



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE İSKELET YAPILARIN DESENLENMESİ

Koray KARA

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mart-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

DOKTORA TEZİ

YENİ NESİL PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE İSKELET YAPILARIN DESENLENMESİ

Koray KARA

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mahmut KUŞ

2018, 91 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Doç. Dr. Ömer Faruk Yüksel
Doç. Dr. Ceylan ZAFER
Doç. Dr. Mustafa CAN

Perovskit yapılar, son yıllarda düşük maliyetli çözünür süreçler ile yüksek verimli güneş hücrelerinin üretimine imkan veren son derece ilgi çekici bir araştırma konusudur. Literatürde farklı avantajlara sahip olan TiO_2 gözenekli ve düzlemsel yapıda güneş hücresi çalışmaları bulunmaktadır. Özellikle yüksek etkin alana sahip olan gözenekli yapıların üretim maliyetleri, organik moleküllerin kullanıldığı düzlemsel yapıdaki hücrelere göre çok yüksek olmaktadır. Organik malzemelerin düşük mobilite değerleri nedeni ile uygulamada sınırlı bir performansa sahip oldukları bilinmektedir. Ancak organik malzemeler tek kristal olarak büyütüldüğünde bu dezavantajları ortadan kalkmaktadır. Organik tek kristallerin üretim ve uygulamları konusu oldukça yenidir ve literatürde oldukça az örneği bulunmaktadır.

Bu çalışmada öncelikle homojen bir perovskite tabakası elde edilerek tekrarlanabilir üretim şartları belirlenmiş ve yüksek verimli güneş hücreleri için optimum parametreler elde edilmiştir. Bu amaçla farklı $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit üretim teknikleri araştırılarak düzlemsel yapıdaki performansları karşılaştırılmıştır.

PDMS baskılama ve v-PVT teknikleri ile nano boyutta iskelet yapılar oluşturularak, gözenekli ve düzlemsel güneş hücresi yapılarının farklı avantajları bir araya getirilmiştir. v-PVT yöntemine grafen ve grink çekirdeklenme tabakaları üzerinde çinko fitalosiyanin (ZnPc) organik tek kristal nano sütunların üretilmesi için yer verilmiştir. ZnPc nano sütunlar kendiliğinden rastgele desenlenmiş şekilde yüzeyde büyütülerek boşluk iletim katmanı olarak kullanılan iskelet yapılar elde edilmiştir. Üretilen bu nano yapıların aynı zamanda PDMS baskılama ile grink çözeltisi desenlenerek düzenli nano yapılar elde edilmiş ve güneş hücresi üretiminde kullanılmıştır. PDMS baskılama yöntemi ile TiO_2 tabakası desenlenerek elde edilen güneş hücrelerinin enerji dönüşüm veriminin iyileştirilmesi incelenmiştir.

Üretilen ince filmler ve nano yapılar UV-Vis, SEM, AFM, optik mikroskop, IPCE, XRD ve UPS gibi ileri tekniklerle karakterize edilerek optik, morfolojik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Perovskit güneş hücrelerinin üretilmesinden sonra, fotovoltaik karakterizasyonları yapılarak desenleme çalışmasının etkisi belirlenmiştir. Sonuç olarak düzlemsel TiO_2 güneş hücrelerinde desenleme ile verimin %6,7'den (modifiye edilmemiş) %8,6'ya (modifiye edilmiş) yükselttiği belirlenmiştir. Nano sütunların iskelet yapı olarak kullanıldığı güneş hücrelerinde en iyi sonuçları desenlenmiş grink üzerinde büyütülen ZnPc ile üretilen güneş hücreleri vermiştir. İnce film ZnPc ile %7,6 olarak bulunan verim, desenlenmiş grink film üzerinde büyütülen ZnPc nano sütunların kullanılması ile %10,9'a çıkarılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Perovskit güneş hücreleri, iskelet yapı,nano sütunlar, desenleme, TiO_2, $CH_3NH_3PbI_3$.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

PATTERNING OF SCAFFOLD STRUCTURES ON NEW GENERATION PEROVSKITE SOLAR CELLS

Koray KARA

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN PHYSICS

Advisor: Prof. Dr. Mahmut KUŞ

2018, 91 Pages

Jury
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Doç. Dr. Ceylan ZAFER
Doç. Dr. Mustafa CAN

In recent years, perovskite structures which make it possible high-performance solar cells fabrication by the low-cost soluble process are a very attractive research area. In literature, there are so many studies on mesoporous TiO_2 and planar structure solar cells. Especially it is very high the fabrication costs of mesoporous TiO_2 solar cells which has a high effective area in comparison with planar solar cells fabricated from organic materials. It is very well known that organic materials have limited performance due to the low mobility. However, this handicap of the organic materials could be vanished by the deposition of single crystal form. The subject of the fabrication and applications of organic single crystals are very novice and very few sample could be found in literatuıre.

In this study, primarily reproducible fabrication conditions of homogeneous perovskite crystals and carried out the optimization parameters to high-performance solar cells. Planar structure solar cells performances compared to different $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite fabrication methods investigated, for this purpose. The advantages of mesoporous and planar structures are combined with the fabrication of scaffold structures in nanoscale by the PDMS imprinting and the vertical physical vapor transport (v-PVT) techniques. The v-PVT system employed to deposition of zinc phthalocyanine (ZnPc) molecules as single crystal nanopillars on graphene-ink (grink) and graphene nucleation layers. The scaffold structures get by randomly self-patterned ZnPc nanopillars deposited on a surface which is utilized as hole transport layers. These nanostructures also patterned with the grink solution by the PDMS imprinting and used to the fabrication of solar cells. The improvement of energy conversion of solar cells fabricated by PDMS imprint of the TiO_2 layer is investigated.

Optical, morphological and structural properties of fabricated thin films and nanostructures were investigated by using UV-Vis, SEM, AFM, UPS, optical microscopy, IPCE and XRD techniques. Perovskite solar cell current-voltage characterizations were conducted to understand the patterning effect on photovoltaic device parameters. As a result, the efficiency increase determined from %6,7 to %8,6 in planar TiO2 by patterning. Best results in the solar cells made from nanopillars employed as scaffold layers, obtained from the nanopillar structure fabricated by patterned grink solutions. The result obtained from thin film ZnPc %7,6 has increased to %10,9 by using nanopillars developed on patterned grink film.

Keywords: Perovskite solar cell, scaffold layer, nanopillars, patterning, TiO_2, $CH_3NH_3PbI_3$.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım sırasında danışmanlığımı üstlenen, değerli zamanını ve bilgilerini paylaşan vee her zaman bize örnek olan, değerli hocam Sn. Prof. Dr. Mahmut Kuş'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiği UMASS Amherst'da bana ev sahipliği yapan ve her anlamda yardımcı olan Prof. Dr. Alejandro L. BRISENO'ya, eşi Dr. Özlem USLUER'e ve tüm Conte Polimer Bilimi ve Mühendisliği (Conte Polymer Science and Engineering (PSE), UMASS) ekibine, teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince sağladığı imkanlar nedeni ile Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (PN 16201051) ve 2214-A (1059B141501316) Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Programı ve 2211-C (1649B031402622) Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programları ile vermiş olduğu maddi destek sebebi ile TÜBİTAK'a

Çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi ekibine ve özellikle ekipten Bilal İstanbullu, Çisem Kırbıyık, Aziz Aljabour, Sümeyra Büyükçelebi'ye

Maddi-manevi destekleri ile her zaman yanımda olan anne ve babam, Mücella ve Muharrem Kara'ya ve bu çalışmanın tamalanmasında hem fikir ve yorumlarıyla katkıda bulunan ve hem de manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen değerli eşim Duygu Akın Kara'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Koray KARA
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT v

ÖNSÖZ vi

İÇİNDEKİLER vii

SİMGELER VE KISALTMALAR ix

1. GİRİŞ 1

1.1. Fotovoltaik Hücrelerin Teknolojik Gelişimi 2
1.1.1. Silisyum Tabanlı Güneş Hücreleri 3
1.1.2. İnce Film Tabanlı Güneş Hücreleri 4
1.1.3. Hibrit Tabanlı Güneş Hücreleri 5
1.2. Güneş Hücrelerinin Temel Yapısı ve Çalışma Prensibi 9
1.2.1. Enerji Dönüşüm Verimliliğinin Türetilmesi 11
1.2.2. Güneş Hücrelerinin Verimliliğini Etkileyen Unsurlar 13

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 16

2.1. Hibrit Güneş Hücreleri 18
2.2. Perovskit Güneş Hücreleri 20
2.2.1. Perovskit Üretim Metodları 22
2.3. Güneş Hücrelerinde Nanoyapıların Kullanımı 26

3. MATERYAL VE YÖNTEM 32

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler 32
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Üretim Teknikleri 34
3.2.1. TCO Yüzeylerin Hazırlanması 34
3.2.2. UV ozon ve O_2 Plazma ile TCO Yüzeylerin Temizlenmesi 35
3.2.3. Kullanılan Malzemeler ile Çözeltilerin Hazırlanması 36
3.2.4. Kaplama Teknikleri 39
3.3. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri 45
3.3.1. Güneş Hücrelerinin Fotovoltaik Karakterizasyonu 45
3.3.2. Dış Kuantum Verimi (IPCE) Ölçümleri 46
3.3.3. Yüzey Karakterizasyonları 47
3.4. Deneysel Çalışmalar 51

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA 54

4.1. Düzlemsel Yapılarda Hibrit Perovskit Güneş Hücreleri 54
4.1.1. Apolar Çözücülerle Yıkama Metodu ile Üretilen Perovskit Güneş Hücreleri 54
4.1.2. Isıtma ile Kristallendirilerek Üretilen Perovskit Güneş Hücreleri 60
4.1.3. ACN Çözeltisi Kullanılarak Üretilen Perovskit Güneş Hücreleri 62
4.2. Desenlenmiş İskelet Yapıların Üretim ve Karakterizasyon Sonuçları 65
4.2.1. Grafen Yüzeylerin Karakterizasyon Sonuçları 65

4.2.2. Grafen Tabakası Üzerinde Üretilen Organik Nanosütunlar 68
4.2.3. Grink İnce Filmler Üzerinde Üretilen Organik Nanosütunlar.....70
4.2.4. Grafit Tabakası Üzerinde Üretilen Organik Nanosütunlar.....71
4.2.5. c-TiO_2 Temelli Nano Yapılar 73
4.2.6. Desenlenmiş Yüzeylerin Temas Açısı Ölçümleri.....74
4.2.7. Desenlenmiş Yüzeylerin Soğurma Spektrumları.....76
4.3. İskelet Yapısı Desenlenmiş Perovskit Güneş Hücrelerinin J-V Sonuçları ...77

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....84

5.1. Sonuçlar 84
5.2. Öneriler 87

KAYNAKLAR 88

ÖZGEÇMİŞ.....93

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

η	: Enerji dönüşüm verimi
d	: Komşu atomik tabakalar arasındaki mesafe
λ	: X-ışınlarının dalga boyu
n	: Bragg eşitliğinde kullanılan bir sabit
L	: AFM ölçümlerinde değerlendirilen uzunluk
x	: AFM ölçümlerinde iki ölçüm arasındaki mesafe
Z	: AFM ölçümlerimde yükseklik fonksiyonu
$I(\lambda)$	: Güneş hücresinin, λ dalga boyundaki ışık altında ürettiği akım
$P_{ışık}(\lambda)$	: λ dalga boyunda elde edilen güç
Φ	: Yüzey potansiyeli
$\Delta\Phi$	: İki yüzey potansiyeli arasındaki fark

Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ACN	: Asetonitril
BHJ	: Bulk heretro eklem
CdTe	: Kadmiyum tellür
CIGS	: $Cu(In,Ga)Se_2$, bakır indiyum galyum selenid
CIS	: $CuInSe_2$, bakır indiyum selenid
CH_3NH_3I, MAI	: Metil amonyum iyodür
c-TiO_2	: Yoğun titanyum oksit
cm	: Santimetre
CZTS	: Bakır çinko kalay sülfit (copper zinc tin sulfide)
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSSC	: Boya duyarlaştırılmış güneş hücreleri (dye-sensitized solar cell)
EDV	: Enerji dönüşüm verimi
ETL-ETM	: Elektron iletim tabakası-Elektron iletim malzemesi
FF	: Doyma faktörü (Fill Factor)
FTO	: Flor katkılanmış indiyum kalay oksit
GBL	: ɣ-bütiralakton susuz
Grink	: Grafen çözeltisi
HCl	: Hidroklorik asit
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
HTL-HTM	: Boşluk iletim tabakası-Boşluk iletim malzemesi
ITO	: İndiyum kalay oksit
IPCE	: Fotonun akıma dönüşüm verimi

I-V	: Akım-Voltaj
J_{sc}	: Kısa devre akımı
MA	: Metilamin
MACl	: Metil amonyum klorür
$MAPbI_3$	: Metil amonyum kurşun iyodür
mm	: Milimetre
Nm	: Nanometre
OPV	: Organik fotovoltaik
PbI_2	: Kurşun iyodür
PDMS	: Poli dimetilsiloksan
PEDOT:PSS	: (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))
PGH	: Perovskit güneş hücresi
P_{in}	: Pil üzerine düşen maksimum güçtür
P_m	: Pil üzerinden sağlanan maksimum güç
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition)
P3HT	: Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCBM	: 6,6-fenil C_{61} bütirik asit metil ester
R_a	: Ortalama pürüzlülük (Average Roughness)
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
TTIP	: Titanyum(IV)izopropoksit
UV-Vis	: Ultra viyole ve görünür bölge
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UPS	: Ultra viyole fotoelektron spektroskopisi
$UV(O_3)$	: Ultra viyole-ozon
XRD	: X-Işını Kırınım Metodu
v-PVT	: Dikine buhar taşınımı
V_{oc}	: Açık devre voltajı

1. GİRİŞ

Endüstriyelleşmenin sonucu olarak, tüketim toplumlarının sürekli artan ihtiyaçlarını karşılayabilmek için, sanayi de ve günlük hayatımızda her geçen gün daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktayız. Kabaca iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanan enerji kavramı, bir cisim veya sistemde ısısal süreçlerle birlikte, fiziki değişimler meydana getirme kapasitesidir. Bu nedenle başta sanayi üretimi olmak üzere tüm günlük yaşantımızda kullandığımız enerjinin büyük kısmı fosil yakıtlar ile sağlanmaktadır. Ateşin keşfinden beri yakarak ısı enerjisi elde eden insan oğlu için günümüzde yakıt teknolojileri ile enerji üretimi, son derece ilkel bir yöntemdir ve günümüzde ciddi iki soruna neden olmaktadır. Bu sorunlardan birincisi fosil yakıtların sonlu miktarda bulunması ve sürdürülebilir olmaması, ikincisi ise yakma işlemi sonunda açığa çıkan CO_2 gazının geri dönülemez şekilde çevre sorunlarına yol açmasındır.

Modern dünyada kabul edilen ekonomi politikalarında üretimin en önemli unsuru olan enerji üretimi, ülkelerin kendine yetebilmesi ve ekonomik anlamda üstünlük kurmaları açısından büyük önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra gelişmiş toplumlarda, kişi başına düşen enerji tüketiminin, geri kalmış toplumlara oranla çok daha yüksek olduğu da bir gerçektir. Bu nedenle enerji üretiminde dışa bağımlı ülkelerin ekonomik anlamda kalkınması ve toplumsal refahı artırmaları mümkün olmamaktadır.

Günümüzde petrol zengini ülkeler dahil gelişmiş ülkelerin hemen hemen hepsinde alternatif enerji arayışları büyük bir hızla sürmektedir. Bu bakımdan sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve teknolojilerin geliştirlimesi adına ülkemizde de oldukça etkin çalışmalar yapılmaktadır. Alternatif enerji kaynakları olarak da isimlendirilen bu teknolojiler yeni, temiz ve sonsuz enerji kaynakları olan güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, biyokütle enerjisi ve okyanus gel-gitleri olarak sınıflandırılabilir. Bu enerji kaynaklarının tamamı çevreyi kirletmeyen ve sürekli olarak kullanılabilecek kaynaklardır.

Bütün bu kaynaklar içerisinde ülkemiz için en büyük potansiyele sahip olan enerji kaynağı olarak güneş enerjisi bir adım öne çıkmaktadır. Ülkemiz, coğrafi konumu itibariyle güneş kuşağı olarak isimlendirilen güney ve kuzeyden 40. dereceler arasındaki bölge içerisinde bulunmaktadır. Bu bakımdan Türkiye, ekvatoral kuşaktan sonra en çok

güneş alan ikinci kuşakta bulunmasına rağmen, toplam üretimin sadece %1oranından daha az bir kısmını sürdürülebilir kaynaklardan karşılayabilmektedir.

Güneş enerjisi, sıcak su üretimi, bitki ve meyvelerin kurutulması, fotovoltaik güneş panelleri ile elektrik üretimi, fotokimyasal süreçler ile damıtma sonucu deniz suyunun içme suyuna dönüştürülmesi gibi pek çok farklı alanda kullanılabilen ucuz ve temiz ve sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Ülkemizde en yaygın bir şekilde yoğun olarak meyvelerin kurutulması ve düşük sıcaklıkta su elde edilmesi amacı ile kullanılan bu kaynak, gün geçtikçe elektrik üretimi gibi daha ileri teknolojileri gerektiren alanlarda artan ancak yeterli olmayan bir ölçekte kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedenleri malzeme üretimi ve buna bağlı olarak güneş pillerinin yerli imkanlarla üretilememesi, kurulum maliyetleri ve bunun yanı sıra hukuki mevzuatın henüz oluşturulamamış olmasıdır. Dünyada günden güne fotovoltaik panel maliyetleri düşmekte ve ülke alt yapısında güneş hücrelerinin üretimine oldukça sınırlı olsa da destek sağlanmaktadır. Bütün bu iyi gelişmeler sayesinde yakın gelecekte ülkemizde de güneş tarlaları kurularak alternatif enerjinin toplam tüketimdeki payının çok daha yüksek seviyelere ulaşacağına inanılmaktadır.

1.1. Fotovoltaik Hücrelerin Teknolojik Gelişimi

En genel anlamda güneş hücreleri, elektromanyetik dalgaların enerjisini, elektrik enerjisine dönüştüren elektronik cihazlardır. Bu dönüşüm fotovoltaik etki olarak adlandırılır ve ilk defa 1839 yılında Fransız fizikçi A. Edmond Becquerel tarafından gözlenmiştir (Becquerel, 1839). Becquerel bu çalışmasını "Asidik, nötral veya alkalin çözeltilere daldırılmış platin veya altın plakaların güneş ışımasına maruz bırakıldığında elektrik akımı üretimi." olarak adlandırmıştır (Becquerel, 1841). Fotoelektrik olay ile yakından ilişkili olan fotovoltaik etki absorblanan bir fotonun malzeme içerisinde bir yük taşıyıcısının uyarılarak daha yüksek bir enerji durumuna geçmesi esasına dayanır. Yük taşıyıcısının (genellikle vakum ortamında) malzemeden ayrıldığı durumlarda bu fiziksel durum fotoelektrik olay olarak isimlendirilir. Albert Einstein bu fiziksel olaya 1905 yılında getirdiği açıklamayı, 1916'da deneysel olarak ispatlaması sonucunda 1923 yılında Milikan'a Nobel fizik ödülü verilmiştir (Millikan, 1916).

Fotovoltaik etkinin keşfinden, modül olarak ilk güneş hücresinin yapılması, yüz yıldan uzun bir zaman almış olmasına rağmen özellikle 60'lı ve 70'li yıllardaki askeri

uzay çalışmaları silisyum levha temelli güneş hücrelerinin, hem teorik hem de deneysel olarak, hızla geliştirilmesini sağlamıştır.

Günümüzde silisyum temelli güneş hücreleri ticari olarak egemen konumda olmasına rağmen üretim maliyetleri ve bazı endüstriyel talepleri karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle daha ucuz ve yüksek performanslı güneş hücrelerinin üretimi için pek çok farklı materyal ve metot arayışı her geçen gün artmaktadır. Tarihsel ve teknolojik gelişimler göz önüne alındığında günümüzde güneş hücrelerini üç temel başlık altında toplayabiliriz.

1.1.1. Silisyum Tabanlı Güneş Hücreleri

Silisyum levha teknolojisi ile üretilen güneş hücreleri en eski ve yüksek enerji dönüşüm verimliliklerinden (EDV) dolayı en popüler güneş hücreleridir. 2014 yılında ticari olarak üretilen güneş hücrelerinin %92'sini kristal levha temelli silisyum güneş hücreleri oluşturmaktadır (Lee ve Ebong, 2017). Bu başarının altında yatan nedenlerin başında, silisyumun dünyada en çok bulunan ikinci element olması gelmektedir. Diğer nedenler olarak, neredeyse tamamen kararlı ve toksik olmayan bir malzeme olması, 1,12 eV endirek bant aralığı ile güneş ışımasına iyi adapte edilebilmesi ve silisyum mikroelektronik teknolojisi ile üretim için endüstriye doğuştan uyumlu olması sayılabilir (Hosenuzzaman ve ark., 2015; Subtil Lacerda ve van den Bergh, 2016). Birinci nesil güneş hücreleri olarak da adlandırılan silisyum levha güneş hücreleri, tek kristal ve multi kristal olmak üzere iki alt başlıkta incelenebilir.

Tek kristal silisyum levha temelli güneş hücreleri, endüstride genellikle Czochralski (CZ) büyütme yöntemi kullanılarak elde edilen büyük tek kristal ingotların levha şeklinde dilimlenmesi ile elde edilir (Baudrant, 2011). CZ yöntemi, eritilmiş silisyum içerisine, kristal yönelimi belirli olan bir parça silisyumun daldırılarak çok yavaş bir hızla döndürülerek yukarı çekilmesi işlemidir. Bu sırada erimiş silisyum atomları, daldırılan parçanın kristal yönelimi ile aynı olacak şekilde ağır ağır kristallenir ve sonuçta oldukça büyük, tek kristal külçeler (ingot) oluşur. Bu yöntem aynı zamanda silisyumun oldukça yüksek bir saflığa ulaşmasını sağlar. Silisyumun kaynama sıcaklığının 3265°C olduğu düşünülürse, endüstriyel maliyetlerin neden yüksek olduğu anlaşılabilir. Üretilen külçelerin istenilen kalınlıkta dilimlenmesi ile Si levhalar elde edilmiş olur. Bor, alüminyum veya fosfor gibi katkılama işlemlerinden geçirilerek elde

edilen bu dilimlenmiş kristaller kontak metalleri kaplandıktan sonra laminasyon işleminden geçirilerek, binaların çatısında gördüğümüz panel haline getirilir.

Multi kristal sislisyum güneş hücreleri ise grafit kalıplar içerisine dökülen erimiş silisyumun soğutulmasıyla elde edilirler ve maliyetleri tek kristal hücrelere göre daha düşük olmaktadır. Multi kristal hücreler daha düşük verime sahip olmasına rağmen düşük maliyetleri nedeni ile şuan dünyada ticari olarak en fazla talebin olduğu teknolojidir (Sharma ve ark., 2015). Her iki yöntemde de katkılama işlemi ile elde edilen p-n eklemleri, metal kontakların kaplanması ile güneş hücrelerinin üretimi tamamlanır.

Tek kristal silisyum levha güneş hücrelerle elde edilen en yüksek verim %25,6 iken multi kristal pillerde bu %20,8 rapor edilmiştir (Green ve ark., 2015). Ticari olarak günümüzde büyük talep görmesine rağmen, yakın gelecekte daha ucuz ve daha az malzeme kullanılarak, daha esnek, daha hafif ve daha yüksek verim değerlerine ulaşan güneş hücrelerine ihtiyaç duyulacağı açıktır (Kumar ve Ravi, 2011).

1.1.2. İnce Film Tabanlı Güneş Hücreleri

Pekçok ince film güneş hücreleri ve amorf silisyum (a:Si) güneş hücreleri ikinci nesil olarak adlandırılır ve ince film teknolojisi nedeniyle levha teknolojisi ile kıyaslandığında üretim maliyetleri çok daha düşüktür. Silisyum levhaların soğurma katmanları 350 μm civarında iken, ince film güneş hücrelerinde bu katmanın kalınlığı 1μm civarında olmaktadır (Chopra ve ark., 2004). İnce film güneş hücreleri a:Si güneş hücreleri, bakır indiyum galyum selenür ($Cu(In,Ga)Se_2$, CIGS) ve kadmiyum tellür (CdTe) güneş hücreleri olarak üç ana başlıkta incelenir.

Amorf silisyum hücreler ince film teknolojisi ile endüstriyel olarak üretilen ilk güneş hücreleridir. Düşük sıcaklıklarda üretilebilmeleri a:Si pillerin polimer ve diğer esnek yüzeyler üzerinde büyütülebilmelerine imkan sağlar. Bu nedenle birinci nesile göre ucuz ve daha yaygın kullanım alanına sahiptir. Yüksek soğurma katsayısına sahip olmasına rağmen düşük elektriksel iletim gösterir ve bu nedenle de katkılama ile elektriksel özelliğinin iyileştirilmesi gerekir. a:Si güneş hücreleri ile NREL tarafından onaylanmış en yüksek verim Sharp firmasının laboratuvarlarında %13,4 olarak elde edilmiştir.

İnce film teklojisi ile üretilen CIGS güneş hücreleri simlerini CIGS soğurma katmanından almıştır. 1976'da ilk üretildiğinde %4,5 olan verim günümüzde %21,7'ye

ulaşmıştır (Green ve ark., 2015). Esnek veya cam yüzeylerin üzerine ko-evaporasyonla veya iki aşamalı üretim süreci ile kaplanır. Bakır, indiyum ve galyum elementlerinin ince film olarak TCO kaplı cam veya esnek alttaşlar üzerine kaplanarak, selenür ile muamele edilmesi sonucunda üretilirler. Ko-evaporasyon tekniğinde bütün malzemeler vakum altında, aynı anda, farklı potalardan, istenilen stokimerik oranı sağlayacak buharlaşma hızlarında, termal olarak molibden kaplı alttaş üzerine buharlaştırılır. İki aşamalı teknikte ise önce bakır, indiyum ve galyum, sputtering veya elektrodepozisyon ile yüzeye kaplandıktan sonra selenizasyon ve/veya sülfürizasyon aşamalarından geçirilir. Her iki yöntemle de oldukça yüksek verimler elde edilmiştir (Niki ve ark., 2010). CIGS ince filmler yüksek absorbsiyon katsayısına sahiptir bu nedenle 1µm kalınlığında absorspsiyon katmanı bu hücreler için yeterli olmaktadır. Esnek ve az malzeme ile hafif hücreler üretilebilmesine rağmen CIGS güneş hücreleri, oldukça nadir bir element olan indiyum kullanımını gerektirmektedir.

Bütün ince film güneş hücreleri içerisinde başta gelen adaylardan biri de CdTe (KadmiyumTellür) güneş hücreleridir. Cd elementinin zehirli olması ve Te'nin de doğada nadir bulunan bir element olması, CdTe güneş hücreleri için bir dezavantaj olmasına rağmen, yaklaşık 1,5eV direk bant aralığına sahip olması, yüksek soğurma sabiti ve kimyasal stabilitesi nedeni ile ince film güneş hücreleri içinde en çok ilgi gören yapı olmuştur. 1972'de Bonnet ve Rabnehorst tarafından CdTe-CdSe p-n heteroeklemi üretildiğinde %6 verime sahipken günümüzde bu değer %21'in üzerine çıkmıştır.

İkinci nesil güneş hücreleri inorganik malzemelerin evaporasyon, mürekkep püskürtme yazdırma, ve diğer kimyasal işlemler ile üretilebildiğinden, daha ucuz alternatif arayışları devam etmektedir. Günümüzde güneş enerjisi piyasasında sadece Antec (Germany) ve First Solar (U.S.A.) firmaları ağırlıklı olarak CdTe güneş hücreleri üzerine çalışmaktadır. Ne yazık ki ticari üretimin ardından pazarda yayılan, kadmiyumun zehirli olduğu ve kanserojen bir madde olduğu gibi söylentiler, bu teknolojinin pazarda güç kaybetmesine yol açmıştır. Bu nedenle günümüzde güneş enerjisi pazarının ancak %5'lik bir kısmını ikinci nesil güneş hücreleri oluşturmaktadır (Minnaert, 2008).

1.1.3. Hibrit Tabanlı Güneş Hücreleri

Henüz laboratuvar ölçeğinde üretilen ve ticari olarak pazara sunulmamış veya kısmen ticari olmasına rağmen üzerinde yoğun şekilde araştırmaların devam ettiği

teknolojiler üçüncü nesil güneş hücreleri olarak adlandırılır. Organik güneş hücreleri, boya duyarlı güneş hücreleri (dye-sensitized solar cells - DSSC), nano kristal güneş hücreleri ve perovskit yapıdaki güneş hücreleri bu grup altında sınıflandırılır (Sharma ve ark., 2015). Bu sınıftaki güneş hücrelerinin ortak özelliği soğurma katmanının diğer türlere göre çok daha ince ve dolaylı olarak çok daha yüksek soğurma katsayısına sahip olmalarıdır. Bu nedenle, hücreler daha az malzeme kullanılarak üretilebilmektedir. Bir diğer ortak noktaları ise, büyük bir kısmının çözünür süreçler ile üretilebilmesi ve üretim sırasında nispeten daha düşük sıcaklık uygulamalarına ihtiyaç duymasıdır; ki bu nedenle maliyetleri günümüz ticari güneş hücrelerine göre çok daha düşük olmaktadır (Green, 2006).

Nanokristal temelli güneş hücreleri genel olarak kuantum nokta (quantum dot QD) güneş hücreleri olarak bilinir. Bu hücreler geçiş metalleri ile nanokristal ölçeğinde yarı iletken malzemelerin üretilmesi ile elde edilir. Nano kristali oluşturan malzemelerin kompozisyonu ve kristal büyüklüğünün kontrolü, bant aralığı üzerinde istenilen ayarlamaların yapılabilmesine olanak sağlar. Düşük sıcaklıkta çözünür süreçler ile elde edilebilmesi, ve dönü kaplama veya daldırma yöntemleri gibi çözünür süreçlerde uygulanabilmesi nedeni ile maliyetlerin düşürülmesi ve işlem kolaylığı sağlaması nedeni ile oldukça ilgi çeken bir türdür. Bu güne kadar üretilen en yüksek verimli QD güneş hücresi PbS nanokristalleri kullanılarak yapılmış ve %9.9 verim değerine ulaşılmıştır (Chuang ve ark., 2014).

Kuantum nokta sadece bir kaç nano metre boyutunda kristal büyüklüğünü ifade eden bir terimdir. Örneğin poroz TiO_2 veya poroz silisyum gibi malzemeler bu hücrelerde QD olarak kullanılırlar (Marder ve ark., 2008). Nano-teknolojinin gelişmesi ile soğurucu tabaka malzemeleri CIGS veya silisyum teknolojilerindeki gibi hacimsel yarı iltken malzemelerin yerini, nano ölçekli kristal yarı iletkenler almıştır. Nano ölçekli yarı iletken kristallerde, hacimsel formdaki yarı iletkenlerde görülen enerji bantları, kuantumlanma sebebi ile bant yapısını kesikli enerji seviyelerine bırakır (López ve ark., 2006). Teoride bu şekilde bir enerji yapısına sahip olan malzemeler tek bir fotonla uyarıldığında iki veya daha fazla elektron boşluk çifti elde edilebilir. Literatürde çoklu uyarılma olarak (multiple exciation) adlandırılan bu durum, aynı fotonu soğurması ile diğer güneş hücrelerine göre iki kat (veya daha fazla) verim elde etmek anlamına gelmektedir. Ne yazık ki QD güneş hücreleri bu güne kadar yapılan deneysel çalışmalar teorik hesaplamalara yaklaşamamaktadır (Davis ve ark., 2015).

Üçüncü nesil güneş hücreleri arasında yer alan organik güneş hücreleri özellikle esneklik ve rengin önemli olduğu uygulamalarda geniş malzeme seçeneği ve kasnaktan kasnağa (roll to roll) uygulama imkanı sunmaktadır. Organik hücreler süblimasyon ve çözünür süreçler kullanılarak üretildiğinden iki başlık altına ayrılabilir. Özellikle polimer güneş hücreleri çözünür süreçler kullanılarak üretildiğinden, fabrikasyon maliyetleri oldukça düşük olmaktadır. Organik güneş hücrelerinde güncel verim rekoru %11,6'dır (Green ve ark., 2015). Polimer güneş hücreleri tipik olarak ITO kaplı cam veya esnek yüzeyler üzerinde, PEDOT:PSS gibi bir boşluk enjeksiyon malzemesi ile TiO_2, ZnO veya Ca gibi düşük iş fonskiyonuna sahip bir metal arasında, donör bir polimer malzeme ile akseptör bir organik molekül karışımının sandviç oluşturacak şekilde kaplanmasıyla üretilirler. Bu yapıdaki güneş hücreleri çoğunlukla ~100nm kalınlığında bir aktif tabakaya sahip olmaktadır. Organik malzemelerin düşük dielektrik katsayılarına sahip olmalarından ötürü, foto uyarılmış elektron boşluk çiftleri sıkı şekilde moleküllere bağlıdır. Organik moleküle sıkıca bağlı olan bu yüklerin, etkin bir şekilde ayrılması ve toplanabilmesi için, hacimsel hetero eklem (bulk heterojunction - BHJ) mimari kullanılır. Bu hetero eklem yapısında eksiton ayrışmasını sağlamak için 0,3 eV kadar bir enerji kaybı görülür (Kirchartz ve ark., 2009). Günümüzde organik güneş hücrelerinin verimini sınırlayan en büyük problemler, ışımasız rekombinasyonlar ve yüksek derecede static ve dinamik kristal bozunmalarıdır. Bu iki problem bir arada gözlendiğinde oldukça büyük voltaj kayıplarına (0,57V) neden olmaktadır. Elektron donör ve akseptör molekülleri arasındaki yük transferinin direk optik uyarmaile gerçekleştirilebilmesi ile bu voltaj kayıplarının önüne geçilebileceği göz önüne alınabilir. Yine de seçimli kontaklardan gelen parazitik soğurmalar, polimerin tamamlanamamış soğurma ve yük toplanması gibi durumlar ışımasız rekombinasyonlarla sonuçlanmaktadır. Bu sorunlar, en temel anlamda düşük mobilite ve difüzyon uzaklığının uygulamada karşımıza çıkardığı problemlerdir.

Organik güneş hücreleri için işleme kolaylığı, hafiflik, esneklik, düşük maliyet, toksik olmama ve istenilen uygulamalarda renk ve ışık geçirgenliği ayarlanabilmesi gibi avantajlara rağmen düşük verim ciddi bir sorun olarak karşımızda durmaktadır.

İlk olarak 1991'de O'reagan ve Gratzel tarafından üretilen boya duyarlı güneş hücreleri tüm güneş hücreleri içinde elektrokimyasal süreçlerin de kullanıldığı özel bir yere sahiptir (O'Regan ve Gratzel, 1991). Bu hücrelerde ayrıca bir soğurma katmanı yerine TiO_2 bir tabaka üzerine kimyasal olarak tutturulan moleküler boyalar kullanılmaktadır. Bu boyalar saf organik malzemeler, bitkisel ekstraksiyonlar olabildiği

gibi metal organik kompleksler de olabilir. Işıkla uyarılan boya molekülleri TiO_2 katmanının iletim bandına elektronlarını aktararak süreci başlatırlar. Uyarılan boya molekülleri iyot/iyodür çifti (I^-/I^{3-}) içeren elektrolit yardımıyla rejenere edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle sıvı elektrolit içeren özel bir mimarisi vardır. FTO kaplı cam üzerine, oldukça ince bir yoğun TiO_2 tabakası kaplandıktan sonra, 10µm kalınlığında ikinci bir gözenekli TiO_2 tabakası kaplanarak, boya için tutturulacak çok geniş yüzeyli bir yapı elde edilir. Karşıt elektrot olarak Pt kaplı başka bir FTO cam hazırlanır ve bu iki cam aralarında bir boşluk malzemesi (spacer, Surlyn©) olacak şekilde birbirlerine yapıştırılır. Kullanılan boyalar soğurma piklerine göre 1,5 eV bant aralığına sahiptir. Elde edilen en yüksek verim yakşalık 0,6V'luk voltaj kaybıyla %12,6'dır (Ren ve ark., 2018). Bu kaybın en büyük kısmı yüklerin düşük potansiyele sahip sıvı elektrolitten boyaya aktarılması sırasında oluşmaktadır (Hagfeldt ve ark., 2010). Geçtiğimiz bir kaç on yılda daha iyi bir boya bulunamamıştır. Yüksek potansiyele sahip elektrolitler ya TiO_2'ye aktarılan elektronlarla çok hızlı etkileşime girerek rekombinasyona neden olmuş ya da iyonik difüzyonun geç olması nedeni ile FF'ü olumsuz etkileyerek verimin düşmesine sebep olmuştur. DSSC'ler için bir diğer önemli problem moleküler yapıdaki soğurmadan kaynaklanan dar soğurma aralığıdır. Bütün bu problemlerine ragmen DSSC güneş hücreleri düşük maliyetleri ve kolay üretilebilmesi nedeni ile ticarileşme olanağı bulmuştur. En önemlisi de DSSC teknolojisi perovskit gibi diğer hibrit teknolojiler için bir model sistem geliştirilmesini sağlamış ve esin kaynağı olmuştur.

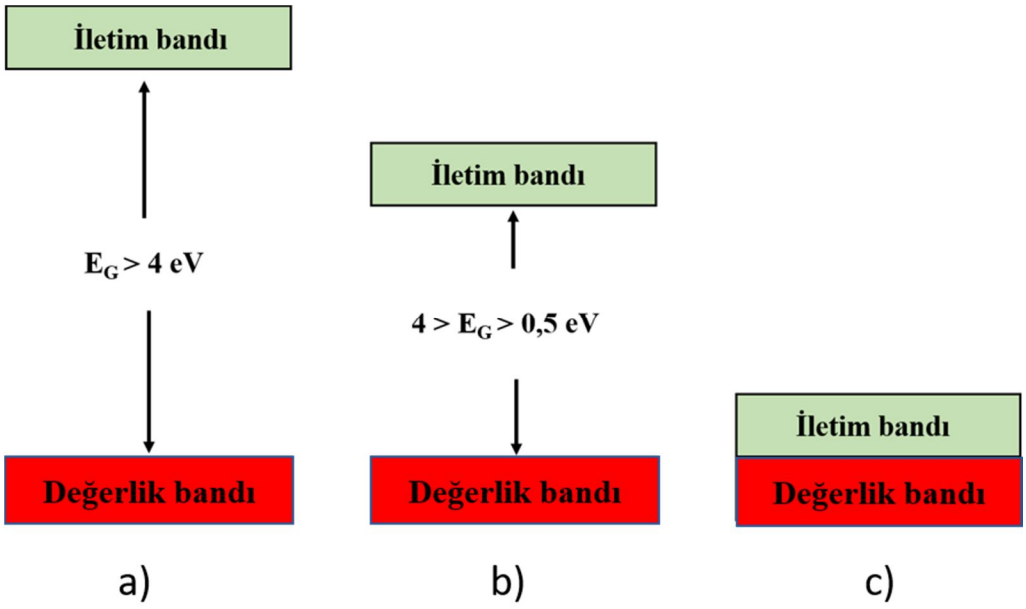
Hibrit organik-inorganik güneş hücreleri, fotovoltaik dünyasında son beş yıldaki gittikçe artan çalışmalar sonucunda, %20'yi aşan bir verimle, çok büyük bir ilgi odağı olmuştur. ABX3 genel formülüne sahip olan bu malzemelerin yapısında, A organik bir katyon, B inorganik katyon (çoğunlukla Pb), X ise halojenür bulunur. Güneş hücresi uygulamalarında, organik katyon olarak çoğunlukla metilamonyum veya formamidyum kullanılırken, bant enerjisini belirleyen halojenür malzeme olarak iyot, klor, brom veya bunların farklı oranlarda karışımları kullanılmaktadır (Xing ve ark., 2014).

Perovskit tuzları çeşitli polar çözücülerle hazırlanan çözeltilerinden oda sıcaklığı veya oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda polikristal ince filmler oluştururlar. İnce film elde edilmesinden sonra sıkca yapılan düşük sıcaklıkta bir tavlama işlemi (150°C) kristallenme, film morfolojisi ve hücre performansını olumlu yönde etkiler. Cihaz geometrisi genellikle, ilk esinlenilen DSSC veya BHJ yapısına benzerdir. Her iki cihaz geometrisinde de %20'nin üzerinde verimler rapor edilmiştir. DSSC yapısındaki gibi gözenekli (mesopourus) TiO_2 kullanılan geometride, perovskit çözeltisi çoğunlukla

dönü kaplama metodu ile kaplandıktan sonra, boşluk taşıyıcı katman olarak 2,2',7,7'-Tetrakis [N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]- 9,9' -spirobifluorene (Spiro-OMETAD) kullanılır. Düzlemsel yapı olarak isimlendirilen geometri ise çoğunlukla perovskit katmanın üzerine elektron taşıyıcı bir malzeme ile kaplanarak hücre üretimi yapılır. Bu iki geometri birbirlerinden tamamen farklı olmasına rağmen en temel fark anod ve katod kontakların yeridir. Literatürde bu farklılık konvansiyonel ve ters çevrilmiş yapılar (conventional, inverted) olarak isimlendirilir (Heo ve ark., 2015).

1.2. Güneş Hücrelerinin Temel Yapısı ve Çalışma Prensibi

Elektrik akımı, malzeme içerisinde belirli bir yöndeki net yük hareketidir. Doğada bulunan malzemeler, elektriksel iletimlerine göre, elektrik akımını çok iyi ileten iletken malzemeler, hemen hemen hiç akım iletmeyen yalıtkanlar ve bu ikisi arasında kalan yarı iletken malzemeler olarak üç temel sınıfa ayrılırlar. Bir malzemenin elektriksel iletkenliği, atomik yapısındaki elektron sayısı ile değişir. Atomik bant modeline göre elektronlar en düşük enerji seviyesinden başlayarak bu kesikli enerji seviyelerini doldurular. Dolu olan en yüksek enerji bandına “valans bandı”, en düşük boş enerji bandına ise “iletim bandı” adı verilir. Bu iki bant arasında kalan yasak enerji aralığı ise bant boşluğu (band gap) olarak isimlendirilir ve bu aralığın büyüklüğü malzemelerin elektriksel iletimini belirler. Şekil 1.1 de gösterildiği gibi, metallerde valans ve iletim bandı arasında bir bant boşluğu bulunmazken (a), yalıtkanlarda bu boşluk 4eV veya daha büyüktür (b). 0.5eV ile 4eV arasında bant boşluğuna sahip olan malzemeler ise yarı iletken olarak kabul edilir (c).



Şekil 1.1. İletkenlik durumuna göre (a) yalıtkan, (b) yarıiletken ve (c) metal e ait enerji seviyelerinin şematik gösterimi.

Yarı iletken malzemeler n-tipi, p-tipi ve katkısız (intrinsic) olmak üzere üç türe ayrılırlar. Çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardan oluşan yarı iletkenler "n-tipi", boşluklardan oluşan yarı iletkenler ise "p-tipi" olarak anılır. Yarı iletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcılarının miktarı ve türü katkılama yapılarak değiştirilebilmektedir. Katkılama veya ince film büyütme teknikleri ile iki farklı tipte yarı iletken bir araya getirilmek yolu ile bir p-n eklem oluşturularak basit bir diyot elde edilir. Elde edilen p-n eklemin ara yüzeyinde çoğunluk yüklerin farkından dolayı bir elektrik alan oluşur ve bu bölgeye "yükten arındırılmış bölge" (depletion region) denir.

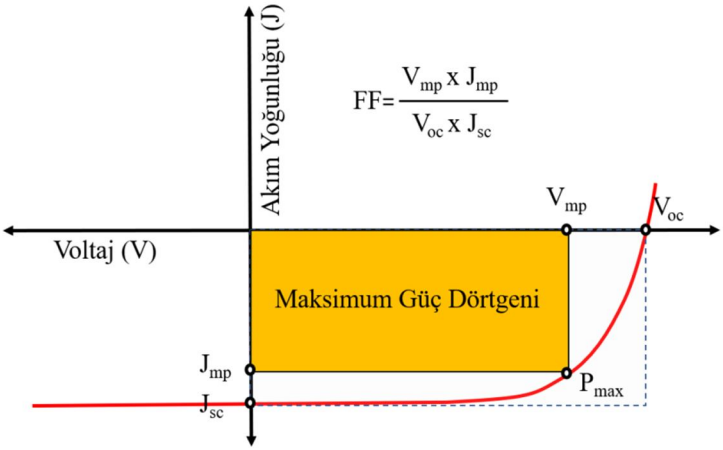
Yarı iletken malzemelerde gelen fotonun enerjisi bant boşluğundan fazla ise valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçebilir. Bu durum kısaca soğurma olarak adlandırılır. Bir diyotun, güneş hücresi olarak kullanılabilmesi için en önemli faktör gelen fotonu soğurarak bir elektron boşluk çifti (eksiton) oluşmasına ortam sağlamaktadır. İkinci önemli faktör ise arayüzeylerde oluşan eksitonların p-n eklem içerisindeki elektrik alan etkisiyle ayrılarak kutuplarda toplanmasıdır. Eğer oluşan eksitonlar bu ara bölgede birbirlerinden ayrılamazlar ise elekron hole çifti tekrar birleşir. Bu birleşme süreci rekombinasyon olarak tanımlanmaktadır.

1.2.1. Enerji Dönüşüm Verimliliğinin Türetilmesi

Üretilen güneş hücrelerinin karakterize edilmesi, en az üretim aşaması kadar büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bazı terim ve tanımlamalar geliştirilmiştir. Bu tanımların en önemlisi enerji dönüşüm verimliliğidir. Fizikte pek çok yerde karşımıza çıkan verim tanımı güneş hücrelerinde, gelen ışınım gücüne karşılık, üretilen elektrik gücünün oranı şeklinde yapılabilir ve denklem 1.1'deki gibi ifade edilir (Ardağ, 2012).

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} \tag{1.1}$$

Bu denklemde P_m; ışık altında güneş hücresinden elde edilen maksimum güç, P_{in} ise güneş hücresi üzerine ışık kaynağı tarafından düşürülen ışıma gücüdür ve kalibre edilmiş bir ışık kaynağında bu değer 100 mW/cm^2'dir. Karakterizasyon yapılırken kullanılan solar simülatörler hava kütle (air mass) AM1,5 filtre kullanılarak yeryüzüne ulan güneş ışımasını simüle etmeli ve elektriksel ölçümler 25°C'de alınmalıdır. Akım voltaj ölçümleri ile çizilen eğri yardımıyla bir güneş hücresinin en önemli üç parametresi olan V_{oc}, J_{sc} ve FF değerleri elde edilir. Şekil 1.2'de örnek bir güneş hücresi için çizilen Akım Yoğunluğu-Voltaj (I-V) grafiği sunulmuştur.



Şekil 1.2. Örnek bir güneş hücresi için çizilen Akım Yoğunluğu-Voltaj grafiğinde maksimüm güç dörtgeninin şematik gösterimi.

Güneş hücrelerinde verimi etkileyen en önemli parametrelerden biri V_{oc} olarak ifade edilen açık devre gerilimidir ve güneş hücresi ışık altındayken, kontaklar arasındaki akımın sıfır olduğu anda, devrede ölçülen gerilim olarak tanımlanır. Bir diğer

deyişle üretilen bütün eksitonların rekombinasyon gerçekleştirdiği durumdur (Elumalai ve Uddin, 2016). İdeal bir güneş hücresinde V_{oc} bant boşluğuna eşit olmasına rağmen, pratikte seri dirençler ve kontak dirençleri nedeni ile yasak band aralığından oldukça düşük değerler elde edilir. Bu nedenle güneş hücrelerinde farklı kontak malzemeleri verimi ciddi oranda değiştirebilir.

Kısa devre akım yoğunluğu diğer bir önemli parametredir ve J_{sc} ile ifade edilir. Kısa devre akımı, güneş hücresinin kontakları arasında hiç bir direncin olmadığı durumda aydınlatma altında görülen akımdır. Kısa devre akımı güneş hücresinin alanına oldukça bağlıdır bu nedenle daha çok akım yoğunluğu terimi kullanılarak alan etkisi ortadan kaldırılır. Kontaklardan gelen seri dirençlerin sıfır kabul edildiği durumda, foto-akıma eşittir ve ışıma şiddetine ve spektrumuna bağlıdır. Işımanın dışında aktif malzemenin mobilite veya soğurma gibi elektronik özelliklerine bağlıdır. Bunun dışında güneş hücresinin soğurma katsayısı gibi diğer optik özellikleri de kısa devre akımını direk olarak etkilemektedir. Bir aktif malzeme ne kadar yüksek soğurma sabitine sahipse o kadar çok foto-akıma neden olur.

Hücre veriminin hesaplanmasında öne çıkan üçüncü önemli parametre ise doyma faktörüdür ve kısaca FF (Fill Factor) şeklinde ifade edilen bu parametre sıfır ve bir arasında değer alır. FF denk.(1.2) ile ifade edildiği şekilde hesaplanmaktadır ve güneş hücresinin maksimum gücünü, V_{oc} ve J_{sc} parametrelerine bağlı olarak tanımlar. Başka bir deyişle üretilen güneş hücresinin dolgu faktörü 1'e ne kadar yakın bir değer olursa, o kadar iyi bir diyot olduğu anlamına gelir (Poortmans ve Arkhipov, 2008). Güneş hücresindeki rekombinasyon ve dolayısı ile ince film kalitesi, morfoloji ve elektron-boşluk transferindeki denge ile yakından ilişkilidir.

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} x V_{oc}} \tag{1.2}$$

Denk.(1.2) ifadesindeki P_m güneş hücresinden alınan maksimum elektrik gücünü (mW/cm^2) ifade eder, sabit bir ışık şiddeti altında elde edilen akım ve gerilim çarpımının maksimum olduğu durumu ifade eder. Denk.(1.2) ifadesinde açık olarak yazıldığında,

$$FF = \frac{J_m x V_m}{J_{sc} x V_{oc}} \tag{1.3}$$

Denk.(1.3) ifadesinde görülen halini alır. Verimli bir güneş hücresinde FF değerinin mümkün olduğunca yüksek (0,8-0,9) olması beklenir. Denk.(1.3) ile verilen ifade denk.(1.1) ifadesinde yerine yazıldığında,

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_m x V_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} x V_{oc} x FF}{P_{in}} \tag{1.4}$$

denk.(1.4) ifadesinde görülen eşitlik türetilmiş olur. Güneş hücrelerinin elektriksel karakterizasyonu sabit ışık kaynağı altında, uygun koşullarda uygulanan gerilime karşılık güneş hücresinden ölçülen akım ölçülerek yapılır. Elde edilen sonuçlardan hücrenin verimi kolayca hesaplanabilir. Bunun dışında karanlık bir ortamda doğru besleme ile diyot karakteristiği alınarak veya ışık şiddetinin değişimi ile J_{sc} ve V_{oc} ölçülerek de J-V eğrileri elde edilebilir.

1.2.2. Güneş Hücrelerinin Verimliliğini Etkileyen Unsurlar

Güneş hücrelerinin verimi, üretim teknikleri, kullanılan malzemeler, çevresel şartlar ve temizlik gibi bir çok faktörle son derece büyük oranda değişiklik göstermektedir.

Güneş hücresi üzerine gelen fotonların enerjisi, hücreyi oluşturan yarı iletkenin bant enerjisinden küçük olduğunda ($E_{ft}<E_g$) gelen fotonlar soğurulamaz. Bu nedenle bir güneş hücresinin, spektrumun yeryüzüne ulaşabilen kısmında soğurma sürecinin gerçekleşmesi beklenir. Genellikle yarı iletkenler bu enerji bölgesine düşen fotonların tamamını soğurmaya uygun değildir. Bu sorunun giderilmesi için farklı bant aralığına sahip yarı iletken malzemelerin kullanılmasıyla elde edilen çok katmanlı güneş hücreleri üzerinde çalışılmaktadır. Güneş hücresi üzerine gelen fotonların enerjisi yarı iletkenin bant enerjisinden büyük olduğu durumlarda ise fazlalık enerji ısı enerjisine dönüşür. Güneş hücreleri kullanılan hücre mimarisi ve malzemesine bağlı olarak değişik sıcaklık aralıklarında çalışmak üzere üretilmelerine rağmen, genellikle sıcaklığın hücre performansı üzerinde olumsuz bir etkisi olduğundan bu da istenmeyen bir durum olarak değerlendirilmektedir. Hücre performansının artırılması amacıyla su veya peltier (peltier: Peltier 12 V elektrik ile çalışan bir tarafı çok soğuk olup diğer tarafı aşırı sıcak olan elektronik aygıtlardır.) gibi farklı soğutma araçlarının kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır.

Güneş hücrelerininin performanslarını etkileyen önemli unsurlardan bir diğeri de kullanılan malzemeler arasında meydana gelen seri direçlerdir. Seri direnç etkisi ile I-V eğrilerinde özellikle açık devre gerilimine yakın kısımlarda önemli bozulmalar meydana gelir ve FF'ün düşmesine bağlı olarak verimde önemli kayıplar oluşur. Farklı malzemeler arasındaki elektronik uyumsuzluk sonucunda ortaya çıkan seri direnç etkileri kontak malzemelerinin uygun seçilmesi, katkılama veya çok ince geçiş katmanları kullanılması ile giderilebilir. Metal yarıiletken arayüzeylerinde oluşan bariyer yüksekliği 0,1eV veya daha düşük olduğunda ohmic kontak oluştuğu kabul edilmektedir. Bariyer yüksekliğinin 0,1eV'dan yüksek olan kontaklar, ohmic olmayan kontaklar olarak düşünülmektedir. İdeal bir güneş hücresinde metal yarıiletken kontakların ohmic davranış göstermesi beklenmektedir. Bu çalışmada PCBM/Ag arayüzünde oluşan seri direç etkilerinin ortadan kaldırılması amacı ile Kalsiyum (Ca) ara katmanına yer verilmiştir. Kullanılan kalsiyum ara katmanı, üretilen güneş hücrelerinde morfolojik olarak bir iyileştirmede bulunmamasına rağmen, PCM/Ag arasındaki enerji bariyerini bir basamak oluşturarak azaltmaktadır. Seri dirençler dışında oluşabilecek diğer bir unsur ince film kalitesine bağlı olarak ortaya çıkan rekombinasyon durumlarıdır. Rekombinasyonlar foton soğurulması sonrasında oluşan eksiton yapılardaki çiftlerin tekrar birleşmesi durumudur. Oluşan eksiton çifti kendi aralarında birleşebileceği gibi eksiton çifti ayrıldıktan sonra film veya ara yüzeylerdeki tuzak adı verilen elektronik kusur durumları ile birleşebilir. Tuzak durumları çoğunlukla film morfolojisinden kaynaklanmakta ve morfolojinin düzeltilmesi ile tuzakların sayısı azaltılabilmektedir.

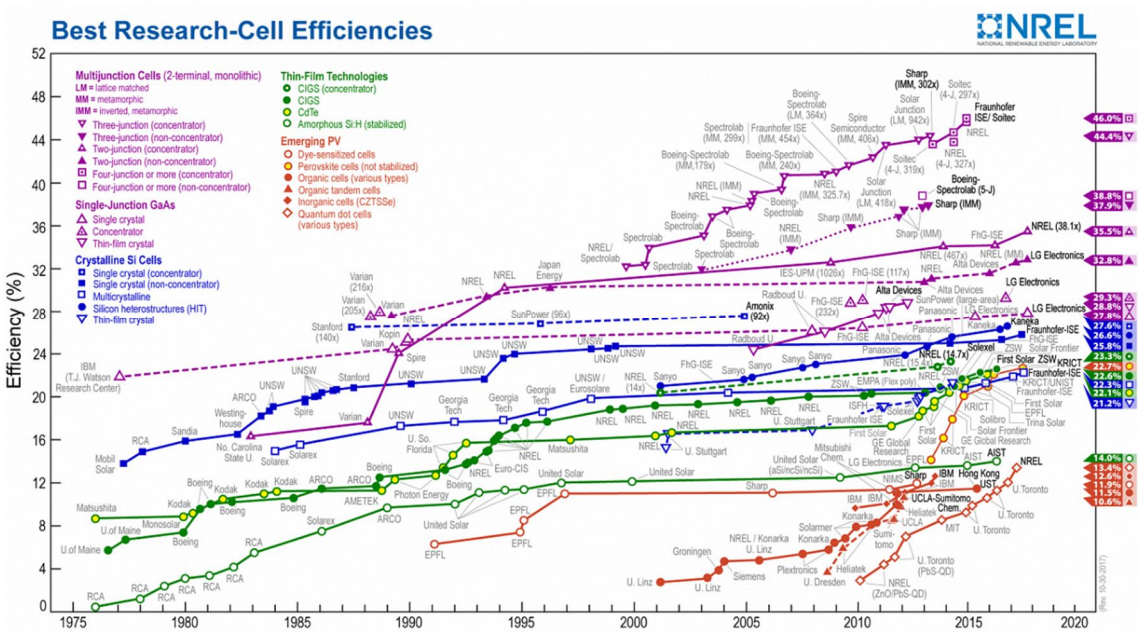
Bütün elektronik cihazlarda olduğu gibi güneş hücrelerinde de ince film kalınlığı performans üzerinde büyük etkiye sahiptir. Özellikle organik ince filmler içerdikleri yüksek kusurlar nedeni ile düşük mobiliteye sahiptirler. İnce filmlerin güneş hücrelerinde soğurma gerçekleştirecek kalınlıkta olması fakat yük iletiminde kayba neden olmayacak kadar da ince olması arzulanan bir durumdur. Bu nedenle organik malzemelerle üretilen ince filmlerin cihaz üzerinden optimizasyonu çok önemli bir basamaktır.

Son olarak güneş hücresi performansını etkileyen önemli bir faktörde temizlik ve yansıma durumlarıdır. Güneş hücrelerinin uygulamasında fotonların soğurulmasını engelleyen temizlik kusurları ortadan kaldırılmalıdır. Bu nedenle hücre tasarımı kolay temizlenebilen ve yansıma kayıplarını asgari seviyeye indiren tasarımların geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında, $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit malzemesi kullanılarak, iskelet yapıları desenlenmiş güneş hücrelerinde yansıma kayıplarının azaltılması (ışığın doğrultulması) ve etkin alanın artırılması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, iskelet yapının desenlenmesi amacı ile ZnPc molekülleri kullanılarak, organik tek kristal nano sütunlar, grafen, grink ve grafit gibi farklı çekirdeklenme yüzeyleri üzerinde üretilmiş ve ilk defa perovskit güneş hücrelerinde kullanılmıştır. Buna ek olarak, gözenekli TiO_2 tabanlı perovskit güneş hücrelerinde kullanılan mimari, kısmen planar mimari ile birleştirilerek, elde edilen tabakaların optimizasyonu, spektroskopik, morfolojik ve elektriksel karakterizasyonları ile hücre üretimi ve üretilen hücrelerin fotovoltaik özellikleri araştırılmıştır. Kaynak araştırmasında, konvansiyonel perovskit güneş hücrelerinde TiO_2 tabakanın farklı yöntemler ile desenlendiği ve daha yüksek ışık toplama ve verim değerlerine ulaşıldığı, buna karşın organik tek kristallerin daha önce hiç kullanılmadığı görülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bilimsel gelişmeler ışığında 18.yy da yaşanan endüstri devrimi insanlığın, doğa üzerinde büyük bir egemenlik kurmasına yol açarak, dünya nüfusunda muazzam bir artışa neden olmuştur. Bu nüfus artışı ve sürekli geliştirilen teknoloji ile enerji ihtiyacımız da günden güne artmaktadır. Özellikle geçtiğimiz yüzyılın son çeyreğinde, gerek çevresel faktörler, gerekse fosil yakıt rezervlerinin sonlu olması nedeni ile daha çevreci ve sürdürülebilir enerji kaynakları arayışı hız kazanmıştır. Sürdürülebilir enerji kaynakları olarak rüzgar, biyo-kütle, jeotermal, güneş, hidroelektrik ve okyanus enerjisi günümüzde üzerinde en çok çalışılan alanlardır.



Şekil 2.1. NREL tarafından onaylanmış güneş hücrelerine ait verimlilik çizelgesi (NREL, 2017).

Sürdürülebilir enerji kaynakları içerisinde en büyük potansiyele sahip olan enerji kaynağı güneştir. Güneşten dünyaya gelen ışıma enerjisi 120.000 TW'dır ve bu enerji 2050 yılında dünyanın ihtiyaç duyacağı tahmin edilen 25-30 TW enerjinin yaklaşık 4000 katıdır (Eisenberg ve Nocera, 2005; Kamat, 2007). Böylesi büyük bir enerji kaynağının verimli ve düşük maliyetli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi adına güneş hücreleri üzerindeki araştırmalar da giderek önem kazanmaktadır. 1975'yılından beri güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda üretilen hücrelerin enerji dönüşüm verimliliğinde çok büyük gelişmeler sağlanmıştır. Şekil 2.1'de Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından

yayınlanan güneş hücrelerinin verimlilik grafiği görülmektedir. Bu grafikte de görüldüğü gibi yeni teknolojiler çok kısa zamanda üzerinde uzun süredir çalışılan güneş hücrelerinin verimi yakalamıştır. Özellikle perovskit güneş hücreleri, son gelişmeler sonucunda, %22,7'lik verimle CIGS ve multi kristal silisyum güneş hücrelerinin önüne geçmeyi başarmıştır.

Elektronik endüstrisi günümüzde başta silisyum olmak üzere inorganik yarı iletken teknolojisine dayanır. İnorganik yarı iletkenlerin yüksek mobilite ve termal kararlılık gibi özellikleri diyot ve transistor gibi elektronik devre elemanlarında yüksek performans göstermelerini sağlamaktadır. Güneş enerjisi pazarında da, silisyum levha temelli güneş hücreleri, hem silisyumun bol olması hem de geliştirilen ilk teknoloji olması nedeni ile ticari olarak hakim durumdadır. Bununla beraber enerji sektöründe daha ucuz ve daha verimli teknoloji arayışının sonucu olarak pek çok farklı malzeme ve yöntem denenmiştir. Bu alanda ilk olarak organik yarı iletken malzemeler ile yapılan organik güneş hücreleri göze çarpmaktadır. 1977'de Shirakawa'nın organik malzemelerin iletken olabileceğini göstermesinden dokuz yıl sonra ilk organik güneş hücresi (OPV) üretilmiş ve günümüze kadar organik malzemeler elektroniğin pek çok alanında uygulama bulmuştur. Özellikle organik ışık yayan diyotlar (OLED) günümüzde ticari olarak büyük bir başarı yakalamış ve inorganik muadillerine göre, yüksek kontrast ve düşük enerji tüketimi gibi çok avantajlı bazı özellikler ortaya koymuştur. Performans gerektirmeyen basit açma kapama devrelerinde ise organik alan etkili transistörler (OFET) ticari olarak kullanım alanı bulmaktadır. Sadece düşük maliyetli olması bile performans gözetilmeyen alanlarda organik elektronik cihazların sektörde yer bulmasını sağlamıştır.

Organik malzemelerin en büyük avantajlarından birisi çok yüksek soğurma katsayısına sahip olmalarıdır. Bu nedenle, nanometre kalınlığındaki organik ince filmler bile, birkaç mikrometre kalınlığındaki silisyum muadillerinden daha fazla foton absorplayabilmektedir. Diğer bir üstünlüğü ise organik malzemelerin, neredeyse sonsuz sayıda molekül yapısı ile üretilebilmesidir. Organik moleküller, elektronik olarak doygun yapıda oldukları için, inorganik yarı iletkenlerde olduğu gibi kopuk bağlardan oluşan tuzak durumları barındırmazlar. En önemli özelliklerinden biri de çoğunlukla oda sıcaklığında kaplanabilmeleri ve mekanik olarak esnek olmalarıdır. Bu kadar büyük avantajlarına rağmen organik ince filmler ile üretilen güneş hücreleri, performans bakımından silisyum teknolojisini yakalayamamıştır. Bu nedenle organik-inorganik

yapıların birlikte kullanılması ile ortaya çıkan, hibrit yapılar üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

2.1. Hibrit Güneş Hücreleri

Hibrit yapıların ilk örneği DSSC yapılardır ve 1991 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından keşfedilmiştir. Bu mimaride oksit yarı iletken tabaka ile bunun üzerine tutturulan organik veya organometalik boyalar, birlikte kullanılmaktadır. Aynı zamanda Gratzel tipi güneş hücreleri olarak da bilinen bu yapıda, boya molekülleri görünür bölgede ışığı soğurarak fotovoltaik etkiyi başlatmaktadırlar. Boya molekülleri kullanılarak görünür bölgede geniş bant boşluğu oluşturma fikri oldukça eski olmasına rağmen düzlemsel yapıda boya molekülleri ile üretilen güneş hücrelerinin vermi çok düşük olmaktadır. Gratzel tipi güneş hücrelerinin en büyük avantajı yüksek yüzey alanına sahip gözenekli TiO_2 malzemesinin kullanılmasıdır. Gözenekli TiO_2 ince filmlerde 1 cm^2 aktif alana karşılık 500 m^2/g spesifik yüzey alanı elde edilebilmektedir (Liu ve ark., 2014). Bunun yanı sıra boya duyarlı güneş hücreleri, çok düşük üretim maliyetine sahip olmak gibi büyük bir avantaja sahiptir (Hagfeldt ve ark., 2010). Bu avantajları sebebi ile gözenekli oksit tabanlı güneş hücreleri oldukça ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Sıvı elektrolitlerin, zamanla sızması veya kuruması nedeni ile DSSC güneş hücrelerinin kararlılık problemleri için önerilen çözümlerden bir tanesi katı hal boşluk taşıyıcı malzeme (Hole Transport Material (HTM)) kullanılmasıdır. Katı boşluk iletici inorganik ya da organik polimer veya molekülleri kapsayan malzemelerin, sıvı elektrolitler ile değiştirilmesi sonucunda katı hal boya duyarlı güneş hücreleri elde edilmiştir. Foton soğurma oranının arttırılması amacıyla kullanılan boya molekülleri yerine kuantum nano kristaller veya yarı iletken ince filmler kullanımı da mümkündür (O'Regan ve Schwartz, 1996; Rhee ve ark., 2013). Bu nedenle gözenekli oksit yarı iletkenleri temel alan güneş hücrelerinin tamamı gözenekli güneş hücreleri olarak sınıflandırılabilir. Ne yazık ki 25 yıldan daha uzun bir süredir araştırmacılar tarafından ilgi görmesine ragmen DSSC teknolojisi de silisyum teknolojisine oranla layık olduğu yeri henüz alamamıştır.

DSSC yapısından esinlenilerek boya yerine perovskit malzemelerin soğurucu yapı olarak kullanılması fikri ilk kez Nisan 2006 yılında ortaya çıkmış ve Elektro Kimyasal Bilim ve Teknoloji (ECS) toplantısında sunulmuştur (Kojima ve ark., 2006). İlk üretildiğinde sıvı elektrolit ve $MAPIBr_3$ kullanılarak üretilen bu hücreler %2,2 gibi

düşük verimlerde kalmış ve pek ilgi çekmemiştir. Bu nedenele perovskit güneş hücreleri üzerine yapılan ilk bilimsel yayın 2009 yılında Miyasaka ve grubu tarafından JACS'da yayınlanmıştır. Bu yayında, sıvı elektrolitler ile üretilen DSSC mimarisi, $MAPI_3$ ve $MAPIBr_3$ perovskit malzemeler ile kullanılmıştır. Ancak sıvı elektrolit çözeltileri, perovskit tabakayı çözmektedir. Bu nedenle sözü geçen yayında üretilen güneş hücrelerinin üretildikten sonra, sadece 10 dakika sürecinde rapor edilen performansı sürdürebildiği belirtilmiştir. 2011 yılının ortalarına doğru hala sıvı elektrolit kullanılarak üretilen perovskit hücrelerin %6,5 verime ulaştıkları rapor edilmiştir (Im ve ark., 2011). Bu ilk iki yayın arasındaki en temel fark gözenekli TiO_2 tabakanın kalınlığıdır. Miyasaka ve arakadaşları 8-12µm kalınlığında bir gözenekli yapı kullanırken Park gözenekli tabakanın kalınlığını 3,5µm olarak rapor etmiştir. Bu çalışmanın ardından büyük stabilite sorunlarına neden olan sıvı elektrolit yerine boşluk taşıyıcı olarak katı malzeme kullanma fikri doğmuş ve ilk katı hal gözenekli perovskit güneş hücresi 2012 yılında Murakami ve Snaith iş birliği ile (Oxford üniversitesi) üretilmiştir. Bu hücrenin verimi %10,9 olarak rapor edilmiş ve tüm dünyanın dikkatini perovskit konusuna çekmeyi başarmıştır (Lee ve ark., 2012).

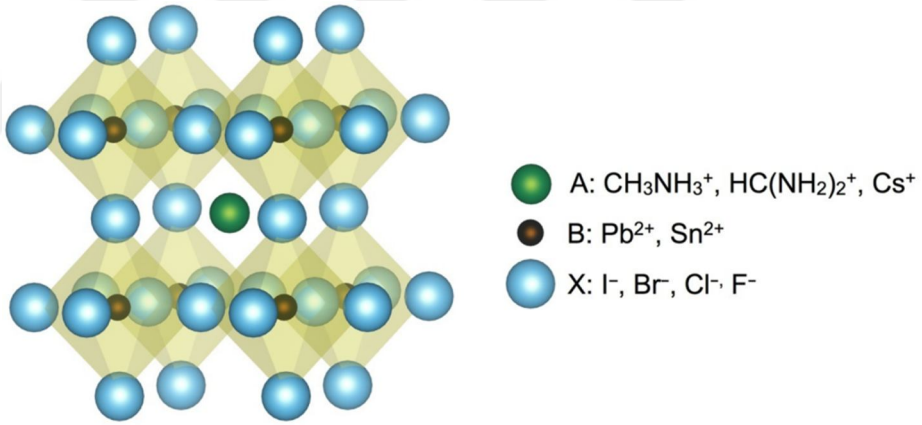
Bu çalışmadan hemen önce başka bir perovskit türevi olan ve DSSC yapısındaki N719 boyasının yerine kullanılan $CsSnI_3$, %8,5 verimle rapor edilmiş olsa bile Snaith tarafından ortaya konan çalışma sadece boyaya olan ihtiyacı ortadan kaldırmakla kalmamış aynı zamanda katı hal perovskit güneş hücrelerinde dört önemli gelişmeye ön ayak olmuştur. *Birincisi* katı hal çözümü ile $MAPI_3$ ve $MAPCl_3$ perovskitlerin özellikleri geliştirilmiştir. *İkinci* olarak TiO_2'yüzeyini daha önce kuantum noktalarla kaplama fikrini daha ileri götürerek düzenli ve sürekli bir ince film perovskit katmanla kaplamıştır. *Üçüncü* ve belki de en önemli gelişme bu yayında yarı iletken TiO_2 yerine Al_2O_3 kullanılarak perovskitin hem elektron hem de boşlukları kendi üzerinde taşıyabilen bir yapıda olduğu gösterilmiştir. Bu ispat ile perovskitin, sadece boya yerine kullanılan bir malzemeden çok daha fazla bir potansiyeli olduğu ortaya çıkmıştır. Son olarak da perovskitin bu ambipolar özelliğinden dolayı, gözenekli yapıyı tamamen ortadan kaldırarak düzlemsel yapıda hücrelere geçilmesini sağlamıştır.

Bu çalışma ile eş zamanlı olarak Gratzel ve ekibi de alümina üzerinde %9 verim ile katı hal güneş hücresi üretmiştir (Kim ve ark., 2012). Bu iki yayın dışında Seok ve grubu Spiro-OMETAD yerine politiarilamin (PTTA) kullanarak %12 verimli katıhal güneş hücresini üretmiştir (Heo ve ark., 2013).

Spiro-OMETAD boşluk taşıyıcı malzemenin kullanılmasının ardından çıkan bu iki yayın, bütün dünyanın perovskit güneş hücrelerine ilgi göstermesine neden olmuş ve çok kısa bir sürede perovskit güneş hücrelerinin verimi %20 oranını aşmıştır. Bu gün rekor verimi %22,7 olarak NREL tarafından duyurulan perovskit güneş hücrelerinin verimi, üzerinde 30 yıldır çalışılan a:Si, CIGS ve CdTe güneş hücrelerinin üzerinde, tek kristal silsiyum tabanlı hücrelerin ise hemen altında yer almaktadır. Bu sebeplerden dolayı, düşük maliyetli fakat yüksek verimli fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilecek, kararlı perovskit kristallerinin üretilerek uygulanması büyük öneme sahiptir.

2.2. Perovskit Güneş Hücreleri

ABX_3 kompozisyonundaki ilk perovskit Golsmith'in 1920 yılında tolerans faktörü çalışmalarında tanımlanmıştır (Goldschmidt, 1926). İdeal yapısı kübik simetriye sahiptir ve kristalin ana omurgası arasında kalan kübikoktahedral boşluklar A katyonları ile doldurulur.



Şekil 2.2. Perovskit kristalinin moleküler yapısı ((Brittman ve ark., 2015)'dan izin alınmıştır).

Eğer A katyonları küçük veya B katyonları çok büyük olursa, tolerans faktörü birin altına iner ve ideal kübik yapı yerine ortorombik, rombohedral veya tetragonal yapılar oluşur. A katyonunun çok büyük olması halinde iki veya tek boyutlu, çok sayıda süper yapılar veya kompozisyonlar literatürde tanımlanmış olsa da güneş hücresi çalışmalarında 3D perovskit yapıları kullanılmaktadır (Saparov ve Mitzi, 2016). Yakın zamanda 3D perovskit yapılara göre, neme karşı büyük dayanıklılık gösterdiği için 2D ve 2D-3D karışımları da güneş hücresi çalışmalarında kullanılmaktadır (Tsai ve ark., 2016). Fotovoltaik uygulamalarda kullanılan perovskit bileşikleri büyük bir sınıf oluştursa da bugüne kadar üzerinde en çok çalışılan bileşik, metilamonyum kurşun

iyodür ($MAPI_3$) yapısıdır. Son zamanlarda verim açısından bakıldığında karışık iyon yapısı ($FA_xMA_{1-x}PbBr_yI_{3-y}$) kullanılan çalışmalar artış göstermektedir. Bu bileşikler oda sıcaklığında tetra gonal yapıda bulunurken 54°C sıcaklıkta kübik yapıya, 113°C sıcaklığın üzerinde ise ortorombik yapıya faz geçişleri gözlenmektedir (Baikie ve ark., 2013; Wang ve ark., 2015). Ortorombik kristal yapısı ise PV uygulamalarda kullanılamamaktadır.

Metal-organik perovskit bileşiklerinin en büyük avantajlarından biri yapıdaki halojenür grupların değiştirilmesi veya karıştırılması ile bant boşluğunun ayarlanabilmesidir. $MAPI_3$ yapısındaki iyot atomu Br veya Cl atomları ile değiştirilerek elde edilen $MAPBr_3$ ve $MAPCl_3$ tek kristallerinin yasak enerji aralıkları sırası ile 1,53, 2,24 ve 2,97eV'dur. Kullanılan halojen atomun iyonik çapı küçüldükçe, bant aralığı artmaktadır. Polikristal formdaki I, Cl ve Br içeren perovskit bileşikleri için bant aralıkları sırasıyla 1,6, 2,3 ve 3,1eV olarak ölçülmüştür (Dong, 2015; Sadhanala ve ark., 2015). Bu değerler göz önüne alındığında $MAPI_3$ bileşiği PV uygulamalar için daha uygun olurken Br'lu bileşiklerin tandem yapılarda kullanılabileceği Cl içeren perovskit yapıların ise OLED yapılarında daha kullanışlı olacağı görülmektedir.

Halojenür gruplarda olduğu gibi organic katyonlarda da farklı moleküller literatürde denenmiştir. MA yerine biraz daha büyük olan formamidyum (FA) iyonu PV uygulamalarında başarı ile kullanılmıştır (Lee ve ark., 2014). Katyon değişiminin optik bant aralığını önemli ölçüde değiştirmediği ve yapılan DFT çalışmaları da MA veya FA kullanılmasının bant kenarlarındaki elektronik durumları pek fazla etkilemediği görülmüştür (Pazoki ve ark., 2016). Katyon büyüdükçe ortaya çıkan en önemli problem PbI_2 katmanları arasına katyonun yerleşebilmesi için daha büyük bir enerji gerekmesidir. Bu nedenle $FAPI_3$ bileşikleri $MAPI_3$'ye göre daha yüksek sıcaklıklarda tavlanırlar.

PV uygulamalarda karışım iyonlar, tek bir iyon içeren perovskit yapılarına göre daha avantajlıdır. Saf $MAPI_3$ perovskit bileşikleri bu güne kadar %20'nin üzerinde stabil bir verim gösterememiştir. Diğer yandan $FAPI_3$ veya $CsPbI_3$ perovskit yapıları da oda sıcaklığında kübik formlarını koruyamamaktadırlar. Bu nedenle literatürde üçlü katyon karışımı olarak bilinen yapılar kristal kalitesini artırarak yüksek performans hedefleyen çalışmalarda kullanılmaktadır (Saliba ve ark., 2016).

Perovskit güneşhücrelerinin verimini ve kristal kalitesini artırma çalışmaları dışında, büyük bir sorun da içerdiği kurşun elementidir. Ağır metal olarak adlandırılan ve toksik etkileri nedeni ile Pb yerine başka elementlerin kullanılmasına yönelik pek

çok çalışma yapılmaktadır (Park ve ark., 2015; Giustino ve Snaith, 2016). Bu konudaki çalışmaların çoğu kalay (Sn) üzerine yoğunlaşmış ve $MASnI_3$ yapısı ile %6 verime ulaşılmıştır (Noel ve ark., 2014). Kalay elementinin de perovskit yapısı içerisinde su ile çözünebilmesi, bazı stabilite sorunlarına neden olsa da Pb ile beraber kullanımı %15 verimlere ulaşmasını sağlamıştır (Liao ve ark., 2016). Her ne kadar bu konuda büyük aşamalar kaydedilmiş olsa bile henüz tam anlamı ile kararlı ve toksik olmayan bir güneş hücresi elde edilememiştir.

2.2.1. Perovskit Üretim Metodları

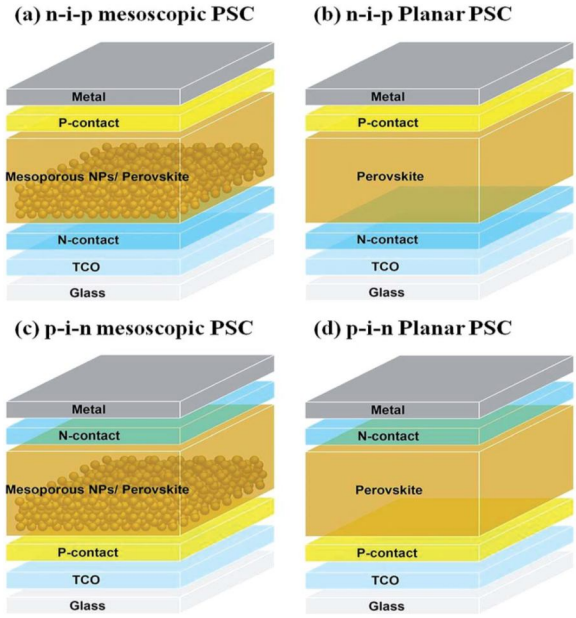
Perovskit üretim süreçleri de bileşikler gibi çeşitlilik göstermektedir. Çoğunlukla üretim aşamasındaki hatalar veya iyileştirmeler elde edilen ince filmin kristal kalitesini belirlemektedir. Yüksek performanslı bir güneş hücresi üretmenin en temel şartı, küçük delikler içermeyen (pin holes), sürekli, mümkün olduğunca büyük ve homojen kristal tanecikleri elde edilmesidir. Bu nedenle farklı üretim tekniklerinin çeşitli üstünlükleri ve zayıf yönleri vardır. Perovskit üretiminin en büyük avantajı olan çözünür süreçler kullanılarak sürdürülen teknikler, kabaca tek basamaklı ve iki basamaklı süreçler olarak ikiye ayrılabilir. İki basamaklı süreçlerde PbI_2 ilk aşamada yüzeye kaplandıktan sonra, organik katyonların çözelti veya buharlaştırma yolu ile PbI_6 oktahedral kristal yapısındaki boşluklara difüz etmesi sağlanarak perovskit oluşturulur. Termal stress altında bu süreç tersinirdir ve yüksek sıcaklıklarda MA iyonları yapıyı terkedebilir (Manser ve ark., 2016). Tek basamaklı protokollerde ise bütün perovskit tuzları, polar çözücülerde çözülürler. Genellikle dönü kaplama metodu ile yüzeye kaplandıktan sonra uygun sıcaklıklarda perovskit kristalinin yüzeyde oluşması beklenir. İlk kullanılan yöntem olan, tek basamakla tavlanarak perovskit eldesi, tekrarlanabilirlik açısından oldukça zayıftır.

Tek basamaklı yöntemlerin bir alt uygulaması olan anti solvent yöntemi, 2014 yılında geliştirilmiştir (Jeon ve ark., 2014). Bu yöntemde perovskit çözeltisi dönü kaplama cihazında dönerken, ıslak filmin üzerine apolar bir çözücü damlatılması ile perovskit tabakası elde edilir. Oldukça hızlı bir kristalizasyon gerçekleştiği için film morfolojisi son derece iyi olmaktadır ve son dönemde en iyi güneş hücreleri, literatürde bu yöntem kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemin en önemli dezavantajlarından birisi, büyük alan çalışmaları için uygun olmamasıdır. Bu tez çalışması kapsamında perovskit ince filmlerin farklı apolar çözücülerin farklı mikarları denenmiş ve en iyi

sonuçların, 20µl toluen damlatılarak elde edildiği gözlenmiştir (Kara ve ark., 2016). Bu yöntemle elde edilen kristal homojenliğini artırmak için çözücü tavlaması için DMF buharında bekletilen perovskit filmlerin morfolojisinde ve kristal büyüklüğünde artış olduğu da rapor edilmiştir (Zhu ve ark., 2015).

Tek basamaklı perovskit üretim yöntemleri içerisinde en çarpıcı gelişme γ-bütirolakton (GBL), dimetilsülfoksit (DMSO) veya dimetil formamid (DMF) gibi yüksek kaynama sıcaklığına (>150°C) sahip çözücüler yerine asetonitril (ACN) gibi düşük sıcaklıklarda (82°C) kaynayan bir çözücü kullanılabilmesidir. Perovskit tuzlarının ACN içerisinde karıştırılmasından sonra metilamin (MA) gazının geçirilmesi ile elde edilen çözelti, dönü kaplama yöntemi ile ilave bir tavlama işlemine gerek kalmaksızın, istenilen yüzeye kaplanabilmektedir. En önemli avantajlarından birisi yüksek kaynama sıcaklığına sahip çözücüler kullanılarak hazırlanan çözeltilerin, sıklıkla 1M veya üzerinde olması gerekirken, ACN ile hazırlanan çözeltilerin 0,5M'lık derişimlerinin bile oldukça yeterli kalınlıkta perovskit filmler vermesidir. Bu nedenle kullanılan malzeme mikatrında %50 tasarruf sağlanabilmektedir. Bu çalışmada ekstra bir tavlama işleminin, perovskit kristallerini olumsuz etkilediği gösterilmiş ve 15x15 cm'lik cam yüzeyleri dönü kaplama yöntemi ile homojen bir şekilde kaplanmıştır (Noel ve ark., 2017). Bu tez çalışmasında üretilen organik tek kristal nano sütunların yüzeylerinin son derece hidrofobik olmasından dolayı, GBL ile geliştirilen anti solvent damlatma tekniği yerine ACN çözeltisi kullanılarak hibrit perovskit güneş hücreleri üretilmiştir.

Perovskit kristallerin üretimi için literatürde kullanılan yöntemlerden birisi de vakum buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntemde perovskit kristalinin yapı taşı olan halojenürler ve katyonlar aynı anda ve belirli bir kaplama hızı ile buharlaştırıldığından oldukça homojen ve kontrollü bir üretim gerçekleştirilebilmektedir. Bununla birlikte vakum buharlaştırma tekniği çözünür süreçlere göre yüksek maliyetli bir yöntemdir ve ticari açıdan seri üretim için tercih edilmemektedir. Ayrıca perovskit güneş hücrelerinin üretiminde kullanılan kurşun bileşiklerinin buharlaştırılmasının çevresel zararları da göz önüne alındığında, bu yöntemin perovskit üretiminde sadece labaratuvar ölçeğinde sınırlı bir kullanım alanı bulduğu görülmektedir.



Şekil 2.3. Literatürde karşılaşılan yaygın perovskit güneş hücresi (PSC) mimarileri ((Li ve ark., 2015)'dan izin alınmıştır).

Özellikle 2012'den beri büyük ölçüde ilgi gören perovskit güneş hücreleri için günümüzde pek çok farklı hücre mimarisi üzerinde çalışılmaktadır. Perovskit güneş hücrelerinin konfigürasyonları duyarlaştırıcı gözenekli oksitlerden ve süper gözenekli Al_2O_3 iskelet yapılarından, düzlemsel mimariye doğru bir gelişim göstermiştir. Perovskit güneş hücreleri en genel biçimde gözenekli ve düzlemsel yapıların konvansiyonel ve inverted mimarileri olarak dört ana mimaride incelenebilir.

İster gözenekli, ister düzlemsel yapıda olsun, perovskit güneş hücreleri NIP veya PIN konfigürasyonunda üretilebilir. Bu isimlendirme alttaş kontağına uygulanan kutuplanma ile değişir. ITO veya FTO üzerine pozitif yük uygulanan durumda (yani TCO'dan boşluk yüklerinin toplandığı durum) PIN, negatif yük uygulanan durumda (TCO'dan elektronların toplandığı durum) NIP olarak isimlendirilir.

İlk ortaya çıkışı bakımından, gözenekli yapılar ile NIP mimarisi bu güne kadar en yüksek performans gösteren dizilim olmasına rağmen, günümüzde farklı planar yapılar ve tandem hücreler de üzerinde sıklıkla çalışılan konulardır. Bu mimaride alttaşın üzeri gözenekli yapı büyütülmeden önce ince bir yoğun titanyum oksit (c-TiO_2) ince film ile kaplanarak 500°C'de sinterlenir. Bu tabaka gözenekli iskelet yapısının içerisindeki boşlukları doldurarak, kaplanan perovskit kristallerinin direk olarak FTO'ya temas etmesini engeller. Bu sayede perovskit içerisindeki boşluk yük taşıyıcılarının elektrot üzerine geçişi engellenerek, rekombinasyonların ve kısa devre oluşumunun önüne geçilmiş olur. Bu ince yoğun katmanın üzerinde, gözenekli yarı iletken (m-TiO_2)

veya yalıtkan iskelet yapı (m-Al_2O_3, m-ZrO_2) büyütülür. Bu katmanın büyütülmesinin ardından tekrar bir sinterleme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu katmanın üzerinde oluşan foto-uyarılmış elektronlar yoğun yapı tarafından taşınarak elektroda iletilir. Gözenekli yapı üzerine yukarıda anlatılan tekniklerle kaplanan perovskit malzemenin üzeri ise uygun HOMO enerjisine sahip, boşluk taşıyıcı (p-tipi) bir malzeme ile kaplanır. Boşluk yük taşıyıcıları ile birlikte katoda elektron geçişini engellmek için bu katmanın üzerine 5-10 nm kalınlığında bir engelleyici (MoO_3 veya Ca) ile elektrod olarak 100nm civarında Ag veya Au buharlaştırılarak güneş hücresi tamamlanmış olur (Heo ve ark., 2013). Etkin kütleleri nedeni ile boşluk yük taşıyıcılarının difüzyon uzunluğu, elektronlara göre perovskit yapılarda daha düşüktür. Bu nedenle son zamanlarda gözenekli yapılar Şekil2.2-c'de görülen PIN mimarisi ile de çalışılmaya başlanmıştır (Li ve ark., 2015). Bu yapılarda ışık p-tipi tabakadan geldiğinden daha etkin bir boşluk oluşumu görülmektedir. Ayrıca bu yapılar silisyum veya CIGS üzerine entegre edilerek tandem güneş hücrelerinde de kullanılabilmektedirler (Seo ve ark., 2014).

Gözenekli yapılar etkin alanı büyütmesi açısından son derece verimli olmasına rağmen, üretim sırasında iki defa sinterleme işlemi gerektirdiğinden, bu mimarinin ticari üretim maliyetleri de yüksek olmaktadır. Bu problem düzlemsel hücrelerde görülmez. Perovskit yapılar yüksek difüzyon uzunlukları nedeni ile düzlemsel mimarili hücrelerde oldukça etkin şekilde kullanılabilmektedirler (Jeng ve ark., 2014). Düzlemsel yapıda üretilen hücreler TCO üzerine, etkin bir boşluk taşıyıcısı ve aynı zamanda kuvvetli bir elektron engelleyici olan PEDOT:PSS kaplanarak üretilirler. Genellikle 40-50nm olan bu ince filmin üzerine perovskit tabakası ve iyi bir elektron taşıyıcı malzeme olan PCBM sırası ile kaplanan hücreler, ~4,2 eV gibi yüksek bir iş fonksiyonuna sahip olan metal üst elektrodun (Ag, Al) buharlaştırılması ile tamamlanır. Üretim sırasında genellikle fazlalık çözücüden kurtulmak ve film morfolojisini iyileştirmek için yapılan tavlama işlemleri 150'C'yi geçmez. Bu nedenle düzlemsel yapılar düşük maliyetli ve esnek alttaşlar için uygun bir mimari olarak görülmektedir. Buna karşılık PEDOT:PSS'in asidik yapısı ve üst katmanda kullanılan PCBM molekülünün kolay oksitlenebilmesi nedeni ile bazı stabilite problemleri görülmektedir. Bu nedenle Şekil 2.3.b'de görülen inverted düzlemsel yapılar (NIP) yapılar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

2.3. Güneş Hücrelerinde Nanoyapıların Kullanımı

Literatürde nano yapılar ilaç taşınmasından, aşınmaz yüzey kaplamalarına kadar pek çok alanda uygulama bulmaktadır. Organik elektronik başlığı altında da nano yapıların pek çok örneği görülmektedir. Bu uygulamlardan özellikle güneş hücrelerinde ışığın doğrultulması ve yansıma kayıplarının azaltılarak verimin artırılması büyük önem taşımaktadır (Narasimhan Vijay ve Cui, 2013). Nano yapıların üretimi ile gözenekli yapıların kendiliğinden rastgele üretimi yerine daha düzenli yapıların kullanılması da etkin yük taşınmasını ve dolayısı ile verim artışını sağlamaktadır. Işığın tuzaklanması amacı ile kullanılan nano yapıların hücre mimarisi içerisinde konumlandırıldığı pozisyon önemlidir. Bu amaçla hücrenin ön veya arka yüzeyleri nano yapılarla kaplanabileceği gibi soğurma katmanının üzerine de kaplanabilir. Hatta soğurma katmanının kendisini desenleyerek nano yapılar elde etmek de mümkündür (Brongersma ve ark., 2014).

Nano yapıların elde edilmesi için literatürde pekçok farklı yöntem bulunmasına rağmen bu yöntemler, litografi esaslı ve doğal süreçler ile elde edilen, nano yapılar olarak iki gruba ayrılabilir. Litografik yöntemler genellikle oldukça fazla basamak içeren ve temiz oda koşullarının sağlanmasını gerektiren çalışmalardır. Litografik yöntemlerin bir alt dalı olan nano baskı yönteminde, üretilen bir desen, poli dimetilsiloksan (PDMS) ile mühür haline getirilerek istenilen yüzeye bu desenin aktarılması sağlanmaktadır. Bu yönteme genel olarak soft litografi yöntemi adı verilir.

Konvansiyonel litografi yöntemleri foto litografi ve ışın (eletron veya iyon) litografidir. Pozitif veya negatif ışığa hassas malzemeler kullanılarak bir desenin yüzeyde oluşturulması sağlanır. Seçilen fotoresist malzemeye göre ışığın uygulandığı yerler veya uygulanmadığı (pozitif) bölgeler çapraz bağlar yaparak sertleşir. Uygun çözücülerle yıkandıktan sonra çapraz bağ yapmayan fotoresist bölgeleri temizlenir ve desen yüzeyde kalmış olur. Genellikle bir maske yardımıyla yapılan bu işlemde fotoresist ile maske arasında 1-30 µm arasında boşluk kalır. Genelde 365-436 nm dalga boyunda UV ışık kaynağı kullanılır. Daha yüksek çözünürlüklü desenler için daha düşük dalga boyuna sahip derin UV bölgesinde (190-240 nm) ışık kaynakları kullanılmaktadır. X-ışınları litografisi ile 1 nm çözünürlüğe kadar inilebilmektedir. Fakat bu kadar yüksek çözünürlüğe ulaşmak için kullanılan cihazlar, son derece yüksek maliyetlidir.

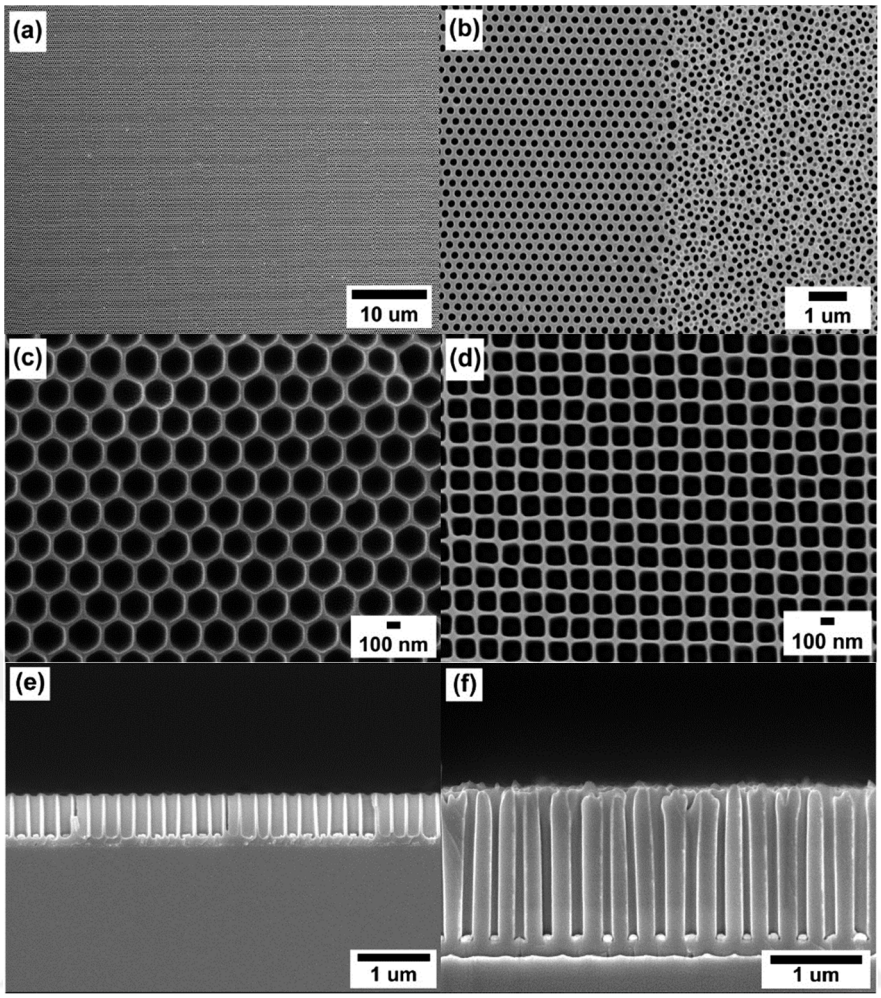
Mikro ve nano yapıların elde edilmesi için kullanılan fotolitografi yönteminde, fotoresist ve çözücüler kullanılması nedeni ile üst üste desenler çıkarmak son derece uzun işlemlerin tekrarlanmasını ve çözücü ayarlamasını gerektirmektedir. Soft litgrafi yönteminde kullanılan (master) ana kalıplar da çoğunluka fotolitografi ile üretilir. Ana kalıp bir kere elde edildikten sonra defalarca kullanılabilir. Soft litografinin esası bir kalıp yardımıyla elde edilen desenin transfer edilmesi veya yüzey üzerine direk baskılanarak yüzeye çıkartılmasıdır. Ana kalıp üzerine dökülen PDMS yüzeyin tam olarak şeklini alarak mühür adı verilen yapıyı oluşturur. Mühür üzerinde oluşan desen ana kalıbın birebir negatifidir. Bu mühürün uygulandığı yüzeye ana kalıptaki desenin bir kopyasını çıkartmaya yarar. Birçok alt başlıkta sınıflandırılmasına rağmen temelde desenlenmek istenilen malzeme alttaş üzerine kaplandıktan sonra mühür uygulanarak desenin çıkmasıdır (Franssila, 2010). Farklı uygulamalarda çözelti mühür üzerine kaplanarak veya UV aktifleştirme ile farklı isimler alır. Yüzeyin adhezyonu, yüzey sıcaklığı ve mühürün basma ve çekme hızı gibi bir çok parametre, desen kalitesini etkilemektedir (Meitl ve ark., 2006). Bu metodla farklı amaçlar için üretilen yüzey modifikasyonları literatürde sıkça görülmesine rağmen, fotodiyot ve güneş hücresi uygulamaları da bulunmaktadır (Tanaka ve ark., 2014; Chen ve ark., 2015).

Yansıma kayıplarını önlemek için yapılan ilk çalışmalarda, litografik yöntemlerle silisyum levhaların yüzeyine desenler oluşturarak, Ni buharlaştırılmış ve desenin silisyum yüzeyinde oluşması sağlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen Ni konilerin boyları 500 nm civarında çapları ise 200 nm olarak ölçülmüş ve silisyum levhanın yansımasını %40 seviyesinden, %5'in altına indirmiştir (Yu ve ark., 2003). Daha sonra yapılan çalışmalarda doğla süreçlere örnek verebileceğimiz, elektron siklotron rezonans plazma aşındırma yöntemi ile silisyum levhalar aşındırılarak rastgele silisyum nano teller üretilmiş ve böylece yansıma %1'in altına çekilebilmiştir (Huang ve ark., 2007). OLED yapılarında da ışık kayıplarını azaltmak veya ışık geçirgen cihaz üretimleri için farklı nano yapı üretim teknikleri kullanılmaktadır (Choi ve ark., 2013). OLED'lerde üretilen ışığın sadece yansıma açısından küçük açılarla gelen kısmı toplanmaktadır. Ayrıca geleneksel OLED teknolojisinde sadece TCO tarafından ışık toplanmakta olduğundan üretilen fotonların büyük kısmı cihaz içerisinde yansıyarak, sönümlenmekte veya cihaz düzlemine paralel olarak çıkmaktadır. Tipik bir OLED için ışık toplama verimi %20 ile %30 arasındadır (Madigan ve ark., 2000). Bu nedenle rastgele mikro-nano yapılar, refraktif indeks kontrolü, mikro oyuklar veya iki boyutlu

fotonik kristal çalışmaları ile bu kayıpların önüne geçmek büyük önem taşımaktadır (Altun ve ark., 2010).

Hibrit organik güneş hücresi uygulamalarında da, nano yapıların -az da olsa- örnekleri literatürde bulunmaktadır. Silisyum/PEDOT:PSS hibrit güneş hücrelerin silisyum tabakanın kolloidal litografi yöntemi ile desenlenmesi sonucunda, düzlemsel yapıya göre %22 verim artışı sağlanmıştır (He ve ark., 2016). DSSC yapısında da Nam Gyu Park ve ekibi gözenekli TiO_2 yerine TiO_2 nanoçubuklar kullanmış ve oldukça iyi sonuçlar almışlardır. Titanyum nano partiküllerine göre çok daha yüksek iletkenlik değerlerine sahip olan bu çubuklar c-TiO_2 tabaka üzerine 2-3 saatlik bir hidrotermal reaksiyonla üretilmişlerdir. Herhangi bir litografik yöntem kullanılmayan bu çalışmada nanoçubukların boyları süreye bağlı olarak kontrol edilmiştir. Farklı perovskit ve nanoçubuk kalınlıklarının optimize edildiği bu çalışmada, 560 nm boyundaki çubuklar ile yapılan güneş hücrelerinin tamamen perovskit ile doldurulabildiği fakat çubuk boyu uzadıkça hücrelerdeki perovskit dolgusunun düştüğü gösterilmiştir. Bu çalışmada elde edilen en yüksek verim %15,9 olarak belirtilmiştir (Kim ve ark., 2013).

Litografik yöntemler dışında kalan ve doğal süreçlerle elde edilen nano yapıların en iyi örneklerinden biri alüminyumun anodik oksidasyonu (AAO) ile elde edilen gözenekli yapılardır. 1857'de Buff tarafından alüminyum'un anodik olarak oksitlenebileceği keşfedilmiştir. Endüstride 1920'den sonra pek çok alanda kullanılan AAO yapıların daha sonra bariyer ve gözenekli olmak üzere iki şekilde oluştuğu gözlenmiştir (Diggle ve ark., 1969). 1995 yılında ise asidik elektrolitlerle, kontrollü olarak yapılan oksidasyonun, yüzey üzerinde kendiliğinden düzenli ve birbirine paralel nanogözenekli yapılar oluşturduğu keşfedilmiştir (Masuda ve Fukuda, 1995). Spesifik elektrokimyasal şartlar altında oluşan bu nanogözenekli yapılar, hekzagonal sıkı paket şeklinde oluşmaktadır. Kendiliğinden oluşan bu gözeneklerin çapı ve yoğunluğu, istenilen şekilde 10-400 nm ve 10^8-10^{10} gözenek/cm^2 aralığında ayarlanabilmektedir. Bu nedenle günümüzde AAO, hacim artırmak, yüzey gerilimi kontrolü ve mekanik yüzey modifikasyonunda sıkça kullanılan bir yöntem olmuştur (Lee ve Park, 2014).



Şekil 2.4. AAO yöntemi ile elde edilen nanogözenekli yapıların SEM görüntüleri ((Kustandi ve ark., 2010)'dan izin alınmıştır).

Literatürde AAO yöntemi kullanılarak yayınlanan pek çok güneş hücresi çalışmaları bulunmaktadır. Çok yakın tarihte, AAO ile elde edilen iskelet yapı üzerine oluşturulan perovskit güneş hücreleri üretilerek, yarı transparan güneş hücreleri elde edilmeye çalışılmıştır (Kwon ve ark., 2016). Bu çalışmada $MAPI_xCl_{1-x}$ perovskit bileşiği, c-TiO_2 üzerine büyütülen AAO nanogözenekli yapı üzerine kaplanmış ve ışık geçirgenliği ve verim kalınlığa bağlı olarak optimize edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada nanogözenekli AAO yapısı ile uzun dönem stabilitenin artırılabildiği de rapor edilmiştir. Yakın tarihli bir başka yayında ise, AAO yapılarla üretilen perovskit güneş hücrelerinde, gözenek çapı ile perovskit yapısının bant aralığının kontrol edilebildiği belirtilmiştir (Zhang ve ark., 2017). Yapılan fotolüminesans çalışmalarında, perovskitin içerisine girdiği gözenek çapı küçüldükce, lüminesans emisyonunun maviye kaydığı gözlenmiştir.

Bir başka çalışmada ise AAO yöntemi ile üretilen yüzeyler, ana kalıp olarak kullanılmış ve P3HT:PCBM güneş hücrelerinde soğurma katmanı olan P3HT tabakası desenlenmiştir. Gözenekleri 30 nm çapında ve gözenekler arasında 70 nm mesafe bulunacak şekilde üretilen AAO yüzeylerin ana kalıp olarak kullanıldığı bu çalışmada, PDMS ile mühür hazırlanarak nanobaskılama yöntemi ile desen P3HT yüzeyine uygulanmıştır. 30nm yüksekliğinde P3HT sütunların oluşturulduğu güneş hücreleri %2,4 verime ulaşırken, düzelemsel çift katman (bi-layer) güneş hücrelerinin verimi %0,82 olarak bulunmuştur (Chen ve ark., 2012). P3HT yüzeyinin desenlenmesi ile donör akseptör arayüzeyinin artırılması, belirgin bir verim artışına yol açtığından bu tez çalışması için de bir esin kaynağı olmuştur.

Doğal süreçlerle üretilen nano yapıların en kolay ve ucuz yollarından bir tanesi de organik moleküllerin dikine fiziksel buhar taşınımı (vertical physical vapour transport (v-PVT)) yöntemi ile grafen üzerinde tek kristal olarak büyütülmesidir. Bu yöntemde ortalama vakum altında (10^{-2}-10^{-3}mbar) kaynağa çok yakın olarak (15-20 cm) yerleştirilen örnekler üzerinde organik tek kristal sütunlar büyütülebilmektedir. Elde edilen bu tek kristal yapılar spesifik yüzey alanını artırırken, aynı zamanda ince film formuna göre oldukça yüksek elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. Briseno ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda bi-layer OPV'lere göre verimi %39 oranında artırdığı rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2014). Bu tez çalışmasında v-PVT yöntemi ile elde edilen nano sütunların perovskit güneş hücrelerindeki uygulamalarına da yer verilmiştir.

Literatür araştırması sonucunda, yüksek verimli güneş hücrelerinin üretiminin günümüz modern dünyasındaki enerji ihtiyacının karşılanması bakımından oldukça büyük önem taşıdığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle organik inorganik hibrit perovskit güneş hücreleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda yakın gelecekte ticari olarak büyük potansiyele sahiptir. Özellikle daha düşük maliyetli üretimleri, esnek alttaşlar üzerindeki kolay fabrikasyon yöntemleri ile elde edilebilmeleri nedenleri düzlemsel mimarilerin, gözenekli TiO_2 tabanlı muadillerine göre, bu teknolojik yarışta bir adım öne geçmelerine sebep olmuştur. Düzlemsel mimarinin verim açısından gözenekli yapılara göre daha geride kaldığı literatür çalışması sonucunda görülmüştür. Bunun yanı sıra organik tek kristallerin perovskit güneş hücrelerinin üretiminde henüz hiç kullanılmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında düşük maliyetli nano yapılar ile perovskit güneş hücrelerinin iskelet yapılarının desenlenerek elde edilmesi amaçlanmış ve üretilen bu nano yapıların hücre performansı üzerinde etkileri incelenerek, aygıt parametrelerinin belirlenmesi üzerinde çalışılmıştır.

Literatür taraması sonucunda, güneş hücrelerini oluşturan tabakaların, kaplama metotları, film kalınlığı, yıkama çözeltisi ve miktarı gibi parametrelerin performans üzerinde büyük etkileri olduğu görülmüştür. Bu tez çalışmasında, üretilen güneş hücrelerinin tekrarlanabilirlik çalışması yanı sıra yüksek verimlerin elde edilmesi amacı ile üretilen nano yapıların üretim yöntemi, farklı perovskit çözeltileri, ve hücre mimarileri üretilerek, denenmiş ve üretilen hücrelerin fotovoltaik, morfolojik, spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması nano yapıların iskelet tabaka olarak üretilmesi ve perovskit tabakasının nano yapılar üzerinde büyütülmesi ile üretilen, yüksek verimli perovskit güneş hücrelerinin, elektriksel karakterizasyonu, fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi ve elde edilen pil verimlerinin tekrarlanabilirliğinin sağlanmasını içermektedir. Çalışma kapsamında 5 ana çalışma yapılmıştır.

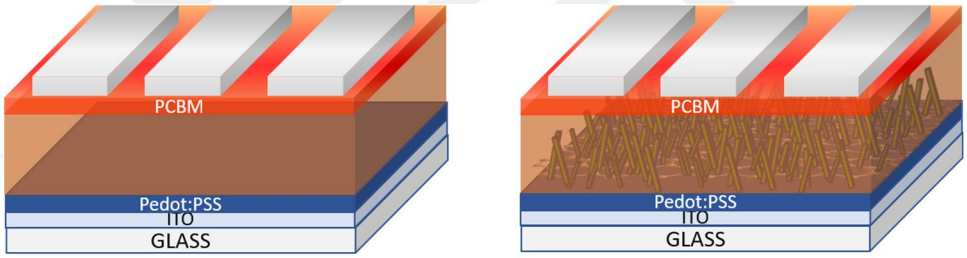
a. TCO yüzeylerinin ve kullanılacak çözeltilerin hazırlanması,

b. İskelet yapı olarak Grafen, Grink ve TiO_2 tabakaların hazırlanması,

c. Uygun perovskit türünün seçimi yüzeye kaplanması,

d. Her aşamada elde edilen filmlerin karakterizasyonu ve cihaz uygulaması sonucu fotovoltaik özelliklerin belirlenmesi,

e. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda optimum koşullarda güneş hücresi verimlerinin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi.



Şekil 3.1. Bu çalışmada üretilen düzlemsel ve nano yapılar ile iskelet yapısı desenlenmiş güneş hücrelerinin şematik gösterimi.

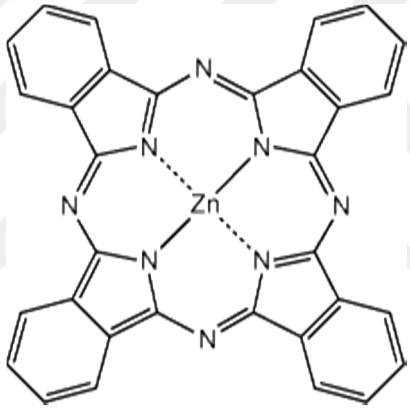
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

Bu tez çalışmasında cihaz üretimleri iki farklı ışık geçiren iletken oksit (TCO) kaplı camlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu camlar, indiyum kalay oksit (ITO) ve florlanmış kalay oksit kaplı (FTO) camlardır. TiO_2 tabakaların 500 °C sıcaklıkta sinterlenmesi gerektiğinden FTO kaplı camlar oksit tabanlı hücrelerin üretiminde tercih edilmiştir. ITO kaplı camlar İndiyum elementinin yapıyı terketmesinden dolayı iletkenliği düşmektedir. TCO kaplı camların temizlik işlemlerinde, aseton (Sigma-Aldrich), isopropanol (Sigma-Aldrich) ve saf su kullanılmıştır. Düzlemsel yapıdaki PIN güneş hücreleri için boşluk enjeksiyon malzemesi olarak literatürde sıklıkla kullanılan PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), Clevios AI

4083) kullanılmıştır. Elektron iletim malzemesi olarak PCBM (%99,5, Lumtec) ([6,6]-Phenyl C_{61} butyric acid methyl ester) çözeltisi hazırlanmış ve çözelti hazırlama işlemlerinde çözücü olarak klorobenzen (%99, Sigma Aldrich) ve kloroform (%99, Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Perovskit çözeltilerinin hazırlanmasında, PbI_2 (%99,9, Sigma Aldrich ve Alfa Aesar), CH_3NH_3I (Solaronix), $CH_3NH_3Cl_2$ (%99,9, Alfa Aesar), ɣ-bütirolakton (GBL, kuru, %99,9, Sigma Aldrich), dimetilformamit (DMF, %99, Sigma Aldrich) ve dimetilsülfoksit (DMSO, %99,9, Sigma Aldrich) kimyasalları ayrıca bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Grafen eldesi için 0,0025 mm kalınlığında bakır folyo (%99.999 Sigma Aldrich) ve aşındırıcı olarak Fe(III)Cl çözeltisi (Type CE 100-Transene) herhangi bir saflaştırma veya seyreltme işlemi olmasızın kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Organik tek kristal nanosütunların üretiminde kullanılan ZnPc'nin molekül yapısı.

Organik tek kristal nano sütunların üretimi amacı ile çinko fitalosiyanin (ZnPc) (%97, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. ZnPc de herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan buharlaştırılarak tek kristal nano sütunlar elde edilmiştir.

PDMS (Polydimethylsiloxane) mühür (stamp) üretimi için SYLGARD® 184 silikon elastomer ve curing agent (Dow Cornings) hazır olarak alınmıştır. Silikon wafer yüzeylerin hazırlığı için FTS (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)trichlorosilane) (Dow Cornings) kullanılmıştır.

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Üretim Teknikleri

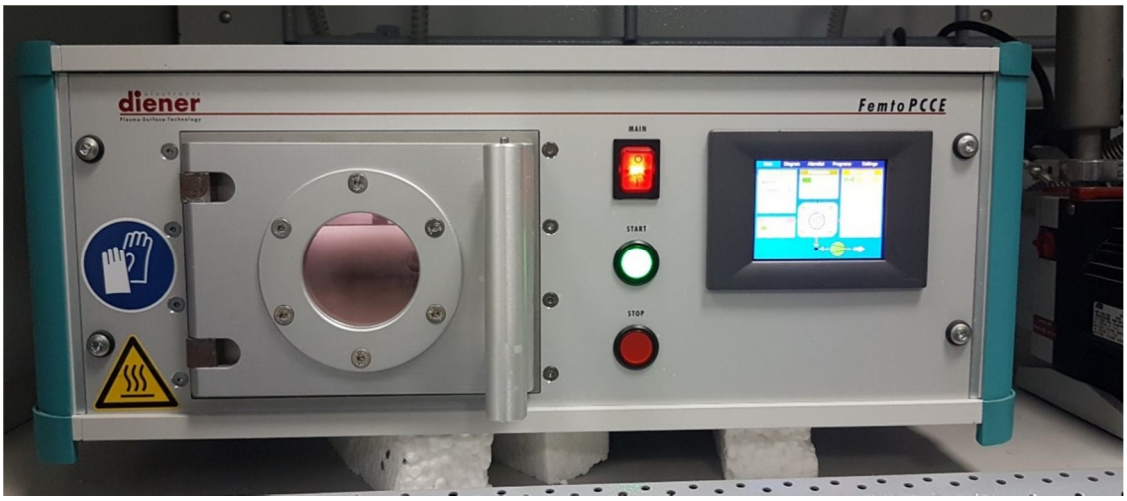
3.2.1. TCO Yüzeylerin Hazırlanması

Düzlemsel güneş hücrelerinin üretiminde iletken yüzey olarak kullanılan ITO kaplı camlar şeffaf (%92,2 iletime sahip) ve elektriksel olarak oldukça iyi iletkendir (5-10 Ω/sq). Yüksek ışık geçirgenliğinden dolayı güneş hücresi uygulamalarında ışığın aktif tabakaya kadar engellenmeden ulaşmasını sağlar. 1,5 cm'lik şeritler halinde kesilen ITO kaplı camlar temizlik işlemi öncesi, aşındırma işlemi için hazırlanır. Aşındırma işleminde ITO kaplı cam yüzeyinin, aşındırılacak kısmı açıkta kalacak şekilde bant ile kapatılır. Saf su ile 1:1 oranında seyreltilmiş kral suyundan etkilenmeyen bir bant kullanılması bu aşamada önemlidir. Kesilmiş ve bir kısmı bant ile kaplanmış ITO camların açıkta kalan kısımları, hazırlanan kral suyu çözeltisi ile bütünüyle kaplanarak onbeş dakika kadar oda sıcaklığında aşındırmanın tamamlanması için bekletilir. Onbeş dakika sonunda kağıt bir peçete yardımı ile fazla asit dikkatlice alınarak kalan asidin uzaklaştırılması için camlar saf su ile durulanıp, azot gazı ile su yüzden uzaklaştırılır. Aşındırma işleminin başarılı olup olmadığı, bir multimetre ile farklı noktalardan kontrol edildikten sonra bant kaldırılarak cam şeritler hücre boyutları 1,5x1,5 cm^2 olacak şekilde kesilir. Aşındırma işleminden sonra yüzeyde herhangi bir elektriksel iletim görülürse asitle muamele işlemi bant kaldırılmadan tekrarlanabilir. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi ITO üzerinde büyütülen ince filmlerin morfolojisi alttabaka olarak kullanılan ITO'nun morfolojisi ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle bandın kaldırıldığı bölgelerde kalan yapıştırıcı artıklarının ve ITO üzerindeki kirliliklerin uzaklaştırılması için yüzey önce pamuk uçlu bir çubuk yardımıyla kloroform ile temizlenir. Bu fiziksel temizliğin ardından örnekler saf su ile durulanır. Ardından sırasıyla aseton, isopropanol ve saf su içerisinde 15'er dk boyunca ultrasonik banyoda yüzeydeki partikül ve kirliliklerin temizlenmesi sağlanmıştır. Temizlik işlemi sonunda saf sudan çıkarılan örnekler N_2 gazı püskürtülerek kurutulmuştur. Yüzeylerin üzerinde kalan yağ ve diğer organik kalıntıların uzaklaştırılması ve yüzeylerin aktifleştirilmesi için UV-Ozon veya O_2 plazma cihazları kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında üretilen tüm cihazlar için yukarıda anlatılan temizlik prosedürü uygulanmıştır.

3.2.2. UV ozon ve O_2 Plazma ile TCO Yüzeylerin Temizlenmesi

Optoelektronik cihazların üretiminde kullanılan TCO yüzeylerin hazırlanması için literatürde UV-Ozon veya O_2 plazma gibi tekniklere sıkça başvurulmaktadır. UV-ozon yönteminde örnek haznesine herhangi bir vakum uygulanmaz. Örneklerin yerleştirildiği hazneye labaratuvar ortamından bir pompa yardımıyla hava akışı sağlanır. Haznenin üst tarafında bulunan UV lambalar yardımıyla hazne içerisinde O_3 moleküllerinin oluşması sağlanır. Yüksek oksidatif özelliğinden dolayı O3 molekülleri hazne içerisindeki örneklerin yüzeylerini en küçük organik moleküllerin bile parçalanmasını sağlayarak temizler, ayrıca yüzeyin kendisini de oksitleyerek aktive eder. Yapılan çalışmalarda yüzeydeki OH miktarında önemli bir değişikliğe yol açmadığı fakat yüzeyde radikal O2 molekülleri oluşmasını sağladığı bu nedenle de iş fonksiyonunda 0,25eV'lik bir düşmeye neden olduğu gösterilmiştir (Sugiyama ve ark., 2000). Aktive edilen yüzeylerde radikallerin ömrü çok kısa olduğundan temizlik işlemi biter bitmez yüzeyler kaplama işlemine alınmıştır.

Genel olarak plazma tekniği, iyonize bir gazın elektrik alan altında plazma oluşturması ile yüzey üzerindeki organik kalıntıları parçalayarak yok etmesi yöntemdir. Bir vakum haznesinde oksijen, argon veya gaz halindeki klorlu bileşiklerin plazma haline getirilerek yüzeyleri temizlemek veya aşındırmak amacıyla başvurulan bir yöntemdir. Farklı gaz türleri kullanılarak yüzeylere farklı özellikler kazandırılabilir. Özellikle sanayii uygulamalarında yüzeylerin adezyon-kohezyon özelliklerini değiştirmek veya oksit tabakaları aşındırarak temizlemek amacıyla sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.



Şekil 3.3. TCO yüzeylerin hazırlanmasında kullanılan O_2 plazma sistemi.

Temizlenen tüm yüzeyler organik yarı iletkenler ile kaplanmadan önce Şekil 3.3'de görülen entegre bilgisayar kontrollü Diener Plasma System Femto Pcce - Plasma Cleaner O_2 plazma sistemi ile aynı program kullanılarak temizlik işlemi tamamlanmıştır. Plazma programı olarak, vakum haznesi 3 dakika boyunca vakuma alınmış ve vakumun $2x10^{-2}$ mbar basıncın altına düşmesi beklenmiş, daha sonra 2 dakika, 20 scm O_2 akışı altında haznenin oksijen gazı ile dolması beklenmiştir. Süre sonunda plazma oluşturularak yüzey temizliği oda sıcaklığında sağlanmış ve son olarak 1 dakika daha hazneden O_2 gazı geçirilerek, haznenin vakumu atmosfer basıncına yükseltilmiştir.

3.2.3. Kullanılan Malzemeler ile Çözeltilerin Hazırlanması

PEDOT:PSS Çözeltilerinin Hazırlanması

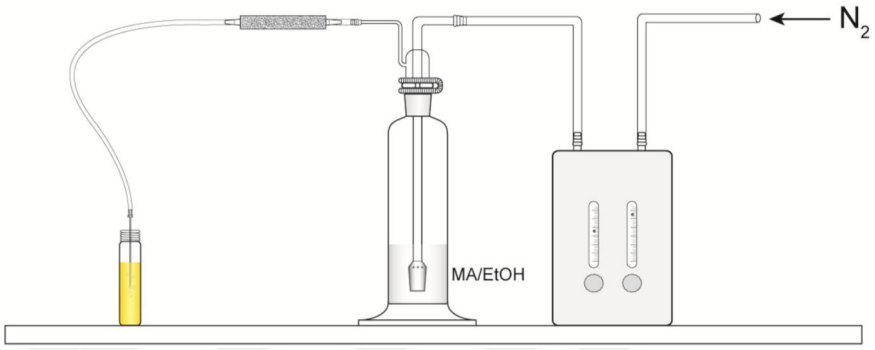
Bu tez çalışmasında, düzlemsel güneş hücrelerinin üretiminde (p-tipi yarıiletken) boşluk enjeksiyon (elektron durdurucu) malzemesi olarak, ticari üretilmiş sulu çözelti halinde PEDOT:PSS malzemesi kullanılmıştır. Bu çözelti satın alındıktan sonra sürekli buzdolabında saklanmış ve ihtiyaç olduğu durumlarda 5ml'lik şişelere, 0.22µm politetrafloroetilen (PTFE) filtrelerden geçirilerek doldurulmuştur. Çalışmalar boyunca oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı üzerinde bırakılarak homojen karışım elde edilmesi sağlanmıştır.

Perovskit Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında literatür taraması sonucunda elde edilen bilgiler ışığında $MAPI_3$ perovskit kristallerinin eldesi için farklı yöntemler ve çözeltiler kullanılmıştır. Kullanılan çözeltilerden bir tanesi 1,23M ɣ-bütiralakton (GBL) çözücüsü içerisinde çözünmüş 1:1 oranda CH_3NH_3I:PbI_2 malzemelerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Kısaca GBL çözeltisi olarak anılan bu karışımın, homojen bir şekilde elde edilmesi amacı ile çözelti şişesi ışık almayacak şekilde alüminyum folyo ile kapatılarak gece boyunca 70°C'de manyetik karıştırıcı üzerinde hazırlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan bir diğer perovskit çözeltisi, GBL'e göre çok daha düşük buharlaşma sıcaklığına ve düşük vizkoziteye sahip olan asetonitril (ACN)

içerisinde hazırlanmıştır. Bu çözelti tekniği ile hazırlanan çözeltiler, dönü kaplama metodunda fazlalık çözücünün bir iki saniye içerisinde buharlaşması sonucu çok hızlı bir şekilde kristallenmeye imkan sağlamıştır. 0,5M CH_3NH_3I:PbI_2 1:1,05 oranla ACN çözücüsü içerisinde çözülmüştür. Bu aşama da ACN içerisinde PbI_2, siyah çökeltiler oluşturmaktadır. Aşağıdaki Şekil 3.4'de görülen deney düzeneği hazırlanarak çözelti içerisinden metilamin (MA) buharı N_2 gazı yardımıyla geçirilerek prekursorların tam olarak ACN içerisinde çözünmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.4. ACN içerisinden MA gazının geçirilmesi ile elde edilen perovskit çözeltisinin hazırlandığı deney düzeneğinin şematik gösterimi ((Noel ve ark., 2017)'dan izin alınmıştır).

Bu aşama da kullanılan metil amin (MA), etanol içerisinde %30 çözünmüş olarak satın alınmıştır. Çözelti içerisine etanol veya su buharı karışmasını engellemek için MA çözeltisi işlem sırasında buz banyosu içerisinde tutulmuş, ayrıca MA ile perovskit çözeltisi arasına $CaSO_4$ (Drierite) ve aktive edilmiş A4 moleküler siv karışımından oluşan bir tuzak yerleştirilmiştir. Drierite ticari olarak nem tutucu özelliği olan ve bazı ürünlerinde nem indikatörü işlevi bulunan kobalt içerikli bir boyar madde ile kaplı olarak satılmaktadır. MA kobalt bileşikleri ile tepkime verdiğinden kullanılan kurutucu kesinlikle boyasız olmalıdır. Perovskit çözeltisnin hazırlandığı şişenin çıkışına bağlanan, yağlı cam akış ölçerden saniye de 1-2 baloncuk olacak şekilde N_2 gazının akışı ayarlanmış ve bu esnada perovskit çözeltisi manyetik bar ile karıştırılmıştır. Yirmi ile otuz dakika arasında çözelti içerisindeki siyah partiküller hızlı bir şekilde son derece berrak, açık sarı renge dönüştüğünde, çözelti hazırlığı tamamlanmış olur. Elde edilen çözelti azot altında ve sürekli olarak buzdolabında bekletilmiş ihtiyaç halinde şırınga ile alınarak derhal kullanılmıştır.

c-TiO_2 Çözeltisinin Hazırlanması

NIP mimarisinde düzlemsel ve iskelet yapısı desenlenmiş güneş hücrelerinin üretiminde boşluk yüklerini engelleyen, elektron iletim tabakası olarak, c-TiO_2 kullanılmıştır. Bu amaçla 1:3 oranında titanyum(IV)izopropoksit (TTIP):etanol ve asetilaseton:etanol karışımları hazırlanarak manyetik karıştırıcı yardımıyla 30dk karışmaları sağlanmıştır. TTIP karışımı bu süre boyunca oda sıcaklığında, asetilaseton karışımı ise 4°C'de tutulmuştur. Çözeltiler tam olarak karıştıktan sonra, asetilaseton çözeltisi çok yavaş bir şekilde TTIP çözeltisine eklenerek, 30 dk yüksek hızda manyetik karıştırıcı yardımı ile hazırlanmıştır. Elde edilen TiO_2 çözeltisi, gece boyunca laboratuvar ortamında bekletilerek, yaşlanması sağlanmıştır. Bu çözeltinin dönü kaplama yöntemi ile kaplanması sonucunda mikron kalınlığında ince filmler elde edildiğinden, daha ince filmler elde etmek adına hacimce farklı oranlarda etanol ile seyreltilerek ve PTFE 0,22μm filtreden geçirilerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir..

6,6-fenil C_{61} bütirik asit metil ester (PCBM) Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektron iletim katmanı olarak PIN yapısındaki güneş hücrelerinde kullanılmak üzere bu çalışmada bir fuloren türevi olan PCBM (n-tipi yarıiletken) molekülleri kullanılmıştır. PCBM üretilen $MAPI_3$ perovskit kristallerinden elektron yüklerini elektroda transfer etmek amacı ile çözelti formundan ince film elde edilebilmesi ve perovskit yarı iletkenleri ile uyumlu bir LUMO enerji seviyesine sahip olması nedeni ile literatürde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada 1:3 oranında kloroform:klorobenzen karışımı içerisinde kütlece %2 ve %3'lük stok çözeltiler 40°C'de manyetik karıştırıcı yardımı ile 10ml hacimde hazırlanarak ışık görmeyecek şekilde manyetik karıştırıcıda bekletilmişlerdir. Kullanılmadan önce 0,22 μm gözenekli (PTFE) filtreden süzülerek ince filmler dönü kaplama cihazında üretilmiştir.

Poli(3-hekziltiyofen-2,5-diil) (P3HT) Çözeltilerinin Hazırlanması

Boşluk iletim malzemesi olarak bu çalışmada literatürde iyi bir donör olarak BHJ organik güneş hücreleri ve çeşitli uygulamalarda kullanılan P3HT polimer

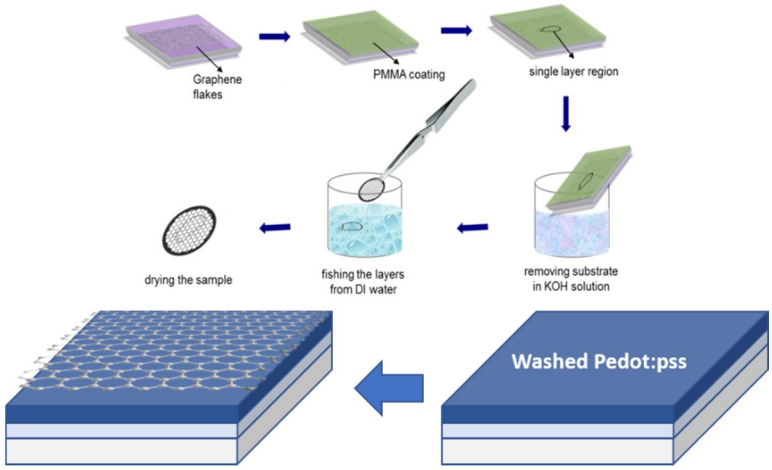
malzemesi kullanılmıştır. P3HT, $MAPI_3$ perovskit kristalleri ile uygun HOMO enerji seviyesine sahip olması, perovskit yapısını çözmeyen çözücülerde çözünebilmesi ve polimer yapısının hemen her yüzeye kolayca uygulanarak iyi bir morfoloji ile ince film olarak kaplanabilmesi nedeni ile perovskit yapılarda kullanılan diğer boşluk taşıyıcı malzemelere göre daha avantajlı görülmüştür. Bu çalışmada kütlece %2'lik çözeltiler klorobenzen içerisinde hazırlanarak 40°C'de manyetik karıştırıcı da gece boyunca bekletilmiş ve kullnılmadan önce 0,22 µm gözenekli (PTFE) filtreden süzülerek ince film çalışmalarında kullanılmıştır.

3.2.4. Kaplama Teknikleri

Grafen Üretimi ve Transferi

Organik tek kristal nano sütunların elde edilmesi için kullanılan v-PVT metodu, organik moleküllerin etrafında toplanabileceği çekirdeklenme noktalarına (nucleation points) ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle literatürde en sık kullanılan metod grafen transferidir. Bu metodda grafen, ince bakır folyolar üzerine kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile üretildikten sonra istenilen yüzeye saf su yardımıyla transfer edilir.

2,5 µm kalınlığındaki bakır folyolar 2x2 cm olacak şekilde kesilerek ultrasonik banyoda, sırasıyla asetik asit, aseton, isopropanol içerisinde 5'er dakika temizlenmiştir. Asetik asit içerisindeki bakır folyoların yüzeyindeki ince oksit tabaka bu şekilde ortadan kaldırılmış olmaktadır. Temizlenen bakır folyolar, tüp fırın içerisine yerleştirilerek, vakum altına alınır. $1x10^{-2}$ atm basınca ulaşınca tüp içerisine, 0,3cfm akış oranı ile H_2 gazı verilmeye başlanır. Hidrojen atmosferinde 1000°C'ye ısıtılarak fırının denge sıcaklığına gelmesi beklenir. Fırının denge sıcaklığına kavuşması yaklaşık 1 saat sürmektedir. Bu sıcaklıkta dengede olan tüp fırının içerisine, hidrojen ve metan (CH_4) gazı karışımı sabit bir akış sağlanacak şekilde verilerek 13 dakika boyunca fırından metan-hidrojen gaz karışımı geçirilir. Daha sonra tüp fırın güç düğmesinden kapatılır ve kapağı açılarak sıcaklığın 400°C'ye düşmesi beklenir. Bu sıcaklıkta metan gazı kapatılarak sadece hidrojen akışı devam ettirilir. Bu hızlı soğuma süresince metan molekülleri bakır folyonun yüzeyindeki çekirdeklenme noktaları etrafında grafen flakeler oluşturcak şekilde yoğunlaşır. Grafen üretimi görece hızlı olmasına rağmen, grafen katmanın başka bir yüzeye transferi çok daha uzun sürmektedir.



Şekil 3.5. Grafen/PMMA ince film transferinin şematik gösterimi.

Grafen transferi için öncelikle bakır folyodan kurtulmak gerekir. Bu nedenle bakır folyoların bir yüzü kütlece %2'lik (20mg/ml) kloroform ($CHCl_3$) içerisinde çözünmüş Poly-methylmethacrylate (PMMA) çözeltisi ile 4000rpm de 30 saniye dönü kaplama metodu ile kaplanarak 150°C' de 30 dakika tavlanır. Bakır folyoların PMMA kaplanmayan yüzeyi 3 dakika boyunca oksijen plazmada tutularak aşındırılır. Bir yüzeyi PMMA kaplı olan bakır folyolar PMMA yüzeyi yukarıda olacak şekilde ferrik-klorür çözeltisinin yüzeyine nazikçe yüzecek şekilde yerleştirilir. 15 dakika sonunda bakır folyolar tamamen çözünerek yok olurken, yüzeyde PMMA kaplı grafenler kalır. Bu grafenler solüsyondan bir elek yardımıyla alınarak saf suda 10 dakika durulanır ve %10 luk HCl çözeltisinde 5 dakika bekletildikten sonra tekrar saf su içinde durulanır. Durulama işlemi sonunda grafen katmanı istenilen yüzeye transfer edilebilir. Bu transfer işlemi için kaplanacak yüzey durulama suyu içerisine daldırılarak yüzeyde yüzen grafen/PMMA ince filmin direk olarak istenilen yüzeye kaplanması sağlanır. Bir petri kabına alınan örnekler bir gece boyunca kuruması için bekletilir. Kuruyarak yüzeye tam olarak yapışan filmin üzerindeki PMMA ince filmler, aseton banyosunda bekletilerek uzaklaştırılır. Aseton banyosu 20 dakikada bir yenilenerek üç defa tekrarlanmış ve grafen kaplı yüzeyler, bu yolla elde edilmiştir.

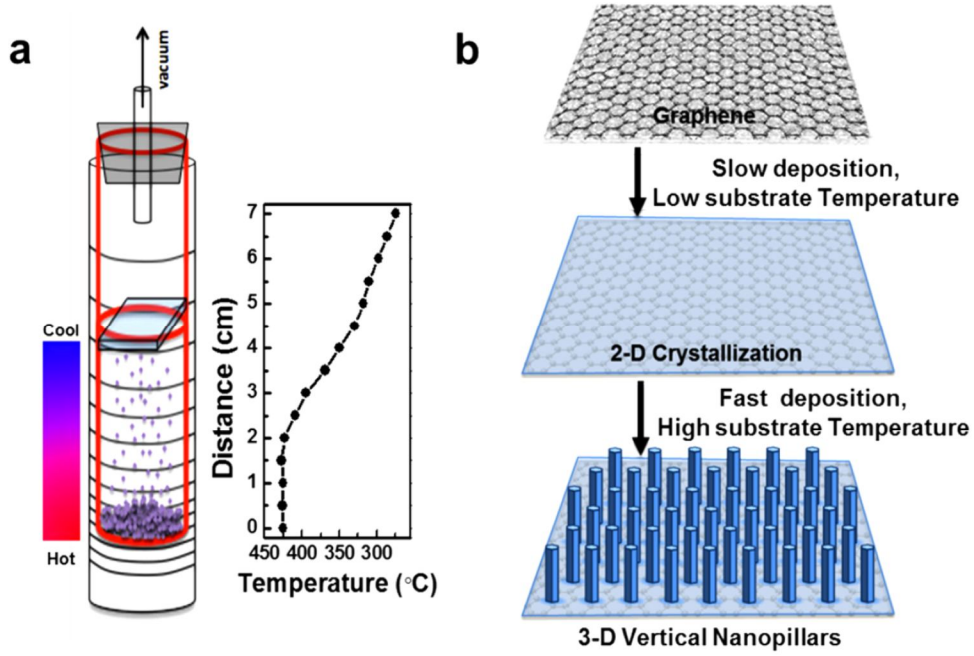
Grafen transfer işleminin şematik gösterimi Şekil 3.5'de verilmiştir. Ancak bu aşamada PEDOT:PSS ince filmler, su içerisine daldırıldığı için çözünmektedir. Bu problemin çözülmesi için PEDOT:PSS ince filmlerin çözünürlüğünü sağlayan poly-styrenesulfonate (PSS) moleküllerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle PEDOT:PSS ince filmler ITO yüzeyine kaplandıktan sonra dimethylsulfoxide (DMSO) ile yıkanarak yüzeydeki PSS molekülleri uzaklaştırılmış ve filmin grafen transferi için

saf su içerisine daldırıldığında çözünmesi engellenmiştir. Yıkama işlemi, kurutulmuş PEDOT:PSS kaplı ITO camları dönü kaplama cihazı üzerinde iken yapılmıştır. Yüzeye 50 ml DMSO damlatılarak 20 s beklenmiş ve 4000 rpm de 30 s döndürülerek yüzeydeki DMSO'nun uzaklaşması sağlanmıştır. Bu yıkama işleminden sonra camlar tekrar 15 dakika ısıtıcıda 120°C'de kurutularak, grafen transferine devam edilmiştir. Yıkama işleminden sonra PEDOT:PSS filmlerin iletkenliği ve kalınlıkları ölçülerek yüzeyde hala PEDOT ince filmin olduğu kanıtlanmıştır. Yüzeydeki PEDOT filmin karakterizasyonu için ayrıca bir çalışma yapılmamıştır.

Dektak profilometre ile yapılan kalınlık ölçümleri sonunda yıkama işlemi sonrasında filmin kalınlığının 20nm'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Literatürde DMSO ile yıkama veya katkılama yapılan PEDOT:PSS filmlerin iletkenlik artışı gösterdiği pek çok yayın bulunmaktadır. Bu çalışmada elde edilen veriler literatürle uyumlu olarak iletkenlikte ve dolaylı olarak pil veriminde artışa neden olmuştur. Yıkanmış PEDOT:PSS ince filmin kalınlığında %50 bir azalma olmasına rağmen üretilen güneş hücrelerinden elde edilen FF değerinde artış olması, PEDOT filmlerin yıkama nedeni ile pin holler oluşturulmadığına işaret etmektedir. PEDOT:PSS ince filmlerin iletkenlik ölçümleri SiO_2 ve cam gibi yalıtkan yüzeyler üzerinde ölçülmüş ve elde edilen yüzey direnç değerleri yıkama işleminden sonra yaklaşık 300 kat azalmıştır. Bu nedenle TCO'dan kaynaklı bir iletkenlik artışı olmadığı düşünülmektedir.

Dikine Fiziksel Buhar Taşınımı (v-PVT) Yöntemi

Bu yöntem diğer buharlaştırma tekniklerinde olduğu gibi vakum altında organik malzemelerin buharlaştırılarak, yüzeye taşınması esasına dayanır. Diğer yöntemlerden temel farkı, direk olarak malzemenin içine konulduğu bir pota yerine, tüm sistemin bir sıcaklık gradyenti oluşturacak şekilde ısıtılmasıdır. Bu amaçla 3-4 cm çapındaki cam tüpün etrafına sarılan ip ısıtıcılar kullanılır. Organik malzemeler ve grafen kaplı yüzeyler, ısıtıcıların sarılı olduğu cam tüp içerisine yerleştirilen, bir deney tüpünün içerisinde vakum altına alınır. Organik malzemeler, vakumlu deney tüpünün dibine çok az miktarda yerleştirilir. Grafen kaplı yüzeyler ise 5cm boyunda kesilmiş, deney tüpü içerisine girebilecek çapta (~2cm) cam boruların üzerine, grafen kaplı yüzey alta bakacak şekilde yerleştirilir. En sıcak noktanın, malzemenin koyulduğu yer olması için, ip ısıtıcının en sık sarıldığı nokta deney tüpünün en alt kısmına gelecek şekilde ayarlanır ve yukarı doğru daha gevşek sarımlarla istenilen sıcaklık dağılımı elde edilir.



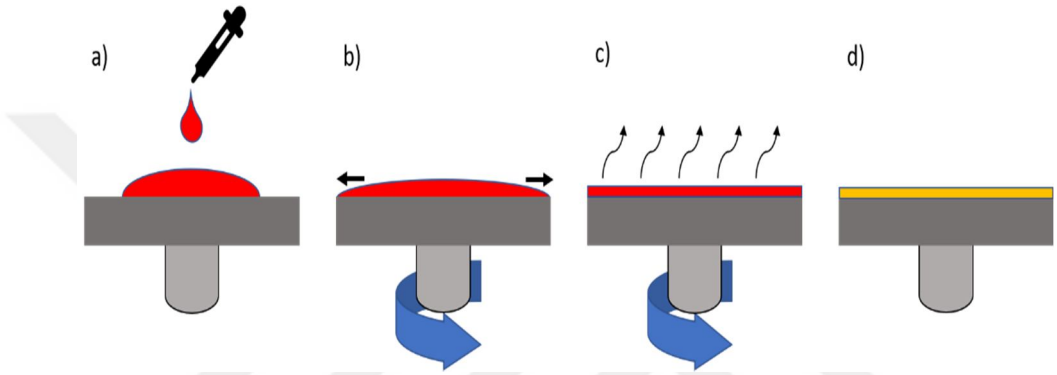
Şekil 3.6. v-PVT tekniği ile nanosütunların üretilmesi. a) Kristalizasyon aparatların ve ve mesafeye bağlı sıcaklık dağılımının çizimi. b) Grafen kaplı yüzeyler üzerinde dikine yönlü tek kristal nano sütunların kristalizasyon prosedürü ((Zhang ve ark., 2014)'dan izin alınmıştır).

Bu çalışmada v-PVT yöntemi ile grafen, grafen mürekkep (Grink) ve kurşun kalem kullanılarak elde edilen çekirdeklenme noktaları üzerinde, tek kristal nano sütunlar üretilmiştir. Organik malzeme olarak, ZnPc gibi düzlemsel yapıda, aromatik ve konjuge yarı iletken organik bir molekül kullanılmıştır. Elde edilen nano sütunlar ayrıca bir tavlama işlemine tabii tutulmamıştır.

Dönü Kaplama Yöntemi

Dönü kaplama yöntemi entegre devrelerin, optik aynaların veya veri depolama cihazlarının üretilmesi gibi endüstrinin pek çok alanında sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir. İşlem sırasında, kaplanmak istenilen malzemenin çözelti halindeki formu, düzgün bir yüzey üzerine damlatılarak yüksek hızda dönmesi sağlanır. Dönme esnasında merkezcil kuvvet ile yüzey üzerindeki çözelti ince bir film halinde yüzeye yayılarak yüzeyi tamamen kaplayan bir ince film elde edilir. Statik ve dinamik olmak üzere iki temel yöntem kullanılır. Statik olarak adlandırılan yöntemde alttaş tamamen çözelti ile kaplandıktan sonra döndürme işlemi başlatılırken, dinamik yöntemde dönen alttaşın üzerine çözelti damlatılarak ince film oluşturulur. Çoğunlukla dinamik

yöntemin kullanıldığı durumlarda, film kalınlığı daha ince olmasına rağmen, sarf edilen malzeme miktarı da daha az olmaktadır. Bu yöntemde film kalınlığını etkileyen pek çok parametre vardır. Bu parametelerin en önemlileri, dönme hızı, hızlanma basamaklarındaki ivmelenme, çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite ortam sıcaklığı, ve çözücünün buharlaşma sıcaklığı olarak listelenebilir. Dönü kaplama yöteminin en büyük avantajı, ucuz bir yöntem olmasının yanı sıra, takip edilen belirli bir prosedür olduğunda, sürekli olarak aynı film özelliklerinin alınabilmesidir (Sahu ve ark., 2009).



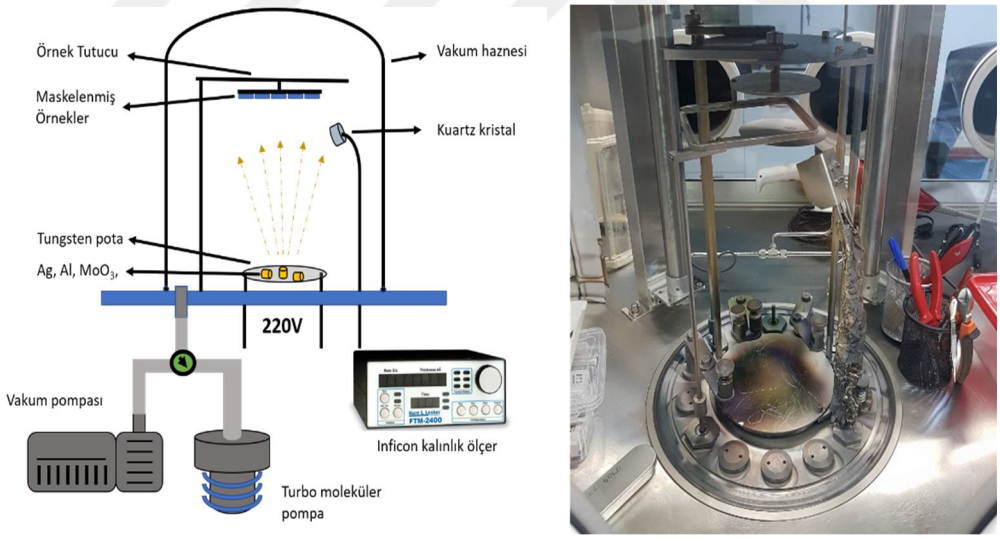
Şekil 3.7. Dönü kaplama yöntemindeki basamakların şematik gösterimi.

Dönü kaplama yöntemi Şekil 3.7'de şematik olarak gösterildiği gibi temel olarak dört aşamada gerçekleşir. İlk basamakta çözelti halindeki malzeme yüzeye statik veya dinamik olarak damlatılarak malzemenin yüzeye yerleşimi gerçekleştirilir. Bu aşamada yüzeye damlatılan malzeme kaplamaya yetecek kadar olmalıdır. Özellikle dinamik yöntemde bu aşama mümkünse tek seferde ve çok hızlı gerçekleştirilmelidir. İkinci basamakta dönü kaplama cihazının hızına göre malzemenin yayılması ve mümkünse alttaşın tamamını kaplaması sağlanır. Bu basamaktaki akselerasyon değeri filmin morfolojisini etkiler. Üçüncü basamakta yüzeyi tamamen kaplayan çözeltinin merkezcil kuvvetle fazla olan kısımları atılarak kalınlık belirlenir. Bu basamakta kullanılan rpm değeri genel olarak kalınlık üzerinde etkilidir. Dördüncü ve son aşamada film kalınlığı değimez fakat çözelti tam olarak kurur ve ince film elde edilir. Çözelti tamamen kurumadan dördüncü basamağın sonlandırılması çoğu zaman ince film üzerinde küçük delikler veya malzemelerin kümelenerek adacıklar şeklinde yüzeyde birikmesine neden olur. Bu çalışmada dönü kaplama işlemleri, Laurell WS 400-6 nnp LITE dönü kaplama

cihazı ile gerçekleştirilmiş ve her kaplamadan sonra ısıtıcı üzerinde farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanmıştır.

Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Elektriksel Kontakların Oluşturulması

Güneş hücresinde üretilerek anot ve katoda ayrılan yüklerin, dış devreden toplanabilmesi için, yarı iletken malzemenin HOMO veya LUMO enerji seviyesine uygun bir iş fonksiyonuna sahip olan bir metal tabaka ile kaplanması gerekmektedir. Genellikle güneş hücrelerinin üretiminde son basamak olarak elektrodların üretimi için kullanılan yöntem fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition, PVD) yöntemidir. PVD ince film kaplama teknikleri, yüksek vakum ortamında kaplanacak malzemelerin gaz fazına geçirilmesi ve bu fazda alttaşa iletilerek, alttaş yüzeyinde biriktirilerek ince film elde edilme işlemidir. Literatürde, e-beam, termal buharlaştırma, püskürtme (sputtering) ve reaktif PVD gibi farklı PVD teknikleri olmasına rağmen en çok kullanılan yöntem termal buharlaştırma yöntemidir.



Şekil 3.8. Termal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi ve Glovebox içerisinde Termal PVD sistemi.

Bu çalışmada güneş hücrelerinin elektrodları her bir örnekte üç elektrod olacak şekilde maskelenerek üretilmiştir. Böylece her defasında aynı örnekten üç güneş hücresi alınarak elde edilen en iyi değerler raporlanmıştır. Bu tez çalışmasında glovebox sistemine entegre MBraun markalı termal PVD sistemi kullanılmıştır. Şekil 3.8'de

resmi ve şematik olarak çalışma prensibi gösterilen buharlaştırıcıda, farklı buharlaştırma hızları ile metal kontakların ve ara yüzeylerin kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. İnce film kalınlıkları bu PVD sistemine entegre edilmiş Inficon SQM-160 kalınlık monitörü ile kontrol edilmiştir.

3.3. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

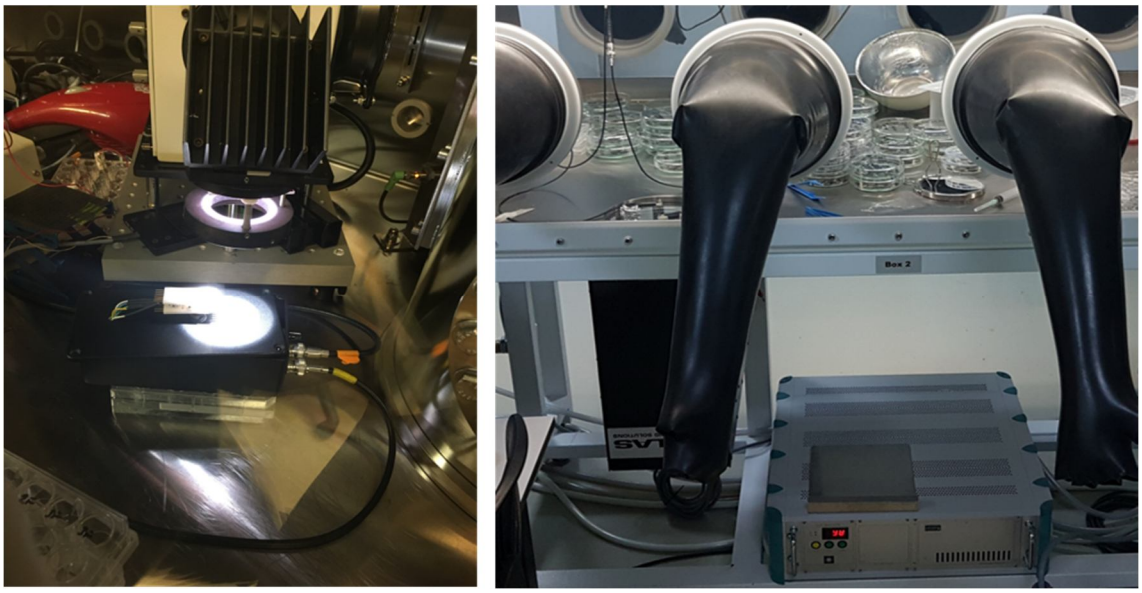
3.3.1. Güneş Hücrelerinin Fotovoltaik Karakterizasyonu

Bu çalışma sırasında üretilen güneş hücrelerinin akım gerilim karakteristikleri herhangi bir koruyucu katman ile kaplanmaksızın MBraun M200 glovebox içerisinde N_2 atmosferi altında Şekil 3.9'da görülen bilgisayar kontrollü Keithley 2400 source meter ve Keithley 4200 yarı iletken parametre analizörü kullanılarak yapılmıştır. Keithely 2400 ile alınan veriler LabView programı yardımıyla kaydedilmiş, diğer veriler analizörden alınarak Microsoft Excell programı ile tek tek elle hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. Elektriksel ölçümlerinin yapıldığı glovebox sistemi ve Keithley 4200 SCS parametre analizörü.

Işık altında gerçekleştirilen, elektriksel ölçümler labaratuvar sıcaklığında, 72 mW/cm^2 ışınım şiddetinde AM1,5 (Hava kütlesi, Air Mass) filtre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AM1,5 filtreler güneşten gelen ışınların, dünya yüzeyine ulaşırken zenith açısı ile yaptığı 48,2°'lik açı altındaki spektral dağılımı simüle etmesi amacı ile kullanılmıştır. Güneş hücrelerinin ışık altındaki elektriksel karakterizasyonlarını gerçekleştirmek için ışık kaynağı olarak Şekil 3.10'da görülen glovebox'a entegre ATLAS ve Newport 67001 solar simülatöler kullanılmıştır.

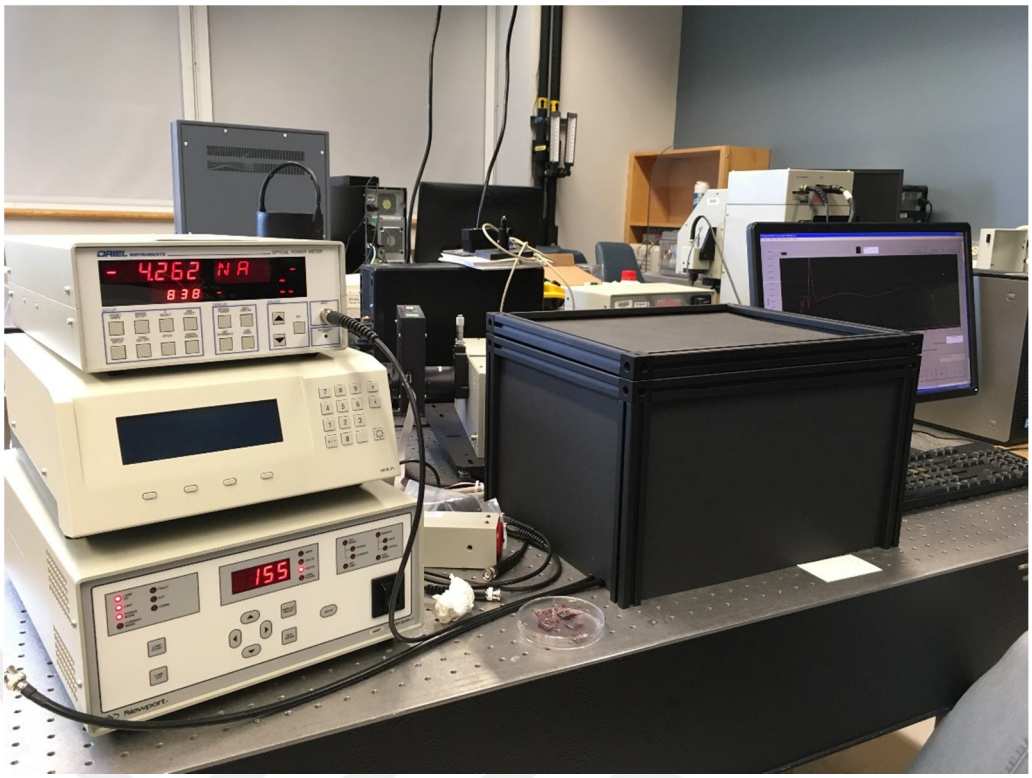


Şekil 3.9. Newport ve ATLAS solar simülatörlerin resimleri.

3.3.2. Dış Kuantum Verimi (IPCE) Ölçümleri

Güneş hücrelerinde önemli karakterizasyon tekniklerinden biri de gelen fotonların ne kadarının akıma dönüştüğünün hesaplanmasını sağlayan (Incident photon to current efficiency, IPCE) fotonun akıma dönüşüm verimi analizidir. Bu teknik, dış kuantum verimi (External Quantum Efficiency, EQE) olarak da isimlendirlir. IPCE tekniği soğurmaya bağlı olarak yük üretiminin nasıl değiştiğini göstermesi açısından büyük önem taşır. Temel olarak bir güneş hücresine bellirli bir dalga boyunda gönderilen foton sayısı ile güneş hücresi tarafından üretilen elektron sayısının oranlanması prensibine dayanır. Analizi yapılan bir güneş hücresinin, üzerine gelen tüm fotonları elektrona dönüştürebilmesi %100 verimle çalışması anlamına gelir. Genellikle karanlık bir ortamda tutulan IPCE dedektörü, bir silisyum güneş hücresi veya fotodedektörle kalibre edildikten sonra istenilen numune yerleştirilerek analiz edilir. Bazı sistemlerde sinyalin kare dalga elde edilmesi amacı ile bir pervane (chopper) bulunur. Her bir dalga boyuna karşılık gelen verim değeri okunarak dış kuantum verimi eğrileri elde edilir.

Yapılan çalışmalar sırasında üretilen güneş hücrelerinin kuantum verimleri, Şekil 3.11'de görülen Oriel Newport marka modelli cihaz ile glove box dışında, enkapsüle edilerek ölçülmüştür.



Şekil 3.11. Dış kuantum verimliliği çalışmalarında kullanılan Newport IPCE ölçüm sistemi.

3.3.3. Yüzey Karakterizasyonları

Üretilen ince filmlerin, teknolojik uygulamalarda yer bulması, aygıt performanslarının artırılarak, maliyetlerin düşürülmesi sonucunda günlük hayatta kullanılabilen cihazların ticari olarak üretilmesi amacı ile karakterize edilerek uygun üretim parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle güneş hücrelerinin üretimi sırasında kullanılan ince film tabakaları, hem aygıt halinde hem de silisyum levhalar veya TCO kaplı cam yüzeyler üzerinde büyütülerek, optik, elemental, ve morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurma Spektroskopisi

Mor ötesi ve görünür bölge soğurma tekniği diğer optik spektroskopi teknikleri gibi belirli dalga boyu aralığındaki ışının ince film tarafından absorplanması ilkesine dayanır. Monokromatörden geçerek dalga boylarına ayrılan ışık demeti malzemenin içerisinden geçerek dedektöre ulaşır. Her bir dalga boyu için dedektörden okunan foton miktarına karşılık grafiği çizdirilir. Böylece malzeme içerisinde ne kadar foton absorplandığı görülmüş olur. Bu çalışmada hazırlanan tüm ince filmlerin ve nano

sütunların soğurma spektrumları, Shimadzu UV-3600 marka ve modelli cihaz ile elde edilmiştir. Üretilen ince filmlerin optik soğurumları 400 ile 900 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

X-Işını Kırınım Metodu (XRD)

1895 yılında Wilhelm Röntgen tarafından x-ışınlarının keşfedilmesinden sonra bu ışınların tanecik yapısında mı yoksa dalga şeklinde mi yayıldığını araştıran W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg kristal malzemeler üzerine düşen x-ışınlarının belirli bir düzende kırındığını keşfettiler. Bu keşiften daha da önemli olarak, kırınmanın x-ışının dalga boyu ile ile kristal atomları arasındaki mesafenin $n\lambda=2d\sin\theta$ eşitliği ile açıklanabilceğini ifade etmişlerdir. Bragg eşitliği olarak bilinen bu ifadede n; bir sabiti, λ; malzeme üzerine gönderilen x-ışınlarının dalga boyunu, d ise komşu atomik tabakalar arasındaki uzaklığı ifade etmektedir. Bu metod ile gerçekleştirilen kristal yapı analizi x-ışınları kırınım yöntemi (XRD), olarak adlandırılır. Günümüzde x-ışınlarının çok küçük açılar ile yüzeyden saçılmasını inceleyerek moleküler kristal düzlemlerini ve yapılarını aydınlatan (Small Angle X-ray Scattering) SAXS, (Grazing Incidence X-ray Diffraction) GXID gibi XRD yönteminin daha gelişmiş ve özel amaçlara yönelik türevleri yapı analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada Bruker D8 Advance marka ve modelli XRD cihazı kullanılarak, ince film olarak büyütülen $MAPI_3$ perovskit kristallerinin yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir.

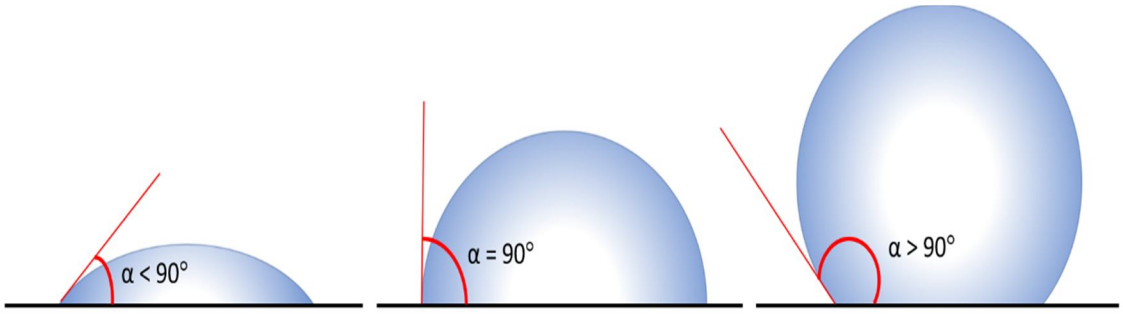
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

İnce film elektronik aygıtların performansı üzerinde, film morfolojisinin ve pürüzlülüğün etkisi çok önemlidir. Genel olarak düşük pürüzlülük değerleri, daha iyi film kalitesini ve morfolojisini işaret eder. İnce film kalitesinin optimizasyonu bakımından pürüzlülük en önemli parametredir. Pürüzlülük değerinin ölçülmesi için kullanılabilecek en güçlü deneysel yöntemlerden biri Taramalı Kuvvet Mikroskobu veya Atomik Kuvvet Mikroskobu olarak bilinen yüzey görüntüleme tekniğidir. Bu teknikte esnek bir manivela ve buna bağlı ucu çok inceltilmiş bir iğne yardımıyla yüzey çok küçük adımlarla taranır. Görüntülenmek istenilen yüzeye bağlı olarak, tarama işleminde ince uç (tip) yüzeye değerek ölçüm alınabildiği gibi, yüzeyle olan elektriksel etkileşimin manivelanın titreşimleri üzerine olan etkilerinin gözlendiği temassız

ölçümlerde alınabilmektedir. Bir lazer demeti yardımıyla manivelanın ne kadar eğildiği veya titreşim frekanslarının yükselip alçalmasına bağlı olarak bilgisayar yardımıyla yüzeyin üç boyutlu görüntüsü elde edilir. AFM tekniğinin en güçlü özelliklerinden biri yüzeye ait tüm sayısal değerlerin bilgisayar yardımıyla hesaplanarak görüntü oluşturulmasıdır. Bu nedenle görüntüsü alınan bir yüzeyin istenilen bölgesindeki pürüzlülük değerleri, mikroskobun yazılımı ile kolayce bulunmaktadır. Bu çalışmada bazı perovskit yüzeylerinin görüntülenmesi ve pürüzlülük değerlerinin bulunmasında NT-MDT, AFM NTEGRA Solaris marka ve modelli cihaz kullanılmıştır.

Temas Açısı Analizi

Yüzey gerilimi, sıvıların yüzey alanlarını arttırmaya ve genişletmeye karşı gösterdikleri direnç olarak tanımlanır. Yüzey molekülleri ile su molekülleri arasındaki çekim (adhezyon) kuvveti su moleküllerinin kendi aralarındaki çekim (kohezyon) kuvvetinden büyükse su damlası yüzeyde yayılır. Temas veya kontak açısı ölçümlerinde, yüzeyle sıvı arasındaki adhezyon kuvvetinin büyüklüğü ölçülür. Yüzeyin su tutucu (hidrofilik) veya su itiçi (hidrofobik) olmasına göre yüzeye bırakılan bir su damlasının, yüzeyle temas ettiği noktadaki yüzey ve su damlasının yüzeyi arasındaki açı ölçülerek, yüzeyin potansiyeli belirlenir. (Förch ve ark., 2009).



Şekil 3.12. Yüzey gerilimi ile farklı yüzeylerden elde edilen temas açılarının şematik gösterimi.

Şekil 3.12'de görüldüğü gibi sıvı ile yüzey arasındaki açı ne kadar büyük olursa yüzey o kadar hidrofobiktir. Yüzeydeki molekül yapısı kadar yüzeyin pürüzlülüğü de su itiçiliği etkiler. Pürüzlülük arttıkça yüzey daha da hidrofobik olur. Bu çalışmada iskelet yapının desenlenmesi sırasında büyütülen organik tek kristal nano sütunların, pürüzlülüğe bağlı olarak su itiçiliği ne kadar artırdığı kontak açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Yüzey kontak açısı analizlerinde sıvı olarak saf su kullanılmış ve yüzey

üzerindeki üç farklı noktadan ölçümler tekrarlanmıştır. Kontak açısı ölçümleri Dataphysics OCA 50 marka ve modelli cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskopları, aydınlatma kaynağı olarak hızlandırılmış elektron demeti kullanan cihazlardır. Kullanılan elektronların dalga boyları görünür bölgededeki fotonlara göre 10^5 kat daha kısa olduğundan, optik mikroskoplara göre çok daha güçlü bir çözünürlüğe sahiptirler (1nm) ve optik mikroskoplara göre 5000 kat daha fazla büyütme imkanına sahiptirler.

Taramalı elektron mikroskopları (SEM), elektron demetinin odaklanması ile yüzeyi tarayarak görüntü veren mikroskop türleridir. Atomik kuvvet mikroskoplarında olduğu gibi yüzeyin taranması ile görüntü alan taramalı mikroskop ailesinin bir üyesidir. AFM cihazlarında kullanılan sivri uçlu tipler yerine elektron demetinin kullanılması ile iki boyutlu görüntüler elde edilir. Genellikle SEM cihazlarında örnekler vakum altında bir hazneye yerleştirilir ve bu haznenin kuru olması hem vakum hem de görüntü kalitesi açısından önemlidir. Örnek yüzeyindeki atomlarla etkileşen elektronlardan elde edilen sinyallerin işlenmesi ile yüzey topografisi ve elemental kompozisyonu görüntü olarak bir ekran üzerinde oluşturulur. Çoğunlukla yüksek çözünürlüklü görüntü elde edebilmek için örnek yüzeyinden yayılan ikincil elektronların dedekte edilmesi yöntemi uygulanır. Örnek yüzeyinden koparılan ikincil elektronların miktarı odaklanan elektron demetinin yüzeye geliş açısı ile ilgili olduğundan, topografik görüntüler daha yüksek çözünürlüklerde elde edilir. Bunun yanı sıra demetten saçılan elektronların veya karakteristik x-ışınlarının dedekte edilmesi ile elemental analizler de gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında üretilen nano yapılar ve ince filmler, Zeiss Evo ve FEI Magellan 400 marka ve modelli SEM cihazları kullanılarak yüzey görüntüleri alınmıştır.

Film Kalınlıklarının Ölçümü

Güneş hücrelerinin elektriksel davranışları ve performansı üzerinde, büyütülen ince filmlerin kalınlığı, çok etkilidir. Bu tez çalışmasında büyütülen ince filmlerin kalınlıkları Bruker Dektak XT ve AEP Technology NanoMap 500LS marka ve modelli iki farklı mekanik profilometre ile belirlenmiştir. Prensip olarak AFM ile çok benzer bir

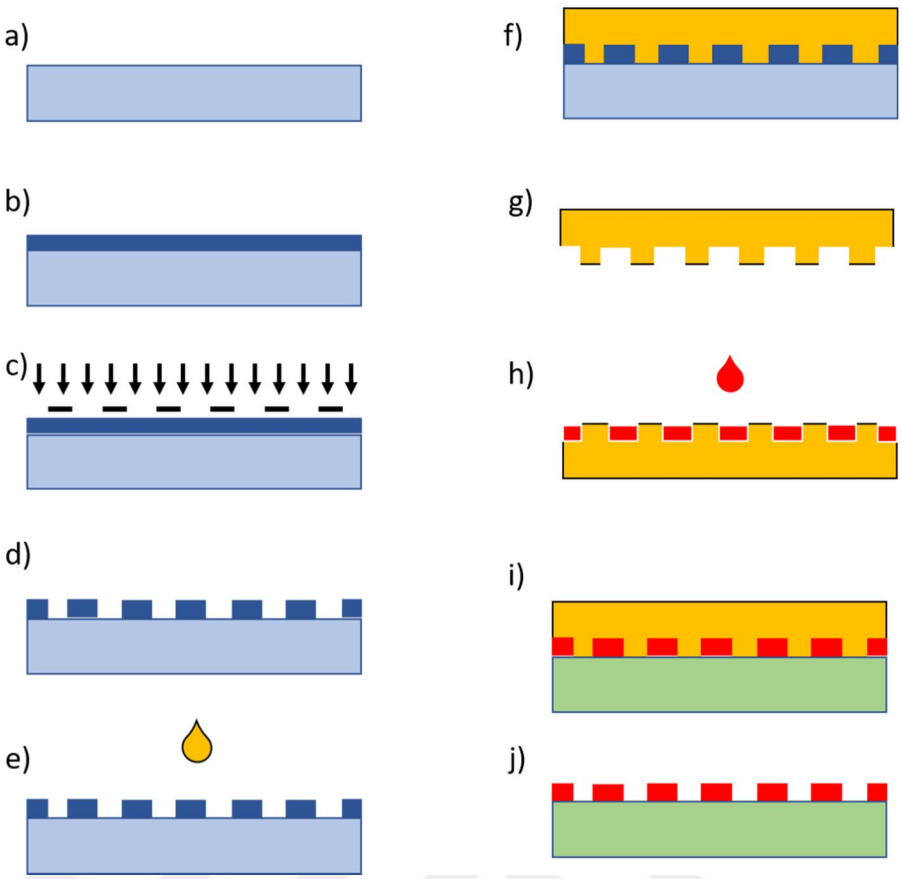
çalışma yapısına sahip olan profilometre cihazları üç boyutlu olarak haraket eden bir örnek tutucuya sahiptir. Cihazın ölçüm sistemine entegre olarak bulunan sivri uçlu mekanik bir kol, örnek yüzeyine belirli bir kuvvetle temas edecek şekilde çizgisel bir yörüngede hareket ettirilir. Bu sırada yüzeydeki farklı noktaların yüksekliğine göre basamak veya çukur konumları belirlenerek yüzeyin profili çıkarılır. Genellikle ince film kalınlığının bulunması amacı ile film yüzeyi çizlir veya bir kısmı çözücü yardımıyla silinerek, film ve alttaş yüzeyi arasındaki yükseklik farkından ince filmin kalınlığı 10nm' ye kadar tespit edilir.

Morötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS)

Grafen ve organik nanosütunlar ile modifiye edilen yüzeylerin iş fonksiyonlarının ölçülmesi için bu yöntem kullanılmıştır. UPS yöntemi vakum ortamındaki yüzeylere UV enerjili fotonlar gönderilerek elektron kopartılması esasına dayanır. Yüzeyden kopartılan elektronların dedektöre ulaşması için, ölçülen yüzey iletken olmalıdır ve dedektör ile yüzey arasına elektriksel bir potansiyel uygulanır. UPS içerisinde gönderilen fotonların enerjisi ve yüzeyden kopan elektronların kinetik enerjisi arasındaki fark ile yüzeyin iş fonksiyonu hesaplanır. Bu çalışmada, UV kaynağı olarak helyum boşalma lambalı (He I line, 21.2 eV) ve yarı küresel SPHERA enerji analizörü bulunan Omicron Nanotechnology, Model ESCA+S marka ve modelli UPS cihazı kullanılmıştır. Bütün örneklere -3V negatif bias uygulanmış ve sonuçlar bunu dengelemek için 3 eV kaydırılarak rapor edilmiştir.

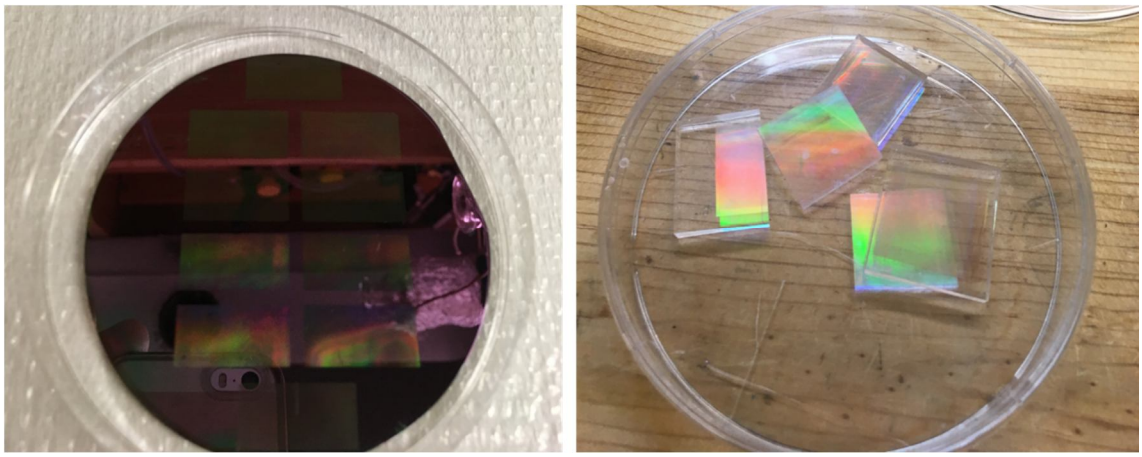
3.4. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışma kapsamında ana kalıplar temiz oda içerisinde maske hizalayıcı ile üretilmiştir. Ana kalıpların üretimi için Silisyum levhaların üzerine kaplanan fotoresist, 1µm boyunda ve aralarında 1µm boşluklar kalacak şekilde desenlenmiştir. Şekil 3.12'de PDMS baskılama için ana kalıp ve mühür üretiminin şematik gösterimi sunulmuştur.



Şekil 3.13. a) Siliyum levha b) Fotoresist kaplaması c) UV ışıkla maskedeki desenin fotoresiste geçirilmesi d) yıkama sonrası desenin silisyum levha üzerinde eldesi e) PDMS çözeltisinin ana kalıp üzerine dökülmesi f) PDMS mühürün oluşturulması g) PDMS mühürün kalıptan ayrılması h) PDMS mühür üzerine kaplanacak çözeltinin yüklenmesi i) Yüklenen çözeltinin desenlenecek yüzey üzerine yerleştirilerek ısıtılması j) Mühürün kaldırılarak desenlenmiş yüzeyin eldesi.

Şekil 3.13.a-d'de şematik olarak ana kalıp üretimin dört temel aşamasını Şekil3.13.e-g ise PDMS mühürün üretim basamakları gösterilmektedir. Üretilen ana kalıp ile cam üzerine bir kaç damla FTS vakumlu bir kap içerisinde, oda sıcaklığında iki saat bekletilerek FTS moleküllerinin ana kalıp üzerine tutunması sağlanır. Uçlarında çok uzun alkil zincirler bulunan FTS molekülleri, yüzeyde çok hidrofobik bir kaplama oluşturarak, silisyum levhanın ve üzerinde deseni oluşturan fotoresistin PDMS çözeltisine yapışmasını engellemektedir. 1:10 oranında çapraz bağlayıcı ile karıştırılan PDSM çözeltisi bir petri kabı içerisinde bu kalıpların üzerine kaplanarak yaklaşık 0.5 cm kalınlığında PDMS mühürler elde edilmiştir. Bu amaçla kullanılan ana kalıpların ve üretilen PDMS mühürler Şekil 3.14'de görülmektedir.



Şekil 3.14. PDMS mühürlerin üretiminde kullanılan silisyum levha üzerinde üretilen kalıplar ve PDMS mühürlerin resmi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada iskelet yapılarla güneş hücrelerinin üretimine geçilmeden önce, perovskit yapısının oluşturulabilmesi için, kaynak araştırması kısmında bahsedilen yöntemlerin bir çoğu denenmiştir. Çalışma süresince literatüre yeni giren perovskit üretim teknikleri de kullanılarak, bu yöntemlerden de faydalanılmıştır. İlk aşamada düşük maliyeti ve kolay üretim koşulları nedeni ile düzlemsel güneş hücresi yapısında başarılı bir perovskit ince film elde edilmeye çalışılmıştır. Bu nedenle, apolar çözücülerle yıkama metodu kullanılarak, farklı çözücüler ve farklı miktarlar denenerek optimize edilmiştir (Kara ve ark., 2016).

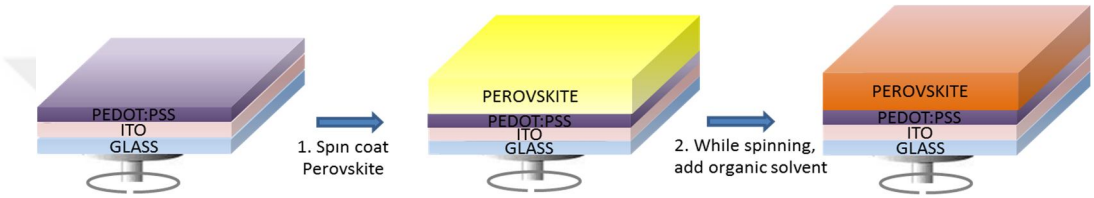
4.1. Düzlemsel Yapılarda Hibrit Perovskit Güneş Hücreleri

Perovskit güneş hücreleri literatürde pekçok farklı yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemler içerisinde anti solvent yıkama metodu, iki basamaklı ıslak yöntemler veya ACN çözeltisi gibi oldukça popüler yöntemlerin yanı sıra, anti çözücü buharı kullanmak, iki basamaklı çift tabaka ısıtma gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında kullanılan yöntemler aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

4.1.1. Apolar Çözücülerle Yıkama Metodu ile Üretilen Perovskit Güneş Hücreleri

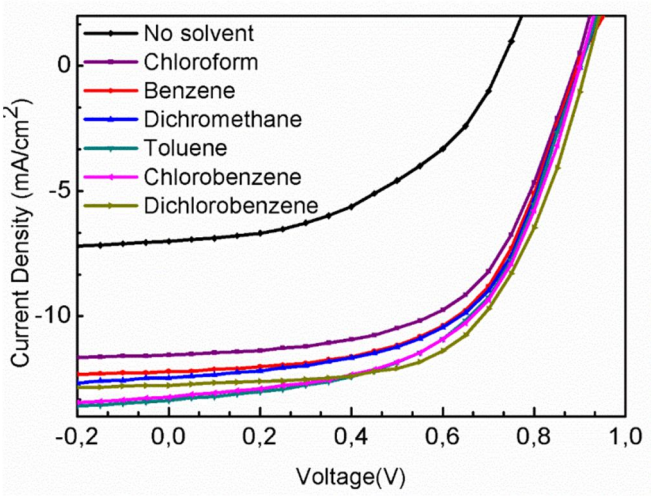
Düzlemsel yapıdaki hetero eklem hibrit perovskit güneş hücreleri ITO ve FTO kaplı camlar üzerinde PEDOT:PSS/$MAPbI_3$/PCBM ince filmlerin üstüste kaplanması ile üretilmişlerdir. PIN yapısındaki bu hücrelerde katod elektrodu olarak 100nm Ag kullanılmıştır. Aşındırılan ve temizlenen ITO kaplı camlar, Clevios P VP Al 4083 PEDOT:PSS çözeltisi kullanılarak, 5000 rpm'de 30 saniyede dinamik dönü kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. PEDOT:PSS kaplı camlar 20 dk boyunca 120°C'de sıcak hotplate üzerine yerleştirilerek laboratuvar (hava) ortamında tavlanmıştır. GBL çözücüsü ile 1,23M 1:1 oranda PbI_2:MAI karışımından elde edilen $MAPbI_3$ çözeltisinin çökmesi için bir gece beklenmiş ve üstte kalan çözelti kullanılmıştır. PEDOT:PSS ince filmlerin üzeri, 3500 rpm'de 40 s süresince statik dönü kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Şekil 4.1'de şematik olarak görülen apolar çözücü yıkama yöntemi kullanılarak, perovskit katmanının üretilmesi amacı ile $MAPbI_3$ çözeltisi dönü kaplama

cihazında dönerken 20. saniyede, üzerine farklı apolar çözücüler damlatılmıştır. Apolar çözücü olarak bu çalışmada toluen, kloroform, benzen, klorobenzen, dikolorobenzen ve dikolrometan kullanılmıştır. Üretilen $MAPbI_3$ ince filmler labaratuvar ortamında, ısıtıcı üzerinde 80°C'ta 5 dk tavlanarak fazlalık çözücülerin buharlaşması sağlanmıştır. Kütlece %3'lük (30mg/ml) PCBM çözeltisi 2500 rpm'de 60 s boyunca dönü kaplama ile kaplanarak glovebox içerisinde, ısıtıcı üzerinde 80°C'ta 20 dk boyunca tavlanmıştır. Güneş hücrelerinin üretimi 100 nm Ag (4.2 eV) katod elektrotları kaplanarak tamamlanmış ve I-V ölçümleri glovebox içerisindeki solar simülatörde gerçekleştirilmiştir.



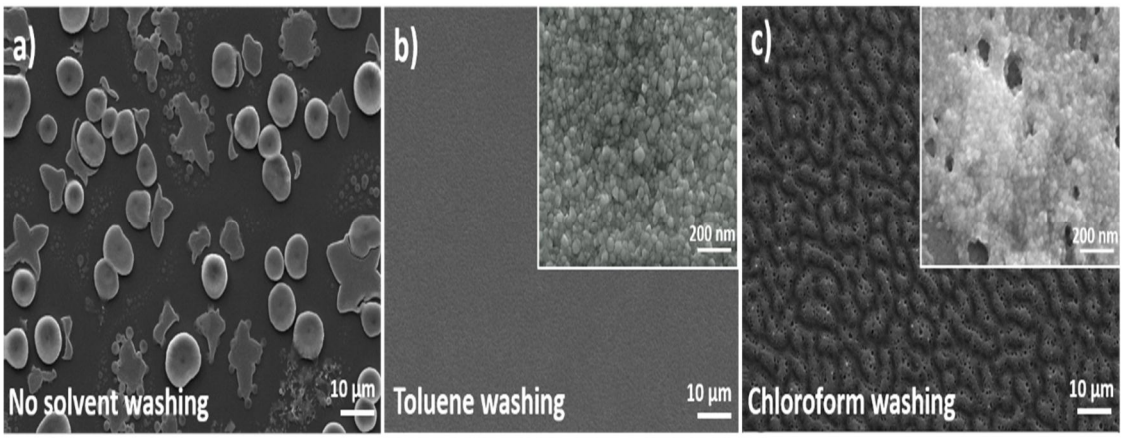
Şekil 4.1. Apolar çözücü yıkama yöntemi ile perovskit eldesinin şematik gösterimi ((Kara ve ark., 2016)'dan izin alınmıştır).

Şekil 4.2'de farklı çözücüler ile yıkama işleminin uygulandığı ve uygulanmadığı durumlarda üretilen güneş hücrelerinin I-V karakteristikleri görülmektedir. Isıtma ile kristallendirilerek üretilen güneş hücrelerinin tersine farklı çözücüler ile yıkanarak üretilen güneş hücrelerinin daha verimli çalıştığı gözlemlenmiştir. Bu durumun en önemli nedeni olarak elde edilen perovskit kristallerinin morfolojisindeki iyileşme olduğu düşünülmektedir. En yüksek hücre performansını, %9,54 verimle, Toluen ile yıkama işlemi sonucunda elde edilen perovskit ince filmlerin kullanıldığı güneş hücreleri göstermiştir. V_{oc}, J_{sc} ve FF değerleri sırasıyla 900 mV, 13,24 mA/cm^2 ve %56 olarak elde edilmiştir.



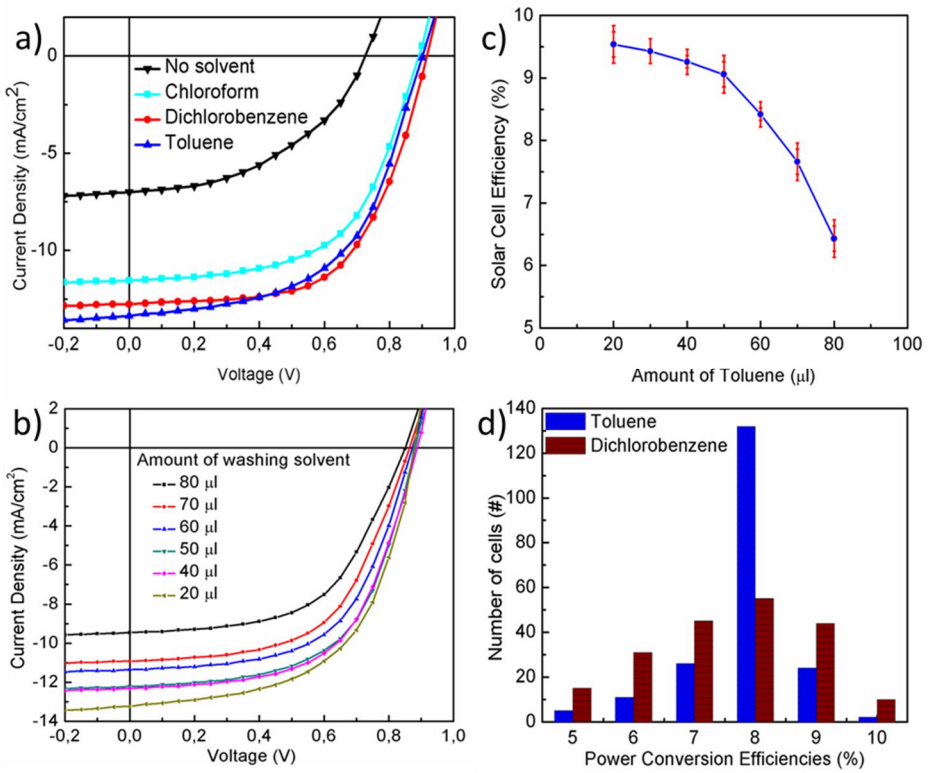
Şekil 4.2. Farklı apolar çözücüler ile yıkama sonucu üretilen hücrelerin ışık altında elde edilen I-V eğrileri ((Kara ve ark., 2016)'dan izin alınmıştır).

Apolar çözücüler ile yıkama ve ısıtma ile kristallendirme yöntemleri ile elde edilen perovskit ince filmlerin morfolojisi son derece farklı olmaktadır. Şekil 4.3.a'da sadece ısıtma ile kristallendirilen perovskit kristallerinin SEM görüntülerinde birbirleri ile temas etmeyen adacıklar şeklinde oluştukları görülmektedir. Bu çalışmada ıstarak kristallendirme metodu ile üretilen hücrelerin EDV'lerinin %4 ün altında olduğu gözlenmiştir. Çözücü yıkama metodu ile elde edilen kristallerin homojen bir şekilde yüzeye kaplandığı ve bir ince film oluşturduğu görülmüştür. Bu metod kullanılarak elde edilen ince filmlerin morfolojisi uygulanan çözücüye ve miktara bağlı olarak büyük değişiklik göstermektedir. Şekil 4.3.b ve c'de Toluen ve kloroform ile yıkanarak elde edilen perovskit yüzeyler arasındaki fark net bir şekilde görülmektedir. Buna bağlı olarak bu yüzeyler ile üretilen hücrelerin performanslarında da önemli farklılıklar ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.3. (a) Isıtma ilekristallendirilen ve (b) Toluen (c) kloroform ile yıkanarak elde edilen perovskit yüzeylerinin SEM görüntüleri ((Kara ve ark., 2016)'dan izin alınmıştır).

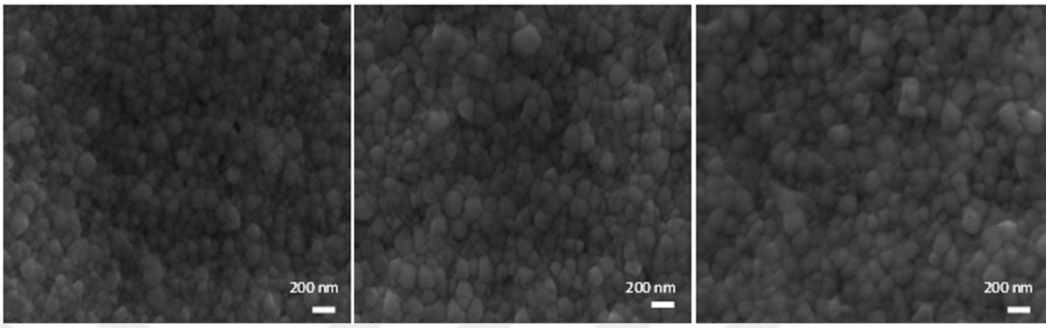
Bu çalışmada yıkama çözücüsü olarak kullanılan malzemeler ile üretilen güneş hücrelerinden elde edilen veriler ışığında en yüksek performans kloroform, diklorobenzen ve toluen ile elde edilmiştir. Aşağıdaki Şekil 4.4.a'da bu çözücüler ile üretilen en verimli hücrelerin karşılaştırmalı I-V eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.4. a) Toluen, diklorobenzen, ve kloroform yıkama çözücüleri ile sadece ısıtma ile üretilen güneş hücrelerinin kaşılaştırmalı I-V eğrileri, b) Toluene ile üretilen hücrelerin çözücü miktarına bağlı olarak değişen I-V eğrileri, c) Tolen miktarı ile hücre performansının değişim grafiği, d) Tolen ve dikolorobenzen çözücülerinin yıkama çözücüsü olarak kullanıldığında üretilen hücrelerin verime bağlı tekrarlanabilirliğinin sütun grafiği ((Kara ve ark., 2016) 'dan izin alınmıştır).

Hücre performansını etkileyen bir diğer faktörün kullanılan yıkama çözücüsünün miktarı olduğu gözlemlenmiş yapılan çalışmalarda Şekil 4.4.b'de görüldüğü gibi 20µl yıkama çözücüsünün en yüksek verimi verdiği görülmüştür. %9,54 olan verimin çözücü miktarı 80 µl'ye çıkarıldığında, %7'nin altına düştüğü gözlemlenmiştir. Tekararlanabilirlik açısından toluen daha keskin bir pik vermis ve üretilen hücrelerin yarıdan fazlası %8 civarında verim gösterirken, diklorobenzen ile üretilen hücrelerin daha yayvan bir dağılım gösterdiği görülmüştür.

Toluen miktarının azalması perovskit film morfolojisinde kristal taneciklerinin büyümesini sağlayarak hücre performansının artmasını sağladığı düşünülmektedir. Morfoloji çalışmalarında toluene mikarı ile perovskit yüzeyindeki değişim alınan SEM görüntüleri Şekil 4.5'de görülmektedir. 80 µl yıkama çözücüsü ile üretilen perovskit filmlerdeki taneciklerin 20 µl ile üretilene göre, daha küçük oldukları görülmektedir.

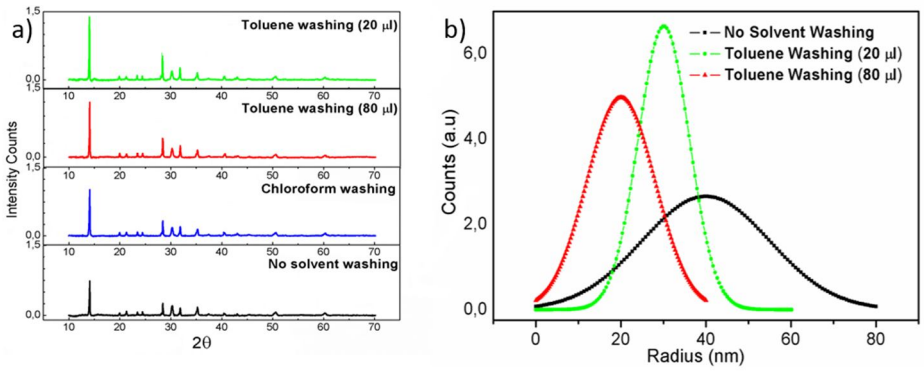


Şekil 4.5. Soldan başlayarak 80,50 ve 20µl Toluen kullanılarak elde edilen perovskit yüzeylerinin SEM görüntüleri ((Kara ve ark., 2016) 'dan izin alınmıştır).

Bu çalışmada üretilen perovskit kristallerinin XRD ve SAXS çalışmalarına da yer verilmiştir. Şekil4.6.a'da görülen karşılaştırmalı XRD difraktogramlarında piklerin yerinde önemli bir kayma olmadığı ve üretilen perovskit kristal yapısının literatürle uyumlu olduğu fakat pik yüksekliklerinde farklılıklar olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçlarımızla uyumlu olarak en yüksek pik şiddeti, 20 µl toluene ile yıkanarak üretilen perovskit ince filmlerinden elde edilmiştir. Perovskit taneciklerin boyut analizi için SAXS ölçümleri alınmış ve denk. (4.1) de verilen Scherer eşitliği kullanılarak tanecik boyut analizi yapılmıştır.

$$t = K\lambda/(B\cos\theta) \qquad (4.1)$$

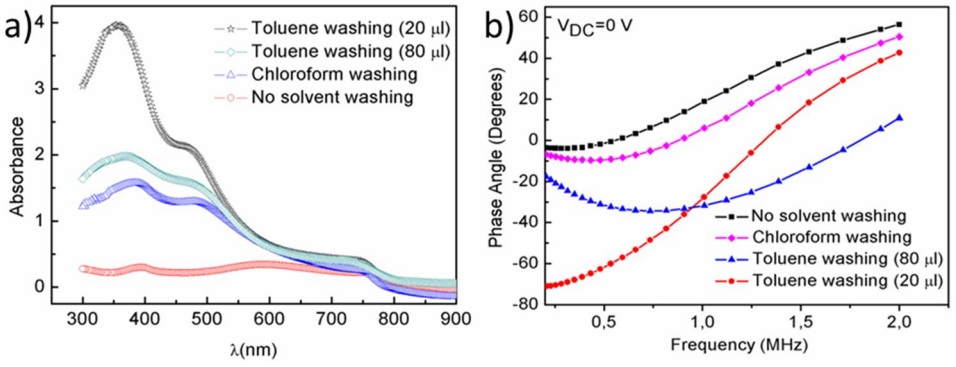
Bu ifadede, t kristallerin tanecik boyutu, K Scherer sabiti (yaklaşık 1 alınır), λ X-Ray dalga boyu, θ Bragg açısıdır. En büyük taneciklerin ısıtma ile kristallendirme sonucunda elde edildiği gözlenmiştir. Hücre performansının çok düşük olmasına rağmen tanecik boyutlarının büyük olması, üretilen kristallerin birbirlerinden ayrı ve homojen olmaması ile açıklanmıştır.



Şekil 4.6. Elde edilen perovskit ince filmlerin XRD ve SAXS sonuçları ((Kara ve ark., 2016) 'dan izin alınmıştır).

Ölçüm sonuçları SEM görüntüleri ile uyum sonuçlar vermiş ve 20 µl toluene ile yıkama sonucunda ortalama 30 nm çapında perovskit kristal tanecikleri üretildiği gözlemlenmiştir. 80µl toluene kullanıldığında bu değerin 20 nm'ye düştüğü görülmüştür. Daha küçük perovskit kristallerinin birim alanda daha fazla tanecik sınırları (grain boundaries) içermesinden dolayı, elektriksel yüklerin taşınmasında daha yüksek direçle karşılaştıkları ve bu nedenle daha düşük hücre performansına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.7.a'da görülen UV-Vis soğurma eğrileri, XRD ölçümlerinden alınan sonuçlarla uyumludur. Soğurma spektrumu en iyi kristallenmenin gözlendiği 20 µl çözücü ile yıkanan incefilmlerin en yüksek soğurumu yaptığını göstermektedir. Isıtma ile kristallendirilen perovskit yapılar, içerdikleri büyük boşluklar nedeni ile en az miktarda ışığı soğurmaktadır.

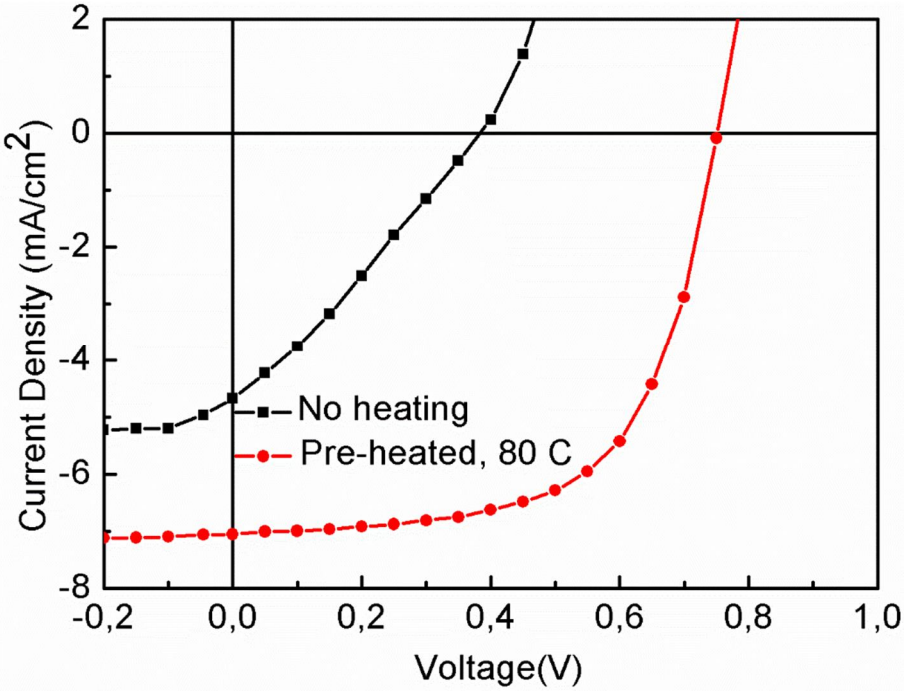


Şekil 4.7. Kloroform ve toluen çözücüleri ile yıkama ve ısıtma ile kristallendirme yöntemleri ile üretilen perovskit güneş hücrelerinden elde edilen UV-Vis ve faz açısı ölçüm sonuçları ((Kara ve ark., 2016) 'dan izin alınmıştır).

XRD ve absorbsiyon çalışmalarıen iyi kristalizasyonun 20 µl'lik yıkama çözücüsü ile elde edildiğini göstermesine rağmen daha yüksek hücre performansının nedenini tek başına açıklamakta zayıf kaldığından, bu çalışmada arayüzeylerdeki kapasitif etkileri incelemek adına elektriksel ölçümler de yapılmıştır. Şekil4.7.b'de görülen Bode grafiğinde, farklı hücrelerin frekansa bağlı faz açısı değişimleri sunulmuştur. 20 µl toluen ile yıkanan perovskit hücrelerin düşük frekanslarda daha yüksek kapasitif özellik gösterirken, 80 µl yıkama çözücüsü kullanılan hücrelerin, çok hafif bir negatif bölgeye kayma gösterdikleri gözlemlenmişitir. Kloroform ve ısıtma ile kristallendirme ile üretilen hücrelerde ise kapasitif bölgede hiçbir sinyal alınamamıştır. Kapasitif özelliğin artışı birbirinden ayrılan yüklerin arayüzeylerde biriktiğini işaret etmektedir. Bu nedenle en iyi eklem bölgesinin 20 µl toluen yıkaması ile elde edildiği düşünülmektedir.

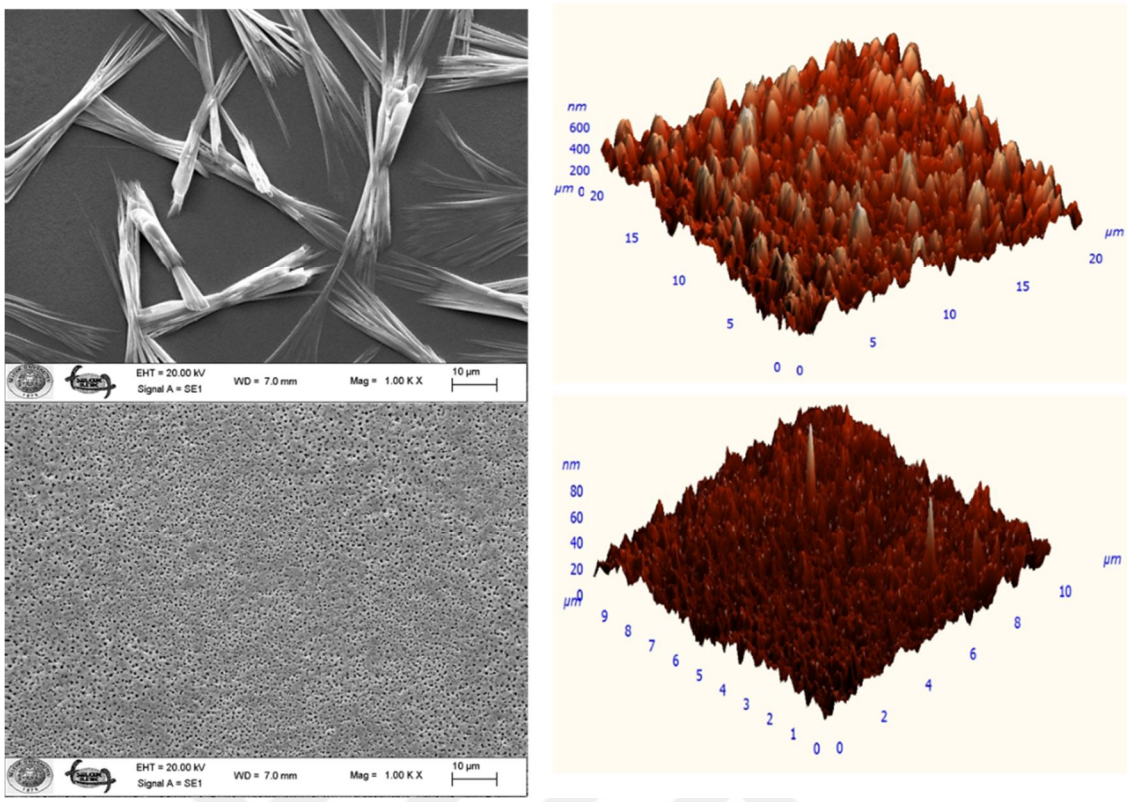
4.1.2. Isıtma ile Kristallendirilerek Üretilen Perovskit Güneş Hücreleri

Isıtma ile kristallendirme yöntemi daha önce bahsedilen GBL çözücüsü ile hazırlanan 1,23M lık çözelti ile denenmiş fakat olumsuz sonuçlar alınmıştır. Bu nedenle aynı yöntem DMF içerisinde 1:1 oranda 1,23M hazırlanan MAPI3 çözeltisi ile denenmişitir. Bu çalışmada PEDOT:PSS ince filmler ile kaplanan, ITO kaplı camların, ısıtıcı üzerinde önceden 80°C'ye kadar ısıtılan ısıtıcıya konulan örneklerde daha iyi perovskit ince filmler elde edildiği gözlemlenmiştir. PEDOT:PSS/MAPI3/PCBM yapısında üretilen bu düzlemsel güneş hücrelerinden elde edilen I-V eğrileri Şekil4.8'de görülmektedir. Önceden alttaşın ısıtılması dönü kaplama sırasında DMF'in çok daha hızlı buharlaşmasına dolayısı ile daha hızlı bir kristallenme gerçekleşmesine neden olmuştur. Bu yöntemle üretilen güneş hücrelerinin özellikle daha yüksek FF parametresinin yüksek olması, arayüzeylerde daha iyi bir perovskit film morfolojisini, dolayısı ile daha iyi bir diyot üretildiğini göstermektedir.



Şekil4.8. Alttaş ısıtma ile üretilen güneş hücrelerinin karşılaştırmalı I-V eğrileri ((Kara ve ark., 2016)'dan izin alınmıştır).

Hızlı kristallenmenin morfoloji üzerindeki etkileri AFM ve SEM görüntülerinde görülmektedir. Alttaşın oda sıcaklığında olduğu yüzeyler DMF buharlaşırken kümelenerek fiyonk benzeri kristal yapılar oluştururken, önceden ısıtılmış yüzeylerde çok daha homojen ince filmlerin oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 4.9'da görülen AFM sonuçlarına göre önceden ısıtılmış film yüzeyinde maksimum 80 nm lik çukur ve tepeler görülürken, ısıtılmamış alttaşların yüzeyinde bu değer 500 nm'ye kadar çıkmaktadır. Morfolojinin bu kadar değişmesi güneş hücresi performanslarına da yansımış ve ısıtılmadan üretilen hücrenin verimi %0,74 olurken, önceden ısıtılarak üretilen hücrelerde verim %4,67 olarak ölçülmüştür. Diğer güneş hücresi parametreleri de, Çizelge 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.9. Alttaş ısıtma yöntemi ile DMF çözeltisinden elde edilen $MAPI_3$ perovskit yüzeylerinin SEM ve AFM görüntüleri ((Kara ve ark., 2016) 'dan izin alınmıştır).

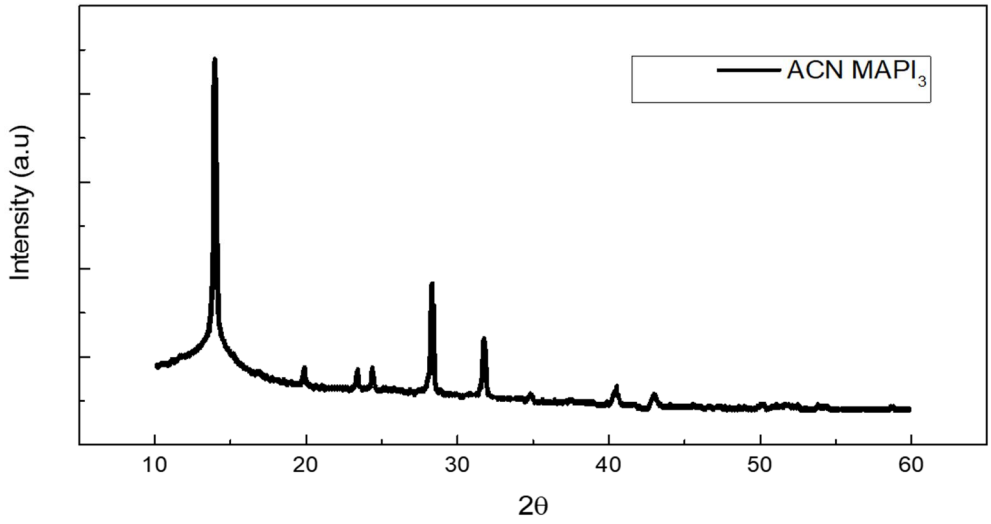
Çizelge 4.1. Alttaş ısıtma yöntemi ile elde edilen $MAPI_3$ perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	Verim (%)
Oda Sıcaklığında	300	5,38	0,32	0,74
Önceden Isıtılmış (80 °C)	700	7,05	0,58	4,67

4.1.3. ACN Çözeltisi Kullanılarak Üretilen Perovskit Güneş Hücreleri

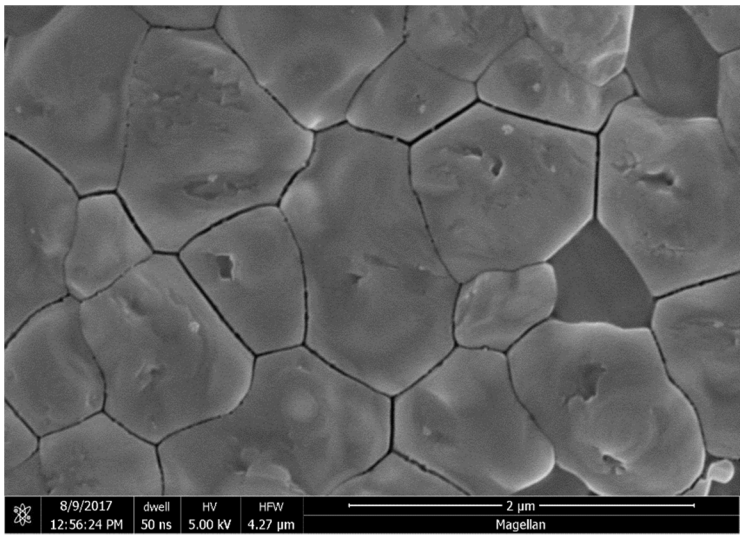
Bu çalışma kapsamında GBL ve DMF çözücüleri dışında daha düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olan ACN içerisinde perovskit çözeltileri hazırlanmıştır. Bunun en önemli nedeni nano yapılar bölümünde detayları verilecek olan yüzey pürüzlülüğünün artması ve fitalosiyanin boşluk iletim malzemesi nedeni ile elde edilen hidrofobik yüzeyler üzerinde perovskit katmanın kaplanmasının çok zor olmasıdır. ACN çözeltisi ile üretilen güneş hücreleri de daha önce belirtilen düzlemsel yapılı PIN mimarisinde olup yük iletim katmanları aynı kalınlık ve prosedürler takip edilerek üretilmiştir.

ACN çözeltisi ile üretilen $MAPbI_3$ kristallerinden elde edilen XRD sonuçları yüzeyde $MAPbI_3$ ince filmin oluştuğunu göstermektedir. Perovskit yapısının XRD difraktogramında 13,8°, 28,4°, 31,9° ve 42,4°'de görülen pikler $MAPbI_3$'ün sırasıyla (110), (220), (210) ve (330) karakteristik düzlemlerine karşılık gelmektedir ve GBL ile üretilen perovskit yapısı ile de uyum içerisindedir.



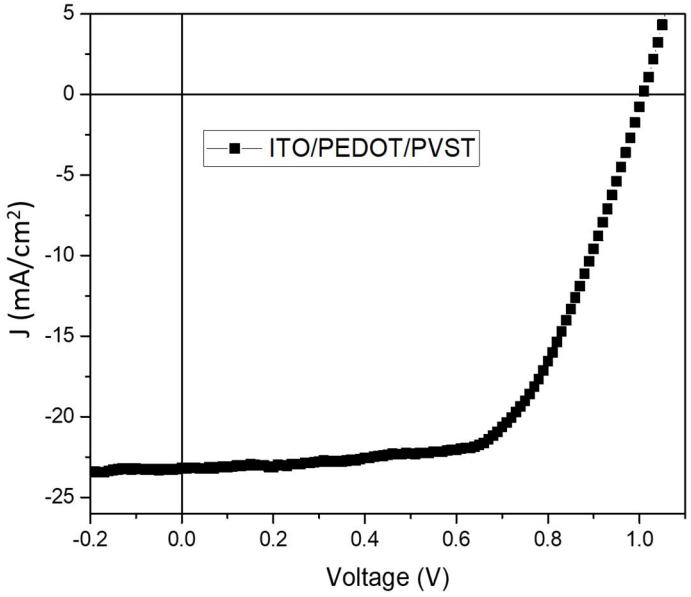
Şekil 4.10. ACN çözeltisi ile üretilen $MAPI_3$ perovskit kristalinin XRD difraktogramı.

GBL çözeltisinin apolar çözücü ile yıkanması yöntemine göre daha yüksek verimlere ulaşılmasının temel nedeni, Şekil 4.11'de de görüldüğü gibi perovskit yüzeylerin daha homojen ve büyük kristal tanecikleri ile elde edilmiş olmasıdır. Bu nedenle üretilen hücrelerde 23,2 mA/cm^2 gibi yüksek bir kısa devre akım yoğunluğu değerine ulaşılmıştır. Diğer yandan 1010 mV'luk V_{oc} ve 0,62 FF değeriyle beraber %14,46 verim elde edilmiştir. Şekil 4.12'de bu güneş hücresine ait akım gerilim eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.11. ACN çözeltisi ile PEDOT:PSS katmanı üzerinde büyütülen $MAPI_3$ perovskit ince filmin SEM görüntüsü.

ACN çözeltisi ile statik dönü kaplama yöntemi kullanılarak 3000 rpm'de üretilen perovskit ince filmlerin Şekil 4.11'deki SEM yüzey görüntüsünden yaklaşık 1 µm çapında taneciklerin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.12. ACN çözeltisi ile üretilen $MAPI_3$ perovskit güneş hücresinden elde edilen I-V eğrisi.

Diğer güneş hücrelerinden farklı olarak, katot elektrodu olarak kullanılan Ag ile $MAPI_3$ perovskit tabası arasında 8 nm kalsiyum kullanılmış olmasıdır. Açık devre gerilimin görüldüğü noktada sağa doğru ikinci bir diyot gibi davranış gösteren hücrelerin bu olumsuz karakterini ortadan kaldırmak amacı ile Ca katmanına ihtiyaç

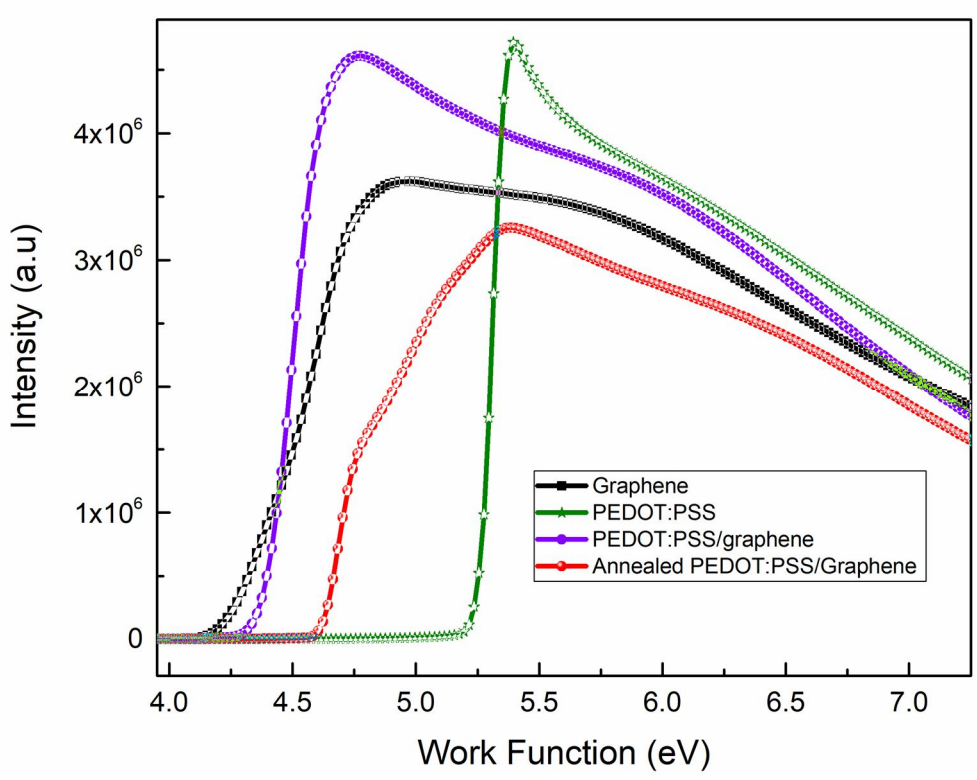
duyulmuştur. 2,9 eV'luk iş fonksiyonuna sahip olan Ca, elektrod ile perovskit arayüzeyinde yük geçisişini kolaylaştırarak yukarıdaki Şekil 4.12'da görülen I-V eğrisinin elde edilmesine yardımcı olmuştur. Düzlemsel hücrelerin perovskit katmanı, dönü kaplama cihazı üzerinde 3000 rpm'de 20 s'de gerçekleştirilmiş olup, PCBM den önce 4000 rpm'de kütlece %0,5'lik metilamonyum klorür (MACl) çözeltisi ile yıkanmıştır.

4.2. Desenlenmiş İskelet Yapıların Üretim ve Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölüme kadar GBL çözeltisi kullanılarak PIN mimarisinde üretilen perovskit güneş hücrelerinden elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Elde edilen bilgi ve tecrübeler ışığında bu düzlemsel yapıların boşluk ve elektron iletim malzemelerinin farklı desenleme teknikleri ile üretim ve hücre sonuçlarına ilerleyen bölümlerde yer verilmiştir. Bu amaçla ilk olarak PIN yapısındaki hücrelerde kullanılmak üzere HTL katmanı ZnPc kristaller ile nano sütunlar oluşturacak şekilde desenlenmiş daha sonra PDMS baskılama tekniği ile NIP yapısında ETL olarak yer verilen TiO_2 tabakaların desenlenmesine geçilmiştir. Öncelikle üretilen nano yapılardan elde edilen morfoloji sonuçları ve üretim koşullarına bağlı değişimleri SEM görüntüleri ile açıklanmış, daha sonra bu yapılar ile üretilen hücrelerin fotovoltaik karakterizasyonlarından elde edilen I-V eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan tüm çalışmalar labaratuvar ortamında gerçekleştirilerek sadece I-V karakterizasyonları glovebox içerisinde N_2 atmosferinde yapılmıştır.

4.2.1. Grafen Yüzeylerin Karakterizasyon Sonuçları

ITO yüzeyinin PEDOT:PSS ve grafen ile kaplanması sonucunda yüzeyin iş fonksiyonundaki değişimin ölçümü amacı ile UPS çalışmasına yer verilmiştir. Bu amaçla ITO yüzeyler kesilip temizlendikten sonra grafen, PEDOT:PSS ve grafen/PEDOT:PSS katmanları kaplanmıştır.

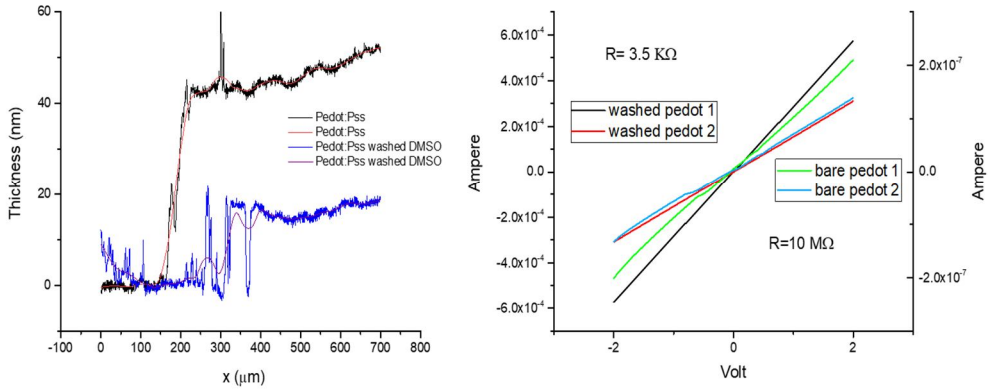


Şekil 4.13. PEDOT:PSS, Grafen yüzeylerinden elde edilen UPS ölçüm sonuçları.

UPS sonuçlarına göre PEDOT:PSS kaplanması, ITO'nun 4,6 eV olan iş fonksiyonunu 5,1 eV'a kadar düşürmüştür. Bu değer $MAPI_3$ perovskit yüzeylerin 5,1 eV'luk HOMO enerji seviyesi ile uyumludur ve bu nedenle düzlemsel güneş hücrelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. PEDOT:PSS'in DMSO ile yıkanarak üzerine grafen kaplanması ile elde edilen yüzeylerin iş fonksiyonu, literatürle uyumlu şekilde 4,2 eV olarak ölçülmüştür. Bu yüzeylerin 150°C'de 30 dk tavlanması sonucunda iş fonksiyonu 4,55 eV'a kadar düşmüştür. Bu değer grafen üzerinde büyütülen ZnPc'nin 5,1 eV olan HOMO enerji seviyesi ile 0,55 eV'luk bir bariyer oluşmasına neden olmaktadır. Organik tek kristaller ile desenlenerek üretilen perovskit güneş hücrelerinde, yüksek verimlere ulaşılamamasının en önemli nedenlerinden birisinin, grafen katmanı ile ZnPc tek kristal nano sütunlar arasındaki bu enerji bariyeri olduğu düşünülmektedir.

Üretim ve transfer detayları Materyal ve Yöntem kısmında verilen grafen kaplı yüzeyler elde edilerek sonuçları bu kısımda sunulmuştur. Grafen transfer sürecinde PMMA kaplı grafen ince filmlerin yüzeye alınması sırasında saf su içerisine daldırılan alttaşların üzerlerindeki PEDOT:PSS ince filmlerin çözünmesi nedeni ile DMSO ile yıkama işlemi gerçekleştirilerek, PEDOT:PSS filmlerin çözünmez hale getirilmiştir.

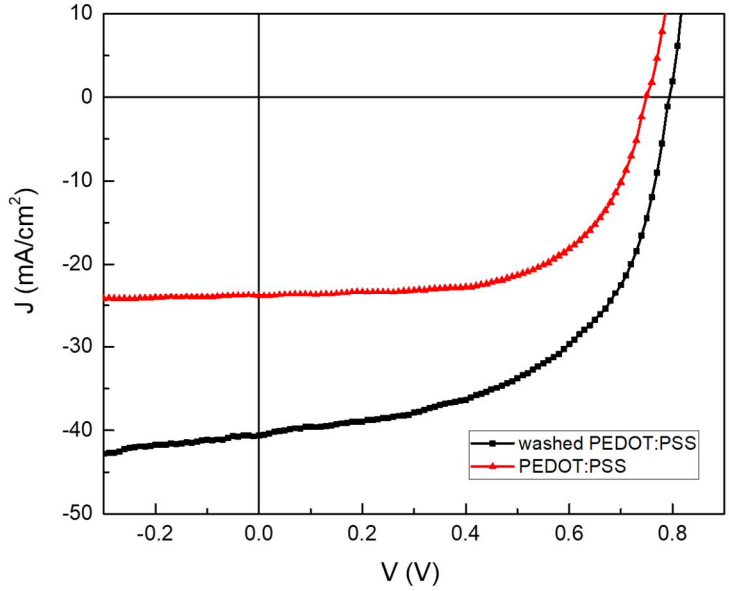
Yıkama işlemi sonrasında yüzeyde PEDOT ince filmlerin verlığını ispatlamak için profilometre ve elektriksel iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14. PEDOT:PSS ince filmlerin yıkama işlemi sonrasında kalınlık ve elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları.

Şekil4.14'de görüldüğü gibi PEDOT:PSS ince filmlerin kalınlığı ortalama 45 nm olarak ölçülmüş, yıkama işlemi sonrasında bu kalınlık 20 nm civarına düşmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçümleri için hazırlanan örnekler SiO_2 ve cam yüzeyler üzerinde hazırlanmıştır. Güneş hücresi üretim prosedürü kullanılarak kaplanan örneklerin üzerine, güneş hücresi gölgeleme maskeleri ile 2 mm^2 alana sahip Ag elektrotlar PVD sistemi kullanılarak kaplanmıştır. Aralarında 1,5 mm bulunan elektrotlar üzerinden kontak alınarak, elektriksel iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarından yıkanmamış (bare) PEDOT:PSS ince filmler 10 MOhm direç gösterirken, yıkanmış filmlerin direncinin 3,5 KOhm olduğu görülmüştür.

Yıkanmış PEDOT:PSS ince filmlerin elektriksel iletkenliği artırdığı görüldüğünden, bu metodla düzlemsel $MAPI_3$ perovskit güneş hücreleri üretilerek karakterize edilmiştir. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi DMSO ile yıkanan PEDOT:PSS filmler ile üretilen perovskit güneş hücrelerinin, çok daha yüksek kısa devre akımlarına ulaştığı gözlenmiş ve elde edilen aygıt parametreleri Çizelge 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.15. Yıkanmış ve yıkanmamış PEDOT:PSS ince filmler üzerinde üretilen düzlemsel güneş hücrelerinden elde edilen I-V eğrileri.

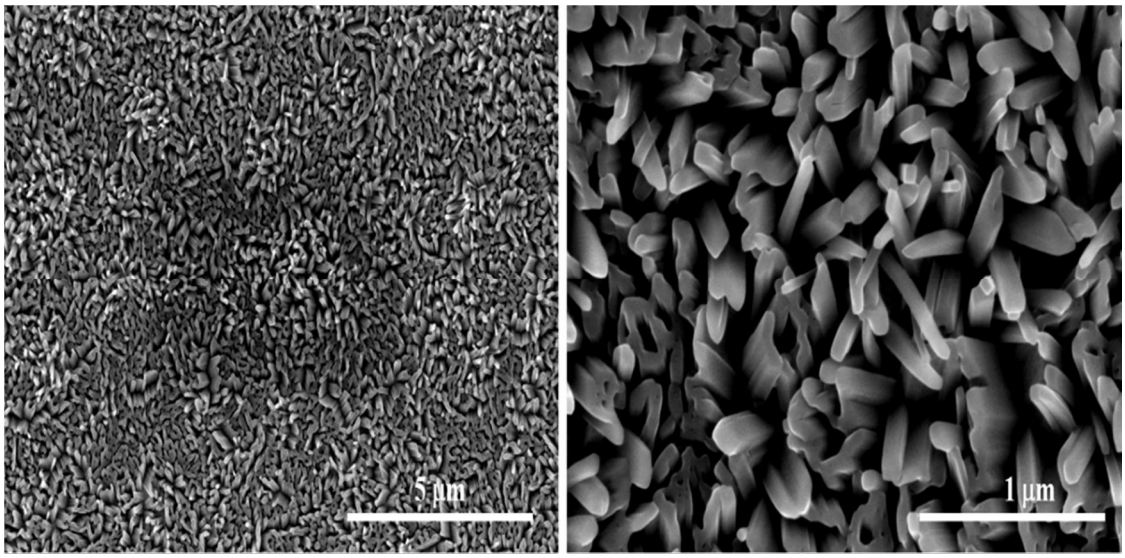
Çizelge 4.2. DMSO ile yıkanmış ve yıkanmamış PEDOT:PSS ince filmler ile üretilen düzlemsel $MAPI_3$ perovskit güneş hücrelerinin aygıt parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	Verim (%)
PEDOT:PSS	750	24	0,62	11,08
Yıkanmış PEDOT:PSS	800	39	0,55	17,9

Kısa devre akımının çok şiddetli artışı, FF'deki düşüşe rağmen hücre veriminde büyük bir yükselmeye neden olmuştur. FF'ün düşmesi hücre içerisinde yük transfer dengesinin bozulması veya yıkama işlemi sonunda çok küçük pin hole'lerin oluştuğu düşünülmektedir. Ancak verimdeki önemli artış nedeni ile bu çalışmada PEDOT:PSS ince film morfolojisi üzerinde daha fazla çalışma yapılmamıştır.

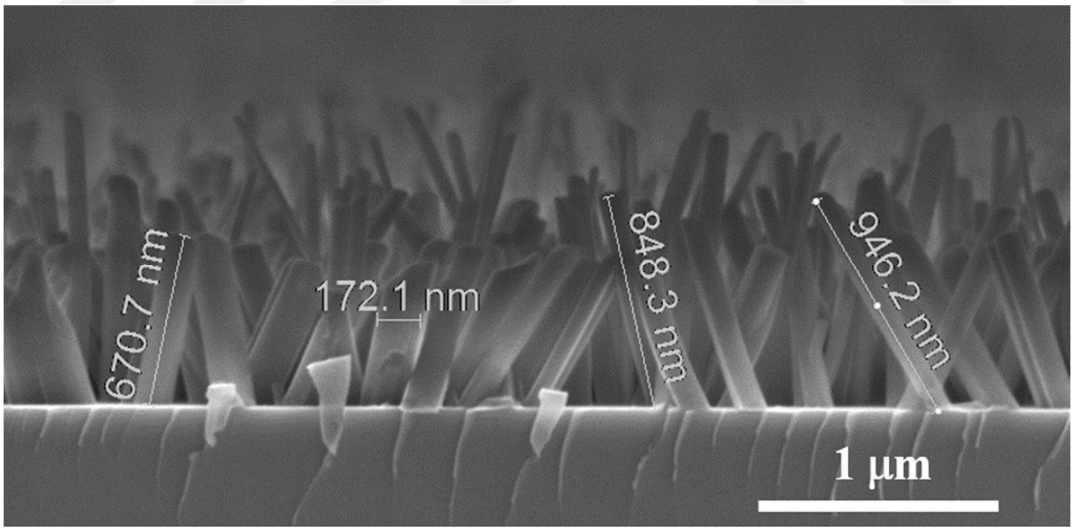
4.2.2. Grafen Tabakası Üzerinde Üretilen Organik Nanosütunlar

Yıkama işleminden geçirildikten sonra üzerlerine grafen ince filmler kaplanan PEDOT:PSS yüzeyleri v-PVT sistemi kullanılarak Şekil4.16'da görülen ZnPc nano sütunlar elde edilmiştir.



Şekil 4.16. v-PVT sistemi ile grafen ince filmler üzerinde üretilen ZnPc nano sütunların SEM görüntüleri.

v-PVT sisteminde grafen üzerinde üretilen nano sütunların boyları örneklerin sistemde tutulduğu süre ile kontrol edilmektedir. Şekil 4.17'de kesiti görülen, organik tek kristal nanosütunların, 4 dakika sonunda 170 nm çapında ve ortalama 800 nm boyuna ulaştıkları ölçülmüştür.



Şekil 4.17. v-PVT sisteminde grafen üzerinde 4 dakika sonunda elde edilen nano sütunların kesit SEM görüntüleri.

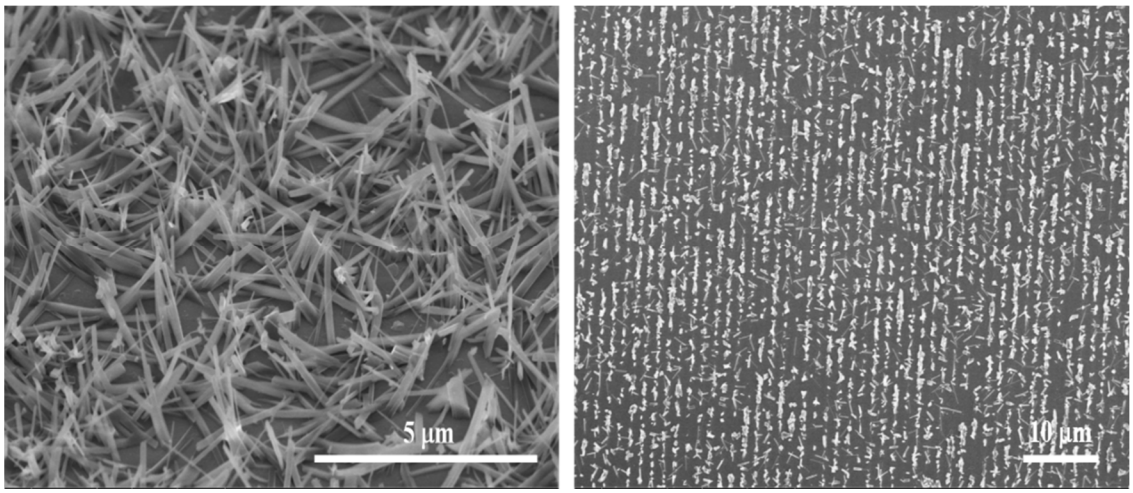
v-PVT sistemi ile üretilen ZnPc nano sütunların zamana bağlı olarak boy, çap ve sütunlar arasındaki mesafenin değişimi SEM görüntüleri alınarak analiz edilmiş ve tablo halinde Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Üretilen nano sütunların zamana bağlı olarak ebatlarının değişimi.

Süre (dk)	Sütun Boyu (nm)	Sütun Çapı (nm)	Sütunlar arası mesafe (nm)
3	132	160	180
3,5	242	162	310
4	672	170	1140
4,5	1446	182	1220
5	1463	204	1630

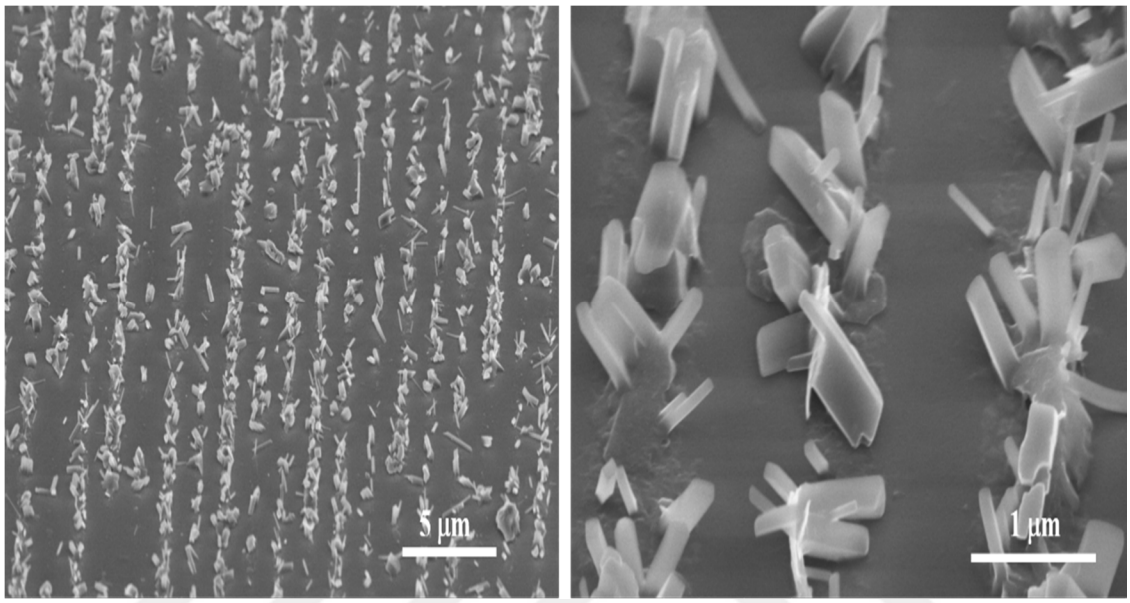
4.2.3. Grink İnce Filmler Üzerinde Üretilen Organik Nanosütunlar

Mikron boyutlu grafen parçacıklarının metanol içerisinde çözünmesi ile elde edilen çözeltiye "grink" adı verilmektedir. Bu çalışmada kütlece %1'lik grink çözeltisi çekirdeklenme yüzeyi elde etmek için kullanılmış ve PDMS baskı tekniği ile desenleme çalışmalarına da yer verilmiştir. Grink çözeltisi dönü kaplama cihazında 3500 rpm de 40 s'de statik olarak kaplanmış ve 150°C'de N_2 ortamında 20 dk tavlanmıştır. Desenlenmiş ve ince film olarak üretilmiş grink yüzeyleri, v-PVT sisteminde nano sütunlar oluşturularak iskelet yapılar üretilmiştir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi grink çözeltisi kullanılarak elde edilen nanosütunlar, grink çözeltisindeki flakelerin (çekirdeklenme noktaları) yüzeye homojen dağılmaması nedeniyle grafen yüzeylere göre daha seyrek olmaktadır.



Şekil 4.18. Grink yüzeyler üzerinde ince film ve PDMS baskı tekniği ile üretilen nano sütunların SEM görüntüleri.

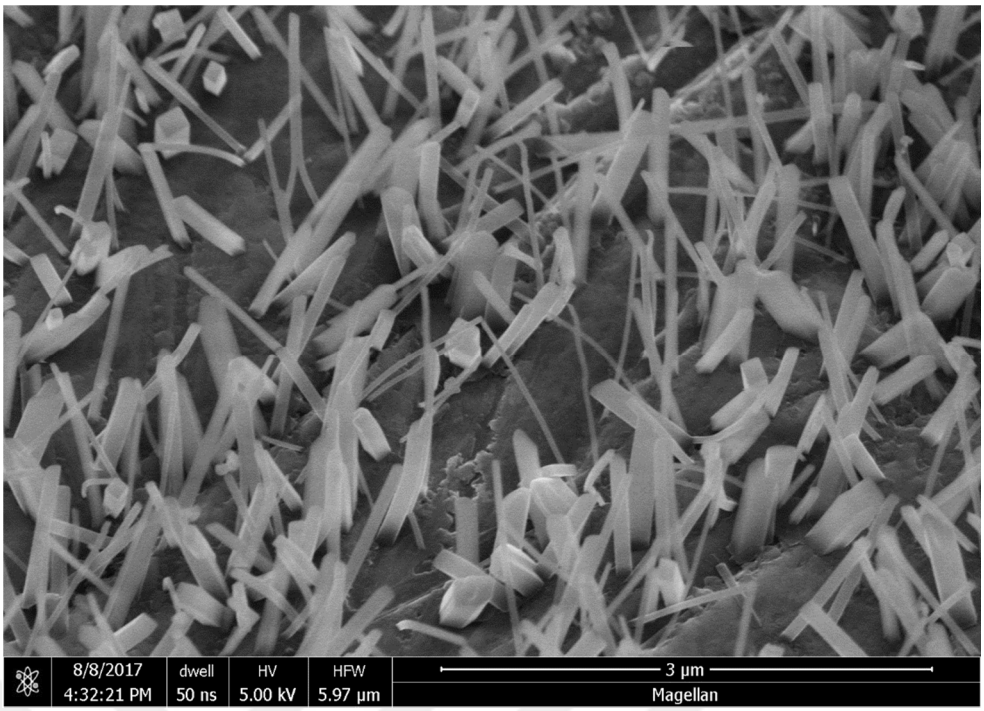
PDMS ile baskılama işleminde grink çözeltisi 1 µm'lik PDMS mühür üzerine damlatılarak yüklenmiş daha sonra ısıtıcı üzerinde 50 °C'de tutulan PEDOT:PSS ince filmlerin üzerine bastırılarak kuruması beklenmiştir. Elde edilen desenlenmiş grink yüzeyleri v-PVT sisteminde 3,5 dakika ZnPc ile kaplanarak Şekil 4.19'da görülen nano yapılar elde edilmiştir.



Şekil 4.19. Grink yüzeyler üzerinde PDMS baskı tekniği ile doğrusal hendekler (trench) şeklinde desenlenerek üretilen nanosütunların SEM görüntüleri.

4.2.4. Grafit Tabakası Üzerinde Üretilen Organik Nanosütunlar

Bu çalışmada grafit karbon yapısında olduğu bilinen ve sertlik derecesi 8B olan kurşun kalem ile ITO yüzeyinin çizilmesi sonucunda nanosütunlar üretilmiştir. Kurşun kalem, grafit karbon yapısının yanı sıra çeşitli kimyasallar ve selüloz gibi istenmeyen çeşitli safsızlıklar içermesine rağmen çekirdeklenme noktaları sağlamış ve Şekil 4.20'de görülen nanosütunlar elde edilmiştir.



Şekil 4.20. ITO yüzeyinin 8B kurşunkalem ile çizilmesi ile elde edilen ZnPc nanosütunlar.

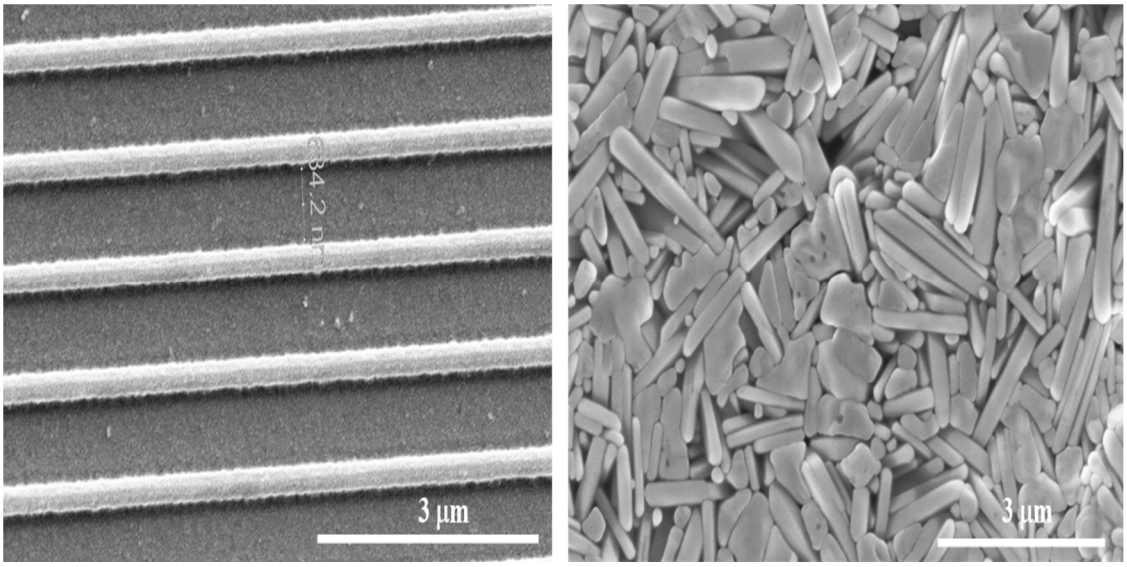
Kurşun kalemin yüzeye işlenmesi için fiziksel olarak yüzeyin çizilmesi gerektiğinden PEDOT:PSS ince filmlerin üzerine uygulanamamış bu nedenle PEDOT:PSS çözeltisinin sonradan kaplanması denenmiştir. Yüzeyin aşırı hidrofobik olması nedeni ile bu yöntem ile PEDOT:PSS yüzeyi kaplanamadığı için bu yolla elde edilen yüzeylerden çalışan, güneş hücreleri üretilememiştir. Aşağıdaki Şekil 4.21'de kurşun kalem ile üretilen ZnPc nanosütunlar üzerindeki PEDOT:PSS çözeltileri görülmektedir.



Şekil 4.21. Dönü kaplama cihazı üzerinde, ZnPc nanosütunlar üzerine kaplanmak için yüklenen PEDOT:PSS çözeltisinin görüntüsü.

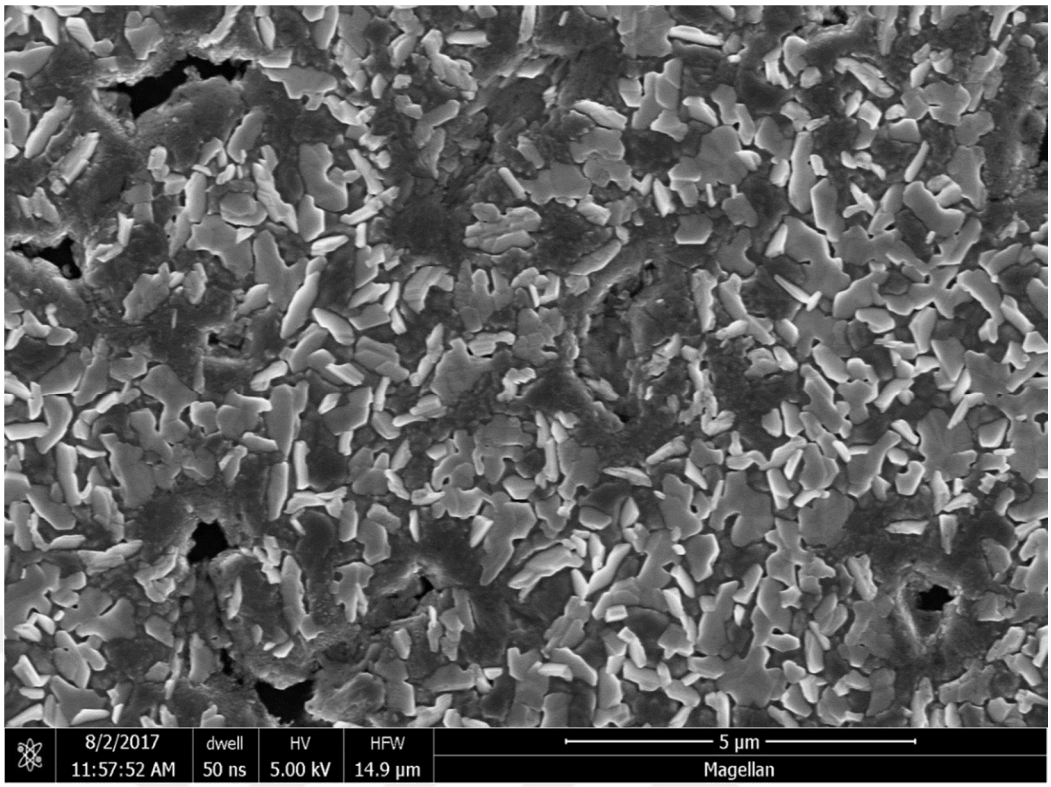
4.2.5. c-TiO_2 Temelli Nano Yapılar

Materyal yöntem bölümünde verilen şekilde dönü kaplama yöntemi ile yüzeye kaplanan c-TiO_2 ince filmler hendek şeklinde hazırlanmış PDMS mühürler ile baskılanarak Şekil 4.22.a'da görülen desenlenmiş TiO_2 yapılar üretilmiştir. Baskılama işleminden sonra yüzeyler N_2 ortamında, 500°C'de 30 dk ısıtılmıştır. Düzgün TiO_2 yüzeyleri desenleme işleminden sonra hidrofobik özellik göstermeye başladığından bu çalışmada da ACN çözeltisi ile perovskit katmanlar oluşturulmuş ve Şekil 4.22.b'de görülen perovskit yüzeyleri elde edilmiştir.

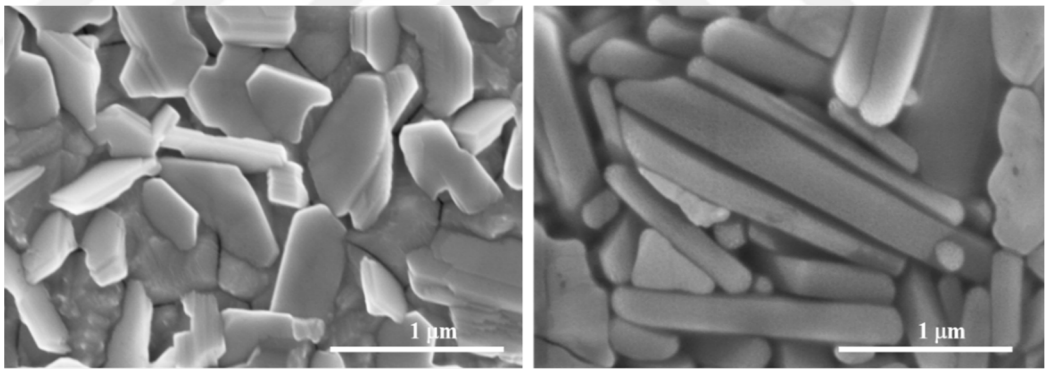


Şekil 4.22. Desenlenmiş c-TiO_2 ve bu yüzey üzerine ACN çözeltisi ile kaplanan $MAPI_3$ perovskit yüzeyinden alınan SEM görüntüleri.

Desenlenmiş yüzey üzerine 2-3 µm uzunluğunda ve yaklaşık 500 nm çapında perovskit nanoçubuklar elde edilmiştir. Desenlenmeyen c-TiO_2 yüzeyler üzerinde büyütülen perovskit yüzeyinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.23'de sunulmuştur.



Şekil 4.23. Desenlenmemiş c-TiO_2 ince film üzerinde ACN çözeltisi ile üretilen $MAPI_3$ perovskit yüzeyinin SEM görüntüsü.



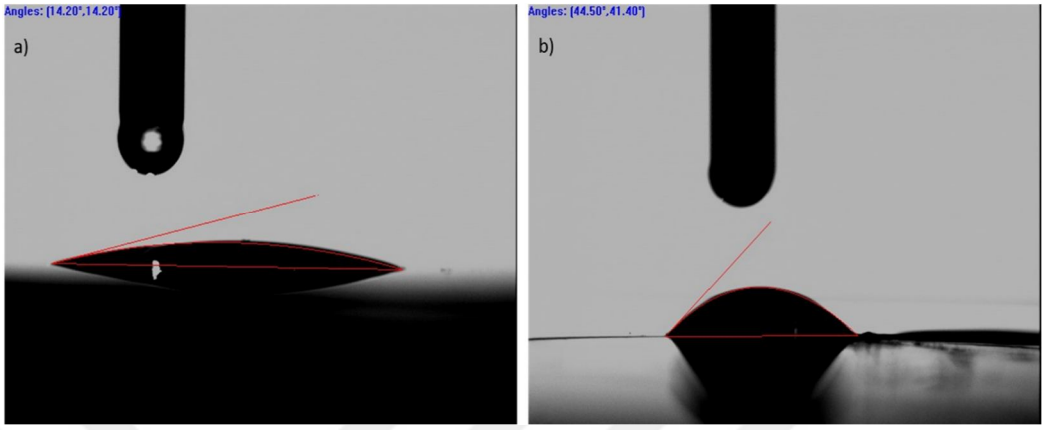
Şekil 4.24. Desenlenmemiş ve desenlenmiş c-TiO_2 üzerinde büyütülen $MAPI_3$ perovskit katmanının yüzey görüntüleri.

Desenlenmiş yüzey üzerinde elde edilen perovskit kristalleri çubuk şeklinde ve daha pürüssüz yüzeyler oluştururken, desenlenmemiş yüzeylerde daha pürüzlü ve düzlemsel tanecikler elde edilmiştir.

4.2.6. Desenlenmiş Yüzeylerin Temas Açısı Ölçümleri

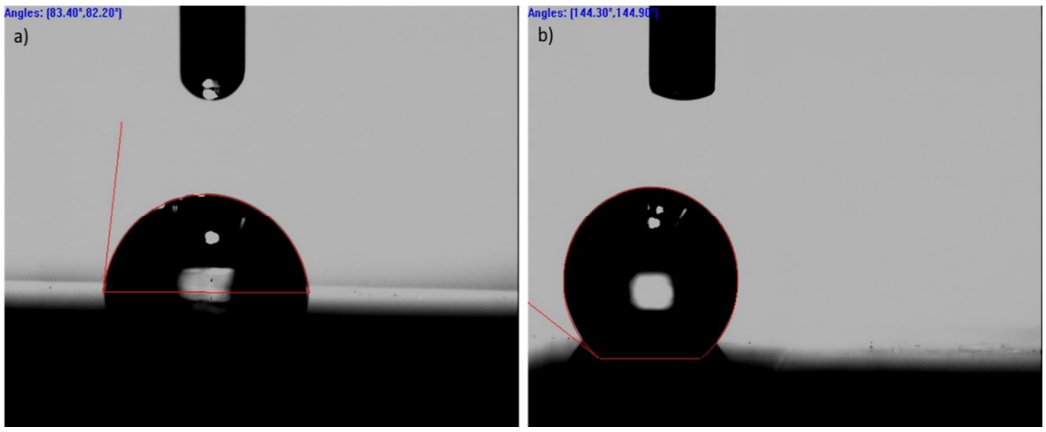
Bu çalışmada, üretilen bu nano yapıların üzerilerine, $MAPI_3$ perovskit kristallerinin büyütülerek güneş hücrelerinin üretilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla daha

önce anlatılan perovskit çözeltilerinin yüzeylere dönü kaplama yöntemi ile kaplanması gerekmektedir. Yüzeylerin ıslanabilirliği, dönü kaplama metodu için çok önemli bir parametre olduğundan elde edilen tüm nano yapıların temas açısı analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.25. a)PEDOT:PSS ince filmin kaplandıktan ve b) DMSO ile yıkandıktan sonra alınan temas açısı görüntüleri.

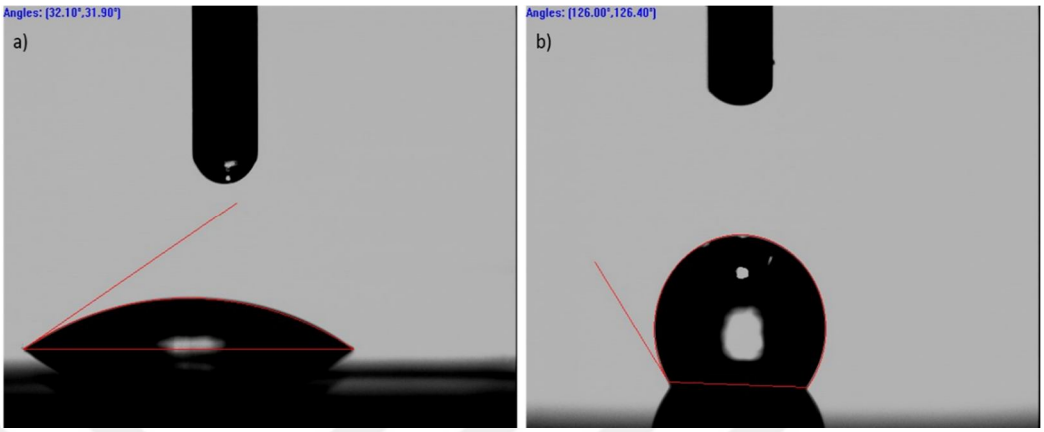
Şekil 4.25.a'da görülen PEDOT:PSS ince filmin temas açısı 14,2° olarak ölçülmüştür. DMSO ile yıkanan ince filmlerin yüzeylerinde PSS molekülleri bulunmadığından daha hidrofobik özellik göstererek ortalama 43° temas açısına ulaşmıştır.



Şekil 4.26. a) ZnPc ince film ve b) 4 dakika v-PVT sisteminde üretilen nano sütunların temas açısı görüntüleri.

Üretilen ZnPc organik tek kristal nanosütunlar ile ZnPc ince filmin yüzey enerjisinin karşılaştırılması amacı ile Şekil 4.26'da temas açısı analizleri sunulmuştur. ZnPc, düzlemsel molekül yapısı ve hidrofilik yan gruplar içermediğinden ince film

halinde bile oldukça hidrofobik özellik göstermektedir. Yapılan analizde ince film ZnPc yüzeylerinden 83°'lik temas açısı ölçülmüştür. Aynı molekülün nanosütun yüzeylerinden elde edilen temas açısı ise 144° olarak bulunmuştur.



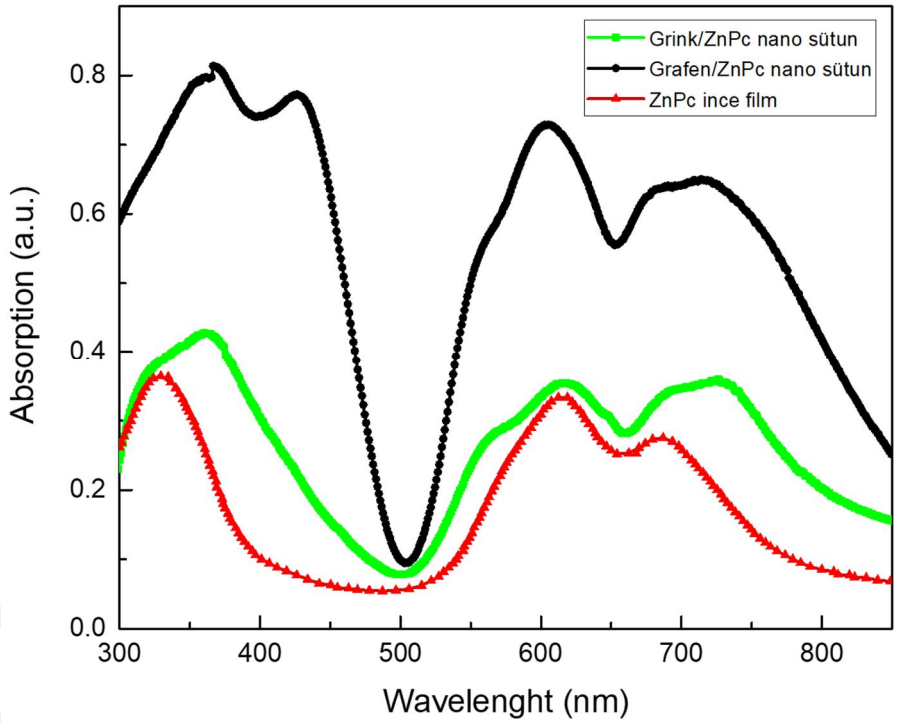
Şekil 4.27. a) ince film c-TiO_2 ve PDMS baskılama ile b) hendekler şeklinde desenlenmiş TiO_2 tabakanın temas açısı analiz görüntüleri.

Bu çalışmada c-TiO2 yüzeyler de PDMS baskılama tekniği ile desenlenmiş ve yukarıdaki Şekil 4.27'de desenlenmiş ve desenlenmemiş yüzeylerin temas açılarının sırası ile 32° ve 126° olarak ölçülmüştür.

Bu çalışma sonucunda yüzey kaplamasında kullanılan malzemenin -TiO_2 gibi-hidrofilik özellikte olmasına rağmen mikron altı boyutlarda desenlendiğinde, son derece hidrofobik özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle $MAPI_3$ perovskit kaplamasında ACN çözeltisinin kullanılması son derece büyük önem kazanmaktadır.

4.2.7. Desenlenmiş Yüzeylerin Soğurma Spektrumları

Bu çalışmada üretilen ZnPc nanosütunların soğurma spektrumları, güneş hücrelerinin performansını değerlendirmek açısından büyük önem taşımaktadır. Fitalosiyanin türevleri görünür bölgede yüksek soğurma yapmaları nedeni ile literatürde boya amacı ile üretilen organik malzemelerdir. Bu çalışmada boşluk iletim malzemesi olarak kullanılan ZnPc'nin farklı yüzeyler üzerindeki ince film ve tek kristal nanosütunlardan elde edilen normalize edilmiş soğurma spektrumları Şekil 4.28'de görülmektedir.

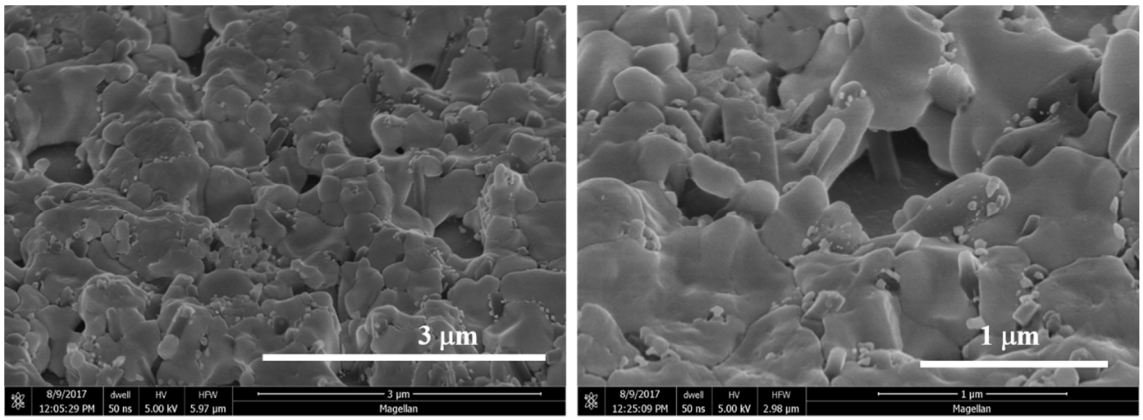


Şekil 4.28. Grink ve grafen yüzeyler üzerinde büyütülen ZnPc nanosütunlar ile 50nm kalınlığındaki ZnPc ince filmden elde edilen soğurma spektrumları.

Elde edilen soğurma spektrumlarından 50 nm kalınlığındaki ince film ZnPc'nin soğurma şiddetinin, üretilen nanosütunlara göre çok daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Grafen ve grink yüzeyler üzerinde v-PVT sistemi ile 3,5 dk'da üretilen ZnPc nanosütunların soğurumlarının ince filmlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, üretilen nanosütunların eğimli olması ve boylarının 600-800 nm arasında olmalarıdır. Grink yüzeyinde büyütülen nanosütunların soğurma şiddetinin grafene göre daha düşük bulunmasının sebebinin, grafen yüzeylerinde büyütülen nano kristallerin daha yoğun olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

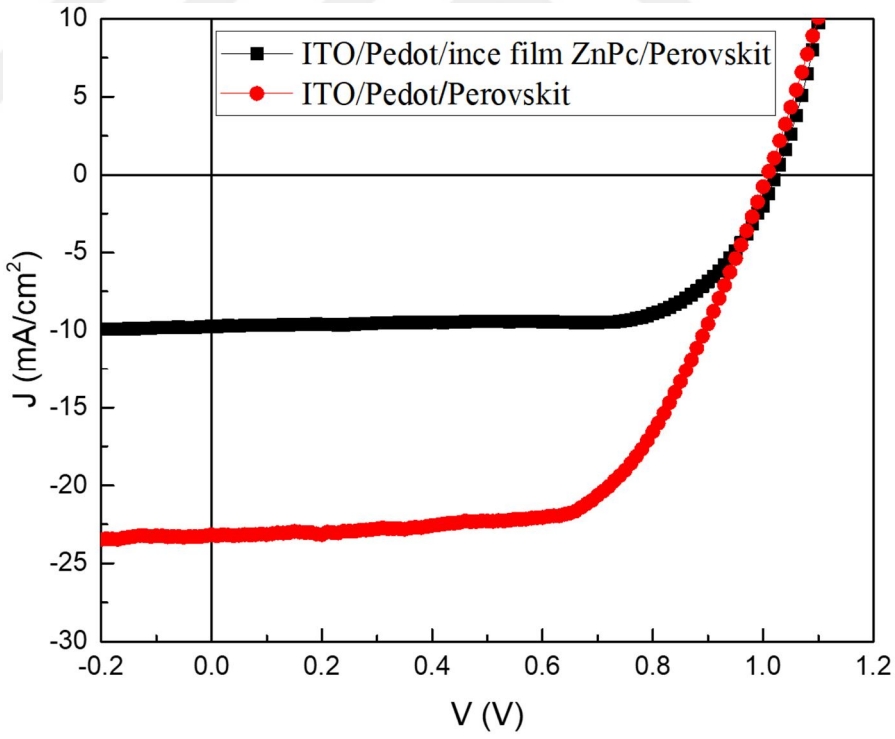
4.3. İskelet Yapısı Desenlenmiş Perovskit Güneş Hücrelerinin J-V Sonuçları

Yukarıda üretim süreçleri ve SEM görüntüleri verilen nano yapılar üzerine ACN çözeltisi kullanılarak $MAPI_3$ perovskit kristalleri kaplanmıştır. Şekil 4.29'da perovskit filmin tam olarak kaplanamadığı bölgelerden alınan eğimli SEM görüntülerinden, $MAPI_3$ perovskit filmin nanosütunlar üzerinde oluştuğu ve yüzeyi tamamen kapladığı görülmektedir.



Şekil 4.29. Grink üzerinde ACN çözeltisi ile kaplanan $MAPI_3$ perovskit ince filmlerin 45° eğimle alınmış SEM görüntüleri.

Elde edilen bu yüzeyler PCBM elektron iletim katmanı ile kaplanmış ve Ca/Ag metal elektrotlar ile kaplanarak iskelet yapısı desenlenen perovskit güneş hücrelerinin üretimi tamamlanmıştır. Elde edilen güneş hücrelerinin I-V eğrileri Şekil 4.30'da sunulmuştur.

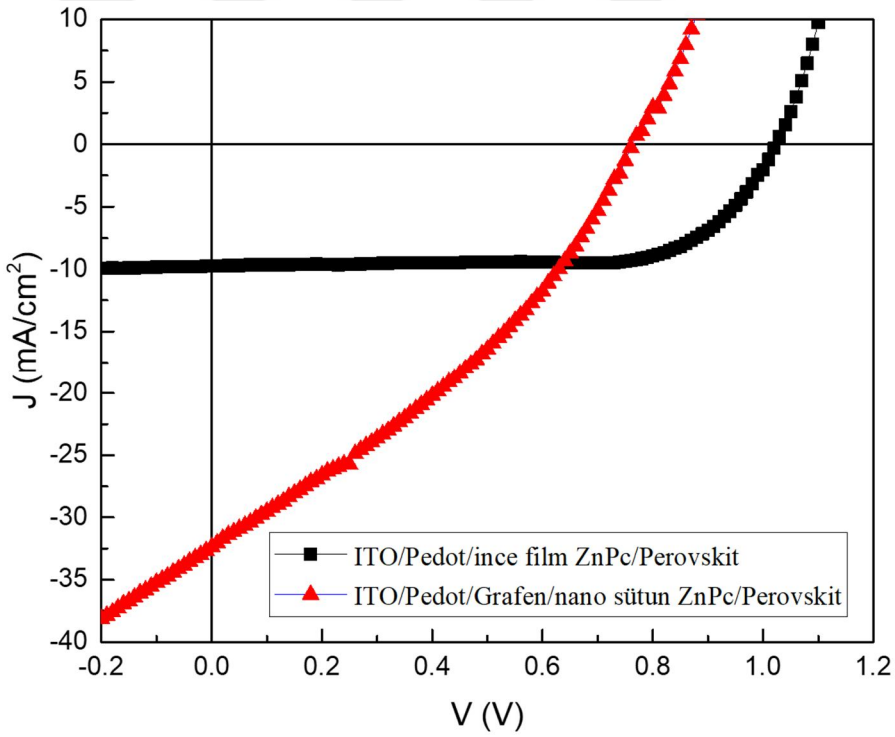


Şekil 4.30. Boşluk iletim malzemesi olarak ince film ZnPc kullanılan ve kullanılmadan üretilen düzlemsel $MAPI_3$ perovskit güneş hücrelerine ait I-V eğrileri.

Elde edilen karşılaştırmalı I-V eğrilerinden ZnPc ince film kullanılmasının kısa devre akımını oldukça düşürdüğü, buna karşılık açık devre gerilimi ile FF'ü, az da olsa

iyileştirme yönünde işe yaradığı gözlemlenmiştir. Akımın düşmesindeki en önemli neden olarak, ZnPc molekülünün görünür bölgede çok güclü soğurma yapması olduğu düşünülmektedir.

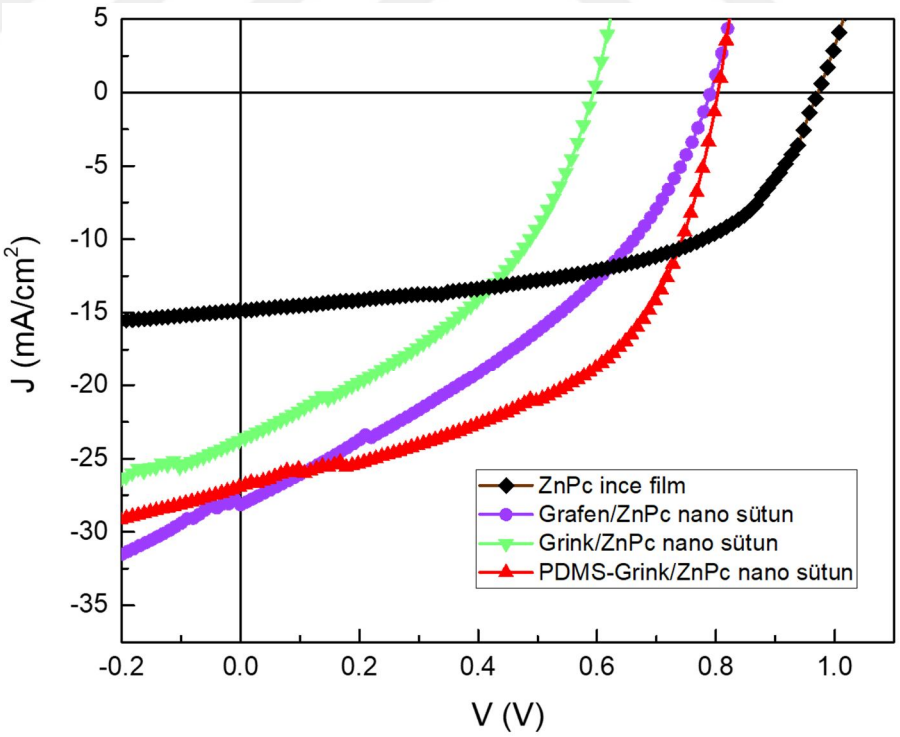
Şekil 4.31'de ince film boşluk iletim katmanı olarak ZnPc ince film ve grafen üzerinde büyütülmüş ZnPc nanosütunlar ile üretilen güneş hücrelerinin karşılaştırmalı I-V grafikleri sunulmuştur. Nanosütunlar ile elde edilen güneş hücrelerinde kısa devre akımında çok yüksek bir atış olmasına rağmen V_{oc}'de yaklaşık 200 mV'luk bir düşüş gözlemlenmiştir. I_{sc}'deki artışın organik tek kristallerin yüksek mobilitesinden buna karşılık Voc'deki düşmenin ZnPc kristalleri ile grafen yüzey arasındaki seri direncin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle nanosütunların I-V eğrisinde, -0,5 ile 0,6V arasındaki yüksek eğim, üretilen hücrelerdeki shunt direncinin düştüğünü işaret etmektedir. Bu nedenle nanosütunlar arasındaki boşlukların tam olarak doldurulamadığı dolayısı ile shunt direncinin ve buna bağlı olarak FF'ün azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.31. İnce film ZnPc ve grafen üzerinde üretilen ZnPc nanosütunlar ile elde edilen $MAPI_3$ perovskit güneş hücrelerine ait J-V eğrileri.

Şekil 4.32'de bu çalışmada üretilen 4 farklı tipte güneş hücresinden elde edilen akım gerilim eğrileri, karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Bu I-V eğrilerinden, 30 nm

kalınlığındaki ince film ZnPc ile üretilen düzlemsel yapıdaki güneş hücresi, referans olarak alınmıştır. Farklı yüzeyler üzerinde büyütülen nano sütunların hepsi, v-PVT sisteminde 3,5 dk'da üretilmişlerdir. En iyi sonucu veren örneğin, desenlenmiş grink iskelet yapısı ile üretilen güneş hücresi olduğu görülmüştür. Bu yüksek verimin desenlenmiş yapı içerisine perovskit çözeltisinin daha iyi nüfuz etmesinden ve daha iyi bir film morfolojisine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Desenlenmemiş grink iskeletin düşük verim vermesinin, grink ile elde edilen nano yapıların 250°C'de 20 dakika boyunca tavlanması sonucu PEDOT:PSS yapısındaki bozunmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Grink yüzeyinde büyütülen nanosütunların seyrek olması nedeni ile daha iyi dolgu yapması beklenmektedir. Buna karşılık perovskit katmanın, PEDOT:PSS ile daha fazla temas etmesi ve yük aktarımının grafen yüzeye göre PEDOT:PSS/$MAPI_3$ ara yüzeyinde daha fazla gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu karşılaştırmada PDMS baskılama tekniği kullanılarak desenlenen grink çözeltisinden elde edilen nano sütunların çok daha iyi bir hücre performansı gösterdiği, grafen üzerinde büyütülen nano sütunlarla ile hemen hemen aynı V_{oc}'değerinde, buna karşılık FF'lerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

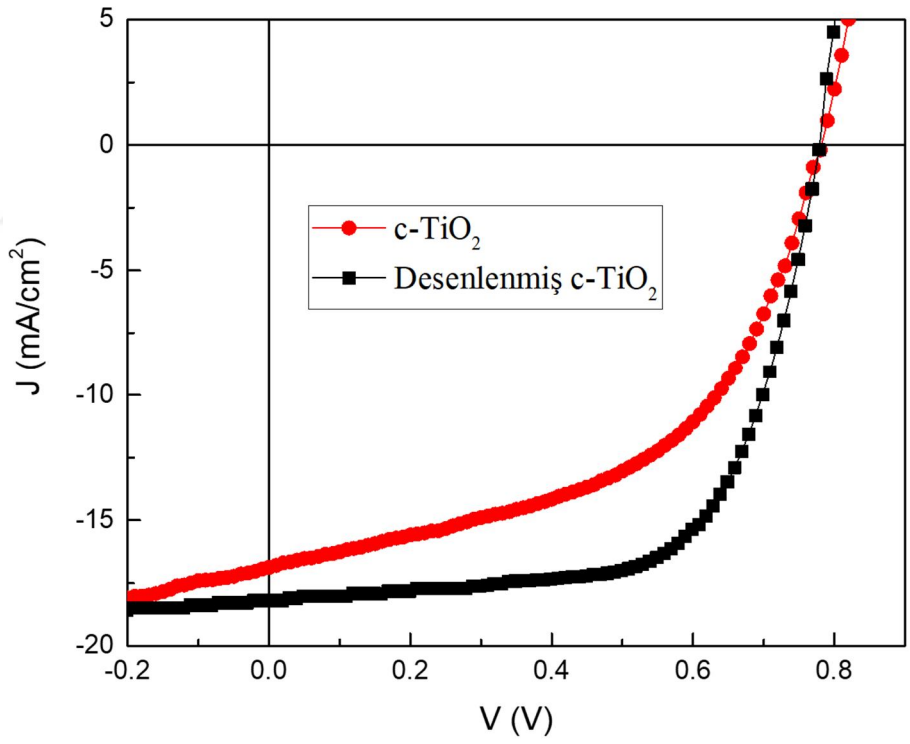


Şekil 4.32. ZnPc ince film ve farklı yöntemler kullanılarak nanosütunlar ile desenlenmiş iskelet yapılar üzerinde üretilen $MAPI_3$ perovskit güneş hücrelerinin karşılaştırmalı J-V eğrileri.

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi nano yapıların kullanılması, bütün hücrelerde düzlemsel ince film yapılara göre daha düşük FF değerlerine neden olmasına rağmen grafen ince film ve desenlenmiş grink üzerinde büyütülen nanosütunlar ile sırasıyla %8,53 ve % 10,86 EDV'leri elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı nano yapılar ile üretilen güneş hücrelerinin parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	Verim (%)
Grafen/ZnPc n.s	790	27,72	0,39	8,53
Grink/ZnPc n.s	590	23.06	0,41	5,42
PDMS-Grink/ZnPc n.s	800	26,91	0,51	10,86
İnce film ZnPc (Referans)	970	14,82	0,53	7,60



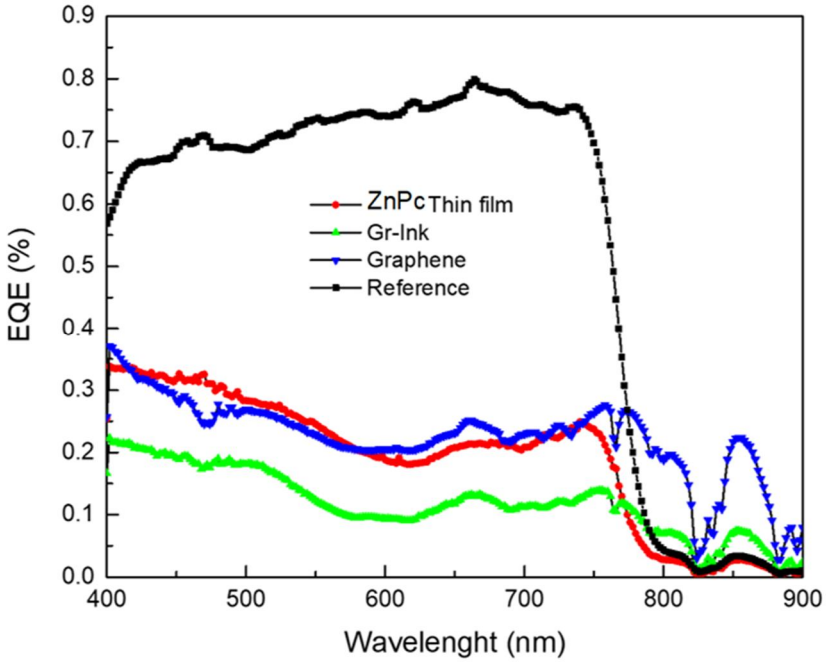
Şekil 4.33. PDMS baskılama ile desenlenmiş c-TiO_2 üzerinde üretilen NIP yapıdaki perovskit güneş hücrelerinin aydınlık ve karanlıktaki J-V eğrileri.

Bu çalışmada PDMS baskılama tekniği ile desenlenen c-TiO_2'nin de iskelet yapı olarak kullanıldığı güneş hücrelerinin I-V eğrileri Şekil 4.33'de sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Desenlenmiş ve düzlemsel TiO_2 güneş hücrelerinin aygıt parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	Verim (%)
Düzlemsel TiO_2	780	16,8	0,51	6,73
Desenlenmiş TiO_2	770	18,02	0,64	8,60

ACN $MAPI_3$ perovskit çözeltisinin kullanıldığı bu çalışmada, boşluk iletim malzemesi olarak P3HT kullanılmış ve perovskit tabakasının üzerine, dönü kaplama cihazında 3000 rpm'de 1 dk'da kütlece %2'lik klorobenzen çözeltisi ile kaplanarak 140°C'de 20 dk tavlanmıştır. PVD sisteminde MoO_3 ve Ag sırası ile 10 nm ve 100 nm olacak şekilde buharlaştırılarak güneş hücresi üretimleri tamamlanmıştır. Desenlenen TiO_2 tabakalar üzerinde üretilen $MAPI_3$ perovskit güneş hücrelerinin V_{oc} ve I_{sc}'de önemli bir değişikliğe neden olmadığı fakat FF'ü önemli derecede artırdığı gözlemlenmiştir. Bu artışın en önemli nedeni olarak, desenlenmiş tabaka üzerinde üretilen perovskit tabakasının, daha iyi bir kristal yapısı göstermesi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.34. Farklı nano yapılar ile üretilen güneş hücrelerinden elde edilen IPCE eğrileri.

Dış kuantum verimi ölçümleri alınan 4 farklı güneş hücresinin sonuçları Şekil.4.34'de verilmiştir. IPCE sonuçlarının nano yapıların kullanıldığı cihazlarda

%40'ın altında olmasının en önemli nedeni olarak, enkapsülasyon işlemi sırasında hücrelerin zarar görmüş olabileceği düşünülmektedir. Üretilen hücreler temizlenmiş bir cam ile kapatılıp, kenarları hava almayacak şekilde epoksi reçine ile kaplanarak enkapsülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Soğurma spektrumları ile uyumlu olarak görünür bölgenin 400-500 nm ve 600-800 nm aralığında, ZnPc'nin soğurumu nedeni ile, nanosütunlar ve ince filmler ile üretilen hücrelerin performansında azalma gözlenmiştir. ZnPc'nin hiç yer almadığı referans hücrenin performansı görünür bölgenin sonlarına doğru (600-800 nm) artarken, HTM olarak kullanılan ZnPc molekülünün yer aldığı tüm güneş hücreleri bu bölgede düşüş göstermiştir. Grafen ve ince filmlerin daha önce verilen aygıt parametrelerinde olduğu gibi verimleri birbirlerine yakın bulunmasına karşılık grink ile üretilen hücrelerde EQE sonuçları daha düşük bulunmuş ve önceki sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

PIN ve NIP mimaride düzlemsel ve desenlenmiş $MAPI_3$ perovskit güneş hücreleri üretilerek karakterize edilmiştir. PIN düzlemsel yapısındaki perovskit güneş hücreleri üretim kolaylığı nedeni ile $MAPI_3$ kristal yapısının apolar çözücülerle optimizasyon çalışmasında kullanılmıştır. Apolar çözücü yıkama metodu dışında ısıtarak kristallendirme ve ACN yöntemlerine de yer verilmiştir. Isıtarak kristallendirme ve apolar çözücülerle yıkama yöntemi sonucunda elde edilen güneş hücrelerinin performansları karşılaştırılmış ve çözücü yıkama yöntemi ile daha tekrarlanabilr hücreler üretildiği görülmüştür. Apolar çözücüler ile yıkama yöntemi kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin %9,54 enerji dönüşümü sağladığı gözlemlenmiştir. Bu yöntemle ürettiğimiz güneş hücreleri %90 seviyesinde yüksek bir tekrarlanabilirlik göstermiştir. Literatüre göre düşük olan bu değerin artırılması için çalışmalar yapılmış ve aynı perovskit malzemesi ile iskelet yapıların desenlenmesi gerçekleştirilmiştir.

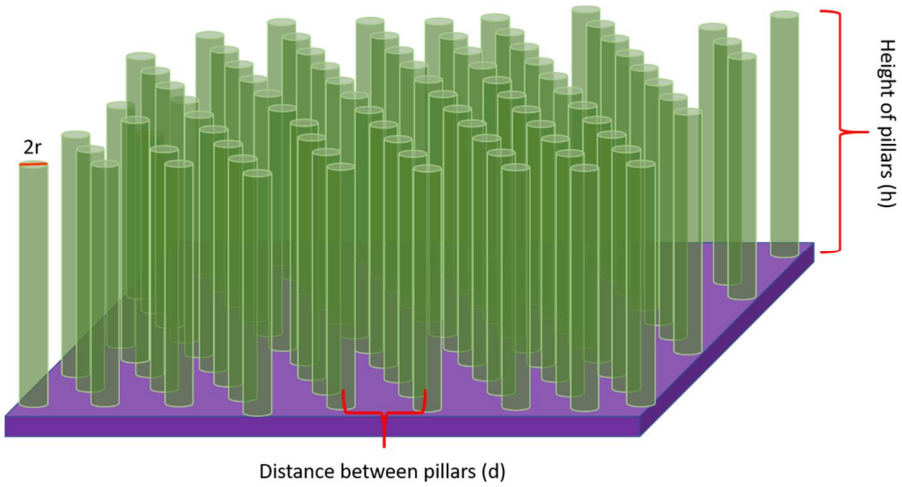
İskelet yapıların desenlenmesi için PDMS baskılama ve organik tek kristal nano sütunların üretimi yapılmıştır. Nanosütunların elde edilmesi amacı ile grafen, grink ve kurşun kalem ile hazırlanan üç farklı çekirdeklenme yüzeyi üretilerek, güneş hücresi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Grafen ve grink yüzeyler üzerinde nanosütun üretimi, PEDOT:PSS katmanların üzerinde gerçekleştirilmiştir. Grafen yüzeylerin transferi için, PEDOT:PSS ince filmlerin çözünmez hale getirilmesi için DMSO ile yıkama yöntemi kullanılmış ve DMSO ile yıkanan PEDOT:PSS ince filmlerin su ile yıkanmasına rağmen hala yüzeyde aktif olarak bulunduğu elektriksel analizler ve profilometre ölçümleri ile ispatlanmıştır. DMSO ile yıkanan PEDOT:PSS ince filmlerin kullanılarak üretildiği güneş hücrelerinin verimi %11,8'den %17,9'a yükselttiği gözlemlenmiştir. Bu çalışma kapsamında grafen üzerinde büyütülen nano sütunlar kullanılarak üretilen bütün güneş hücrelerinde ITO tabakasının üzerinde DMSO ile yıkanmış PEDOT:PSS ince filmler bulunmaktadır.

Grink çözeltisi ile elde edilen nano sütunlar üzerinde perovskit katman kaplanmış ve güneş hücreleri üretilmiştir. Grafen de olduğu gibi bu hücrelerde de ITO tabakasının üzerinde PEDOT:PSS ince filmler kullanılmış ve %5,9 verimli hücreler üretilmiştir. Grink çözeltisinin PDMS mühürlerle hendek şeklinde desenlemesi

gerçekleştirilmiş ve desenlenmiş bu tabaka üzerinde nano ütunlar üretilmiştir. PDMS ile desenlenen grink üzerindeki bu nanosütunlar kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin %10.9 verime ulaştığı belirlenmiştir. Kurşun kalem ile üretilen nanosütunların üzerine PEDOT:PSS kaplanamamıştır. Bu yapının altında da PEDOT:PSS ince film kullanılamadığından üretilen hücrelerden kayda değer bir verim alınamamış ve bu tez çalışmasında sunulmamıştır.

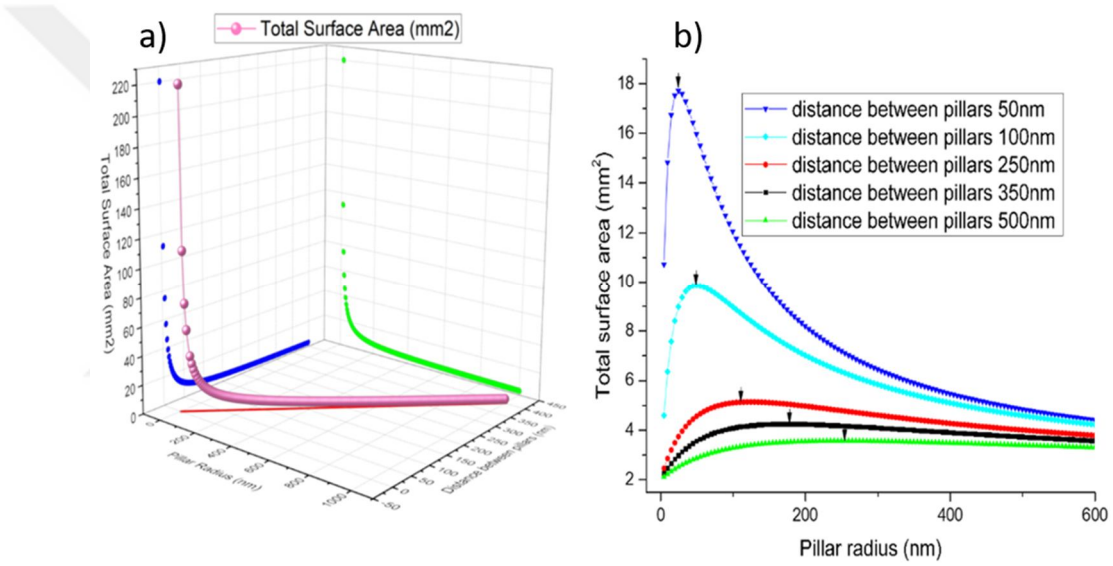
Organik tek kristaller dışında TiO_2 tabanlı NIP yapısında düzlemsel ve desenlenmiş $MAPI_3$ perovskit güneş hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Hendek şeklinde desenlenen c-TiO2 tabakasındanelde edilen verim %8,6 olurken, desenlenmemiş düzlemsel c-TiO_2 tabakasının verimi %6,7 olarak ölçülmüştür. Bu yapı üzerinde büyütülen perovskit kristallerinin ise yaklaşık 2-3 µm uzunluğunda çubuklar şeklinde büyüdüğü gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada ilk defa organik malzemelerden nano-sütunlar büyütülerek organik-hibrit güneş hücrelerine entegre edilmiştir. Düzlemsel PIN referans hücrelere göre, HTM soğurumuna bağlı olarak bir verim düşüşü gözlense de, desenlemenin daha kontrollü bir şekilde yapılması halinde daha ucuz ve verimli hücrelerin üretimi için sonuçlar umut vericidir. Bu çalışma kapsamında üretilen nanosütunların etkin alanı ne kadar değiştirdiğini incelemek açısından istatistiksel bir hesaplama yapılmıştır. Hesaplamalarda kolaylık olması için bütün sütunların eşit boy ve çapta olduğu ve silindirik yapıda oldukları kabul edilmiştir.



Şekil 5.1. Etkin yüzey alanının hesaplanması için kullanılan modelin şematik gösterimi.

Tamemen düz olduğu kabul edilen PEDOT:PSS yüzeyi üzerinde büyütülen silindirik yapıda fitalosiyanin nano sütunların yüzey alanları silindir çapı 2r ve yüksekliği h olarak alınarak hesaplanmıştır. Sütunlar arasındaki mesafenin d olarak kabul edilmesiyle elde edilen denkleme farklı değerler atanarak Şekil 5.2'de sunulan grafikler elde edilmiştir. Hesaplama sırasında PEDOT:PSS yüzeyinin alanı olarak shadow maskeler ile elde ettiğimiz aktif yüzey alanı olan 0.02 cm^2 alınmış ve 2x1 mm olacak şekilde kabul edilmiştir. En ve boy değerleri 2r+d'ye bölünerek toplam sütun sayısı hesaplanmıştır. Toplam sütun sayısı ile sütun alanları çarpılarak elde edilen etkin yüzey alanı artışı bulunmuştur.



Şekil 5.2. Yüzey alanının teorik hesaplanması sonucunda elde edilen ististik grafikler.

Şekil 5.2.a'da üç boyutlu grafik sütun yarıçapı 'r' ve aralarındaki mesafe 'd' birlikte değişirken aktif alanın ne kadar değiştiğini göstermektedir. Buna göre sütun yaricapi 375nm ve sütunlar arasındaki mesafe 150 nm'den fazla olduğunda etkin yüzey alani aktif alanın 2.5 katindan az olmaktadır. Etkin alanda işe yarar miktarda bir artıştan bahsedebilmek icin bu değerlerin altında üretim yapmak gerekmektedir. Ancak SEM görüntülerinden elde ettiğimiz değerler d'nin 500 nm'den daha büyük olduğunu göstermektedir. Şekil 5.2.b' deki grafik nano sütunlar arasındaki mesafeye göre sütun yarıçapı ile alanın nasıl değiştiğini ifade etmektedir. Bu grafiğe bakarak d=500 nm için

optimum çap değeri olan 280 nm elde edilse bile, aktif alanımızın en fazla 3.5mm^2'ye kadar artırılabileceği anlaşılmaktadır.

Elde edilen bu veriler ışığında, düzlemsel yapıların organik malzemelerle desenlenmesi için görünür bölgede daha düşük soğuruma sahip HTM'lerin kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte UPS ölçümlerinden elde edilen 4,3 eV'lik grafen iş fonksiyonu düşürülmeli veya alternatif malzemeler değerlendirilmelidir. Son olarak, üretilen nanosütunlar arasındaki mesafenin ve sütun çapının, 50 nm civarında tutulacak şekilde üretim şartlarının optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

5.2. Öneriler

Hibrit organik perovskit güneş hücreleri günümüzde ulaştıkları yüksek verim ve düşük maliyetli üretim süreçleri ile ticari konumdaki silisyum levha teknolojisi ile rekabet gücü en yüksek teknolojilerden biridir. Farklı perovskit yapılarının eldesi ile istenilen bant aralığında üretilebilmesi ve esnek yüzeyler üzerinde uygulanabilmesi de perovskit güneş hücrelerinin pazar potansiyelini artırmaktadır. Labaratuvar ölçeğindeki hücre çalışmalarının bir an önce panel boyutuna taşınması ve fabrikasyon şartlarının belirlenmesi bu ticari potansiyelin pratiğe dönüştürülmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Stabilite ve çevreci sorunların çözümü için günümüzde pek çok araştırma grubu çalışmalarını sürdürmektedir. Bu bakımdan yeni yük taşıyıcı yarı iletken organik moleküllerin geliştirilmesi ve uygulamada denenmesi gereklidir. Özellikle yüksek mobilite değerleri ve mükemmel stabilite performansları nedeni ile organik tek kristallerin kullanılması gelecekte daha yüksek performanslı ve çevreci güneş hücrelerinin üretilmesinde öenmli rol oynayacaktır.

Bu çalışmada labaratuvar ölçeğinde çeşitli uygulamaları sunulan desenleme çalışmalarının performans üzerindeki etkilerinin olumlu olduğunu göstermiştir. Özellikle PDMS baskılama tekniği roll-to-roll uygulamalarda kullanılabilen ucuz bir teknik olması açısından yakın gelecekte hibrit perovskit güneş hücrelerinin seri üretiminde kuvvetli bir aday olarak öne çıkmaktadır...

KAYNAKLAR

Altun, A. O., Jeon, S., Shim, J., Jeong, J.-H., Choi, D.-G., Kim, K.-D., Choi, J.-H., Lee, S.-W., Lee, E.-S., Park, H.-D., Youn, J. R., Kim, J.-J., Lee, Y.-H. ve Kang, J.-W., 2010, Corrugated organic light emitting diodes for enhanced light extraction, *Organic Electronics*, 11 (5), 711-716.

Ardağ, Y., 2012, Güneş Pili Karakteristiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, *Pamukkake Üniversitesi*, Denizli, 28-30.

Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J. M., Schreyer, M., Wei, F., Mhaisalkar, S. G., Graetzel, M. ve White, T. J., 2013, Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH3NH3)PbI3 for solid-state sensitised solar cell applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (18), 5628-5641.

Baudrant, A., 2011, Silicon technologies ion implantation and thermal treatment. London
Hoboken, NJ, ISTE ;
Wiley**:** xvii, 337 p.

Becquerel, A. E., 1839, Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques, *Comptes Rendus de L´Academie des Sciences*, 9.

Becquerel, A. E., 1841, Memoire sur les effects d´electriques produits sous l´influence des rayons solaires, *Annalen der Physick und Chemie*, 54.

Brittman, S., Adhyaksa, G. W. P. ve Garnett, E. C., 2015, The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications, *MRS Communications*, 5 (1), 7-26.

Brongersma, M. L., Cui, Y. ve Fan, S., 2014, Light management for photovoltaics using high-index nanostructures, *Nat Mater*, 13 (5), 451-460.

Chen, D., Zhao, W. ve Russell, T. P., 2012, P3HT Nanopillars for Organic Photovoltaic Devices Nanoimprinted by AAO Templates, *ACS Nano*, 6 (2), 1479-1485.

Chen, J.-D., Cui, C., Li, Y.-Q., Zhou, L., Ou, Q.-D., Li, C., Li, Y. ve Tang, J.-X., 2015, Single-Junction Polymer Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency, *Advanced Materials*, 27 (6), 1035-1041.

Choi, C. S., Kim, D.-Y., Lee, S.-M., Lim, M. S., Choi, K. C., Cho, H., Koh, T.-W. ve Yoo, S., 2013, Blur-Free Outcoupling Enhancement in Transparent Organic Light Emitting Diodes: A Nanostructure Extracting Surface Plasmon Modes, *Advanced Optical Materials*, 1 (10), 687-691.

Chopra, K. L., Paulson, P. D. ve Dutta, V., 2004, Thin-film solar cells: an overview, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12 (2-3), 69-92.

Chuang, C.-H. M., Brown, P. R., Bulović, V. ve Bawendi, M. G., 2014, Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering, *Nature Materials*, 13, 796.

Davis, N. J. L. K., Böhm, M. L., Tabachnyk, M., Wisnivesky-Rocca-Rivarola, F., Jellicoe, T. C., Ducati, C., Ehrler, B. ve Greenham, N. C., 2015, Multiple-exciton generation in lead selenide nanorod solar cells with external quantum efficiencies exceeding 120%, *Nature Communications*, 6, 8259.

Diggle, J. W., Downie, T. C. ve Goulding, C. W., 1969, Anodic oxide films on aluminum, *Chemical Reviews*, 69 (3), 365-405.

Dong, Q., 2015, Electron-hole diffusion lengths >175 [mu]m in solution-grown CH3NH3PbI3 single crystals, *Science*, 347, 967-970.

Eisenberg, R. ve Nocera, D. G., 2005, Preface: Overview of the Forum on Solar and Renewable Energy, *Inorganic Chemistry*, 44 (20), 6799-6801.

Elumalai, N. K. ve Uddin, A., 2016, Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review, *Energy & Environmental Science*, 9 (2), 391-410.

Förch, R., Schönherr, H. ve Jenkins, A. T. A., 2009, Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology, *İngiltere*, John Wiley & Sons, p. Appendix C: Contact Angle Goniometry (471–473).

Franssila, S., 2010, Introduction to microfabrication, *Chichester*, Wiley, p.

Giustino, F. ve Snaith, H. J., 2016, Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Letters*, 1 (6), 1233-1240.

Goldschmidt, V. M., 1926, Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*, 14 (21), 477-485.

Green, M., 2006, Third-Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion, *Berlin*, Springer, p.

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. ve Dunlop, E. D., 2015, Solar cell efficiency tables (Version 45), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23 (1), 1-9.

Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. ve Pettersson, H., 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, 110 (11), 6595-6663.

He, J., Yang, Z., Liu, P., Wu, S., Gao, P., Wang, M., Zhou, S., Li, X., Cao, H. ve Ye, J., 2016, Enhanced Electro-Optical Properties of Nanocone/Nanopillar Dual-Structured Arrays for Ultrathin Silicon/Organic Hybrid Solar Cell Applications, *Advanced Energy Materials*, 6 (8), 1501793-n/a.

Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C.-S., Chang, J. A., Lee, Y. H., Kim, H.-j., Sarkar, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. ve Seok, S. I., 2013, Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, *Nature Photonics*, 7, 486.

Heo, J. H., Han, H. J., Kim, D., Ahn, T. K. ve Im, S. H., 2015, Hysteresis-less inverted CH3NH3PbI3 planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency, *Energy & Environmental Science*, 8 (5), 1602-1608.

Hosenuzzaman, M., Rahim, N. A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A. B. M. A. ve Nahar, A., 2015, Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 284-297.

Huang, Y.-F., Chattopadhyay, S., Jen, Y.-J., Peng, C.-Y., Liu, T.-A., Hsu, Y.-K., Pan, C.-L., Lo, H.-C., Hsu, C.-H., Chang, Y.-H., Lee, C.-S., Chen, K.-H. ve Chen, L.-C., 2007, Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures, *Nature Nanotechnology*, 2, 770.

Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W. ve Park, N.-G., 2011, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 3 (10), 4088-4093.

Jeng, J.-Y., Chen, K.-C., Chiang, T.-Y., Lin, P.-Y., Tsai, T.-D., Chang, Y.-C., Guo, T.-F., Chen, P., Wen, T.-C. ve Hsu, Y.-J., 2014, Nickel Oxide Electrode Interlayer in CH3NH3PbI3 Perovskite/PCBM Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells, *Advanced Materials*, 26 (24), 4107-4113.

Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S. ve Il Seol, S., 2014, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nature Materials*, 13 (9), 897-903.

Kamat, P. V., 2007, Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (7), 2834-2860.

Kara, K., Kara, D. A., Kirbiyik, C., Ersoz, M., Usluer, O., Briseno, A. L. ve Kus, M., 2016, Solvent washing with toluene enhances efficiency and increases reproducibility in perovskite solar cells, *Rsc Advances*, 6 (32), 26606-26611.

Kim, H.-S., Lee, J.-W., Yantara, N., Boix, P. P., Kulkarni, S. A., Mhaisalkar, S., Grätzel, M. ve Park, N.-G., 2013, High Efficiency Solid-State Sensitized Solar Cell-Based on Submicrometer Rutile TiO2 Nanorod and CH3NH3PbI3 Perovskite Sensitizer, *Nano Letters*, 13 (6), 2412-2417.

Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Yum, J. H., Moser, J. E., Gratzel, M. ve Park, N. G., 2012, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Scientific Reports*, 2.

Kirchartz, T., Taretto, K. ve Rau, U., 2009, Efficiency Limits of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (41), 17958-17966.

Kojima, A., Teshima, K., Miyasaka, T. ve Shirai, Y., 2006, Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds (2), *Meeting Abstracts*, MA2006-02 (7), 397.

Kumar, A. ve Ravi, K. V., 2011, Thin Single Crystal Silicon Solar Cells on Ceramic Substrates *National Renewable Energy Laboratory*, *Colorado*.

Kustandi, T. S., Loh, W. W., Gao, H. ve Low, H. Y., 2010, Wafer-Scale Near-Perfect Ordered Porous Alumina on Substrates by Step and Flash Imprint Lithography, *ACS Nano*, 4 (5), 2561-2568.

Kwon, H.-C., Kim, A., Lee, H., Lee, D., Jeong, S. ve Moon, J., 2016, Parallelized Nanopillar Perovskites for Semitransparent Solar Cells Using an Anodized Aluminum Oxide Scaffold, *Advanced Energy Materials*, 6 (20), 1601055-n/a.

Lee, J.-W., Seol, D.-J., Cho, A.-N. ve Park, N.-G., 2014, High-Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of HC(NH2)2PbI3, *Advanced Materials*, 26 (29), 4991-4998.

Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. ve Snaith, H. J., 2012, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science*, 338 (6107), 643-647.

Lee, T. D. ve Ebong, A. U., 2017, A review of thin film solar cell technologies and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-1297.

Lee, W. ve Park, S.-J., 2014, Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures, *Chemical Reviews*, 114 (15), 7487-7556.

Li, M.-H., Shen, P.-S., Wang, K.-C., Guo, T.-F. ve Chen, P., 2015, Inorganic p-type contact materials for perovskite-based solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (17), 9011-9019.

Liao, W., Zhao, D., Yu, Y., Shrestha, N., Ghimire, K., Grice, C. R., Wang, C., Xiao, Y., Cimaroli, A. J., Ellingson, R. J., Podraza, N. J., Zhu, K., Xiong, R.-G. ve Yan, Y., 2016, Fabrication of Efficient Low-Bandgap Perovskite Solar Cells by Combining Formamidinium Tin Iodide with Methylammonium Lead Iodide, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (38), 12360-12363.

Liu, B., Liu, L.-M., Lang, X.-F., Wang, H.-Y., Lou, X. W. ve Aydil, E. S., 2014, Doping high-surface-area mesoporous TiO2 microspheres with carbonate for visible light hydrogen production, *Energy & Environmental Science*, 7 (8), 2592-2597.

López, N., Martí, A., Luque, A., Stanley, C., Farmer, C. ve Diaz, P., 2006, Experimental Analysis of the Operation of Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells, *Journal of Solar Energy Engineering*, 129 (3), 319-322.

Madigan, C. F., Lu, M.-H. ve Sturm, J. C., 2000, Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification, *Applied Physics Letters*, 76 (13), 1650-1652.

Manser, J. S., Saidaminov, M. I., Christians, J. A., Bakr, O. M. ve Kamat, P. V., 2016, Making and Breaking of Lead Halide Perovskites, *Accounts of Chemical Research*, 49 (2), 330-338.

Marder, S. R., Lee, K. S., Barlow, S. ve Andraud, C., 2008, Photoresponsive polymers, *Berlin*, Springer, p.

Masuda, H. ve Fukuda, K., 1995, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science*, 268 (5216), 1466-1468.

Meitl, M. A., Zhu, Z.-T., Kumar, V., Lee, K. J., Feng, X., Huang, Y. Y., Adesida, I., Nuzzo, R. G. ve Rogers, J. A., 2006, Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp, *Nat Mater*, 5 (1), 33-38.

Millikan, R. A., 1916, A Direct Photoelectric Determination of Planck's "h", *Physical Review*, 7 (3), 355-388.

Minnaert, B., 2008, Thin film solar cells: An overview, *Department of Electronics and Information Systems*, 1-8.

Narasimhan Vijay, K. ve Cui, Y., 2013, Nanostructures for photon management in solar cells. Nanophotonics. 2**:** 187.

Niki, S., Contreras, M., Repins, I., Powalla, M., Kushiya, K., Ishizuka, S. ve Matsubara, K., 2010, CIGS absorbers and processes, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18 (6), 453-466.

Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A.-A., Sadhanala, A., Eperon, G. E., Pathak, S. K., Johnston, M. B., Petrozza, A., Herz, L. M. ve Snaith, H. J., 2014, Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, *Energy & Environmental Science*, 7 (9), 3061-3068.

Noel, N. K., Habisreutinger, S. N., Wenger, B., Klug, M. T., Horantner, M. T., Johnston, M. B., Nicholas, R. J., Moore, D. T. ve Snaith, H. J., 2017, A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films, *Energy & Environmental Science*, 10 (1), 145-152.

NREL, 2017, Efficiency Chart, https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png: [13.02.2017].

O'Regan, B. ve Gratzel, M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, 353, 737-740.

O'Regan, B. ve Schwartz, D. T., 1996, Efficient dye-sensitized charge separation in a wide-band-gap p-n heterojunction, *Journal of Applied Physics*, 80, 4749-4754.

Park, B.-W., Philippe, B., Zhang, X., Rensmo, H., Boschloo, G. ve Johansson, E. M. J., 2015, Bismuth Based Hybrid Perovskites A3Bi2I9 (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application, *Advanced Materials*, 27 (43), 6806-6813.

Pazoki, M., Jacobsson, T. J., Hagfeldt, A., Boschloo, G. ve Edvinsson, T., 2016, Effect of metal cation replacement on the electronic structure of metalorganic halide perovskites: Replacement of lead with alkaline-earth metals, *Physical Review B*, 93 (14), 144105.

Poortmans, J. ve Arkhipov, V., 2008, Thin film solar cells : fabrication, characterization and applications, *Chichester*, J. Wiley & Sons, p.

Ren, Y., Sun, D., Cao, Y., Tsao, H. N., Yuan, Y., Zakeeruddin, S. M., Wang, P. ve Grätzel, M., 2018, A Stable Blue Photosensitizer for Color Palette of Dye-Sensitized Solar Cells Reaching 12.6% Efficiency, *Journal of the American Chemical Society*.

Rhee, J. H., Chung, C.-C. ve Diau, E. W.-G., 2013, A perspective of mesoscopic solar cells based on metal chalcogenide quantum dots and organometal-halide perovskites, *NPG Asia Materials*, 5, e68.

Sadhanala, A., Ahmad, S., Zhao, B., Giesbrecht, N., Pearce, P. M., Deschler, F., Hoye, R. L. Z., Gödel, K. C., Bein, T., Docampo, P., Dutton, S. E., De Volder, M. F. L. ve Friend, R. H., 2015, Blue-Green Color Tunable Solution Processable Organolead Chloride–Bromide Mixed Halide Perovskites for Optoelectronic Applications, *Nano Letters*, 15 (9), 6095-6101.

Sahu, N., Parija, B. ve Panigrahi, S., 2009, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian Journal of Physics*, 83 (4), 493-502.

Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.-Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A. ve Gratzel, M., 2016, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy & Environmental Science*, 9 (6), 1989-1997.

Saparov, B. ve Mitzi, D. B., 2016, Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design, *Chemical Reviews*, 116 (7), 4558-4596.

Seo, J., Park, S., Kim, Y. C., Jeon, N. J., Noh, J. H., Yoon, S. C. ve Sang, S. I., 2014, Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 7 (8), 2642-2646.

Sharma, S., Jain, K. K. ve Sharma, A., 2015, Solar Cells: In Research and ApplicationsiªA Review, *Materials Sciences and Applications*, Vol.06No.12, 12.

Subtil Lacerda, J. ve van den Bergh, J. C. J. M., 2016, Diversity in solar photovoltaic energy: Implications for innovation and policy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 331-340.

Sugiyama, K., Ishii, H., Ouchi, Y. ve Seki, K., 2000, Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies, *Journal of Applied Physics*, 87 (1), 295-298.

Tanaka, N., Ota, H., Fukumori, K., Miyake, J., Yamato, M. ve Okano, T., 2014, Micro-patterned cell-sheets fabricated with stamping-force-controlled micro-contact printing, *Biomaterials*, 35 (37), 9802-9810.

Tsai, H., Nie, W., Blancon, J.-C., Stoumpos, C. C., Asadpour, R., Harutyunyan, B., Neukirch, A. J., Verduzco, R., Crochet, J. J., Tretiak, S., Pedesseau, L., Even, J., Alam, M. A., Gupta, G., Lou, J., Ajayan, P. M., Bedzyk, M. J., Kanatzidis, M. G. ve Mohite, A. D., 2016, High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells, *Nature*, 536, 312.

Wang, H., Whittaker-Brooks, L. ve Fleming, G. R., 2015, Exciton and Free Charge Dynamics of Methylammonium Lead Iodide Perovskites Are Different in the Tetragonal and Orthorhombic Phases, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (34), 19590-19595.

Xing, G., Mathews, N., Lim, S. S., Yantara, N., Liu, X., Sabba, D., Grätzel, M., Mhaisalkar, S. ve Sum, T. C., 2014, Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing, *Nature Materials*, 13, 476.

Yu, Z., Gao, H., Wu, W., Ge, H. ve Chou, S. Y., 2003, Fabrication of large area subwavelength antireflection structures on Si using trilayer resist nanoimprint lithography and liftoff, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 21 (6), 2874-2877.

Zhang, Y., Diao, Y., Lee, H., Mirabito, T. J., Johnson, R. W., Puodziukynaite, E., John, J., Carter, K. R., Emrick, T., Mannsfeld, S. C. B. ve Briseno, A. L., 2014, Intrinsic and Extrinsic Parameters for Controlling the Growth of Organic Single-Crystalline Nanopillars in Photovoltaics, *Nano Letters*, 14 (10), 5547-5554.

Zhang, Z., Wang, M., Ren, L. ve Jin, K., 2017, Tunability of Band Gap and Photoluminescence in CH3NH3PbI3 Films by Anodized Aluminum Oxide Templates, *Scientific Reports*, 7 (1), 1918.

Zhu, W., Yu, T., Li, F., Bao, C., Gao, H., Yi, Y., Yang, J., Fu, G., Zhou, X. ve Zou, Z., 2015, A facile, solvent vapor-fumigation-induced, self-repair recrystallization of CH3NH3PbI3 films for high-performance perovskite solar cells, *Nanoscale*, 7 (12), 5427-5434.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Koray KARA
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	İstanbul/06.61.1976
Telefon	**:**	+905327822712
Faks	**:**	
e-mail	**:**	koraykara@gmail.com

EĞİTİM

Derece			**Bitirme Yılı**
Lise	:	Özel Üsküdar Fen Lisesi, Üsküdar, İstanbul	1994
Üniversite	:	İ.T.Ü., Fen-Ed. Fak., Fizik Müh., İstanbul	2001
Yüksek Lisans	:	Ege Üni., Güneş En. Ens., Enerji. ABD, İzmir	2013
Doktora	:	Selçuk Üni., Fen Bil. Ens., Fizik. ABD, Konya	2018

UZMANLIK ALANI: Güneş Enerjisi, Yenilenebilir Enerji Teknolojileri, Organik Elektronik, Yüzey Fiziği.

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR

Uluslararası Hakemli Dergilerde Basılan Makaleler

Koray Kara, Duygu Akın Kara, Cisem Kırbıyık, Mustafa Ersoz, Ozlem Usluer, Alejandro L. Briseno, Mahmut Kuş, "Solvent washing with toluene enhances efficiency and increases reproducibility in perovskite solar cells. RSC Adv., 2016, 6(32), 26606-26611., Doi: 10.1039/C5RA27122C. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Cisem Kırbıyık, Koray Kara, Duygu Akın Kara, Mesude Zeliha Yiğit, Bilal İstanbullu, Mustafa Can, Niyazi Serdar Sariciftci, Markus Scharber, Mahmut Kuş, "Enhancing the c-TiO2 based perovskite solar cell performance via modification by a serial of boronic acid derivative self-assembled monolayers" Applied Surface Science, 2017, 423, 521-527., Doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.189

Sabriye Acikgoz, Yakup Ulusu, Hasan Yungevis, Faruk Ozel, Abdurrahman Özen, Isa Gokce, Koray Kara, and Mahmut Kuş, "Enhanced Radiative Decay Rate of Confined Green Fluorescent Protein in Polyvinylpyrrolidone-Based Nanofiber" J. Phys. Chem. C 120, 31, 17739-17744., DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04074

A. Erdogan, C. Karakaya, M. K. Gonce, S. Buyukcelebi, E. Yenel, K. Kara, A. N. Ozcivan, M. Can, M. Kus and S. Demic, "Surface modification of CdSeS nanocrystals for polymer hybrid solar cells" RSC Adv., 2016, 6, 27627., DOI: 10.1039/c5ra27735c

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

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

Kırbıyık Çısem, Kara Koray, Akın Kara Duygu, Kus Mahmut, "Interface Engineering by Sorbitol for Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells", Poster, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoneix, Arizona, March 28-April 1, 2016. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Çisem Kırbıyık, Yasemin Topal, Koray Kara, Duygu Akın Kara, Esma Yenel, Mahmut Kuş, Mustafa Ersoz, "Modification of mesoporous TiO_2 surface by polyoxometalate for uniform perovskite layer formation" Poster, E-MRS 2015 Spring Meeting, Proceedings cd, Lille-France, May 12–14. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Koray Kara, Duygu Akın Kara, Çisem Kırbıyık, Mahmut Kuş, Mustafa Ersoz, "Optimization of Perovskite Layer Formation on Planar Solar Cells" Poster, E-MRS 2015 Spring Meeting, Proceedings cd, Lille-France, May 12–14. (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)