratory Experience. *Journal of Chemical Education*, *95*(4). https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00299

Christians, J. A., Miranda Herrera, P. A., & Kamat, P. v. (2015). Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of CH3NH3PbI3 perovskite upon controlled exposure to humidified air. *Journal of the American Chemical Society*, *137*(4). https://doi.org/10.1021/ja511132a

de Wolf, S., Holovsky, J., Moon, S. J., Löper, P., Niesen, B., Ledinsky, M., Haug, F. J., Yum, J. H., & Ballif, C. (2014). Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *5*(6). https://doi.org/10.1021/jz500279b

Dinçer, F. (2011). Overview of the photovoltaic technology status and perspective in Turkey. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 15, Issue 8). https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.06.005

Elfanaoui, A., Elhamri, E., Boulkaddat, L., Ihlal, A., Bouabid, K., Laanab, L., Taleb, A., & Portier, X. (2011). Optical and structural properties of TiO2 thin films prepared by sol-gel spin coating. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36*(6). https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.057

Etgar, L., Gao, P., & Xue, Z. (2012). Mesoscopic CH3NH3PbI3/TiO2 heterojunction solar cells. *Journal of the …*.

Fei, C., Guo, L., Li, B., Zhang, R., Fu, H., Tian, J., & Cao, G. (2016). Controlled growth of textured perovskite films towards high performance solar cells. *Nano Energy*, *27*. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.041

Gokdemir Choi, F. P., Moeini Alishah, H., & Gunes, S. (2021). Cerium and zinc co-doped nickel oxide hole transport layers for gamma-butyrolactone based ambient air fabrication of CH3NH3PbI3 perovskite solar cells. *Applied Surface Science*, *563*. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150249

Gul, M., Kotak, Y., & Muneer, T. (2016). Review on recent trend of solar photovoltaic technology. *Energy Exploration and Exploitation*, *34*(4). https://doi.org/10.1177/0144598716650552

Guo, Y., Liu, C., Inoue, K., Harano, K., Tanaka, H., & Nakamura, E. (2014). Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(34). https://doi.org/10.1039/c4ta02976c

Habibi, M., Zabihi, F., Ahmadian-Yazdi, M. R., & Eslamian, M. (2016). Progress in emerging solution-processed thin-film solar cells - Part II: Perovskite solar cells. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 62). https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.042

Halin, D. S. C., Abdullah, M. M. A., Mohd Salleh, M. A. A., Mahmed, N., Mohd Sakeri, A. N., & Abdul Razak, K. (2018). Synthesis and characterization of Ag/Tio2thin film via sol-gel method. *Solid State Phenomena*, *273 SSP*. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.273.140

Hawash, Z., Ono, L. K., & Qi, Y. (2018). Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. In *Advanced Materials Interfaces* (Vol. 5, Issue 1). https://doi.org/10.1002/admi.201700623

Huang, C. W., Sin, W. C., Nguyen, V. H., Wu, Y. C., Chen, W. Y., & Chien, A. C. (2020). Solvothermal Synthesis of Mesoporous TiO2 Using Sodium Dodecyl Sulfate for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Topics in Catalysis*, *63*(11–14). https://doi.org/10.1007/s11244-020-01322-y

Huang, F., Dkhissi, Y., Huang, W., Xiao, M., Benesperi, I., Rubanov, S., Zhu, Y., Lin, X., Jiang, L., Zhou, Y., Gray-Weale, A., Etheridge, J., McNeill, C. R., Caruso, R. A., Bach, U., Spiccia, L., & Cheng, Y. B. (2014). Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells. *Nano Energy*, *10*. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.015

Huang, F., Li, M., Siffalovic, P., Cao, G., & Tian, J. (2019). From scalable solution fabrication of perovskite films towards commercialization of solar cells. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 12, Issue 2). https://doi.org/10.1039/c8ee03025a

Im, J. H., Jang, I. H., Pellet, N., Grätzel, M., & Park, N. G. (2014). Growth of CH3 NH3 PbI3 cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Nanotechnology*, *9*(11). https://doi.org/10.1038/nnano.2014.181

Im, J. H., Lee, C. R., Lee, J. W., Park, S. W., & Park, N. G. (2011). 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, *3*(10). https://doi.org/10.1039/c1nr10867k

Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S., & Seok, S. il. (2014). Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, *13*(9). https://doi.org/10.1038/nmat4014

Jeon, N. J., Noh, J. H., Yang, W. S., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. il. (2015). Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, *517*(7535). https://doi.org/10.1038/nature14133

Jung, J. W., Park, J. S., Han, I. K., Lee, Y., Park, C., Kwon, W., & Park, M. (2017). Flexible and highly efficient perovskite solar cells with a large active area incorporating cobalt-doped poly(3-hexylthiophene) for enhanced open-circuit voltage. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(24). https://doi.org/10.1039/c7ta03541a

Kavadiya, S., Niedzwiedzki, D. M., Huang, S., & Biswas, P. (2017). Electrospray-Assisted Fabrication of Moisture-Resistant and Highly Stable Perovskite Solar Cells at Ambient Conditions. *Advanced Energy Materials*, *7*(18). https://doi.org/10.1002/aenm.201700210

Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Althobaiti, H. S., & Alonizan, N. (2017). Structural, electrical and optical properties of multilayer TiO2 thin films deposited by sol–gel spin coating. *Results in Physics*, *7*. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.03.023

Kim, B. J., Lee, S., & Jung, H. S. (2018). Recent progressive efforts in perovskite solar cells toward commercialization. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 6, Issue 26). https://doi.org/10.1039/c8ta02159g

Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Yum, J. H., Moser, J. E., Grätzel, M., & Park, N. G. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports*, *2*. https://doi.org/10.1038/srep00591

Kim, H. S., Mora-Sero, I., Gonzalez-Pedro, V., Fabregat-Santiago, F., Juarez-Perez, E. J., Park, N. G., & Bisquert, J. (2013). Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. *Nature Communications*, *4*. https://doi.org/10.1038/ncomms3242

Klasen, A., Baumli, P., Sheng, Q., Johannes, E., Bretschneider, S. A., Hermes, I. M., Bergmann, V. W., Gort, C., Axt, A., Weber, S. A. L., Kim, H., Butt, H. J., Tremel, W., & Berger, R. (2019). Removal of Surface Oxygen Vacancies Increases Conductance Through TiO2 Thin Films for Perovskite Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, *123*(22). https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02371

Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(17). https://doi.org/10.1021/ja809598r

Köster, U. (1978). Crystallization of amorphous silicon films. *Physica Status Solidi (a)*, *48*(2). https://doi.org/10.1002/pssa.2210480207

Kumar, N., Rani, J., & Kurchania, R. (2020). A review on power conversion efficiency of lead iodide perovskite-based solar cells. *Materials Today: Proceedings*, *46*. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.349

Leijtens, T., Eperon, G. E., Pathak, S., Abate, A., Lee, M. M., & Snaith, H. J. (2013). Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO2 with meso-superstructured

organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications*, *4*. https://doi.org/10.1038/ncomms3885

Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., & Qiu, Y. (2006). Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. In *Solar Energy Materials and Solar Cells* (Vol. 90, Issue 5). https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.039

Li, J., Chen, Z., Fang, J., Yang, Q., Yang, X., Zhao, W., Zhou, D., Qian, X., Liu, C., & Shao, J. (2019). Facile synthesis of TiO2 film on glass for the photocatalytic removal of rhodamine b and tetracycline hydrochloride. *Materials Express*, *9*(5). https://doi.org/10.1166/mex.2019.1522

Liang, Y., Yao, Y., Zhang, X., Hsu, W. L., Gong, Y., Shin, J., Wachsman, E. D., Dagenais, M., & Takeuchi, I. (2016). Fabrication of organic-inorganic perovskite thin films for planar solar cells via pulsed laser deposition. *APL Materials*, *6*(1). https://doi.org/10.1063/1.4939621

Liu, D., Gangishetty, M. K., & Kelly, T. L. (2014). Effect of CH3NH3PbI3 thickness on device efficiency in planar heterojunction perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(46). https://doi.org/10.1039/c4ta02637c

Liu, M., Johnston, M. B., & Snaith, H. J. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, *501*(7467). https://doi.org/10.1038/nature12509

Long, M., Zhang, T., Zhu, H., Li, G., Wang, F., Guo, W., Chai, Y., Chen, W., Li, Q., Wong, K. S., Xu, J., & Yan, K. (2017). Textured CH3NH3PbI3 thin film with enhanced stability for high performance perovskite solar cells. *Nano Energy*, *33*. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.002

Lucarelli, G., & Brown, T. M. (2019). Development of Highly Bendable Transparent Window Electrodes Based on MoOx, SnO2, and Au Dielectric/Metal/Dielectric Stacks: Application to Indium Tin Oxide (ITO)-Free Perovskite Solar Cells. *Frontiers in Materials*, *6*. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00310

Mani, J., Sakeek, H., Habouti, S., Dietze, M., & Es-Souni, M. (2012). Macro-meso-porous TiO 2, ZnO and ZnO-TiO 2-composite thick films. Properties and application to photocatalysis. *Catalysis Science and Technology*, *2*(2). https://doi.org/10.1039/c1cy00302j

Milot, R. L., Eperon, G. E., Snaith, H. J., Johnston, M. B., & Herz, L. M. (2015). Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH3NH3PbI3 Perovskite Thin Films. *Advanced Functional Materials*, *25*(39). https://doi.org/10.1002/adfm.201502340

Min, J., Zhang, Z. G., Hou, Y., Quiroz, C. O. R., Przybilla, T., Bronnbauer, C., Guo, F., Forberich, K., Azimi, H., Ameri, T., Spiecker, E., Li, Y., & Brabec, C. J. (2015). Interface engineering of perovskite hybrid solar cells with solution-processed perylene-diimide heterojunctions toward high performance. *Chemistry of Materials*, *27*(1). https://doi.org/10.1021/cm5037919

Ng, A., Ren, Z., Shen, Q., Cheung, S. H., Gokkaya, H. C., Bai, G., Wang, J., Yang, L., So, S. K., Djurišić, A. B., Leung, W. W. F., Hao, J., Chan, W. K., & Surya, C. (2015).

Efficiency enhancement by defect engineering in perovskite photovoltaic cells prepared using evaporated PbI2/CH3NH3I multilayers. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(17). https://doi.org/10.1039/c4ta05070c

Odabaşı Özer, Ç., & Yıldırım, R. (2019). Performance analysis of perovskite solar cells in 2013–2018 using machine-learning tools. *Nano Energy*, *56*, 770–791. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.069

Oku, T., Matsumoto, T., Suzuki, A., & Suzuki, K. (2015). Fabrication and characterization of a Perovskite-type solar cell with a substrate size of 70 mm. *Coatings*, *5*(4). https://doi.org/10.3390/coatings5040646

Parida, B., Singh, A., Oh, M., Jeon, M., Kang, J. W., & Kim, H. (2019). Effect of compact TiO2 layer on structural, optical, and performance characteristics of mesoporous perovskite solar cells. *Materials Today Communications*, *18*. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.12.007

Rajput, P., Tiwari, G. N., Sastry, O. S., Bora, B., & Sharma, V. (2016). Degradation of mono-crystalline photovoltaic modules after 22 years of outdoor exposure in the composite climate of India. *Solar Energy*, *135*. https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.06.047

Rantala, J., & Kärkkäinen, A. H. O. (2003). Optical properties of spin-on deposited low temperature titanium oxide thin films. *Optics Express*, *11*(12). https://doi.org/10.1364/oe.11.001406

Ren, Z., Ng, A., Shen, Q., Gokkaya, H. C., Wang, J., Yang, L., Yiu, W. K., Bai, G., Djurišić, A. B., Leung, W. W. F., Hao, J., Chan, W. K., & Surya, C. (2014). Thermal assisted oxygen annealing for high efficiency planar CH3NH3PbI3 perovskite solar cells. *Scientific Reports*, *4*. https://doi.org/10.1038/srep06752

Ri, J. H., Ryu, G. il, Kim, B., Ko, S. G., Sonu, K. S., & So, C. il. (2020). Effect of Polyethylene Glycol as Additive for Fully Screen-Printable Perovskite Solar Cells. *Journal of Electronic Materials*, *49*(12). https://doi.org/10.1007/s11664-020-08249-w

Roy, P., Kumar Sinha, N., Tiwari, S., & Khare, A. (2020). A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. In *Solar Energy* (Vol. 198). https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080

Seetharaman, M. S., Nagarjuna, P., Kumar, P. N., Singh, S. P., Deepa, M., & Namboothiry, M. A. G. (2014). Efficient organic-inorganic hybrid perovskite solar cells processed in air. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *16*(45). https://doi.org/10.1039/c4cp03726j

Shahbazi, M., & Wang, H. (2016). Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells. In *Solar Energy* (Vol. 123). https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.008

Shaikh, J. S., Shaikh, N. S., Sheikh, A. D., Mali, S. S., Kale, A. J., Kanjanaboos, P., Hong, C. K., Kim, J. H., & Patil, P. S. (2017). Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability. *Materials and Design*, *136*. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.037

Shukla, A. K., Sudhakar, K., & Baredar, P. (2016). A comprehensive review on design of building integrated photovoltaic system. In *Energy and Buildings* (Vol. 128). https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.06.077

Simya, O. K., Radhakrishnan, P., Ashok, A., Kavitha, K., & Althaf, R. (2018). Engineered nanomaterials for energy applications. In *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00043-2

Singh, R., Noor, I. M., Singh, P. K., Bhattacharya, B., & Arof, A. K. (2018). Synthesis of active absorber layer by dip-coating method for perovskite solar cell. *Journal of Molecular Structure*, *1158*. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.01.037

Snaith, H. J., Abate, A., Ball, J. M., Eperon, G. E., Leijtens, T., Noel, N. K., Stranks, S. D., Wang, J. T. W., Wojciechowski, K., & Zhang, W. (2014). Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *5*(9). https://doi.org/10.1021/jz500113x

Somasundaram, S. (2006). *Novel approaches to photoassisted deposition of semiconductors and nanocomposite materials*. The University of Texas at Arlington.

Spalla, M., Planes, E., Perrin, L., Matheron, M., Berson, S., & Flandin, L. (2019). Alternative Electron Transport Layer Based on Al-Doped ZnO and SnO2 for Perovskite Solar Cells: Impact on Microstructure and Stability. *ACS Applied Energy Materials*, *2*(10). https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01160

Šúri, M., Huld, T. A., Dunlop, E. D., & Ossenbrink, H. A. (2007). Potential of solar electricity generation in the European Union member states and candidate countries. *Solar Energy*, *81*(10). https://doi.org/10.1016/j.solener.2006.12.007

Tiep, N. H., Ku, Z., & Fan, H. J. (2016). Recent Advances in Improving the Stability of Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, *6*(3). https://doi.org/10.1002/aenm.201501420

Uhl, A. R. (2018). Metal Counter Electrodes for Perovskite Solar Cells. In *Counter Electrodes for Dye-sensitized and Perovskite Solar Cells*. https://doi.org/10.1002/9783527813636.ch17

Wang, F., Yang, M., Yang, S., Qu, X., Yang, L., Fan, L., Yang, J., & Rosei, F. (2020). Iodine-assisted antisolvent engineering for stable perovskite solar cells with efficiency >21.3 %. *Nano Energy*, *67*. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104224

Wang, J., Chen, Y., Liang, M., Ge, G., Zhou, R., Sun, Z., & Xue, S. (2016). A new thermal-stable truxene-based hole-transporting material for perovskite solar cells. *Dyes and Pigments*, *125*. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.11.004

Wang, J. T. W., Ball, J. M., Barea, E. M., Abate, A., Alexander-Webber, J. A., Huang, J., Saliba, M., Mora-Sero, I., Bisquert, J., Snaith, H. J., & Nicholas, R. J. (2014). Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO 2 nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano Letters*, *14*(2). https://doi.org/10.1021/nl403997a

Wang, R., Mujahid, M., Duan, Y., Wang, Z. K., Xue, J., & Yang, Y. (2019). A Review of Perovskites Solar Cell Stability. In *Advanced Functional Materials* (Vol. 29, Issue 47). https://doi.org/10.1002/adfm.201808843

Wang, Z., Lin, Q., Wenger, B., Christoforo, M. G., Lin, Y. H., Klug, M. T., Johnston, M. B., Herz, L. M., & Snaith, H. J. (2018). High irradiance performance of metal halide perovskites for concentrator photovoltaics. *Nature Energy*, *3*(10). https://doi.org/10.1038/s41560-018-0220-2

Wei, J., Li, H., Zhao, Y., Zhou, W., Fu, R., Leprince-Wang, Y., Yu, D., & Zhao, Q. (2016). Suppressed hysteresis and improved stability in perovskite solar cells with conductive organic network. *Nano Energy*, *26*. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.023

Wu, Y., Islam, A., Yang, X., Qin, C., Liu, J., Zhang, K., Peng, W., & Han, L. (2014). Retarding the crystallization of PbI2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy and Environmental Science*, *7*(9). https://doi.org/10.1039/c4ee01624f

Xie, H., Liu, J., Yin, X., Guo, Y., Liu, D., Wang, G., & Que, W. (2022). Perovskite/P3HT graded heterojunction by an additive-assisted method for high-efficiency perovskite solar cells with carbon electrodes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *635*. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128072

You, Y., Tian, W., Wang, M., Cao, F., Sun, H., & Li, L. (2020). PEG Modified CsPbIBr2 Perovskite Film for Efficient and Stable Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, *7*(13). https://doi.org/10.1002/admi.202000537

Yue, Y., Salim, N. T., Wu, Y., Yang, X., Islam, A., Chen, W., Liu, J., Bi, E., Xie, F., Cai, M., & Han, L. (2016). Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells through Corrosion-Free Pyridine Derivatives in Hole-Transporting Materials. *Advanced Materials*, *28*(48). https://doi.org/10.1002/adma.201602822

Zhang, T., Wang, M., & Yang, H. (2018). A review of the energy performance and life-cycle assessment of building-integrated photovoltaic (BIPV) systems. In *Energies* (Vol. 11, Issue 11). https://doi.org/10.3390/en11113157

Zhang, W., Zhu, R., Li, F., Wang, Q., & Liu, B. (2011). High-performance solid-state organic dye sensitized solar cells with P3HT as hole transporter. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(14). https://doi.org/10.1021/jp1118597

Zhao, J., Wang, A., & Green, M. A. (2001). High-efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *65*(1). https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00123-9

Zhao, Y., Wei, J., Li, H., Yan, Y., Zhou, W., Yu, D., & Zhao, Q. (2016). A polymer scaffold for self-healing perovskite solar cells. *Nature Communications*, *7*. https://doi.org/10.1038/ncomms10228

Zheng, L., Chung, Y. H., Ma, Y., Zhang, L., Xiao, L., Chen, Z., Wang, S., Qu, B., & Gong, Q. (2001). A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar

cells with improved stability. *Chemical Communications*, *50*(76). https://doi.org/10.1039/c4cc04680c

Zhong, M., Chai, L., Wang, Y., & Di, J. (2021). Enhanced efficiency and stability of perovskite solar cell by adding polymer mixture in perovskite photoactive layer. *Journal of Alloys and Compounds*, *864*. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158793

Zhu, Z., Bai, Y., Zhang, T., Liu, Z., Long, X., Wei, Z., Wang, Z., Zhang, L., Wang, J., Yan, F., & Yang, S. (2014). High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed nio nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition*, *53*(46). https://doi.org/10.1002/anie.201405176

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Öğrenci Adı SOYADI
(İmza)