T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTKİSEL ÖZLERİN PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN PERFORMANSINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Cihangir KAHVECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Macide CANTÜRK RODOP

Mart, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTKİSEL ÖZLERİN PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN PERFORMANSINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Cihangir KAHVECİ tarafından hazırlanan tez çalışması 3.03.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Macide CANTÜRK RODOP
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Macide CANTÜRK RODOP, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nimet YILMAZ CANLI, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Gökhan ALGÜN, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Macide CANTÜRK RODOP sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Bitkisel Özlerin Perovskit Güneş Pillerinin Performansına Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cihangir KAHVECİ

Bu çalışma, “TÜBİTAK 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programının 121F369” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bana desteği olan

herkese

TEŞEKKÜR

Zevkle çalışıp kendimi geliştirebileceğim bir çalışma ortamının bana sunulmasına vesile olan tüm sorunlara karsı pozitif yaklaşımlarıyla bir nebze bile olsa farklı bir bakış açısı kazanmamı sağlayan ayrıca tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Macide CANTÜRK RODOP'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarımı sürdürebilmem için ve daha öncesinde kendimi eğitebileceğim daha lisans döneminde bana "Organik Elektronik Laboratuvarının" kapılarını sonuna kadar açan Sayın Prof. Dr. Serap GÜNEŞ'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans öğrencisi olarak laboratuvarda ilk olarak başladığım günlerde bana hem işleyiş hem de temel çalışma kurallarını ve bilgilerini aktaran laboratuvar çalışmalarından sonra bir abi gibi benimle vakit geçiren Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KAZİCİ'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans dönemimi bitirdikten hemen sonrasında başlayan 2019 pandemisi bazı kişilerde elbet olumsuz hatıralar bırakmıştır fakat benim içinse çok farklı tecrübeler edinip çok daha detaylı çalışmaları gerçekleştirebildiğim bir süreçti. Tabi bu sureci tek başıma değil Doç. Dr. Fatma Pınar CHOI ile motive edici ve enerjik bir çalışma ortamı oluşturup belki de gelecekte devam edeceğim bu alanda temellerimin oluşturmasına olan katkılarından dolayı en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimine aslında hiç başlama niyetimin olmamasına rağmen bir şekilde buna vesile olan ve iyi ki de olmuş deyip sonsuz teşekkürleri kendisine borç bildiğim, gerçekten zevkli bir çalışma arkadaşı, bir dost olarak gördüğüm motive edici sabah kahveleriyle, çoğu zaman tembellik ettiğim yerlerde hemen bir ucundan tutan, bir değil birçok çalışmamda sorunumda bana bir şekilde yardımcı olan Tuğba DEMİRBAY'a ayrıca en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Cihangir KAHVECİ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ xi

ŞEKİL LİSTESİ xiii

TABLO LİSTESİ xviii

ÖZET xix

ABSTRACT xxi

1 GİRİŞ 1

1.1 Enerji Kaynakları ... 1

1.2 Yenilenebilir Enerji Talepleri ve Yeşil Enerji Çözümleri ... 2
1.2.1 Rüzgar Enerjisi ... 3
1.2.2 Güneş Enerjisi ... 3

1.3 Güneş Pilleri ... 6

1.4 Güneş Pillerinin Tarihçesi ve Gelişimi ... 7

1.5 Güneş Pili Çeşitleri ... 9
1.5.1 Birinci Nesil Güneş Pilleri: Kristal Silisyum Güneş Pilleri ... 10
1.5.2 İkinci Nesil Güneş Pilleri: İnce Film Güneş Pilleri ... 11
1.5.3 Üçüncü Nesil Güneş Pilleri: Geliştirilmiş Yeni Nesil Güneş Pilleri ... 11

1.6 Hipotez ... 13

1.7 Araştırma Soruları ve Özgün Değer ... 13

2 GÜNEŞ PİLLERİNİN YAPISI VE ÇALIŞMA PRENSİPLERİ 14

2.1 Güneş Pilinin Çalışma Prensibi ... 14

2.2 Güneş Spektrumu ... 16

2.3 Fotonların Soğurulması ... 17
2.3.1 Eksitonların Difüzyonu ... 19
2.3.2 Eksitonların Ayrışması ... 19
2.3.3 Taşıyıcıların Elektrotlara Difüzyonu ... 21
2.3.4 Yüklerin Toplanması ... 21

2.4 Güneş Pili Karakterizasyonu ... 22

3 GÜNEŞ PİLLERİNİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 25
3.1 Kuantum Verimi ... 25
3.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu ... 27
3.3 UV-VIS Spektroskopisi ... 28
3.4 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ... 29
3.5 X-ışını Difraksiyonu (XRD) ... 31
3.6 Dört Nokta Prob Direnç Ölçümü ... 32
3.7 Döngüsel Voltametri (CV) ... 33

4 PEROVSKİT – PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİ 35
4.1 Perovskit ... 35
4.1.1 Perovskitlerin Seçimi ve Temel Özellikleri ... 36
4.2 Perovskit Güneş Pilleri ... 40
4.2.1 Perovskit Güneş Pillerin Tarihi Gelişimi ... 40
4.2.2 Perovskit Güneş Pillerinin Çalışma Prensipleri ... 42
4.2.3 Perovskit Güneş Pillerin Üretim Metotları ... 46
4.2.4 Perovskit Güneş Pillerindeki Problemler ... 49

5 DOĞAL ANTİOKSİDANLAR 52
5.1 Doğal Antioksidanlar ... 52
5.1.1 Glutatyon ... 52
5.1.2 Quercetin ... 53
5.1.3 Emodin ... 54
5.1.4 Curcumin ... 54

6 GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN MALZEMELER 56
6.1 Delik Taşıma Katmanında (HTL) Kullanılan Malzemeler ... 56
6.2 Elektron Taşıma Katmanında (ETL) Kullanılan Malzemeler ... 57
6.3 Aktif Katmanda (Perovskit) Kullanılan Malzemeler ... 57
6.3.1 Metilamonyum İyodür (MAI) Sentezi ... 58
6.3.2 Kursun (II) İyodür (PbI_2) Sentezi ... 59
6.4 Metal Elektrot İçin Kullanılan Malzemeler ... 60
6.5 Doğal Antioksidanlar ... 61
6.5.1 Curcumin Sentezi ... 61
6.6 Tek Basamaklı Yöntemde Perovskit Filmlerin Hazırlanması ... 62
6.6.1 GBL Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanması ... 62
6.6.2 GBL, DMF, DMSO (GDD) Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanması ... 62

7 PEROVSKİT FİLMLERİN VE DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN YAPISAL, OPTİK, ELEKTRİKSEL VE ELEKTRO KİMYASAL KARAKTERİZASYONU 63

7.1 Güneş Pillerinde Kullanılan Doğal Antioksidanların Karakterizasyonu 63

7.2 Perovskit Filmlerin Yapısal Özellikleri 65
7.2.1 Tek Basamaklı Yöntem Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Yapısal Özellikleri 65
7.2.2 İki Basamaklı Yöntem Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Yapısal Özellikleri 69

7.3 Perovskit Filmlerin Morfolojik Özellikleri 74
7.3.1. GBL Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmler 74
7.3.2 GDD Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmler 86

7.4 Perovskit Filmlerin Optik Özellikleri 97
7.4.1 GBL Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Soğurma Spektrumları 97
7.4.2 GDD Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Soğurma Spektrumları 98
7.4.3 İki Basamaklı Yöntemle Hazırlanan Perovskit Filmlerin Soğurma Spektrumları 99

7.5 Perovskit Filmlerin Elektriksel Özellikleri 100
7.5.1 Perovskit Filmlerin İletkenliklerinin İncelenmesi 100

7.6 Perovskit Filmlerin Elektro Kimyasal Özellikleri 108
7.6.1 Perovskit Filmlerin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları 108

8 DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİ ÜZERİNE UYGULANMASI 110

8.1. Doğal Antioksidan İçeren Perovskit Güneş Pillerinin Hazırlanması 110
8.1.1 Perovskit Güneş Pillerinin Tek Adımlı Yöntemiyle Hazırlanması 110
8.1.2 Perovskit Güneş Pillerinin İki Adımlı Yöntemiyle Hazırlanması 127

9 SONUÇ 130

KAYNAKÇA 133

TEZDEN ÜRETİLMİS YAYINLAR 151

SİMGE LİSTESİ

μ	Oktahedral faktör
A	Malzemeye özgü soğurma katsayısı
a(hv)	Yarı iletkenin soğurma katsayısı
hv	Gelen fotonun enerjisi
c	Vakumdaki ışık hızı
e	Elektronun yükü
E_G	Yarı iletkenin bant aralığı
E_P	Fonon enerjisi.
eV	elektron volt
FF	Fill Factor - Dolum Faktörü
h	Planck sabiti
HI	Histerezis indeksi
J	Birim alan başına akım
$J_{karanlık}$	Diyotun karanlık akımı
J_{MPP}	Maksimum güç noktası akım yoğunluğu.
J_{SC}	Kısa devre akımı
k_B	Boltzmann sabiti
l	Uzunluk
L	İki nokta arasındaki mesafe uzunluk
n	İdealite faktörü
P	Güç
P(λ)	Spektral enerji akı yoğunluğu
P_{ideal}	Teorik Maksimum Güç
P_{MPP}	Maksimum güç noktası
Q	Elektronun yükü
Rs	Seri direnç
t	*Kalınlık*
t	Goldschmidt tolerans faktörü

T	Mutlak sıcaklık
V	Voltaj
V_{MPP}	Maksimum güç noktası gerilimi
V_{OC}	Açık devre akımı
V_{TFL}	Sistemle ilgili potansiyel veya voltaj
ε_0	Boşluk permittivitesi
ε_r	dielektrik sabiti
η	Güneş pilinin verimi
η_{FS}	İleri taramalı güneş pilinin verimi
η_{RS}	Geri taramalı güneş pilinin verimi
λ	Dalga boyu
ρ	Özdirenç
$\Phi(\lambda)$	Foton akı yoğunluğunu

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Au	Altın
AU	Astronomik birim
BCP	Bathocuproine
CdS	Kadmiyum Sülfit
CdTe	Kadmiyum Tellürid
CIGS	Bakır, indiyum, galyum ve selenyum
COO	Karboksilat
CV	Döngüsel voltametri
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSSC	Boya duyarlı güneş pilleri
EPFL	École polytechnique fédérale de Lausanne
EQE	Dışsal Kuantum Verimliliği
ETL	Elektron taşıma katmanı
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FF	Dolgu Faktörü
FITR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	Fluorine doped tin oxide
GBL	Gamma-butirolakton
GDD	Gamma-butirolakton- Dimethylformamide- Dimetil sülfoksit
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital - En Yüksek Doldurulmuş Moleküler Orbital
HTL	Delik taşıma katmanı
IR	Kızılötesi
ITO	Indiyum Kalay Oksit

LCOE	Seviyelendirilmis Enerji Maliyeti
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital - En Düşük Boş Moleküler Orbital
MA	Metilamin
MAI	Metilamonyum iyodür
NREL	Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
O	Oksijen
OPV	Organik güneş pilleri
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCBM	[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PCE	Güç Dönüşüm Verimliliği
PEDOT: PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
PSC	Perovskit güneş pilleri
PTAA	Poly(triaryl amine), Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]
PV	Foto Voltaik
REN21	21. Yüzyıl İçin Yenilenebilir Enerji Politikası Ağı
rpm	Dakikadaki devir sayısı
SCLC	Space-Charge Limited Current
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Spiro-OMetad	2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)λ,λ'-spirobifluorene
TW	Terawatt
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür
VB	Valans bandı
XRD	X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 2016 yılında, yenilenebilir ve geleneksel kaynaklara dayalı toplam enerji tüketiminin yaklaşık oranları **2**

Şekil 1.2 Yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam enerji talebine katkısının yüzdesi**3**

Şekil 1.3 Yıllık küresel radyasyon (yatay ışınım şiddetine (kWh/m^2) dayalı) **5**

Şekil 1.8 Güneş pili yapıları ve malzemelerinin gelişimi..... **10**

Şekil 2.1 Bir güneş pilinin kesiti **15**

Şekil 2.2 Siyah bir cisim, güneş spektrumunu ve AM0 ile AM1.5 hava kütlesi spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde, AM1.5 spektrumunun görünür ışık bölgesinde yüksek bir ışınıma sahip olduğu, ancak ultraviyole (UV) ve kızılötesi (IR) bölgelerinde daha düşük seviyelerde olduğu gözlemlenebilir..... **17**

Şekil 2.3 a) P–N bağlantılı güneş pilindeki b) organik güneş pilinde yüklerin ayrışması **20**

Şekil 2.4 Bir güneş pilinin performansını tanımlayan tipik J-V (akım yoğunluğu-gerilim) eğrisi, aygıtın elektriksel özelliklerini anlamak için kritik bir grafiktir. Kırmızı eğri, güneş pilinin aydınlatma altındaki performansını gösterir. Yeşil eğri ise güneş pilinin karanlıktaki performansını tanımlar..... **22**

Şekil 2.5 Işık altında güneş pilinin tek diyot modeline sahip eşdeğer devresi **23**

Şekil 3.1 Kuantum Veriminin deneysel kurulumunun diyagramı. D.U.T bir referans güneş pili veya bir örnek güneş pilidir..... **26**

Şekil 3.2 İdeal bir kuantum verim eğrisi ve tipik bir kuantum verim eğrisi..... **27**

Şekil 3.3 a) Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma prensibini gösteren bir şema ve çalışma modlarını açıklayan bir görsel b) çalışma modları: temaslı ve temassız modu **27**

Şekil 3.4 UV-VIS spektroskopisinin çalışma prensibini gösteren bir şema..... **29**

Şekil 3.5 FTIR aletinin şematik diyagramı: 1 hareketli ayna; 2 sabit ayna; 3 destek olarak ince bir germanyum tabakasıyla kaplanmış KBr veya CsI'den yapılmış ışın bölücü. ADC analog dijital dönüştürücü **31**

Şekil 3.6 Bragg yasasını gösteren şema..... **32**

Şekil 3.7 Dört noktalı bir probun şematik diyagramı **32**

Şekil 3.8 'Ördek biçimli' döngüsel voltametrinin, anodik ve katodik pik potansiyellerindeki ilgili baz hatlarına göre ölçülen anodik ve katodik pik akımlarını gösteren örnek bir grafik..... **34**

Şekil 4.1 Solda doğada bulunan $CaTiO_3$ formasyonu ile perovskit kristalleri. Sağda laboratuvarda elde edilen $MAPbI_3$ perovskit kristalleri **35**

Şekil 4.2 ABX_3 formasyonundaki perovskit kristalinin yapısı ve yapısında bulunabilecek elementler **35**

Şekil 4.3 18 farklı metal halojenür perovskitin şematik enerji seviyesi diyagramı..... **37**

Şekil 4.4 0, 1, 2 ve 3 boyutlu XBX3 perovskit kristalinin gösterimi **38**

Şekil 4.5 $FAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ ve $FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ perovskitlerinin farklı oranlarda oluşturulmasına göre ışık soğurumlarının değişimi..... **39**

Şekil 4.6 Perovskit kullanılarak üretilen güneş pillerinin performanslarındaki yükselişin yıllara göre değişimi **42**

Şekil 4.7 p-i-n (ters) perovskit güneş pilinin enerji bant diyagramı. Temel çalışma prensibi şu şekildedir: 1. Işık soğurumu ve eksiton üretimi, 2. Yük taşıyıcılarının ayrılması, 3. Yük taşıyıcılarının çıkarılması..... **43**

Şekil 4.8 Farklı materyallerin elektron taşıyıcı (ETL) (sol), perovskitler veya absorbanlar (orta) ve delik taşıyıcı malzemeleri (HTL) (sağ) olarak güneş pillerinde enerji seviyeleri hizalaması için literatür değerlerinin diyagramı **44**

Şekil 4.9 Perovskit güneş pillerinin hem düzlemsel hem de mezogözenekli yapılardaki mimarisi, a), b) n-i-p ve c), d) p-i-n yapılardır **44**

Şekil 4.10 a) Dönel-kaplama tekniği b) püskürtme kaplama tekniği c) Bıçak ağzı kaplama tekniği, d) Slot-kalıp kaplama tekniği..... **47**

Şekil 4.11 Çift adımlı çözeltili kaplama metodu..... **48**

Şekil 3.12 Buharlaştırma destekli kaplama metodu **48**

Şekil 3.13 Çifte buharlaştırma destekli kaplama metodu..... **49**

Şekil 4.14 Histerezis etkisinin akım gerilim karakteristiği üzerine etkisi **51**

Şekil 5.1 Glutatyona ait kimyasal formül..... **53**

Şekil 5.2 Quercetine ait kimyasal formül **53**

Şekil 5.3 Emodine ait kimyasal formül **54**

Şekil 5.4 Curcumine ait kimyasal formül..... **55**

Şekil 6.1 PSC'lerde sıklıkla kullanılan organik ve inorganik HTL'ler için enerji seviyesi diyagramı **56**

Şekil 6.2 PSG'lerde sıklıkla kullanılan ETL'ler için enerji seviyesi diyagramı..... **57**

Şekil 6.3 Sentez aşamalarında MAI'nin görünümü..... **58**

Şekil 6.4 Vakumda kurutulduktan sonra elde edilen MAI **58**

Şekil 6.5 Sentez aşamalarında PbI_2'nin görünümü ve en sağda vakumda kurtuladurduktan sonra elde edilen PbI_2..... **59**

Şekil 6.6 Metal buharlaştırmada kullanılan metaller (soldan sağa; gümüş alüminyum ve altın) ve bu metalleri buharlaştırmak için cihaz içerisine koyduğumuz farklı sarmal veya bot seklindeki tutucular **60**

Şekil 6.7 Ticari olarak satın alınan doğal antioksidanlar..... **61**

Şekil 6.8 Tüm doğal antioksidanların birlikte katı haldeki görünümleri..... **61**

Şekil 7.1 Quercetinin FTIR grafiği..... **63**

Şekil 7.2 Emodinin FTIR grafiği..... **64**

Şekil 7.3 Curcumin FTIR grafiği..... **64**

Şekil 7.4 Glutatyon FTIR grafiği..... **65**

Şekil 7.5 Referans, emodin ve quercetin içeren perovskit filmlerin XRD grafikleri . **66**

Şekil 7.6 Referans ve curcumin içeren GBL çözücüsü ile hazırlanan perovskit filmlerin XRD grafikleri **67**

Şekil 7.7 Referans, glutatyon ve curcumin içeren GDD çözücüsü ile hazırlanan perovskit filmlerin XRD grafikleri **68**

Şekil 7.8 Referans perovskit filmin XRD grafiği..... **69**

Şekil 7.9: Curcumin içeren perovskit filmin XRD grafiği..... **70**

Şekil 7.10 Quercetin içeren perovskit filmin XRD grafiği..... **71**

Şekil 7.11 Glutatyon içeren perovskit filmin XRD grafiği **72**

Şekil 7.12 Emodin içeren perovskit filmin XRD grafiği..... **73**

Şekil 7.13 Referans filmin SEM görüntüleri..... **74**

Şekil 7.14 Referans filmin AFM görüntüsü **75**

Şekil 7.15 Emodin içeren filmin SEM görüntüleri..... **76**

Şekil 7.16 Emodin içeren filmin AFM görüntüsü **77**

Şekil 7.17 Quercetin içeren filmin FE-SEM görüntüleri..... **78**

Şekil 7.18 Quercetin içeren filmin AFM görüntüsü..... **79**

Şekil 7.19 GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan curcumin içeren perovskit filmin FE-SEM görüntüsü **80**

Şekil 7.20 %1 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **81**

Şekil 7.21 %10 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **82**

Şekil 7.22 %25 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **83**

Şekil 7.23 %50 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **84**

Şekil 7.24 %75 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **85**

Şekil 7.25 Referans filmin AFM görüntüsü **86**

Şekil 7.26 Emodin içeren filmin AFM görüntüsü..... **87**

Şekil 7.27 Quercetin içeren filmin AFM görüntüsü **88**

Şekil 7.28 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanmış ve curcumin içeren perovskit filmin FE-SEM görüntüsü **89**

Şekil 7.29 %5 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **90**

Şekil 7.30 %10 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **91**

Şekil 7.31 %25 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **92**

Şekil 7.32 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan glutatyon içeren perovskit filmin FESEM görüntüsü **93**

Şekil 7.33 %10 oranda glutatyon içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **94**

Şekil 7.34 %20 oranda glutatyon içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **95**

Şekil 7.35 %50 oranda glutatyon içeren perovskit filmin AFM görüntüsü..... **96**

Şekil 7.36 GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit filmlerin soğurma spektrumu **97**

Şekil 7.37 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit filmlerin soğurma spektrumu **98**

Şekil 7.38 Referans ve farklı doğal anti oksidan içeren perovskit filmlerin soğurma spektrumu **99**

Şekil 7.39: GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit filmleri içeren hole-only aygıtların J-V grafikleri **102**

Şekil 7.40 GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit filmleri içeren hole-only aygıtların J-V grafikleri **103**

Şekil 7.41 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit hole-only aygıtların J-V grafiği..... **104**

Şekil 7.42 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan curcumin içeren perovskit hole-only aygıtların J-V grafiği..... **105**

Şekil 7.43 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan glutatyon içeren perovskit hole-only aygıtların J-V grafiği..... **106**

Şekil 7.44 İki basamaklı yöntem kullanılarak hazırlanan perovskit filmleri içeren hole-only aygıtların J-V grafikleri **107**

Şekil 7.45 Referans ve doğal antioksidanların döngüsel voltametri grafikleri..... **108**

Şekil 7.46 Referans, curcumin ve glutatyon filmlerin döngüsel voltametri grafikleri **109**

Şekil 8.1 Quercetin içeren perovskit filmlerin J-V grafikleri..... **112**

Şekil 8.2 Emodin içeren perovskit filmlerin J-V grafikleri..... **113**

Şekil 8.3 Curcumin içeren perovskit filmlerin J-V grafikleri..... **114**

Şekil 8.4 Curcumin içeren perovskit filmlerin kullanıldığı perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri..... **115**

Şekil 8.5 Quercetin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi..... **116**

Şekil 8.6 Emodin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi..... **117**

Şekil 8.7 Curcumin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği-dalga boyu ilişkisi..... **118**

Şekil 8.8 Quercetin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri **120**

Şekil 8.9 Emodin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri **121**

Şekil 8.10 Curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri..... **122**

Şekil 8.11 Glutatyon içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri..... **123**

Şekil 8.12 Emodin ve quercetin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi **124**

Şekil 8.13 Curcumin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi..... **125**

Şekil 8.14 Glutatyon içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi..... **126**

Şekil 8.15 İki basamaklı yöntemle hazırlanan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri **128**

Şekil 8.16 İki basamaklı hazırlanan perovskit güneş pillerinin dış kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi **129**

TABLO LİSTESİ

Tablo 7.1 Farklı perovskit filmlerin iletkenlikleri..... **100**

Tablo 7.2 Farklı tür ve konsantrasyonlar içeren perovskit filmlerin iletkenlikleri .. **100**

Tablo 7.3 İki basamaklı yöntem ile hazırlanan perovskit filmlerin iletkenlikleri.... **101**

Tablo 7.4 Hazırlanan hole-only aygıtların tuzak yoğunluğu verileri..... **107**

Tablo 8.1 Doğal anti oksidanların çözünebildiği çözücüler (çözünenler +, çözünemeyenler x ile gösterilmiştir)..... **110**

Tablo 8.2 Farklı konsantrasyonda quercetin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri..... **112**

Tablo 8.3 Farklı konsantrasyonda emodin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri..... **113**

Tablo 8.4 Farklı konsantrasyonda curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri..... **114**

Tablo 8.5 Optimize edilmiş curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri..... **115**

Tablo 8.6 Farklı konsantrasyonda quercetin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri..... **120**

Tablo 8.7 Farklı konsantrasyonda emodin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri..... **121**

Tablo 8.8 Farklı konsantrasyonda curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri..... **122**

Tablo 8.9 Farklı konsantrasyonda glutatyon içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri..... **123**

Tablo 8.10 İki basamaklı yöntemle hazırlanan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri ve histeresiz değerleri..... **128**

ÖZET

BİTKİSEL ÖZLERİN PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN PERFORMANSINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Cihangir KAHVECI

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Macide CANTÜRK RODOP

Perovskit güneş pilleri, perovskit malzemelerin yüksek ışık soğurma katsayıları, uzun taşıyıcı difüzyon uzunluğu ve çözeltide işlenebilirliği nedeniyle önde gelen bir fotovoltaik teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Günümüzde güç dönüşüm verimleri (PCE'ler) %25.5'e ulaşarak bakır indiyum galyum selenid (CIGS) güneş pillerinin verimlerini aşmış ve kristal silisyum güneş pilleriyle yakın rekabet haline gelmiştir. Düşük sıcaklıklı sentez teknikleri ve uygun arayüzlerin geliştirilmesi sayesinde yüksek kaliteli perovskit filmler elde edilebilmektedir. Bunun yanı sıra, perovskit güneş pillerinin kararlılığı da büyük ilgi görmektedir. Metilamonyum kurşun iyodür ($MAPbI_3$) bazlı hibrit organik-inorganik halojenür perovskit güneş pilleri, maliyet etkin üretim potansiyeli, hafif yapısı ve mekanik esnekliği nedeniyle yeni nesil fotovoltaik teknoloji olarak özellikle umut vericidir.

Bu ilerlemelere rağmen, perovskit güneş pillerinin neme, ışığa ve ısıya karşı hassasiyeti, kararlılıklarını zorlayan önemli bir faktör olmaya devam etmektedir. İyon difüzyonunu önlemek için bariyer oluşumu, kimyasal olarak inert karbon bazlı elektrotların geliştirilmesi, ileri düzey enkapsülasyon teknikleri ve antioksidan malzemelerle yüzey geçişleri gibi çeşitli stratejiler kararlılığı artırmak için araştırılmıştır.

Bu çalışma, perovskit güneş pillerinin özellikle oksijen duyarlılığından kaynaklanan kararlılık problemlerini iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Bunun için, bitkilerde doğal

olarak bulunan quercetin, glutatyon, curcumin ve emodin gibi antioksidanların perovskit yapısına ve yıkama çözeltilerine dahil edilmesi önerilmektedir. Özellikle zerdeçaldan elde edilen curcumin dahil edilmesiyle perovskit güneş pillerinin verim ve kararlılığının arttığı gözlemlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Perovskit güneş pilleri, doğal antioksidanlar.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF EFFECTS OF HERBAL EXTRACTS ON THE PERFORMANCE OF PEROVSKITE SOLAR CELLS

Cihangir KAHVECI

Department of Physics

Master of Science Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Macide CANTÜRK RODOP

Perovskite solar cells have emerged as a leading photovoltaic technology due to high light absorption coefficients, long carrier diffusion length, and the solution processability of metal halide perovskite materials. Currently, power conversion efficiencies (PCEs) have reached 25.5%, surpassing those of copper indium gallium selenide (CIGS) solar cells and competing closely with crystalline silicon solar cells. Additionally, the compatibility of perovskites with large-area growth techniques has enabled the possibility of development of large-area perovskite solar modules. High-quality perovskite films can be achieved through low-temperature synthesis techniques and the development of suitable interfaces. Additionally, the stability of perovskite solar cells has attracted significant attention. Methylammonium lead iodide ($MAPbI_3$) based hybrid organic-inorganic halide perovskite solar cells are particularly promising as next-generation photovoltaic technology due to their potential for cost-effective manufacturing, lightweight structure, and mechanical flexibility.

Despite these advancements, the sensitivity of perovskite solar cells to moisture, light, and heat continues to challenge their stability. Various strategies, including barrier formation to prevent ion diffusion, the development of chemically inert carbon-based

electrodes, advanced encapsulation techniques, and surface passivation with antioxidant materials, have been explored to enhance stability.

This study aims to improve the stability of perovskite solar cells, especially the stability problems caused by oxygen sensitivity by incorporating natural antioxidants found in plants, such as quercetin, glutathione, curcumin, and emodin, into the perovskite structure and washing solutions. We observed that the efficiency and stability of perovskite solar cells were improved especially by the incorporation of curcumin extracted from turmeric.

Keywords: Perovskit solar cells, natural antioxidants.

1
GİRİŞ

1.1 Enerji Kaynakları

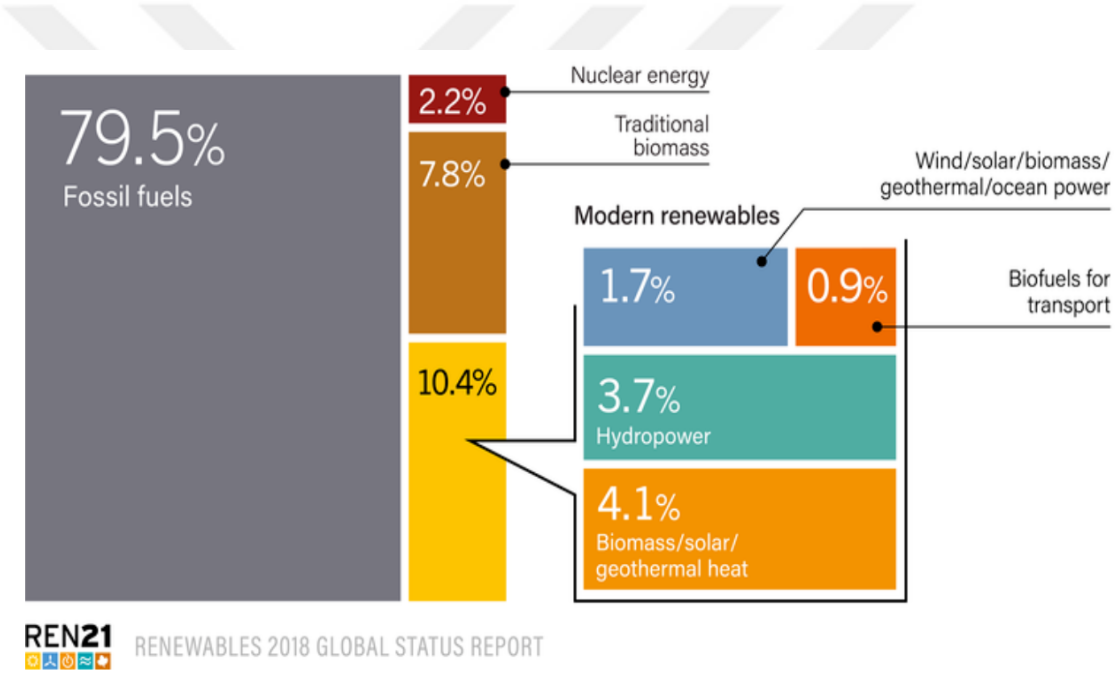
Geleneksel fosil yakıtların (örneğin kömür, petrol ve doğalgaz) başlıca sorunları, karbon ayak izlerinin yanı sıra sınırlı rezervlere sahip olmalarından dolayı tükenebilir olmalarıdır. Bu nedenle, dünya bol ve temiz enerji kaynaklarına geçiş yapmadığı takdirde, gelecekte bir noktada ciddi bir darboğaz sorunu ile karşılaşacaktır. Düşük karbonlu bir gelecek için sorumluluk alma çabaları kapsamında, Birleşmiş Milletler, fosil yakıtsız enerjiye geçiş için yenilenebilir enerji yatırımlarını ve enerji verimliliği iyileştirmelerini desteklemektedir [1].

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük avantajlarından biri, doğaları gereği sürdürülebilir ve sınırsız olmalarıdır. Örneğin, rüzgâr ve güneş enerjisi, elektrik üretmek için yakıt kullanmaya ihtiyaç duymaz; bu da karbon dioksit (CO_2) emisyonlarının önemli ölçüde azaltılmasına öncülük eder. Araştırmalara göre, rüzgâr enerjisi kullanan bir tesisin CO_2 emisyonu, fosil yakıtlarla çalışan bir tesise kıyasla %90 daha azdır [2]. Güneş enerjisi için bu oran %80 civarındadır. Bu enerji kaynakları, aynı zamanda, 2050 yılına kadar küresel sıcaklık artışını 1.5°C ile sınırlamayı hedefleyen Paris İklim Anlaşması ile de uyumludur [3].

Ekolojik dengeyi yeniden sağlamak amacıyla yenilenebilir enerjiye geçiş, dünya genelinde gelişmiş ve sanayileşmiş ülkeler tarafından uygulanmıştır. Yenilenebilir Enerji Ağı'nın (REN21) 2018 Küresel Yenilenebilir Enerji Durum Raporu'na göre, yenilenebilir enerjinin gelişimi, küresel yatırım, geliştirilen teknolojiler, enerji üretimi ve maliyet düşüşü açısından tüm beklentileri aşmıştır [4]. 2016 itibarıyla yenilenebilir enerjinin toplam enerji tüketimindeki payı %18.2'ye ulaşmış olup, bu oranın 2035 yılına kadar üç katına çıkması beklenmektedir. Modern yenilenebilir enerji kategorileri arasında yer alan önemli bir kaynak da toplam tüketimin %1.7'sinden daha azını sağlayan güneş enerjisidir [4].

Yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş yalnızca çevresel değil, aynı zamanda ekonomik ve sosyal faydalar da sunmaktadır. Enerji dönüşümü, yerel istihdam olanaklarını artırmakta ve enerji ithalatına bağımlılığı azaltmaktadır. Örneğin, Almanya'da 2020 yılı itibarıyla yenilenebilir enerji sektörü yaklaşık 300.000 kişiye istihdam sağlamıştır [5].

Bunun yanı sıra, yenilenebilir enerji yatırımları ekosistemlerin korunmasına ve biyolojik çeşitliliğin sürdürülmesine katkı sağlamaktadır. Özellikle rüzgâr ve güneş enerjisi gibi kaynaklar, su tüketimini azaltmakta ve termal enerji üretiminin çevresel etkilerini ortadan kaldırmaktadır. Araştırmalar, bu enerji türlerinin toplam su kullanımını %90 oranında azaltabileceğini göstermektedir [6].



Şekil 1.1 2016 yılında, yenilenebilir ve geleneksel kaynaklara dayalı toplam enerji tüketiminin yaklaşık oranları [4].

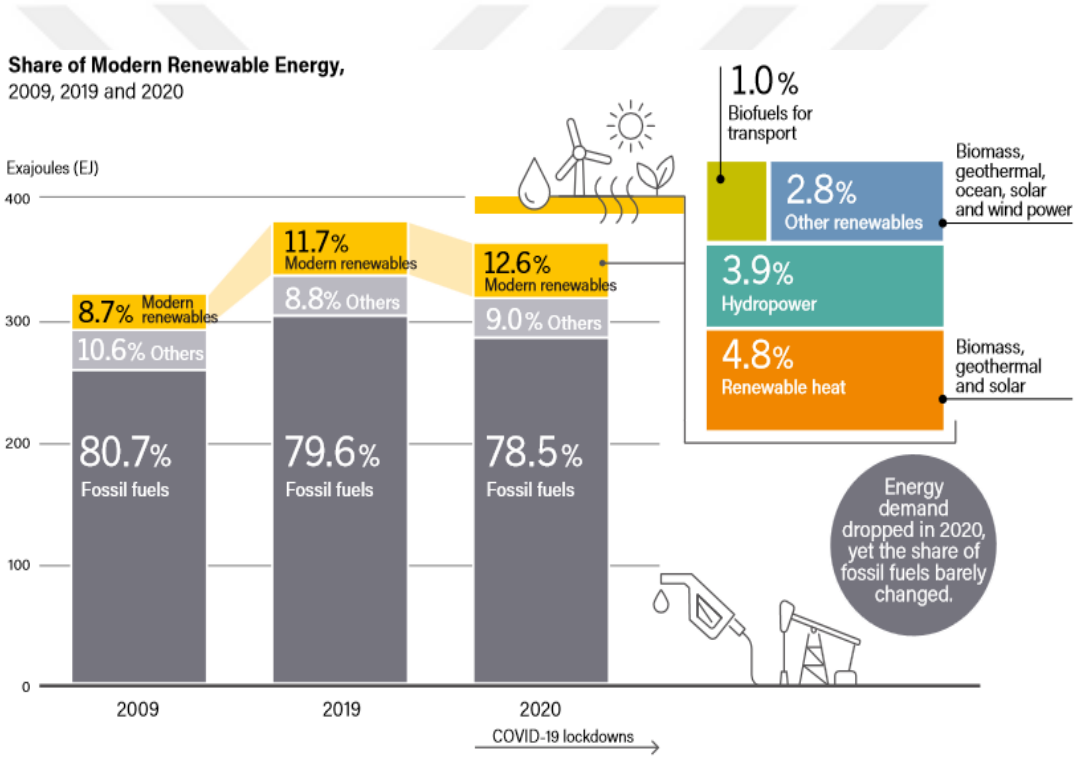
1.2 Yenilenebilir Enerji Talepleri ve Yeşil Enerji Çözümleri

Enerji talebinin hızla artması ve fosil yakıtların çevresel etkilerinin giderek daha belirgin hale gelmesi, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini artırmıştır. Günümüzde, toplam enerji talebinin yaklaşık %13'ü yenilenebilir enerji kaynakları tarafından karşılanmakta olup, güneş ve rüzgâr enerjisi bu katkının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu iki enerji türü, toplam elektrik üretiminin yaklaşık %10'unu sağlamaktadır (Şekil 1.2). [7,8] Fotovoltaik (PV) piller ve rüzgâr türbinleri,

yenilenebilir enerji teknolojileri arasında en hızlı büyüyen gruplar arasında yer almakta ve bu büyüme hem teknolojik yeniliklerden hem de maliyetlerin düşmesinden kaynaklanmaktadır.

1.2.1 Rüzgar Enerjisi

Rüzgâr enerjisi de yenilenebilir enerji portföyünün temel taşlarından biri olarak öne çıkmaktadır. Rüzgâr türbinleri, düşük işletme maliyetleri ve yüksek enerji verimleri ile birçok ülke için stratejik bir enerji kaynağı haline gelmiştir. 2022 yılında, dünya genelindeki toplam rüzgâr enerjisi kapasitesi 870 gigawatt seviyesine ulaşmış olup, bu kapasitenin önümüzdeki on yıl içinde iki katına çıkması beklenmektedir [9].



Şekil 1.2 Yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam enerji talebine katkısının yüzdesi [4].

1.2.2 Güneş Enerjisi

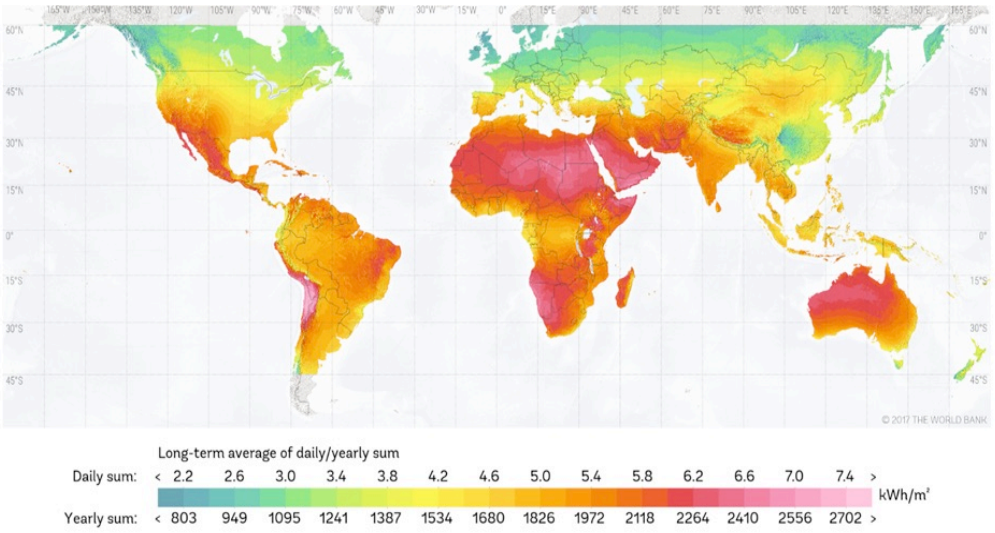
Güneş, sürdürülebilir enerji kaynakları arasında en bol, temiz ve çevresel etkisi düşük kaynaktır. Dünya yüzeyine ulaşan güneş enerjisi potansiyeli, oldukça çarpıcıdır. Güneşin bir yılda yaydığı ve Dünya yüzeyine ulaşan toplam enerji miktarının, dünya genelindeki yıllık enerji tüketiminin yaklaşık 7500 katı olduğu tahmin edilmektedir

[10]. Bu büyük potansiyel, özellikle enerji arz güvenliği ve iklim değişikliği ile mücadele konularında fotovoltaik teknolojilerin önemini artırmaktadır. Teknolojik gelişmelerle birlikte PV pillerin verimliliği artarken, maliyetleri de hızla düşmektedir. 2010 yılında watt başına ortalama 4 dolar olan güneş paneli fiyatı, 2020 itibarıyla 0,20 doların altına düşmüştür [11].

Dünya'ya bir saatte ulaşan güneş enerjisi miktarı yaklaşık $4.3x10^{20}$ joule'dür ve bu enerji, dünyanın bir yılda tükettiği toplam enerjiden $4.1x10^{20}$ joule fazladır. Güneş enerjisinin bu büyük potansiyeli, enerji arz güvenliği ve iklim değişikliği ile mücadele açısından eşsiz bir fırsat sunmaktadır [12,13]

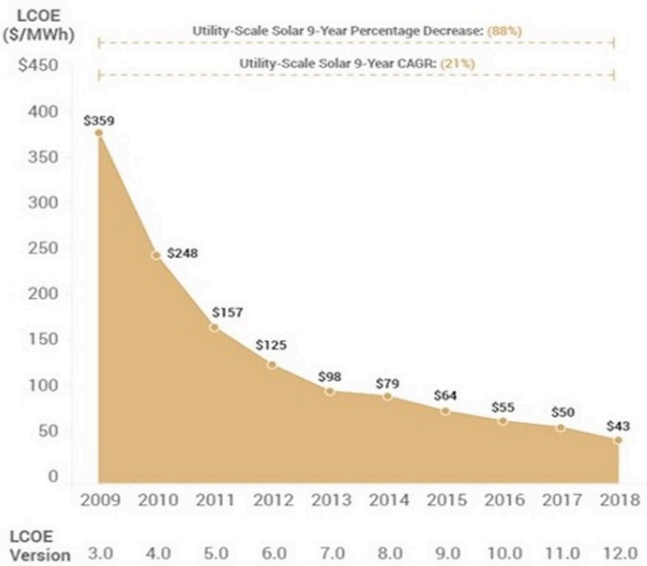
Dünya çapında yıllık enerji tüketiminin 13 terawatt (TW) olduğu ve 2050 yılına kadar bu değerin 30 TW'ye, 2100 yılına kadar ise 45 TW'ye çıkması beklendiği göz önüne alındığında, mevcut fosil yakıt kaynaklarının bu talebi karşılaması mümkün görünmemektedir. Buna karşılık, güneş ışığından yıllık olarak elde edilebilecek enerji miktarı 120 TW'nin üzerindedir; bu da mevcut talebin yaklaşık 10 katına eşittir [12,13]. Bu nedenle güneş enerjisi, enerji üretimindeki dönüşümün merkezinde yer alabilecek kapasitededir.

Fotovoltaik piller, güneş ışığını soğurarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüp karbon emisyonunu en aza indiren ve enerji güvenliğini artıran yarı iletken aygıtlardır. Ancak, bu teknolojinin geniş çapta benimsenmesinin önünde maliyet ve teknik açıdan çeşitli engeller bulunmaktadır. En önemli kavramlardan biri olan şebeke paritesi, yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil yakıtlarla aynı veya daha düşük maliyetle enerji üretebildiği noktayı ifade eder. İlk nesil PV pilleri, yüksek üretim maliyetleri ve karbon nötr olmayan silisyum bazlı yapıları nedeniyle bu hedefe ulaşmakta zorluk yaşamıştır. Başarılı bir fotovoltaik enerji üretimi için, güneş ışınımının yoğun olduğu bölgelerin dikkatlice seçilmesi gerekmektedir. Yıllık güneş ışınımı verilerine dayanarak doğru konumu belirleme, PV sistemlerinin verimliliğini büyük ölçüde artırabilir. Ayrıca, fotovoltaik pillerin ilk yatırım maliyetlerinin yüksekliği, araştırmaları silisyum ötesindeki alternatif malzeme ve yapılar üzerine yoğunlaştırmıştır. Bu bağlamda, bol bulunan elementlere dayanan ve karbon salınımını azaltan yeni teknolojilerin geliştirilmesi kritik öneme sahiptir [14].



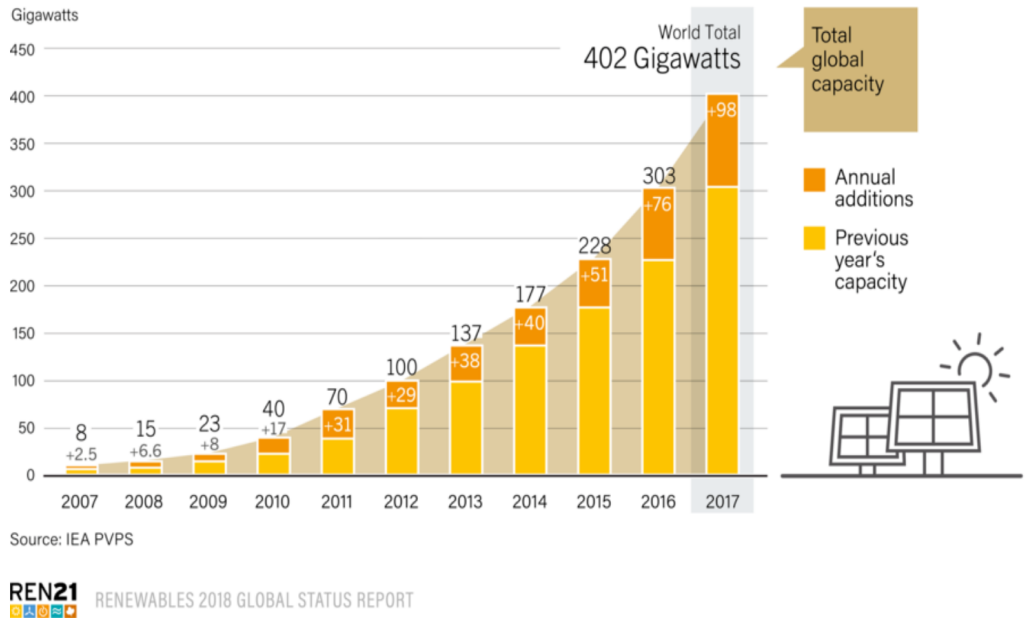
Şekil 1.3 Yıllık küresel radyasyon (yatay ışınım şiddetine (kWh/m2) dayalı) [6].

Levelized Cost of Electricity (LCOE), yani seviyelendirilmiş elektrik maliyeti, bir enerji santralinin ömrü boyunca ürettiği elektriğin birim başına ortalama maliyetini hesaplayan bir birimdir. Yatırım, işletme, bakım ve yakıt maliyetlerini dikkate alarak belirlenir ve farklı enerji kaynaklarının ekonomik karşılaştırmasında yardımcı olur [15]. Son yıllarda güneş enerjisiyle üretilen elektriğin seviyelendirilmiş maliyeti, önemli ölçüde azalmıştır. 2009 yılında 395 $/MWh seviyesinde olan bu maliyet, 2018 itibarıyla 43 $/MWh'ye kadar düşmüştür (Şekil 1.4) [14]. Bu düşüş, güneş enerjisinin ekonomik açıdan daha rekabetçi hale gelmesini sağlamış ve küresel yatırımları artırmıştır.



Şekil 1.4 2009-2018 yılları arasında LCOE'deki ($/MWh) azalma [14].

Güneş enerjisi üretimi gelecekte enerji sektörüne liderlik edebilir. Geçen yıllarda yıllık ve kümülatif enerji üretimi Şekil 1.5'te gösterilmektedir [4].



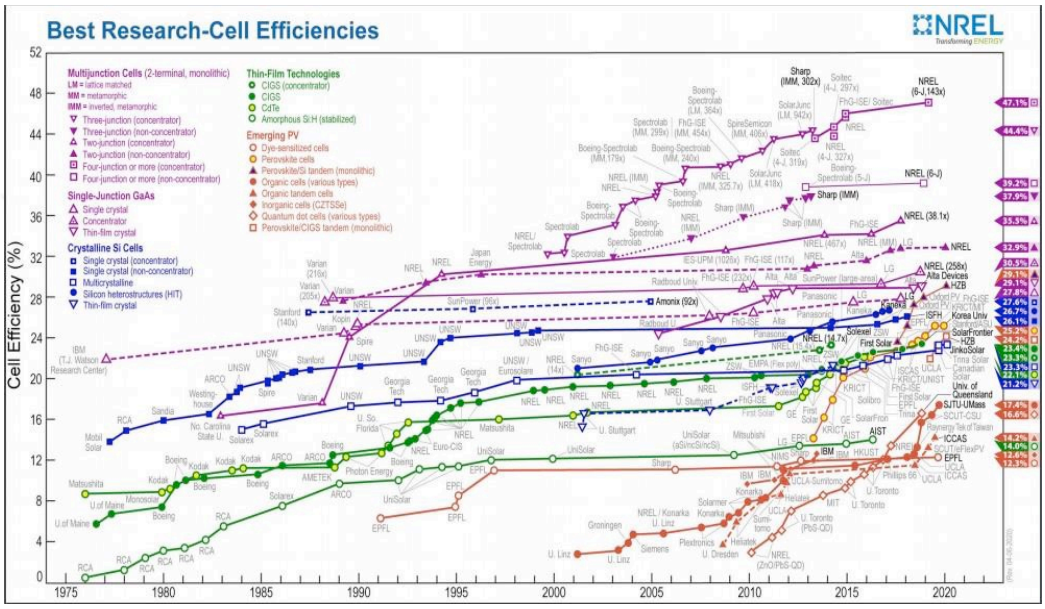
Şekil 1.5 Güneş enerjisinden elde edilen küresel enerji üretim kapasitesindeki yıllık ve kümülatif artış (GWatt cinsinden). [4]

1.3 Güneş Pilleri

Güneş pilleri ya da farklı bir söylemle fotovoltaik piller olarak adlandırılırlar. Fotovoltaik etkiyi ilk kez 1839 yılında Edmond Becquerel gözlemlemiş ve güneş pili fikrini ilk kez ortaya koymuştur. New Yorklu mucit Charles Fritts, 1883 yılında selenyumu ince bir altın filmle kaplayarak %1-2 verimle (PCE) çalışan ilk fotovoltaik pilleri geliştirmiştir [16]. Fotovoltaik aygıtlar ilk kez, güneş ışığına maruz kaldığında silisyumun elektrik akımı üretebildiğini fark eden Bell Telefon araştırmacıları tarafından ortaya çıkarılmıştır. Bell Telefon laboratuvarlarındaki bilim insanları, 1954 yılında %6 verimliliğe sahip silisyum bazlı fotovoltaik piller üretmiştir [16]. Daha sonra, 1956 yılında Western Electric, silisyum PV teknolojisinin ticari kullanım lisanslarını satmaya başlamıştır.

Güneş enerjisinin taşıyıcıları olan fotonlar, yarı iletken malzemeler tarafından bir fotovoltaik aygıtta soğurulabilir. Güneş ışığından gelen fotonların enerjisi, güneş spektrumu dalga boylarına göre değişir. Fotonlar bir güneş pili üzerine düştüğünde

birkaç durum meydana gelebilir: Bir foton tamamen yansıyabilir, aygıttan hiçbir etkileşim olmadan tamamen geçebilir veya aygıtın yapısında bulunan yarı iletken malzemeler tarafından soğurulabilir. Yalnızca soğurulan fotonlar elektrik üretimine katkıda bulunabilir. Güneş pillerinin verimi, Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nın (NREL) performans diyagramında gösterildiği gibi günümüzde %10.6 ile %47.1 arasında değişmektedir (Şekil 1.6) [17].



Şekil 1.6 NREL'in verim tablosu [17].

1.4 Güneş Pillerinin Tarihçesi ve Gelişimi

Güneş pilleri, doğrudan güneş ışığından elektrik üretme teknolojisi olarak 19. yüzyılın ortalarında bilimsel dünyada ilgi görmeye başlamıştır. İlk fotovoltaik etki, 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Becquerel, elektrokimyasal pillerde ışığın etkisiyle elektrik akımı üretildiğini gözlemleyerek, güneş ışığından elektrik elde etme yolundaki ilk adımı atmıştır [18]. Ancak, güneş pillerinin gerçek anlamda enerji üretmeye başlaması, 1950'lerde Bell Labs'te yapılan çalışmalarla mümkün olmuştur.

1954 yılında, Calvin Fuller, Daryl Chapin ve Gerald Pearson tarafından silisyum tabanlı ilk güneş pilini geliştirilmiştir. Bu pil, %6 verimle güneş ışığını elektriğe dönüştürebilmiştir ve ticari olarak uygulanabilir bir güneş pilinin temelleri atılmıştır

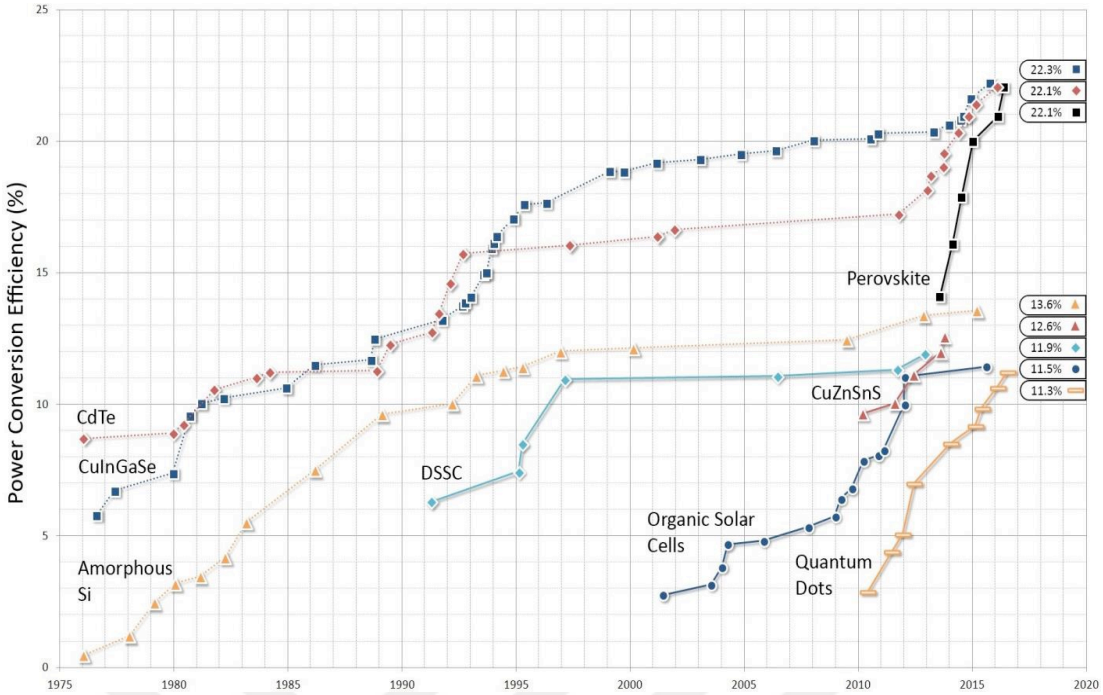
[19]. Bu dönemde, güneş panelleri esas olarak uzay araştırmalarında kullanılmıştır, çünkü yer yüzünde maliyetlerinin yüksekliği nedeniyle yaygın kullanımı mümkün olmamıştır.

1970'lerde, güneş enerjisinin potansiyeli, artan enerji talebi ve çevre kirliliği endişeleriyle birlikte daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır. Güneş pillerinin verimleri bu dönemde %10'un altında kalırken, fotovoltaik teknolojilerin ekonomik uygulanabilirliğini artırmak için çeşitli malzeme araştırmaları hız kazanmıştır. Bu dönemde silisyum güneş pillerinin üretim maliyetlerini düşürmek için önemli gelişmeler kaydedilmiştir [20].

1990'lar ve 2000'lerde, güneş pillerinin verimleri önemli ölçüde artmış ve düşük maliyetli üretim teknikleriyle bu teknolojilerin yaygınlaşma süreci hızlanmıştır. Amorf silisyum, CIGS (bakır, indiyum, galyum ve selenyum) ve CdTe (kadmiyum tellür) gibi ince film teknolojilerinin geliştirilmesi, güneş pillerinin üretim maliyetlerini daha da düşürmüştür [21]. Özellikle amorf silisyum tabanlı ince film güneş pilleri, düşük maliyetleri ve esneklikleri nedeniyle ticari pazarda önemli bir yer edinmiştir.

Son yıllarda ise perovskit güneş pilleri, çok yüksek verim ve düşük maliyet vaatleriyle fotovoltaik teknolojilerinde devrim yaratma potansiyeline sahiptir. 2009 yılında Miyasaka ve ark., perovskit güneş pillerinin fotovoltaik uygulamalarda kullanılabileceğini göstererek bu alandaki araştırmaların önünü açmıştır. Günümüzde, perovskit güneş pillerinin verimliliği %25'in üzerine çıkmış ve bu teknoloji, silisyum bazlı pillerle kıyaslanabilir düzeye gelmiştir [22].

Günümüzde, güneş pillerinin verim, dayanıklılığı ve üretim maliyetleri üzerine yapılan araştırmalar artarak devam etmektedir. Geliştirilen yeni malzemeler ve üretim teknikleriyle, güneş enerjisinin daha verimli ve daha ucuz hale gelmesi beklenmektedir. Ayrıca, fotovoltaik sistemlerin enerji depolama ile entegrasyonu ve akıllı şebekelerle uyumlu hale getirilmesi, güneş enerjisinin gelecekteki rolünü daha da güçlendirecektir. Şekil 1.7, güç dönüşüm verimi açısından perovskit güneş pillerini diğer güneş pili türleriyle karşılaştırmaktadır.



Şekil 1. 7 Farklı türlerdeki güneş pillerinin karşılaştırılması [23].

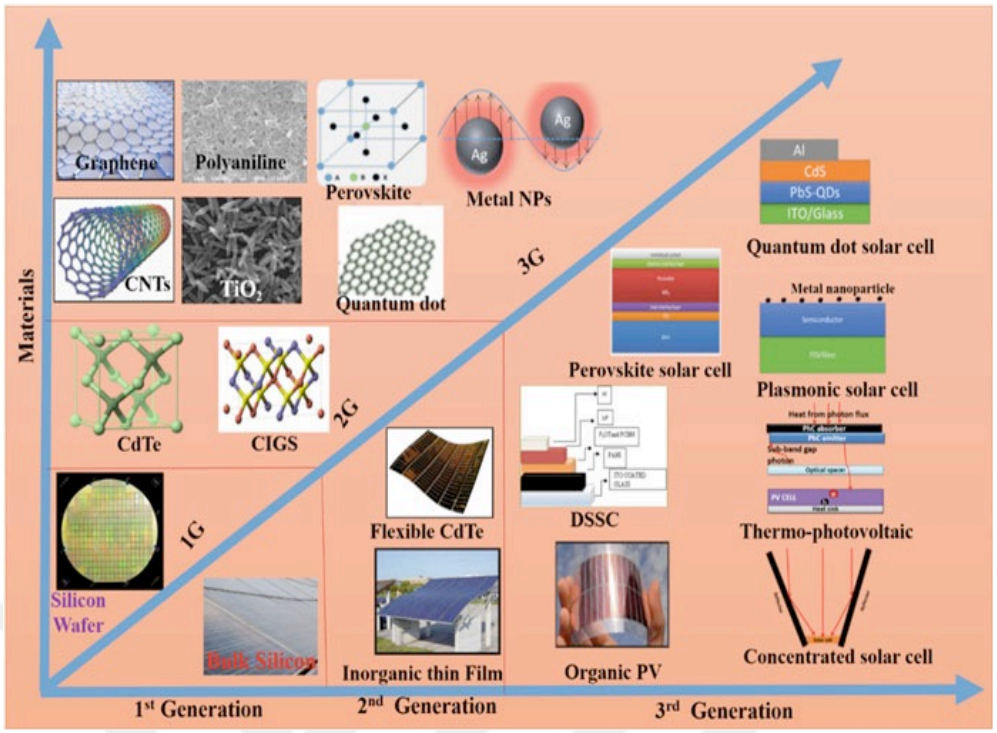
1.5 Güneş Pili Çeşitleri

Güneş pilleri, yapıldıkları malzemelere göre kategorilere ayrılır ve bu kategorilere nesiller denir. Tarihsel olarak, üç nesle ayrılmaktadırlar.

Birinci nesil güneş pilleri, kristal silisyum temel alınarak üretilir. Bu tip piller, monokristal ve polikristal silisyum üzerine kuruludur ve silisyum temelli olmayan pillere göre daha verimli ve daha uzun ömürlüdür. Bu tür güneş pillerinin verimleri %24'e kadar ulaşabilse de üretim maliyetleri hâlâ evsel kullanım için pahalıdır [24, 25, 26].

İkinci nesil güneş pillerinde amorf Si, CdTe ve CdS kullanılmaktadır. Bu tip güneş pilleri, ince film güneş pilleri olarak da adlandırılmaktadır. Üretim maliyetleri birinci nesle göre daha düşüktür. Ancak verimleri, birinci nesil güneş pillerine kıyasla daha düşüktür. Amorf silisyum, CIGS ve CdTe malzemeleri temel alınarak üretilir. Düşük maliyetli ve esnektir [24, 25, 26].

Üçüncü nesil güneş pilleri organik, boya duyarlı, hibrit ve perovskit güneş pillerini içermektedir. Bu piller, hafif, düşük maliyetli ve organik malzemelerin esnek altlıklarla uyumluluğu gibi avantajlara sahip olmasına rağmen, kullanılan malzemelerin düşük kararlılığı nedeniyle henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır [24, 25, 26].



Şekil 1.8 Güneş pili yapıları ve malzemelerinin gelişimi [27].

1.5.1 Birinci Nesil Güneş Pilleri: Kristal Silisyum Güneş Pilleri

Fotovoltaik piyasasında kristal silisyum teknolojisinin baskınlığını birkaç faktör açıklamaktadır: Silisyum (Si) ucuz ve bol bulunan bir elementtir, aygıtlar yüksek dayanıklılık sağlar ve kristalin silisyum fotovoltaik teknolojisi, mikroelektronik endüstrisindeki gelişmeleri uygun şekilde bünyesine katabilmiştir. Pasivize edilmiş yayıcı arka yerel difüzyonlu pil kullanılarak, 1950'lerde kristal oluşumunun geliştirilmesi ve 1980'lerde yığın difüzyon uzunluğu, tasarım ve yüzey pasivasyonu gibi birçok açıdan yapılan sistem iyileştirmeleri sonucunda yüksekçe bir performans (%25) elde edilmiştir [28].

Suntech (%19 verim), SANYO Electric Co., Ltd. (%20.7 verim) ve SunPower (%22 verim) gibi birçok şirket, bu alanda yapılan kapsamlı araştırmalar sonucunda ticari olarak kristal silisyum fotovoltaik aygıtlar üretmiştir [29]. 1980'lerde, monokristalin güneş pillerine daha ucuz bir alternatif olarak çok kristalli silisyum fotovoltaik aygıtlar tanıtılmıştır. Ancak, bu yeni teknoloji kristalin silisyum teknolojisine kıyasla daha düşük kalitede olduğu için [29], çoklu kristalli silisyumun piyasadaki payını artırmak amacıyla aygıt iyileştirmelerine odaklanılmış ve daha düşük maliyetlerle daha yüksek verimler elde edilmeye çalışılmıştır.

Uygun fiyatlı fotovoltaik teknolojiler arayışı, odağı silisyum üzerine kaydırmıştır. SoG-Si (solar grade silicon), yüksek metal içeriği barındırdığı kabul edilen bir silisyum türüdür. Bu malzemelerle geliştirilen SoG-Si güneş pilleri, sistem optimizasyonu sayesinde %16 verime ulaşmıştır [29].

1.5.2 İkinci Nesil Güneş Pilleri: İnce Film Güneş Pilleri

Silisyum esaslı fotovoltaiklerin daha yüksek enerji dönüşüm verimi sergilemesine rağmen, yüksek maliyetleri, araştırmacıları daha uygun maliyetli fotovoltaik aygıtlar üretmek için alternatif teknolojilere ve yöntemlere yönlendirmiştir. Bu bağlamda, ince film silisyum pilleri önerilmiş ve bu teknoloji, dünya genelindeki fotovoltaik modül satışlarının %10'undan daha azına katkıda bulunmuştur. Bu teknikte, aktif tabakanın kaplanması için genellikle plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılmaktadır. Ticari olarak, ince film silisyum fotovoltaik piller, tek, çift, üçlü ve tandem bağlantılı amorf silisyum PV sistemleri gibi çeşitli şekillerde üretilmiştir [30]. Selenitler, telluritler ve sülfürler (kalkojenitler olarak da bilinir) gibi özel optik ve elektriksel özelliklere sahip malzemeler, bakır indiyum galyum selenit (CIGS) ve kadmiyum tellürit (CdTe) fotovoltaik aygıtlara olan ilgiyi artırmıştır. Silisyuma kıyasla, bu malzemeler yüksek soğurma katsayıları ve doğrudan bant aralıkları sayesinde ince film soğurucular olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca, bu malzemelerin bant aralığı (stokiyometrisine bağlı olarak) 1.5 eV civarındadır ve bu değer, güneş radyasyonu spektrumuyla mükemmel bir şekilde uyumludur. Bu malzemeler, kusurlara ve safsızlıklara karşı çok daha dayanıklıdır ve düşük sıcaklıklarda üretilebilmektedir. CIGS tabanlı güneş pilleri, ideal kristalin silisyum güneş pilleriyle karşılaştırılabilir şekilde %20'ye kadar verim göstermektedir [30]. Bununla birlikte, bu malzemelerin nadir bulunması ve yüksek maliyetleri nedeniyle, araştırmacılar daha uygun maliyetli ve sürdürülebilir fotovoltaik teknolojiler geliştirmek için çalışmalarını sürdürmektedir.

1.5.3 Üçüncü Nesil Güneş Pilleri: Geliştirilmiş Yeni Nesil Güneş Pilleri

Bu nesil güneş pilleri, yenilikçi malzemeler ve yeni işleme teknikleri kullanarak yüksek verimde pillere ulaşmayı hedeflemektedir ve şu anda yoğun bilimsel araştırmaların ön saflarında yer almaktadır. Bu yenilikçi fotovoltaikler, uygun maliyetli güneş pilleri

üretimi için farklı bir bakış açısı sunmaktadır. Bu kategoriye dahil olan gelişmiş ince film teknolojilerini arasında boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), organik güneş pilleri (OPV), perovskit güneş pilleri (PSC) ve tandem güneş pilleri bulunmaktadır.

Boya duyarlı güneş pilleri, geleneksel silisyum bazlı güneş panellerine alternatif olarak geliştirilen, düşük maliyetli ve esnek yapıya sahip üçüncü nesil güneş pilleridir. Doğal veya sentetik olarak elde edilen boya molekülleri güneş ışığını soğurarak elektrik enerjisine çevirir. DSSC'ler düşük maliyetli olup şeffaf yapıda olabilir, ancak verimleri geleneksel silisyum bazlı pillere göre daha düşüktür. Boya duyarlı güneş pilleri ile yaklaşık %12 verim elde edilmiştir [31].

Organik güneş pilleri (OPVs), ışığı elektrik enerjisine dönüştürmek için organik (karbon bazlı) yarı iletken malzemeler kullanan fotovoltaik aygıtlardır. Geleneksel silisyum bazlı güneş pillerine kıyasla hafif, esnek ve düşük maliyetlidirler, ancak verim ve kararlılık sorunları bulunmaktadır [32].

Perovskit güneş pilleri, güneş enerjisinden elektrik üretmek için kullanılan yeni nesil fotovoltaik aygıtlardır. Adını, kristal yapısı perovskit minerali ($CaTiO_3$) ile benzerlik gösteren organik-inorganik hibrit malzemelerden alır. Son yıllarda, perovskit güneş pilleri (PSC), yüksek verimleri, düşük üretim maliyetleri ve esnek uygulama alanları sayesinde güneş enerjisi teknolojilerinde devrim niteliğinde ilerlemeler sağlamıştır [33].

Tandem güneş pilleri, farklı bant aralıklarına sahip malzemelerin birleştirilmesi ile daha geniş bir spektrumdan enerji elde etmeyi amaçlar. Bu teknoloji, mevcut en yüksek verimlere ulaşabilen yapılardan biridir.

Tandem güneş pilleri, geleneksel tek katmanlı güneş pillerine kıyasla daha yüksek verim sağlayan çok katmanlı (çok eklemli) güneş pilleridir. Farklı bant aralığına (band gap) sahip iki veya daha fazla yarı iletken katmanın üst üste yerleştirilmesiyle oluşturulurlar. Her katman, güneş spektrumunun belirli bir dalga boyu aralığını soğurarak ederek daha geniş bir spektrumdan enerji elde etmeyi amaçlar. Bu teknoloji yüksek verimlere ulaşabilen yapılardan biridir [34].

1.6 Hipotez

Perovskit yapısı ve yıkama çözeltisi içerisine bitkilerde bulunan quercetin, glutatyon, curcumin, emodinin katkı maddesi olarak eklenmesi, perovskit güneş pillerinin performansını iyileştirir.

1.7 Araştırma Soruları ve Özgün Değer

"Bitkilerde bulunan ve bitkilerden ekstrakte edilebilen, quercetin, glutatyon, curcumin, emodinin perovskit başlatıcı çözeltisi, hem de antisolvent yıkama çözeltisi içerisine eklenmesi, perovskit güneş pillerinin performansını nasıl etkiler?" sorusu olarak bu tez çalışmasının ana odağıdır.

Bu tez çalışmasında kullanılacak olan quercetin, glutatyon, curcumin ve emodin ekstraktlarının perovskit güneş pillerinin performansı üzerine etkilerinin daha önce çalışılmamış olması, bu tez çalışmasının özgün yönünü oluşturmaktadır.

2
GÜNEŞ PİLLERİNİN YAPISI VE ÇALIŞMA PRENSİPLERİ

2.1 Güneş Pilinin Çalışma Prensibi

Güneş pilleri, fotovoltaik etki mekanizması ile güneş ışığını doğrudan elektriğe dönüştüren yarı iletken aygıtlardır. Fotovoltaik etki, ışığın bir yarı iletken malzemeye çarpmasıyla elektronların enerjilenmesi ve serbest hale gelmesiyle ortaya çıkar. Güneş pilinin temel işlevi, bu enerjilenmiş elektronların yönlendirilmesi ve dış devrede elektrik akımı oluşturulmasıdır.

Bu süreci anlamak için üç temel aşama açıklanabilir:

1. Işığın Soğurulması ve Elektron-Delik Çiftlerinin Oluşumu:

   Güneş ışığı aracılığı ile gelen fotonlar, yarı iletken bir malzemenin yüzeyine çarptığında gelen fotonların enerjileri bu yarı iletkenin bant aralığına eşit veya büyükse, fotonların enerjisi, malzemedeki elektronları valans bandından iletkenlik bandına taşır. Elektron-delik çiftlerinin verimli bir şekilde üretilmesi, kullanılan malzemenin bant aralığına bağlıdır. Örneğin, silisyumun bant aralığı (~1.1 eV), güneş spektrumu için oldukça uygundur. [35,36]

2. Yük Taşıyıcılarının Ayrılması:

   Güneş pilindeki p-n eklemde, yük taşıyıcılarının (elektron ve deliklerin) konsantrasyon farkı nedeniyle bir difüzyon hareketi gerçekleşir. Yüksek yoğunluktaki elektronlar n bölgesinden p bölgesine, delikler ise p bölgesinden n bölgesine doğru hareket eder. Bu difüzyon süreci sonucunda, p-n eklem bölgesinde serbest taşıyıcıların azalmasıyla birlikte bir yük ayrımı meydana gelir ve n bölgesinde pozitif yüklü iyonlar, p bölgesinde ise negatif yüklü iyonlar birikerek bir arınmış yük bölgesi oluşturur. Bu yük ayrımı, n'den p'ye doğru yönlenmiş bir elektrik alanın kendiliğinden oluşmasına neden olur. Bu

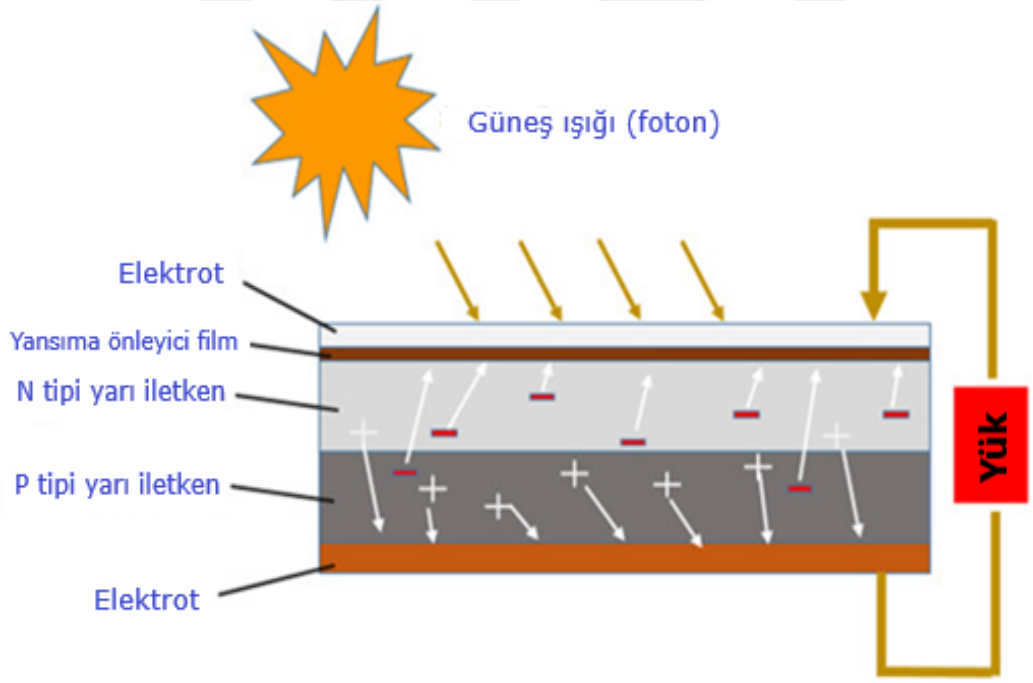
elektrik alan, yük taşıyıcılarının serbest hareketini engelleyerek elektronları n bölgesine, delikleri ise p bölgesine doğru iter ve böylece bir iç potansiyel fark meydana gelir [35,36].

3. Elektrik Akımı Üretimi ve Güç Dönüşümü

   Elektronlar, n-tipi yarı iletken üzerinden dış devreye taşınır ve delikler p-tipi yarı iletken üzerinden geri döner. Bu hareket, güneş pilinin uçları arasında bir elektrik potansiyeli oluşturur ve dış devrede bir elektrik akımı meydana getirir. Üretilen elektrik gücü, güneş pilinin verimliliği ile doğrudan ilişkilidir. [35,36]

Daha basit bir dilde anlatmak gerekirse güneş pilinin işleyişi üç temel adımdan oluşur

1. Işığın Soğurulması
2. Yük Taşıyıcılarının Ayrılması
3. Yük Taşıyıcılarının Toplanması ve Elektrik Akımı Üretimi



Şekil 2.1 Bir güneş pilinin kesiti [37].

2.2 Güneş Spektrumu

Güneş radyasyonu, Güneş'in yüzeyinden termal ışınım yoluyla yayılır. Güneş spektrumu, spektral enerji akı yoğunluğu P(λ) ile tanımlanır; bu, belirli bir dalga boyunda ve birim alan başına düşen radyasyon gücünü ifade eder. Bunun yanı sıra, foton akı yoğunluğu Φ(λ) kavramı da kullanılır. Bu büyüklük, belirli bir dalga boyunda, birim alan başına ve saniyede alınan foton sayısını gösterir. Güneş spektrumunu tanımlayan bu iki temel büyüklük, aşağıdaki ilişki ile birbirine bağlanır:

$$\Phi(\lambda) = P(\lambda)\frac{\lambda}{hc}$$

Burada, Planck sabiti h ve c vakumdaki ışık hızı olarak tanımlanır [38].

Dünya, Güneş'ten sürekli olarak ışınım alır ve bu enerji miktarı, Dünya'nın Güneş'e olan konumu, yörüngesel hareketleri ve mevsimsel değişimler gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir. Güneş sabiti, güneş ışınımına dik bir şekilde maruz kalan birim yüzeyin aldığı toplam gücün, yani güneş ile dünya arasındaki ortalama mesafe olan 1 AU mesafesindeki birim yüzeyin aldığı gücün tanımını yapar. Bu mesafe yaklaşık olarak $150x10^6$ km'dir. Bu sabit, 1360 W/m² değerine eşittir ve dünya atmosferinin yüzeyindeki birim alan başına düşen güneş enerjisi akısını ifade eder. Ancak, dünya yüzeyinde, güneş ışınımının gücü, dünya atmosferi tarafından emildiği için zayıflar. Bu güç, ayrıca spektrumu kaydeden gözlemcinin konumuna ve ölçüm yaptıkları anda yerel iklim koşullarına bağlıdır [38].

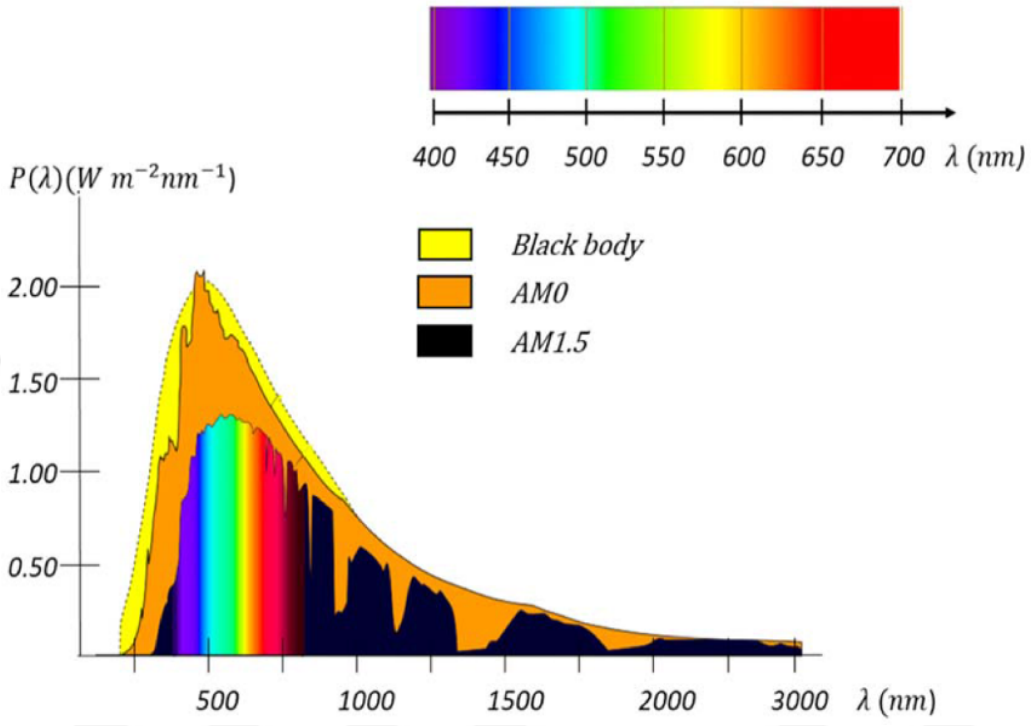
Güneş ışınımından gelen enerji, bir bölgeye göre birçok parametreye bağlıdır. Bu parametreleri dikkate alabilmek ve farklı coğrafi ile iklimsel koşullarda yapılan ölçümleri tutarlı bir şekilde karşılaştırabilmek için hava kütlesi (AMx) kavramı tanımlanır. Hava kütlesi AM1 (x=1), Dünya yüzeyinde, Güneş'in zenit konumunda ve açık hava koşullarında yapılan ölçümlere karşılık gelir. Güneş, zenit doğrultusuna göre θ açısıyla eğik bir eksende bulunduğunda ve aynı atmosferik koşullar altında, hava kütlesi şu şekilde tanımlanır:

$$AM = \frac{1}{\cos\theta}$$

θ = 60° için hava kütlesi AM2 olarak tanımlanır. AM1.5 hava kütlesi ise güneş pili ölçümlerinde yaygın olarak kullanılır ve θ = 48.2° açısına karşılık gelir. Bu hava kütlesi

koşullarında, yeryüzüne yerleştirilen birim yüzeye ulaşan toplam ışınım gücü 1000 W/m² veya 100 mW/cm² olarak kabul edilir.

Bunun yanı sıra, AM0 (sıfır hava kütlesi), Güneş'in zenit konumunda ve Dünya atmosferinin dışında olduğu koşulları ifade etmek için kullanılır [38].



Şekil 2.2 Siyah bir cisim, güneş spektrumunu ve AM0 ile AM1.5 hava kütlesi spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde, AM1.5 spektrumunun görünür ışık bölgesinde yüksek bir ışınıma sahip olduğu, ancak ultraviyole (UV) ve kızılötesi (IR) bölgelerinde daha düşük seviyelerde olduğu gözlemlenebilir. [38].

.

2.3 Fotonların Soğurulması

Eğer fotonun enerjisi, E = hv, yarı iletkenin bant aralığı E_G'den daha yüksekse, bu foton yarı iletken tarafından soğurulur. ve üretim mekanizması yoluyla eksitonun oluşumuna olanak tanır. Doğrudan bant aralığına sahip bir yarı iletkende, elektronların bantlar arası geçişi dikeydir ve dalga vektörünü korur. Bu durumda, yarı iletkenin soğurma katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$\alpha(hv) = A\,x\,(hv - E_G)^{1/2}$$

Bir indirekt bant aralığına sahip yarı iletkende, elektronların bantlar arası geçişi eğik olup dalga vektörü korunmaz, çünkü enerjinin bir kısmı (E_P) termal izolasyon yoluyla

kaybolur ve bir fonon yayımı gerçekleşir. Bu durumda, yarı iletkenin soğurma katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$a(hv) = A \text{ x } \frac{(hv - E_G - E_P)^2}{1 - e^{-E_P/kT}}$$

Soğurma katsayısı, yarı iletkenin bant aralığına bağlıdır ve bant aralığı ne kadar küçükse o kadar büyük olur. Bu nedenle, güneş pilinin aktif malzemesi olarak dar bant aralığı olan bir yarı iletken seçmek avantajlıdır. Silisyum, E_G = 1.1 eV'lik bir bant aralığına sahip olup, p-n diyot pilleri için uygun bir soğurucu malzemedir. Ayrıca, güneş spektrumunun yoğunluğu, 600 ile 1000 nm arasındaki dalga boyu aralığında (bu da 1.3-2.0 eV enerji aralığına denk gelir) anlamlıdır. Bu nedenle, foton soğurumunu optimize etmek veya geliştirmek için değerinin bu aralıkta olduğu soğurucular kullanmak önemlidir. Konjuge polimerlere dayalı güneş pillerinde, yaygın malzemelerin bant aralığı 2.0 eV'den büyüktür. Bu büyük bant aralığı, fotonların daha az enerjiyle soğurulmasına neden olur ve dolayısıyla bu pillerin verimliliğini sınırlayan bir faktör olarak karşımıza çıkar [38].

Diğer yandan, malzemenin ışığı soğurma yoğunluğu, penetrasyon derinliği ile üstsel olarak azalır. Soğurma katsayısı *a*(hv) kullanılarak, güneş spektrumunun her bir dalga boyu için soğurum derinliği hesaplanabilir. Ultraviyole ışınımı, küçük bir film kalınlığında soğurulurken, kızılötesi ışınımlar, ışığın tamamen soğurulmadan önce malzemeye daha derinlemesine nüfuz eder. Silisyum için, güneş ışınımını soğurmak için birkaç yüz mikrometre kalınlığında bir film gereklidir, oysa organik malzemeler için, yaklaşık 100 nm kalınlığındaki filmlerle soğurma neredeyse tamamen gerçekleşir. Bazı durumlarda, organik güneş pilleri için taşıyıcıların düşük hareketliliğini telafi etmek amacıyla çok ince filmlerin kullanılması önerilir. Ancak, böyle ince filmlerin kullanılması, malzemeden geçip soğrulmadan ve eksiton oluşturmadan geçen fotonların kaybına yol açabilir ve bu da pil verimliliğini azaltabilir [38].

2.3.1 Eksitonların Difüzyonu

Aktif malzemede bir alanda oluşan eksiton, bir enerji transfer mekanizması veya sıçramalar yoluyla komşu bölgelere hareket eder. Organik bir yarı iletkende oluşturulan eksitonlar için difüzyon mesafesi birkaç nanometre civarındadır ve inorganik bir yarı iletkende birkaç mikrometreye kadar çıkabilir. Bu, ortalama bir mesafedir çünkü eksitonlar, difüzyonları sırasında tuzaklar tarafından yakalanabilir veya ayrılmalarını sağlayan bölgelere ulaşmadan önce rekombine olabilir. Eksitonların kaybolması, verim kaybına yol açar ve bu, tuzak alanlarının varlığına veya malzemenin morfolojisine bağlıdır. Bu kayıpları minimize etmek için, saflaştırılmış malzemeler kullanılmalıdır, yani az veya hiç hataya sahip ve yapısal olarak düzenli malzemeler, eksitonların iki alan arasındaki mesafeden daha uzun bir mesafeye difüzyon yapabilmesini sağlar. Ortalama olarak, organik yarı iletkenlerde, küçük moleküller ve konjuge polimerlerde taşıyıcıların difüzyon uzunluğu 10 nm civarındadır [39]. Dolayısıyla, soğurucu malzemenin alıcı/verici bölgelerinin boyutu, difüzyon sürecini optimize etmek ve yüklerin etkin bir şekilde ayrılmasını sağlamak için aynı büyüklükte olmalıdır [38].

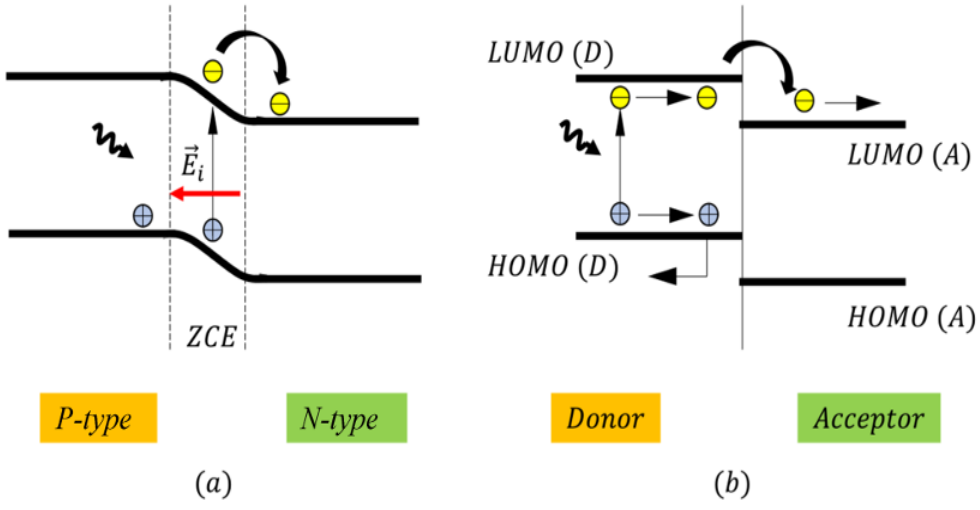
2.3.2 Eksitonların Ayrışması

Bir eksitonun yükleri, Coulomb çekim kuvvetiyle birbirine bağlıdır ve bu kuvvet, bağlanma enerjisinden daha büyük bir enerji ile kırılabilir. Bu durumda, eksitonlar ayrılır ve malzeme boyunca uygun bölgelerine hareket edebilirler. Eksitonların bağlanma enerjisi, özellikle organik yarı iletkenlerde önemli bir rol oynar çünkü organik malzemelerdeki termal titreşimler, eksitonları ayırmak için yeterli enerji sağlayamaz. Bir p-n diyot güneş pilinde, eksitonların ayrışması, uzay yükü bölgesindeki iç elektrik alanı tarafından indüklenir. Bu elektrik alanı, eksitonları ayırarak yük taşıyıcılarına dönüştürür. Delikler elektrik alanının yönünde hareket eder ve P tipi yarı iletkene doğru giderken, elektronlar ters yönde hareket eder ve N tipi yarı iletkene yönlendirilir [38].

Organik bir yarı iletkende, p-n diyot kavramı, malzemelerin ve aygıtların boyutları nedeniyle uygun değildir. Organik filmlerin kalınlığı 5 ila 100 nanometreler civarındadır ve taşıyıcıların difüzyon uzunluğu ortalama olarak yaklaşık 10 nm'dir.

Etkin taşıyıcı ayrışması sağlamak için, bir elektron verici malzeme (D) ve bir elektron alıcı malzeme (A) kullanılarak soğurucu malzeme oluşturulur. Nano boyutunda, (D/A) malzemelerinin birleşimi, bir P-N diyotu oluşturur ve bu birleşim, eksiton yüklerinin ayrışmasına olanak tanıyacak bir elektrik alanı yaratır. Bir eksiton, verici ve alıcı arasındaki arayüze ulaştığında, LUMO (en düşük boş moleküler orbital) seviyeleri arasındaki potansiyel farkı, eksitonu alıcının LUMO bandında serbestleşen bir elektrona ve vericinin HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) bandında serbest bir boşluğa ayırabilen bir elektrik alanı oluşturur. [38].

Eksiton ayrışması süreci, fotovoltaik etki için oldukça önemlidir çünkü bu süreç, elektronların ve deliklerin (güneş pilinin yük rezervuarlarını oluşturacak olan taşıyıcılar) ayrılmasını sağlar. İlk organik güneş pilleri, geleneksel güneş pillerinin p-n diyot kavramını temel alarak tasarlanmıştır. [40]. Bu piller, "ikili katmanlı piller" olarak bilinir ve bir donör katmanı ile bir akseptör katmanının birleşimiyle oluşur. Bu aygıtlarda, yüklerin ayrılması katmanlar arasındaki arayüzde gerçekleşir. Yani, tüm temas yüzeyinde eksitonlar ayrılır. Ancak, aktif malzemedeki herhangi bir noktada oluşan eksitonların, ayrışabilmesi için arayüze doğru difüzyon yapması gerekir. Fakat eksitonların yaşam süreleri kısadır ve difüzyon uzunlukları genellikle sadece 10 nm civarındadır. Bu nedenle, eksitonların arayüze ulaşma olasılığı düşer. Sonuç olarak, yalnızca arayüzün hemen yakınında oluşturulan eksitonlar ayrışabilir ve bu da ayrışan eksiton sayısının düşük olmasına yol açar [38].



Şekil 2.3 a) P–N bağlantılı güneş pilindeki b) organik güneş pilinde yüklerin ayrışması [38].

2.3.3 Taşıyıcıların Elektrotlara Difüzyonu

Eksitonun ayrışmasından sonra, serbest yükler rekombine olabilir ya da elektrotlara doğru hareket edebilir. Rekombinasyon, serbest bir elektron ile bir boşluk arasındaki Coulombic çekim kuvvetiyle meydana gelir. Ancak, çoğu organik malzemede rekombinasyon süresi (yaklaşık mikro saniye düzeyinde) ayrışma süresinden (piko saniye kadar) daha kısadır, bu yüzden serbest taşıyıcılar rekombine olmadan önce elektrotlara ulaşabilirler. Taşıyıcılar, farklı iş fonksiyonlarına sahip elektrotlar arasındaki potansiyel farkı tarafından malzeme içinde oluşturulan elektrik alanının etkisiyle elektrotlara doğru hareket ederler. Elektronlar, düşük iş fonksiyonlu katoda doğru hareket ederken, delikler yüksek iş fonksiyonlu anoda doğru hareket eder. Ayrıca, taşıyıcıların hareketi, malzemenin farklı bölgeleri arasındaki yoğunluk farkı ile kolaylaştırılır. Akseptör malzemenin LUMO bandındaki yüksek yoğunluklu elektronlar, donör/akseptör arayüzüne yakın bölgede, düşük yoğunluklu akseptör malzeme bölgesine difüzyon yapar. Benzer şekilde, donör malzemenin HOMO bandındaki yüksek yoğunluklu delikler, donör akseptör arayüzündeki düşük yoğunluklu donör malzeme bölgesine doğru difüzyon yapar. Taşıma sırasında kayıpları en aza indirmek için, taşıyıcıların mobilitesinin yeterince yüksek olması gerekir ki, taşıyıcılar yaşam süreleri sona ermeden önce elektrotlara ulaşsın ve burada etkili bir şekilde toplanabilsin [38].

2.3.4 Yüklerin Toplanması

Yükler, yarı iletken/elektrot arayüzünde toplanır. Taşıyıcılar, arayüzdeki potansiyel bariyerini aşarak yarı iletkenden elektrota geçerler. İdeal olarak, yarı iletken/elektrot teması ohmik olmalıdır, böylece taşıyıcıların geçişi kolaylaşır ve enerji kayıpları en aza indirilir. Eğer temas ohmik değilse, potansiyel bariyerinin düşük olması gerekir ki taşıyıcıların elektrotlara geçişi verimli bir şekilde gerçekleşsin ve taşıyıcı toplama maksimize edilsin. Basit bir organik güneş pili yapısında, alıcının LUMO seviyesi, katot metalinin Fermi seviyesiyle ve vericinin HOMO seviyesi, anot iletken oksitinin (genellikle ITO) Fermi seviyesiyle uyumlu olduğunda, kontaklar ohmik kabul edilir. Bu durumda, taşıyıcılar elektrotlara kayıpsız ya da minimal kayıpla ulaşabilir [38].

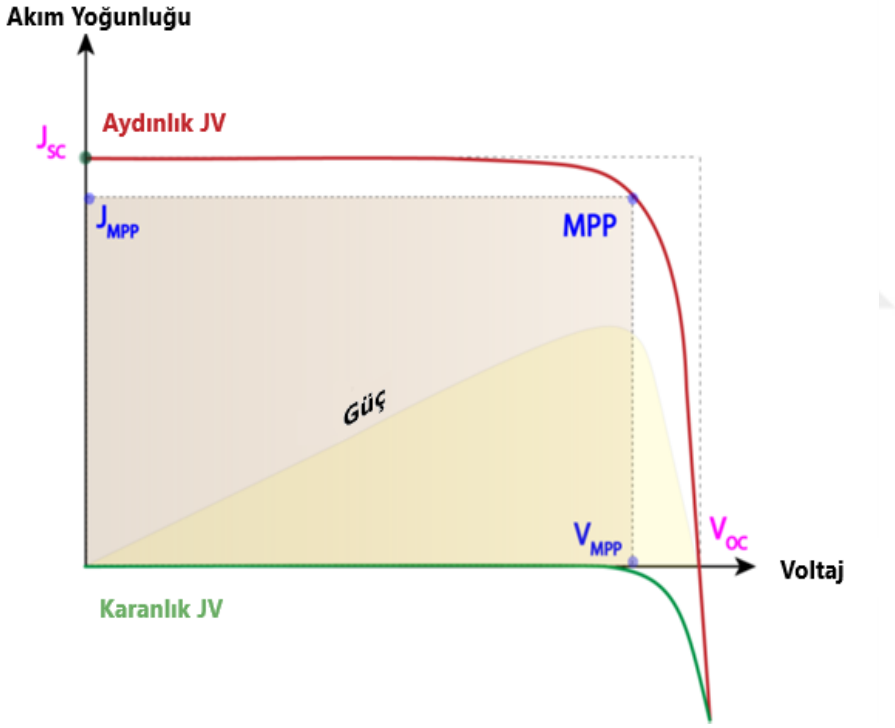
2.4 Güneş Pili Karakterizasyonu

2.4.1 Akım Voltaj Ölçümü

Bir güneş piline ışık düşürüldüğünde, akım (I) ve voltaj (V) üretilir ve bu, üretilen elektriksel gücü şu ilişkiye göre tanımlar:

$$P = J.V$$

Bir güneş pilinin performansını tanımlamak için akım yoğunluğu-gerilim (J-V) eğrisi kullanılır (Şekil 2.12). Bu eğriden, bir pilinin güç dönüşüm verimliliğini (PCE%) belirleyen birkaç anahtar parametre elde edilir. Bu ilişkiyi incelemek için, güneş piline belirli bir gerilim uygulanarak aydınlatılır ve ardından üretilen foto-akım ölçülür.



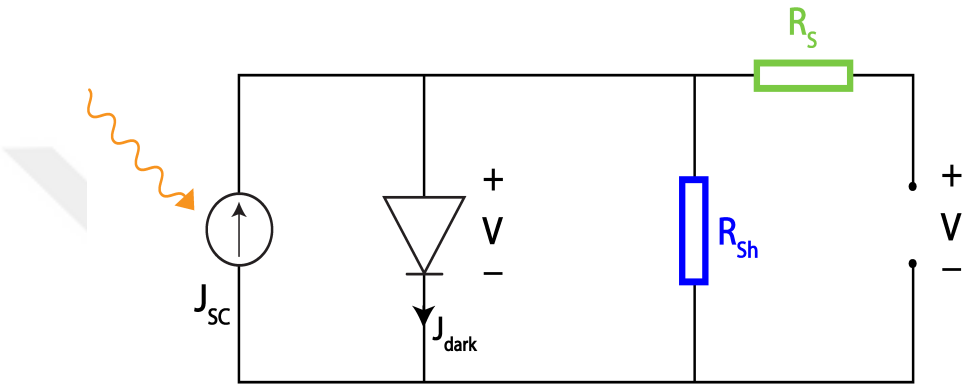
Şekil 2.4 Bir güneş pilinin performansını tanımlayan tipik J-V (akım yoğunluğu-gerilim) eğrisi, aygıtın elektriksel özelliklerini anlamak için kritik bir grafiktir. Kırmızı eğri, güneş pilinin aydınlatma altındaki performansını gösterir. Yeşil eğri ise güneş pilinin karanlıktaki performansını tanımlar.

Bir güneş pilinin elektriksel performansını analiz edebilmek için, Şekil 2.5'te tek diyotlu eşdeğer devre modeli gösterilmiştir; burada R_s ve R_{sh} sırasıyla seri ve paralel dirençleri temsil eder. Pil üzerine ışık düşürülmediğinde, güneş pili, bias voltajı altında büyük bir diyot gibi çalışarak, aygıttaki rekombinasyon yollarıyla bağlantılı $J_{karanlık}$

akımı üretir (bias-bağımlı rekombinasyon). Bu nedenle, $J_{karanlık}$ ölçümü, aygıttaki rekombinasyonun önemli bir göstergesidir [41,42,43].

$$J_{karanlık}(V) = J_0\left[exp\left(\frac{qV}{nk_BT}\right) - 1\right]$$

Bu parametreler, diyotun akım-gerilim karakteristiğini tanımlarken kullanılır ve yarı iletken aygıtların davranışını anlamada önemlidir.



Şekil 2.5 Işık altında güneş pilinin tek diyot modeline sahip eşdeğer devresi.

Işık altında, güneş pili iki ana çalışma modunda işlev görür: kısa devre modu, burada kısa devre akımı (J_{SC}) belirlenir ve bu, gerilimin sıfır olduğu noktada ölçülür; açık devre modu ise, açık devre gerilimini (V_{OC}) tanımlar ve bu, akımın sıfır olduğu noktadadır. Bu iki parametre, aygıtın üretebileceği maksimum foto-akım ve foto voltajı gösterir. Dolayısıyla, ışık altında bir güneş piline dış bir bias gerilimi uygulandığında, üretilen akımın net değeri şu şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} J(V) &= J_{SC} - J_{karanlık} \\ &= J_{Sc} - J_0[\exp\left(\frac{qV}{nk_BT}\right) - 1 \end{aligned}$$

Ve açık devre gerilimi şu şekilde ifade edilir:

$$V_{OC} = \frac{nk_BT}{q}\ln\left(\frac{J_{SC}}{J_0}\right) - 1$$

Her iki parametre de ışınım yoğunluğuna bağlıdır; bu nedenle, güneş pilinin özelliklerini karşılaştırmak için standart koşulların belirlenmesi önemlidir. Bu standart koşullar, çalışma sıcaklığı olarak 25°C, gelen güç yoğunluğu için 1000 W/m² ve ışık spektrumu için AM1.5 olarak tanımlanır. Bu koşullar, farklı güneş pillerinin performansını tutarlı ve karşılaştırılabilir bir şekilde değerlendirmeye olanak tanır. [38,41,42].

Aygıt performansı üzerindeki parazit dirençlerin (R_s ve R_{sh}) etkisi nedeniyle, akım yoğunluğu (J) ve gerilim (V) maksimum değerlerine ulaşamaz ve sırasıyla kısa devre akımı ile açık devre gerilimi seviyelerinin altında kalır. Bu durum, yeni parametrelerin tanımlanmasını gerektirir: maksimum güç noktası (P_{MPP}), bu noktadaki gerilim (V_{MPP}) ve akım yoğunluğu (J_{MPP}) aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$P_{MPP} = V_{MPP} J_{MPP}$$

Burada maksimum güç noktası, bir güneş pilinin çalışma noktası olarak kabul edilir.

Bu parametrelerin bir güneş pilinden elde edilmesi, karakterizasyon sürecini bir adım ileri taşıyarak Dolgu Faktörü (FF) adı verilen bir parametreye yönlendirir. Dolgu Faktörü, güneş pilinin ideal gücü ile gerçek üretilen gücü karşılaştırarak performansını tanımlayan önemli bir göstergedir.

$$FF = \frac{P_{MPP}}{P_{ideal}} = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

Bu, şekil 2.4'te bej renkli dikdörtgenle tanımlanmıştır.

Güneş pilinin verimliliği η, gelen ışığın yoğunluğuna bağlı olarak üretilen maksimum güçten hesaplanır. Bu verim, güneş pilinin ışığı elektrik enerjisine dönüştürme yeteneğini belirler ve genellikle maksimum güç noktasında hesaplanan güç ile ışık yoğunluğunun oranı ile ifade edilir:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{\text{ışık}}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{\text{ışık}}}$$

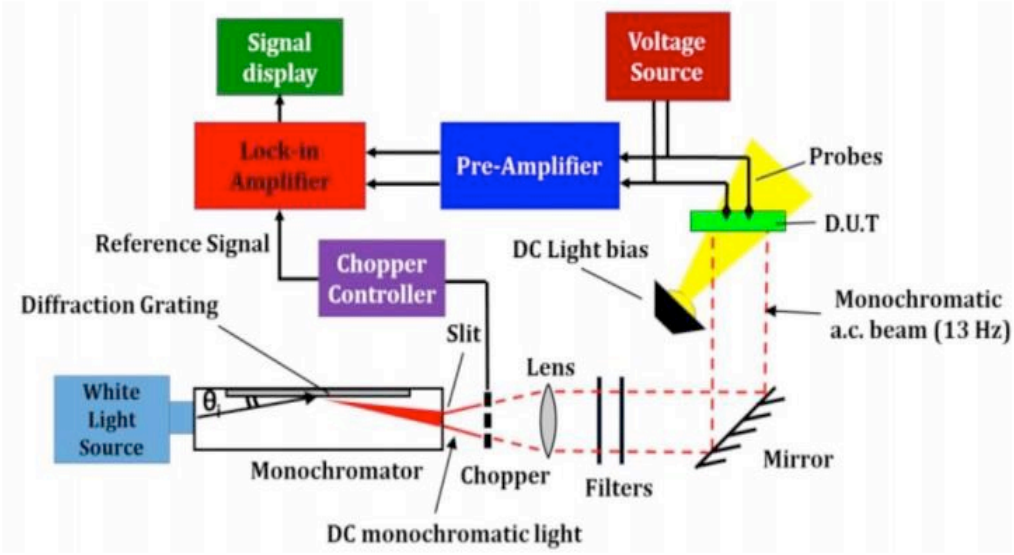
3
GÜNEŞ PİLLERİNİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1 Kuantum Verimi

Dış Kuantum Verimliliği (EQE), güneş pillerinde foton soğurulması ve yük toplama sorunlarını teşhis etmek için kullanılan bir teşhis yöntemidir. EQE, her dalga boyunda elde edilen taşıyıcıların, gelen fotonların sayısına oranı olarak tanımlanır:

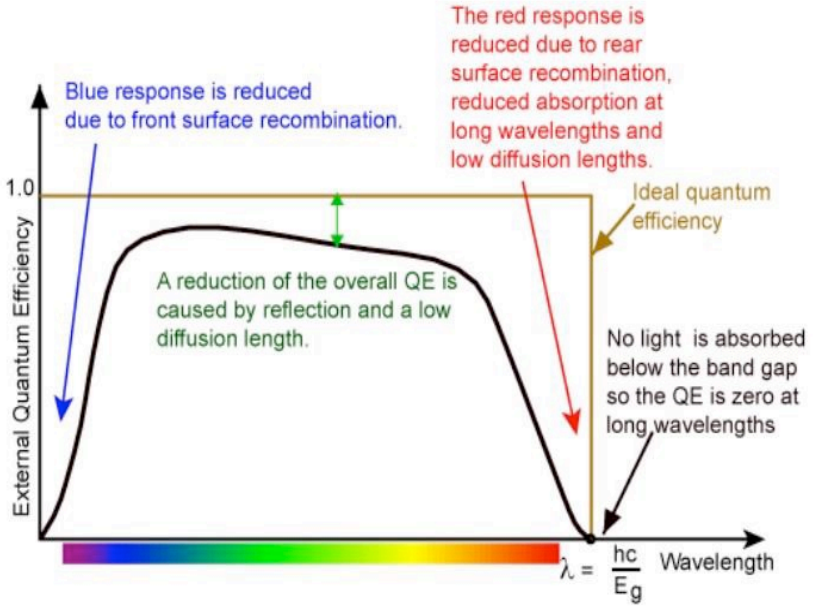
$$EQE = \frac{\text{Toplanan taşıyıcı sayısı } (\lambda)}{\text{Gelen foton sayısı } (\lambda)}$$

Bir güneş pilinin EQE'si, fotonların her dalga boyunda ne kadar etkili bir şekilde toplandığını gösterir. EQE, taşıyıcı kayıplarının hangi noktalarda meydana geldiğine dair önemli bilgiler sağlar ve aygıtı optimize etmek için hangi alanların geliştirilebileceğini belirtir. Bu tez çalışmasında kullanılan EQE ölçümünün deneysel düzeni, Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Farklı dalga boylarına sahip fotonlar, beyaz bir halojen lamba kullanılarak üretilir. Belirli dalga boyları, bir monokromatör ve optik filtreler kullanılarak elde edilir. Işık, yarıklar üzerinde kırıldıktan sonra, istenen dalgaboyu, uygun bir giriş açısı ayarlanarak monokromatörden geçer. Monokromatördeki optik filtre, ışık kırılmasının daha yüksek derecelerinin oluşturduğu istenmeyen harmonikleri engellemek için kullanılır. DC sinyalini AC sinyaline dönüştürmek için bir optik kesici (chopper) uygulanır. Genellikle çevresel gürültüyü azaltmak için 13 Hz frekansına sahip bir kesici kullanılır. Sinyal, D.U.T (Device Under Test) aygıtından alınır ve ön amplifikatöre gönderilir. Daha sonra, sinyal, kesici ile senkronize edilerek bir kilitli amplifikatör (lock-in amplifier) ile gürültüyü minimize etmek için kullanılır [44,45].



Şekil 3.1 Kuantum Veriminin deneysel kurulumunun diyagramı. D.U.T bir referans güneş pili veya bir örnek güneş pilidir [44].

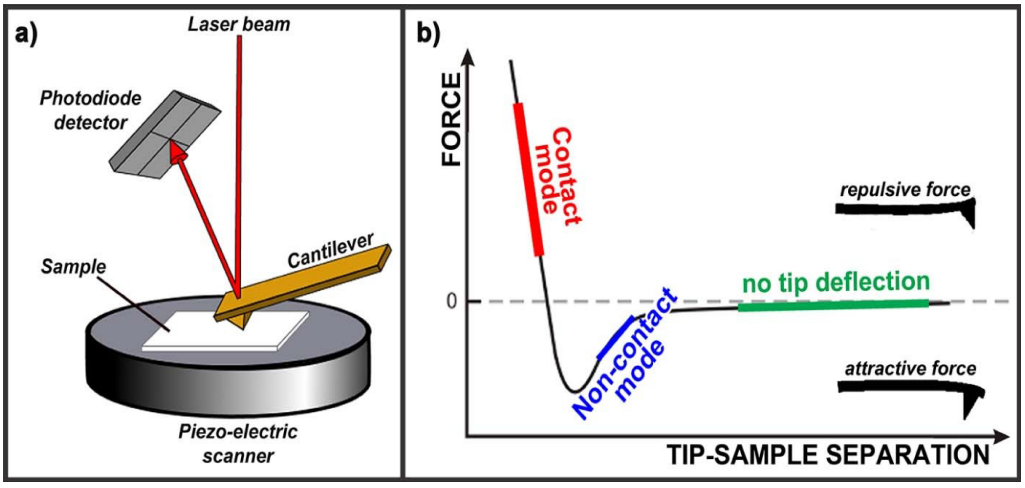
EQE sinyali ideal olarak %100 olmalıdır, bu durum Şekil 3.2'de kahverengi eğri ile gösterilmektedir. Güneş pilleri, diğer yandan, soğurum ve rekombinasyon kayıpları gibi birçok enerji kaybından etkilenir. Şekil 3.2'teki siyah eğri, yaygın bir EQE'yi göstermektedir [45]. Hem kısa hem de uzun dalga boyu bölgelerinde belirgin bir sinyal kaybı gözlemlenebilir. EQE ölçümlerindeki sinyal kaybı çeşitli sebeplerle ortaya çıkabilir, bu yüzden EQE verilerini güneş pilinin yapısı ve malzeme özelliklerine göre yorumlamak gereklidir. Şekil 3.2'deki kısa dalga boyu bölgesindeki sinyal kaybı, ön katman parazit soğurması veya ön yüzey rekombinasyonundan kaynaklanabilir. Uzun dalga boyu bölgesindeki yetersiz soğurma ve dolayısıyla sinyal kaybı, ana katman kalınlığının yetersizliğinden kaynaklanabilir. Toplam EQE sinyal kaybı, kısa difüzyon uzunluğu veya ana katmandaki yansıma kaybı nedeniyle olabilir. Belirli bir dalga boyunun üzerinde soğurma olmadığı için, bu dalga boylarında EQE sinyali oluşmaz [44,45].



Şekil 3.2 İdeal bir kuantum verim eğrisi ve tipik bir kuantum verim eğrisi [45].

3.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu

AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu), örneğin yüzeyi ile AFM ucu arasındaki elektrostatik etkileşimi kullanarak yüzeyin topografik bilgisini toplamak için kullanılan bir tarama mikroskobudur. Şekil 3.3'te gösterildiği gibi, uç, yüzey-uç etkileşimine dayalı olarak defleksiyon yapabilen bir İğne tutucunun ucuna yerleştirilir. Bir lazer ışını, İğne tutucunun ucuna yönlendirilir ve tüm sapmaları kaydederek yüzey topografyasını haritalar [46].



Şekil 3.3 a) Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma prensibini gösteren bir şema ve çalışma modlarını açıklayan bir görsel b) çalışma modları: temaslı ve temassız modu [46]

AFM'lerde iki çalışma modu vardır bunlardan ilk olarak temaslı ve temassız. Temaslı modda kendi içesinde temaslı ve vurma modu olarak iki moda sahiptir. Temas modunda yüzey ile uç arasındaki mesafe-kuvvet, örneğin bölgesel yükseklik-kuvvet ölçülerek izlenir ve düzenlenir. Temas modunda uç, örneğin yüzeyinin üzerinde sürüklenirken, vurma modunda uç yüzeye maksimum frekansla titreşim yaparak dokunur [46]. Temassız modda, yüzeyle uç arasındaki mesafeyi bir kontrol değeri etrafında sabit tutarak çalışır. Bu modda, uç yüzeye temas etmez; yerine yüzeye yaklaşırken çekim kuvvetiyle etkileşimde bulunur. Uç, yüzeye yakın bir mesafeye kadar gelir ve yüzeydeki topografyayı, yüzeyle olan çekim kuvvetinin değişimi ile algılar. Bu mod, özellikle hassas ve yumuşak yüzeylerin incelenmesinde tercih edilir, çünkü temas etmeyen ölçümler, yüzeyin bozulmasını engeller. Bu çalışmada, AFM, örneğin yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için temassız modda kullanılmıştır [45,46].

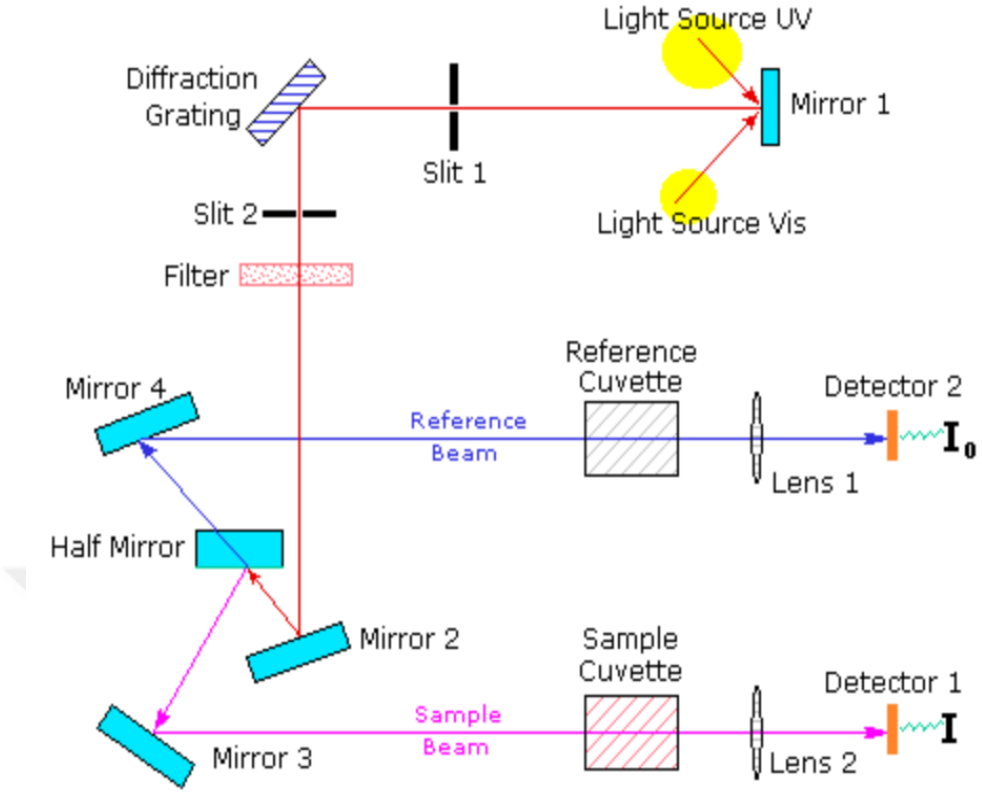
3.3 UV-VIS Spektroskopisi

Bu aygıt, perovskit ince filminin soğurma spektrumunu, geniş bir ultraviyole-görünür dalga boyu aralığını (200 nm- 1100 nm) kapsayacak şekilde hesaplamak için kullanılır [47]. Bu, soğurma doğrudan ölçebileceği gibi, iletim ve yansıma ölçerek de yapılabilir; burada soğurma, entegre küre kullanılarak nihayetinde şu şekilde hesaplanır:

$$Soğurma\% = 100 - (iletim + yansıma)$$

Bu enstrümanın çalışma prensibi, Şekil 3.4'te gösterilmektedir. UV-VIS spektrum aralığını kapsamak için genellikle iki ışık kaynağı kullanılır: ultraviyole aralığını (190 - 350 nm) kapsayan bir döteryum lambası ve görünür dalga boyundan yakın kızılötesi (IR) aralığını (350 - 1100 nm) kapsayan bir tungsten filaman lambası.

Başlangıçta, bir ışık kaynağı örneği aydınlatmak için bir monokromatör aracılığıyla ışın üretir. Monokromatik ışın, örnek ve kalibre edilmiş bir referans üzerinden geçecek şekilde eşit şekilde bölünür. Örnek, fotonları soğurarak ışığın yoğunluğunun zayıflamasına neden olur. Zayıflamış ışık yoğunluğu (I), bir fotodetektör tarafından algılanır. Bu ölçüm, kalibre edilmiş bir referans ışık yoğunluğu (I_o) ile karşılaştırılarak yapılır. Bu karşılaştırma sayesinde, soğurulan ışığın spektrumu hesaplanabilir ve ışığın farklı dalga boylarındaki soğurumu hakkında bilgi edinilir. Sonuç olarak, bu veriler yoğunluk vs. dalga boyu grafiği üzerinde çizilir. [47].



Şekil 3.4 UV-VIS spektroskopisinin çalışma prensibini gösteren bir şema [47].

Bu aygıt, ayrıca yarı iletkenin bant aralığını (E_g) ortaya çıkarabilir. Burada, elektronlar, bant aralığından ($E_{ph} > E_g$) daha yüksek veya eşit enerjiye sahip fotonları emmeye başlar. Bu durum, yarı iletkenin elektronlarının uyarılabilmesi için gerekli enerji koşulunu gösterir. Bu ilişki, şu denklemle ifade edilir:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

E burada foton enerjisini, h Planck sabitini, c ışık hızını ve λ foton dalga boyunu temsil eder.

3.4 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, yüksek hassasiyet gerektiren mikro analizlerde, sulu çözeltilerin veya özel yansıtma tekniklerinin kullanılmasını gerektiren koyu renkli katı örneklerin analizinde kullanılır. FTIR spektroskopisinde, örnekle etkileşime giren dalga bir girişim dalgasıdır. Buna karşılık, dağıtıcı bir aygıtta etkileşen enerji belirli bir dalga boyu aralığına sahiptir. Girişim dalgası, en yaygın kullanılanı Michelson

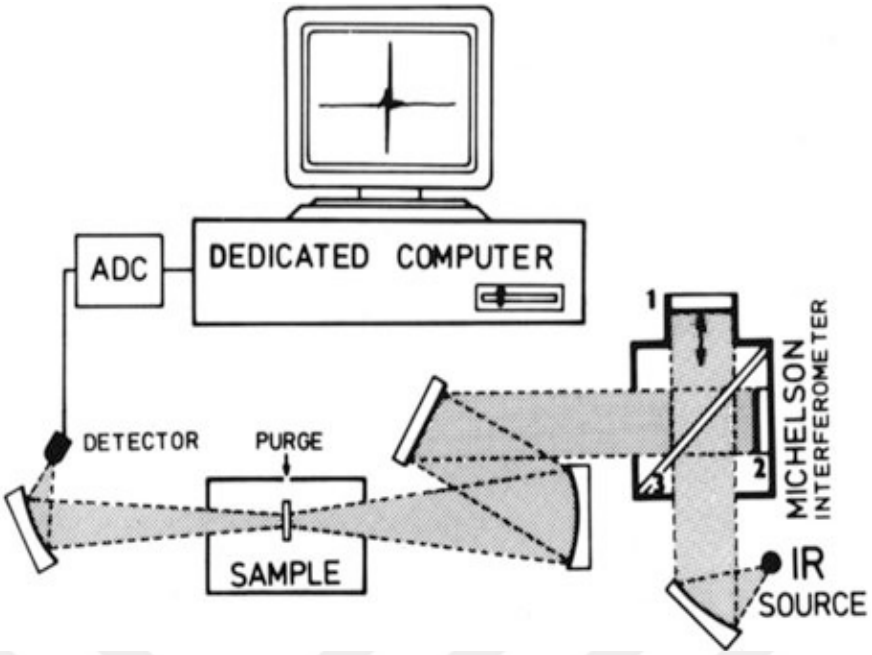
interferometresi olan bir interferometre içinde üretilir.
Bir bilgisayar interferometreyi kontrol etmek, verileri toplamak ve depolamak, ayrıca Fourier dönüşümünü gerçekleştirmek için kullanılır. Ayrıca bilgisayar, spektral sunum, çözünürlük artırma, kalibrasyon ve korelasyon denklemlerinin hesaplanması gibi spektroskopi sonrası işlemleri de gerçekleştirir [48].

IR kaynağından gelen koşulanmış bir ışık demeti, ışın ayırıcı (beam splitter) tarafından ikiye bölündüğü Michelson interferometresine yönlendirilir. Işının bir kısmı sabit bir aynadan, diğer kısmı ise hareketli bir aynadan yansıtılır. Aynalardan geri dönen iki ışık demeti yeniden birleşerek optik olarak bir girişim dalgası oluşturur. Girişim ışığı örnekten geçerek örnekle etkileşime girer ve modifiye edilir. Genellikle, modifiye edilen ışık, döteryum sülfat triglisin (DTGS) piroelektrik dedektör tarafından algılanır. Dedektöre ulaşan analog sinyaller, analog-dijital dönüştürücü (ADC) tarafından sayısallaştırılarak bilgisayarda saklanır [48].

Hızlı Fourier dönüşüm algoritması kullanılarak yalnızca bir ayna hareketi döngüsünden sonra tam bir IR spektrumu yeniden oluşturulabilir. Eğer zaman kısıtlaması yoksa, genellikle ek taramalar gerçekleştirilir. Her ekleme işleminden sonra, ortalama bir interferogram hesaplanır. İnterferogram, interferometredeki iki ışın arasındaki zaman gecikmesi (retardasyon) fonksiyonu olarak gösterilen bir elektrik sinyalidir. Ekleme işlemi, sinyal-gürültü oranını iyileştirir çünkü gürültü seviyesi, tarama sayısının kareköküyle ters orantılıdır. Ortalama interferogram daha sonra sıfır doldurma, faz düzeltme ve apodizasyon gibi işlemlerle işlenerek hazırlanır. Bu matematiksel tekniklerin uygulanması, aygıtdan kaynaklanan hataların telafi edilmesi için gereklidir [48].

Fourier dönüşümü, sinyalin zamana bağlı olduğu zaman alanından (time domain), frekansa bağlı olduğu frekans alanına (frequency domain) dönüştürülmesini sağlayan bir kod çözme işlemidir. Bu dönüşüm aşağıdaki formüle göre yapılır:

$$S(v) = 2\int I(x)\,cos(2\pi vx)dx$$



Şekil 3.5 FTIR aletinin şematik diyagramı: 1 hareketli ayna; 2 sabit ayna; 3 destek olarak ince bir germanyum tabakasıyla kaplanmış KBr veya CsI'den yapılmış ışın bölücü. ADC analog dijital dönüştürücü [48].

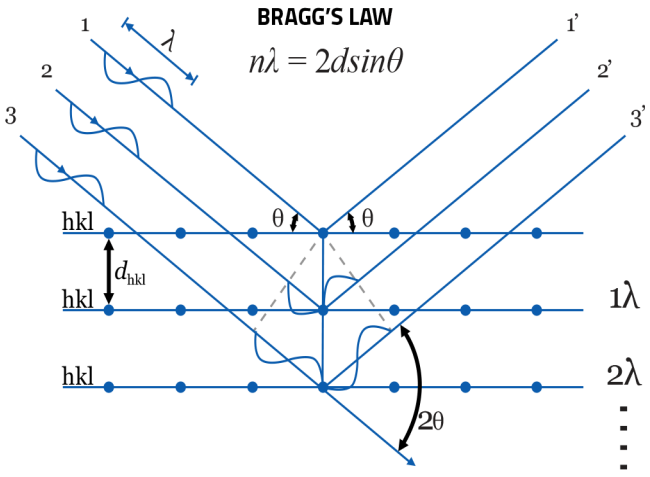
3.5 X-ışını Difraksiyonu (XRD)

X-ışını Kırınımı (XRD), bir örneğin kristalografik özelliklerini belirlemeye yönelik önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Bu teknik sayesinde, kristal fazlar, kristal kafesi, atom konumları, kafes aralıkları ve kristal boyutu (özellikle polikristalin malzemeler için) gibi detaylı bilgiler, kırınım deseninden elde edilebilir [49].

XRD ölçümü sırasında, örnek, belirli açı aralıklarında tek renkli X-ışınları ile ışınlanır. Bu ışınlar kristal yapıyla etkileşime girerek saçılır. Sonuç olarak, yapıcı girişim gösteren kırınım fotodedektör tarafından toplanarak kristalografik bilgi içeren bir kırınım deseni oluşturulur. Bu yapıcı girişim, Bragg yasası tarafından yönetilir:

$$2d\ sin\theta\ = n\lambda$$

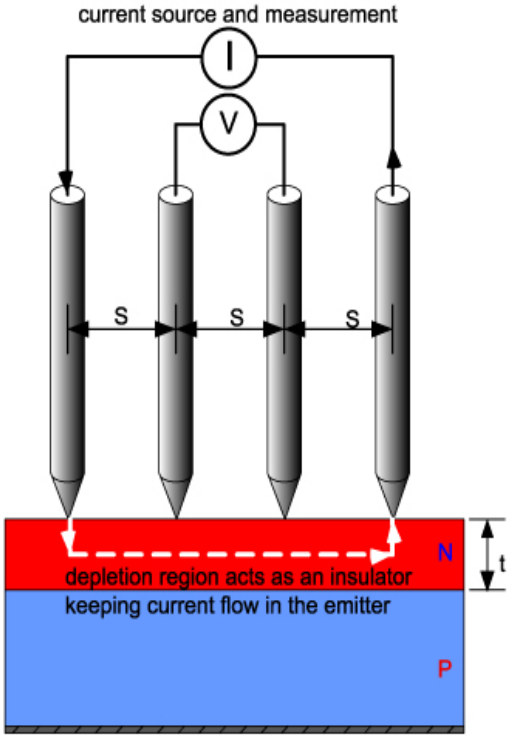
Bragg tepe noktalarının konumları kullanılarak d aralığı, Miller indisleri (hkl) ve kristal boyutları hesaplanır; böylece kristal yapısı ortaya çıkar.



Şekil 3.6 Bragg yasasını gösteren şema [50].

3.6 Dört Nokta Prob Direnç Ölçümü

Yüzey direncini ölçmenin temel tekniği, dört nokta yöntemi (aynı zamanda Kelvin tekniği olarak bilinir) olup, dört noktalı bir prob kullanılarak gerçekleştirilir. Dört noktalı prob, aşağıda şematik olarak gösterilen şekilde, eşit aralıklarla yerleştirilmiş dört doğrusal elektriksel probdan oluşur. Bu yöntem, dış prob çiftine bir DC akımı (I) uygulayarak ve iç prob çiftinde meydana gelen gerilim düşüşünü ölçerek çalışır [51].



Şekil 3.7 Dört noktalı bir probun şematik diyagramı [52].

$$R_s = \frac{\pi}{ln(2)}\frac{\Delta V}{l} = 4.53236\frac{\Delta V}{l}$$

Dört prob yüzey direnci denklemi Rs, yüzey direncini, ΔV, iç prob çiftleri arasındaki gerilim değişimini ve I, dış prob çiftleri arasındaki uygulanan akımı ifade eder. Yüzey direnci genellikle, hacimsel dirençten ayırt edebilmek için Ω/A (ohm/sq) birimleriyle ölçülür.

Bu denklemin yalnızca şu durumlarda geçerli olduğunu unutmamak önemlidir:

- Test edilen malzeme, problar arasındaki mesafenin %40'ından daha kalın olmamalıdır.
- Örneklemin yatay boyutu yeterince büyük olmalıdır.

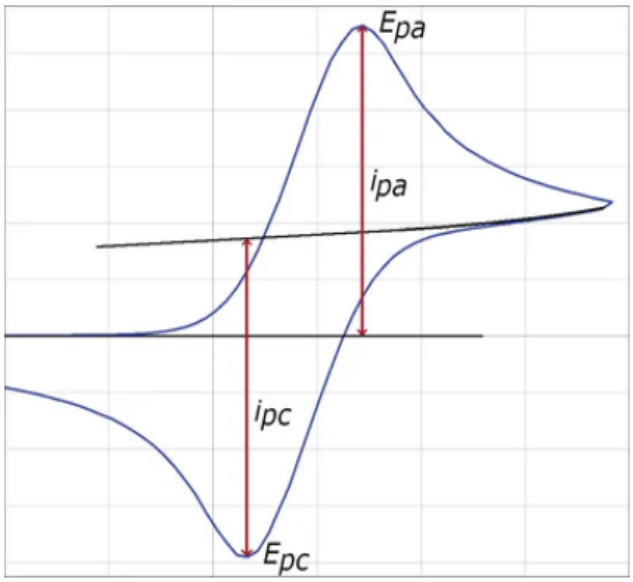
Eğer ölçülen malzemenin kalınlığı biliniyorsa, o zaman yüzey direnci, dirençliliğini hesaplamak için kullanılabilir:

$$\rho = R_s t$$

Dirençliliği hesaplamak için yüzey direnci denklemi Burada, ρ dirençliliği ve t, malzemenin kalınlığını ifade eder [51].

3.7 Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri, çeşitli uygulamalara sahip çok yönlü bir elektrokimyasal yöntemdir. Döngüsel voltametrinin her ileri ve geri potansiyel taraması, potansiyostat tarafından üretilen ve "ördek biçimli " bir grafik olarak bilinen bir siklik voltamogram oluşturur. Bu grafikten, malzeme ve onun elektrokimyasal tepkisi hakkında birçok bilgi elde edilebilir [52].



Şekil 3.8 'Ördek biçimli' döngüsel voltametrinin, anodik ve katodik pik potansiyellerindeki ilgili baz hatlarına göre ölçülen anodik ve katodik pik akımlarını gösteren örnek bir grafik [52].

Genel olarak, bir döngüsel voltametriden elde edilebilecek en önemli değerler; anodik ve katodik tepe akımları ve potansiyelleri, polarografik yarı dalga potansiyeli ve oksidasyon ile redüksiyon başlangıç potansiyelleridir. Malzeme bilimi alanında, bu veriler kimyasalların elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi verir [52].

Döngüsel voltametri genellikle aşağıdaki amaçlarla kullanılır:

- Bir reaksiyonun geri dönüşümlülüğünü incelemek
- Elektron transfer kinetiğini tanımlamak
- Yarı iletken polimerlerin enerji seviyelerini yaklaşık olarak belirlemek

Ölçülen veriler, bilinen verilerle karşılaştırılarak, döngüsel voltametri bir numunede belirli bir malzemenin varlığını tespit etmek için de kullanılabilir. Bu nedenle, çevresel testlerde (örneğin, içme suyundaki kurşun miktarını ölçmek) veya tıbbi uygulamalarda (örneğin, bir kan numunesindeki demir miktarını ölçmek) kullanılabilir [52].

4
PEROVSKİT – PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİ

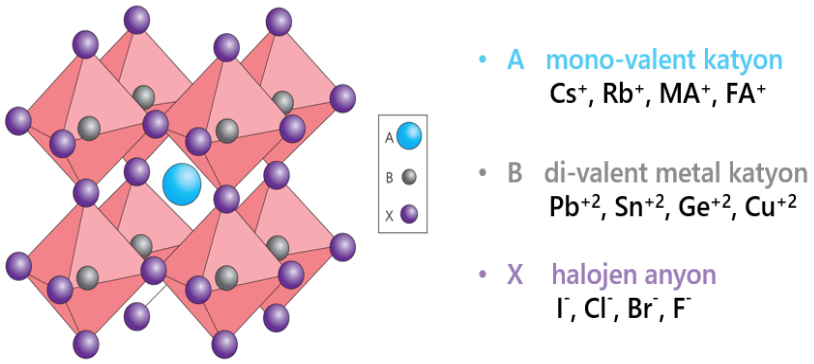
4.1 Perovskit

İlk perovskit malzeme olan $CaTiO_3$ (Kalsiyum titanat), 1839 yılında Rusya'nın Ural dağları'nda keşfedilmiş ve mineralog Lev Perovski'nin adını almıştır. [53].



Şekil 4.1 Solda doğada bulunan $CaTiO_3$ formasyonu ile perovskit kristalleri [54]. Sağda laboratuvarda elde edilen $MAPbI_3$ perovskit kristalleri.

Bu malzeme, ABX_3 stokiyometrisine uygun benzersiz bir kristal yapıya sahiptir. Burada A, kübik-oktahedral bir yapıda merkezde yer alan büyük bir tek değerlikli katyon, B, daha küçük bir iki değerlikli metal katyon ve X ise tek değerlikli bir anyon (güneş pillerinde halojen) olarak tanımlanır [55]. Dolayısıyla, perovskit kristal yapısına sahip herhangi bir malzeme "perovskit malzeme" olarak adlandırılır.



Şekil 4.2 ABX_3 formasyonundaki perovskit kristalinin yapısı ve yapısında bulunabilecek elementler [56].

Kararlı bir perovskit yapısı oluşturmak için, katyon ve anyon seçimlerini yönlendiren iki kural dikkate alınmalıdır: Goldschmidt tolerans faktörü (t) ve oktahedral faktör (μ). Bu kurallar, A, B ve X konumlarında bulunan bileşenlerin iyonik yarıçaplarının (R_A, R_B, R_X) maksimum ve minimum sınırlarını hesaplayarak kararlı bir 3 boyutlu perovskit kristali oluşturulmasını sağlar.

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}\,(R_B + R_X)}$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}$$

Halojen perovskitler için, kararlı bir kübik yapı oluşturabilmek adına tolerans faktörünün $0.85 < t < 1.11$ aralığında olması ve tercihen daha yüksek sınıra yakın bir değere ($t \approx 1$) sahip olması gerekmektedir [57,58].

Fotovoltaik uygulamalar için geçerli perovskit bileşiklerinin envanteri hızla genişlese de [38,57,58,59], en iyi performansa sahip olanlar inorganik A katyonlarını, örneğin Cs^+ (sezyum) ve Rb^+'u (rubidyum), veya organik moleküllerden metil amonyum ($CH_3NH_3^+$ / MA^+) veya formamidinyum ($CH(NH_2)_2^+$)'u içermektedir [38,60,61,62].

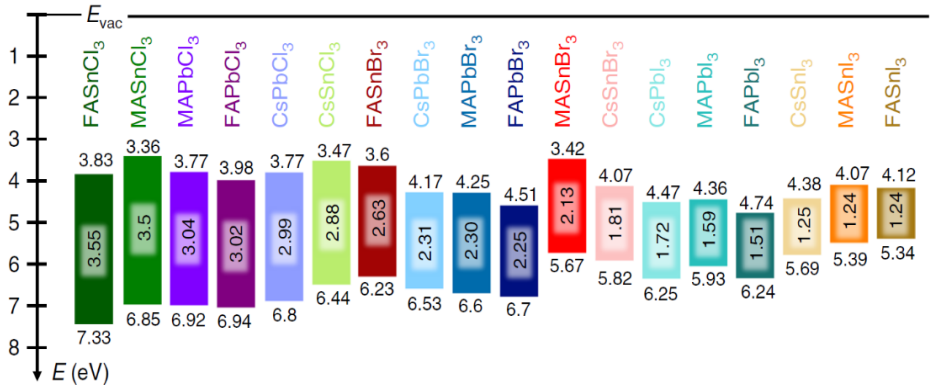
Teorik hesaplamalar, herhangi bir iki değerlikli metalin B konumunda kullanılabileceğini öne sürse de uygun optoelektronik özelliklerin Pb^{2+} (kurşun), Sn^{2+} (kalay) ve Ge^{2+} (germanyum) kullanıldığında elde edildiği görülmüştür [38,63,64]. Perovskitlerin en belirgin optoelektronik ve optik özellikleri, halojen X konumunda I^- (iyot), Br^- (brom) ve Cl^- (klor) kullanıldığında ortaya çıkar [38,65].

4.1.1 Perovskitlerin Seçimi ve Temel Özellikleri

4.1.1.1 Bant Aralığı ve Kristal Yapısının Ayarlanabilirliği

Perovskit malzemeler, geniş bir uygulama alanına sahip benzersiz optoelektronik özelliklere sahiptir. En dikkat çekici özelliklerinden biri, bant aralıklarının kimyasal bileşimlerine göre ayarlanabilir olmasıdır. Halojen perovskitlerde, kurşun (Pb) veya kalay (Sn) gibi metal katyonlarının yanı sıra iyodür (I), bromür (Br) ve klorür (Cl) gibi halojen anyonlarının oranlarının değiştirilmesiyle bant aralığı kontrol edilebilir (Şekil 3.3). Bu ayarlanabilirlik, verimi yükseltmede kritik bir rol oynar. Örneğin, bromür

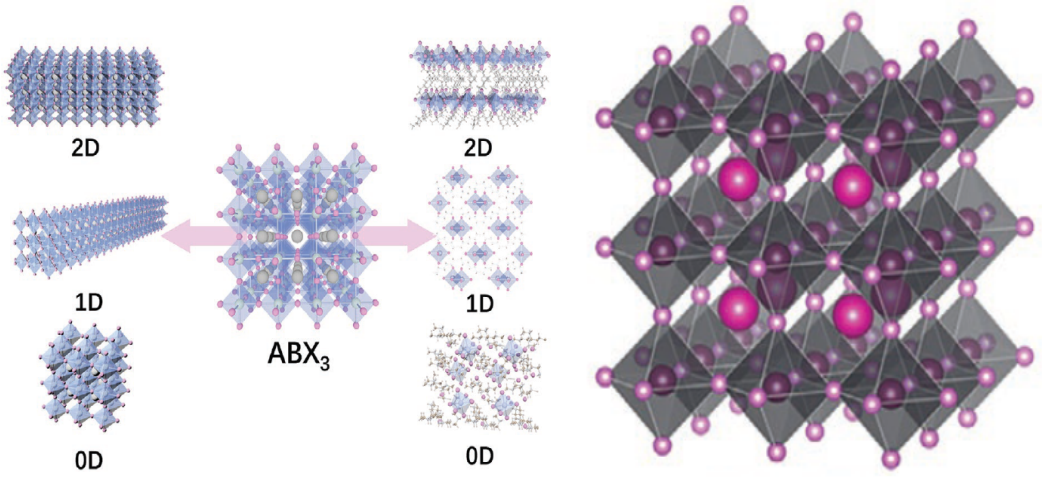
oranının artırılması, bant aralığını maviye doğru kaydırırken iyodür ağırlıklı bileşikler daha düşük enerji aralığında çalışır [38,66,67,68].



Şekil 4.3 18 farklı metal halojenür perovskitin şematik enerji seviyesi diyagramı [68].

Prensipte, kurşun halojenür perovskit $APbX_3$'ün bant aralığı, kalay halojenür perovskit $ASnX_3$'ten daha büyüktür. Bununla birlikte, karışık $Pb_{1-x}Sn_x$ bileşiklerinde bant aralığı her iki malzemeninkinden de daha düşük olur; bu olguya bant aralığı eğilmesi (bandgap bowing) denir [69]. Ayrıca, iyot (I^-) brom (Br^-) veya klor (Cl^-) ile değiştirildiğinde bant aralığı büyür [70].

Bant aralığı ayarına ek olarak, kristal yapı da A iyonunun boyutunun değiştirilmesiyle değiştirilebilir. 3 boyutlu bir perovskit oluşturmak için A konumundaki iyonun yarıçapı 260 pm'yi aşmamalıdır [71,72]. Küçük bir inorganik Cs^+ (198 pm) iyonundan daha büyük bir organik molekül olan MA^+'ya (217 pm) geçiş yapmak, bant aralığını 1,73 eV'den 1,6 eV'ye düşürmekle kalmaz, aynı zamanda kristal yapıyı oda sıcaklığında ortorombik yapıdan tetragonal yapıya dönüştürür [67]. Daha büyük bir organik molekül olan FA^+'ya (253 pm) geçiş yapmak ise bant aralığını yaklaşık 1,5 eV'ye kadar daha da düşürür ve oda sıcaklığında kararlı bir kübik yapıya kaydırır [60,61,62]. Ancak, inorganik katyonlar Cs^+'dan daha küçük olanlarla (örneğin Rb^+) değiştirildiğinde perovskit yapısının oluşumu engellenir. Öte yandan, daha büyük organik moleküllerin (örneğin NMA^+- naftilmetilamonyum) entegrasyonu, sistemin boyutunu sıfır boyutlu (0D) bir yapıya indirerek kuantum sınırlama etkisini önemli ölçüde artırabilir (Şekil 3.4) [38,67,73,74,75].



Şekil 4.4 0, 1, 2 ve 3 boyutlu XBX3 perovskit kristalinin gösterimi [75].

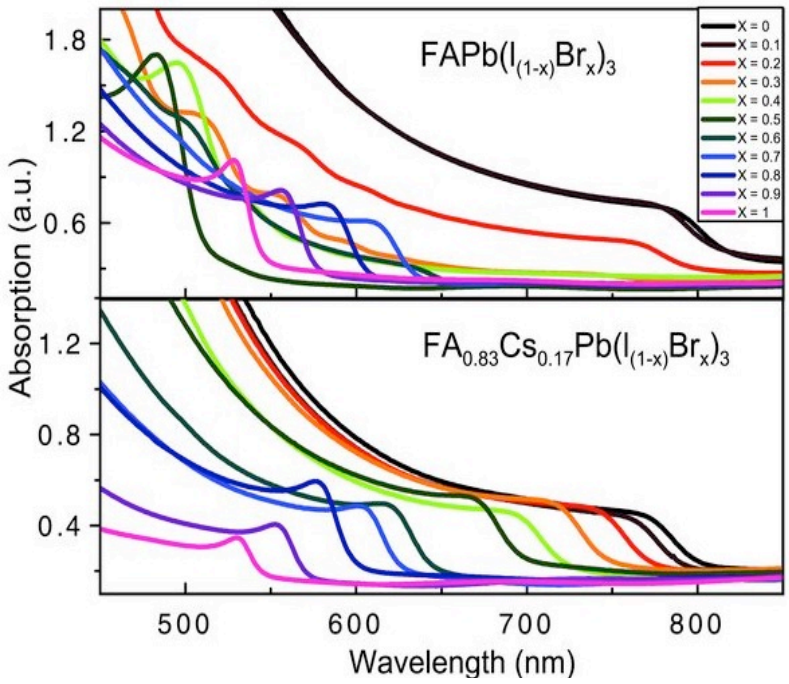
Halojenür perovskitlerin kristal yapısını yalnızca A katyonunun türü değil, aynı zamanda çalışma sıcaklığı da değiştirebilir. Örneğin, $MAPbX_3$, oda sıcaklığından (~300 K) ~160 K'ye geçerken sıcaklık bağımlı faz geçişi olarak bilinen bir dönüşüm yaşar [76]. Düşük sıcaklıklarda, organik molekül sınırlı termal enerji nedeniyle hareket kısıtlaması yaşar. Ancak sıcaklık arttıkça, molekül daha fazla özgürlük kazanır ve diğer yönlerde hareket edebilir (yani serbestlik derecesi artar). Bu durum, molekülün yapısını ve nihayetinde kristal yapısını etkileyerek, kristal yapıyı etkiler. [76].

Kristal yapının sıcaklık azaldıkça değişmesinin hacim büyümesiyle birlikte gerçekleşir. Örneğin, $MAPbI_3$ 'de, 327 K'deki kübik yapı (253.5×10^6 pm^3) 162 K'de tetragonal yapıya dönüşerek (992.6×10^6 pm^3) hacimsel bir genişleme gösterir [77]. Ayrıca, organik katyon boyutu arttıkça, küboktahedron boşluğu daha fazla doldurulur; böylece organik molekülün termodinamik hareketine ek kısıtlamalar uygulanır ve bu durum taşıyıcı ömrünü ve Rashba etkisini olumsuz yönde etkiler [78].

4.1.1.2 Optik ve Optoelektronik Özellikler

Perovskitlerin diğer bir özelliği de ışık spektrumunun görünür aralığında yüksek bir soğurma katsayısına (~10^4 cm^{-1}) sahip olmalarıdır. Bu özellik, keskin bir bant başlangıcı (doğrudan bir bant aralığını işaret eder) ile gelir ve üretim tekniğine bağlı olarak kaydırılabilir [79,80]. Daha önce belirtildiği gibi, optik soğurma başlangıcı, perovskit iyonlarının kısmen veya tamamen değiştirilmesiyle değiştirilebilir.

McMeekin ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, bileşim mühendisliği yoluyla optik bant aralığı 350 nm üzerinde kaydırılmıştır. Bu çalışmada, $FAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ ve $FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ bileşiklerinde Br oranını x=0'dan x=1'e kadar artırmışlardır [81]. Bu, görünür spektrumu kapsayan LED üretimi için uygulanabilir bir yöntem oluşturur [82]. Ayrıca, bant aralığı ayarlama özelliği, %25.5 gibi yüksek bir verimliliğe sahip tamamen perovskit tandem pillerin geliştirilmesine olanak tanır [83, 84].



Şekil 4.5 $FAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ ve $FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ perovskitlerinin farklı oranlarda oluşturulmasına göre ışık soğurumlarının değişimi [81].

Perovskitlerin, yüksek optik soğurma özelliklerinin yanı sıra, çözelti bazlı üretim yöntemlerine rağmen ışık altında yüksek taşıyıcı hareketliliği sergiler. Yüksek mobiliteye sahip taşıyıcıları ve uzun sureli mobiliteye sahip taşıyıcıları ayrıca uzun difüzyon mesafeleri ile perovskitler fazlasıyla dikkat çeker. Ayrıca, yüksek kusur toleransı gibi avantajlara sahip olmaları, optik ve optoelektronik uygulamalar için önemli bir malzeme grubu olmalarını sağlamaktadır [85,86,87,88,89].

Yüksek difüzyon uzunluğu ile birleşen yüksek soğurma katsayısı, mikrometre altı perovskit soğurucu tabakasının yüksek verimte tam kapasiteyle çalışmasına izin verir. Bu başarı, maliyet açısından verimli ticarileştirme için büyük önem taşır. Perovskitlerin rapor edilen difüzyon uzunluğu, kullanılan farklı deneysel yöntemler nedeniyle 1 µm ile 3 mm arasında değişse de [86,87,88,89], Nam Jeon ve arkadaşlarının yürüttüğü

yakın tarihli bir çalışma, tek kristal perovskitin temassız ölçümünde 2.6 μm değerini rapor etmiştir [90]. Aynı çalışma, 2.7 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ taşıyıcı mobilitesini de bildirmiştir. Ayrıca, perovskitlerde üretilen taşıyıcıların dengeli difüzyon uzunluğu, yüksek difüzyon katsayılarına sahip elektron ve deliklerin ambipolar özellikler sergilediğini göstermektedir [91]. Bununla birlikte, difüzyon uzunluğu pil yapısına (p-i-n veya n-i-p) ve büyüme koşullarına güçlü bir şekilde bağlıdır [77].

Perovskitlerin elektriksel özelliklerini etkileyen dirençliliği, organik katyon A, kristallik düzeni ve perovskit boyutuna büyük ölçüde bağlıdır. Daha küçük bir katyon, termal ısıtma ve soğutma sırasında daha büyük bir katyona kıyasla daha yüksek bir dirençlilik değişimi göstermektedir. Ayrıca, aynı malzemenin sıkıştırılmış perovskitine göre tek kristal perovskit yaklaşık 4 mertebe daha düşük bir dirençlilik sergileyebilir [87]. Bununla birlikte, 2 boyutlu perovskitler, büyük organik katyonlar tarafından ayrılmış inorganik katman sayısına ters orantılı olarak 3 boyutlu perovskitlere kıyasla daha yüksek dirençlilik gösterir [88].

4.2 Perovskit Güneş Pilleri

4.2.1 Perovskit Güneş Pillerin Tarihi Gelişimi

Miyasaka ve arkadaşları, 2009 yılında perovskitlerin güneş pillerinde ilk kullanımını rapor etmiş ve boya duyarlı güneş pili mimarisi kullanılarak %3.8 güç dönüşüm verimi elde edilmiştir [92]. Boya duyarlı güneş pilleri, ışığı soğurmak için bir boya, gözenekli bir tabaka ve redoks-aktif bir elektrolitten oluşur. Miyasaka'nın çalışmasında, yüzey alanını artırmak ve perovskit duyarlaştırıcıyı bağlamak için bir iskelet olarak mezogözenekli TiO_2 (titanyum oksit) kullanılmıştır.

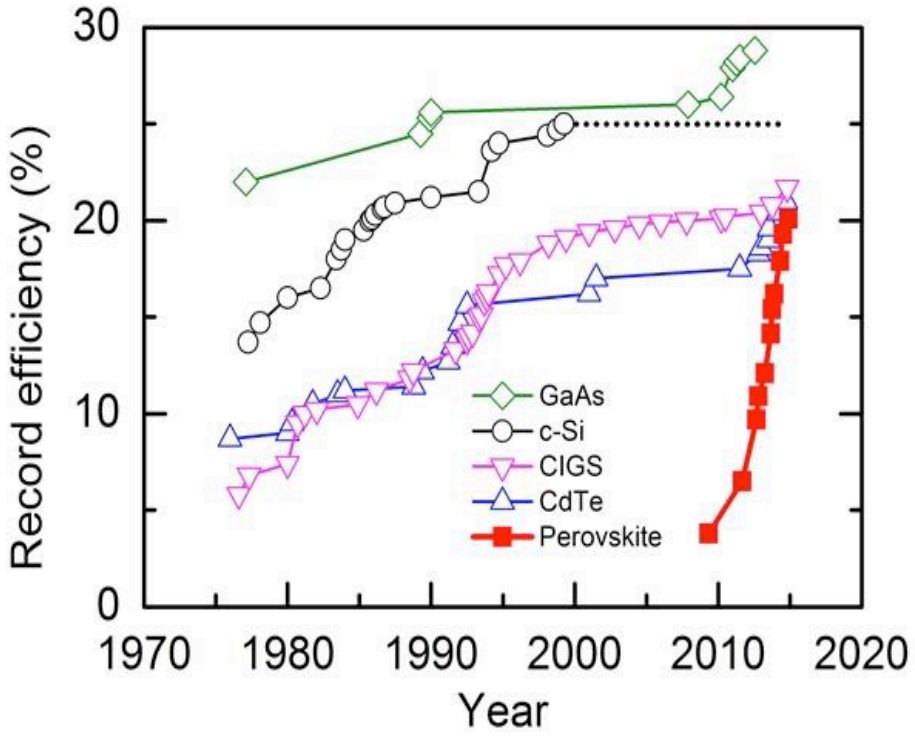
2011 yılında Nam-Gyu Park ve çalışma arkadaşları, metilamonyum kurşun triiyodür ($MAPbI_3$) duyarlayıcı ile çalışan bir güneş pillerinin verimliliğini %6.5'e yükseltmiştir [93]. Çalışmalarında, 1-2 μm boyutunda perovskit nanokristalleri duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Ayrıca, daha ince bir mezogözenekli TiO_2 tabakası ve daha yüksek soğurma katsayısına sahip perovskit malzemesi kullanılarak daha yüksek foto-yük yoğunluğu elde edilebileceğini öne sürmüşlerdir. Bu fikir, düzlemsel yapıların geliştirilmesine zemin hazırlamıştır. Bununla birlikte, kullanılan aşındırıcı elektrolit nedeniyle aygıtın kararlılığı bir sorun olarak ortaya çıkmıştır.

Aygıt kararlılığını artırmak amacıyla, Snaith ve çalışma arkadaşları 2012 yılında sıvı yerine delik taşıma tabakası olarak katı hal DSSC'de Spiro-OMeTAD kullanmıştır [94]. Bu yapıyla verim neredeyse %10'a yükselmiştir [94]. İlginç bir şekilde, TiO_2 tabakası yerine inert Al_2O_3 (alüminyum oksit) kullanılarak daha yüksek bir verim elde edilmiştir [94]. TiO_2 ile karşılaştırıldığında, yapılan deneyler Al_2O_3 kullanımının açık devre voltajını ve verimliliği artırdığını göstermiştir. Bu durum, iskelet tabakasının elektron çıkarılması için gerekli olmadığını kanıtlamıştır. İlerleyen çalışmalar, düzlemsel yapıya sahip perovskit güneş pillerinde %10'un üzerinde verim elde etmenin mümkün olduğunu ortaya koymuştur [95,96]. Aynı yıl, Grätzel ve Park ve çalışma arkadaşları, mezoskopik yapıyla %10'a yakın bir verim göstermiştir [97].

2013 yılında, perovskit güneş pillerinin hem düzlemsel hem de mezoskopik yapılarında hızlı bir büyüme gözlemlenmiştir. Burschka ve çalışma arkadaşları tarafından tanıtılan sıralı kaplama yöntemi, %15'in üzerinde ortalama verim elde edilmesine yol açmıştır. Aynı yıl, Liu ve arkadaşları, düzlemsel güneş pillerinin üretimi için çift kaynaklı termal buharlaşma tekniğini tanıtmış ve %15'in üzerinde bir verim elde etmiştir [98]. Docampo ve arkadaşları, %10'luk bir verim ile ters tip perovskit güneş pillerini sunmuşlardır. Ayrıca, düşük sıcaklıkta sinterleme işlemi gerçekleştirerek esnek altlıkların kullanılabilirliğini sağlamışlardır. Bu, önemli bir atılım olup, fotovoltaik toplulukta perovskit teknolojisinin onaylanması önündeki engelleri ortadan kaldırmaktadır [95].

2014 yılında, daha yüksek verimlere sahip yeni kaplama teknikleri yayınlanmıştır. Yang ve arkadaşları, düzlemsel bir yapıda taşıyıcı rekombinasyonunu azaltmak için perovskit tabakasının oluşumunu ve ara katman materyallerini değiştirilerek %19.3'lük bir verim elde etmişlerdir [99]. 2014 yılında, Seok ve arkadaşları, çözücü mühendislik yöntemleri ile oldukça düzgün perovskit filmleri elde ederek %16.5'lik bir verime ulaşmışlardır [100]. Aynı grup tarafından yapılan daha fazla deneysel çalışma ile kompozisyon mühendisliği yöntemi kullanılarak daha yüksek bir verim (%19) elde edilmiştir [101]. Perovskit fazını stabilize etmek için $MAPbBr_3$, $FAPbI_3$'e eklenmiş ve bu, yüksek verime yol açmıştır [101]. Ardından, Seok ve arkadaşlarının %20.1'lik verim sahip aygıtı, NREL tarafından sertifikalandırılmıştır.

Nisan 2021'de, EPFL araştırmacıları tarafından yapılan bir çalışma ile 25.6%'lık bir verim rekoru kırılmıştır [102]. Bu, şu ana kadar elde edilen en yüksek tek eklemli perovskit güneş pilinin verimidir ve bu ileri teknoloji kullanılarak elde edilmiştir. Aygıt, dar bant aralığına sahip ve iyi termal kararlılığı ile bilinen çeşitli metal halojenür perovskitten oluşan formamidinyum kurşun iyodür içerir. Araştırmacılar, perovskit filminin yapısındaki kusurların sayısını azaltarak ve böylece pilin verimini artırmak için başlatıcılarda değişiklik yapmışlardır [102].

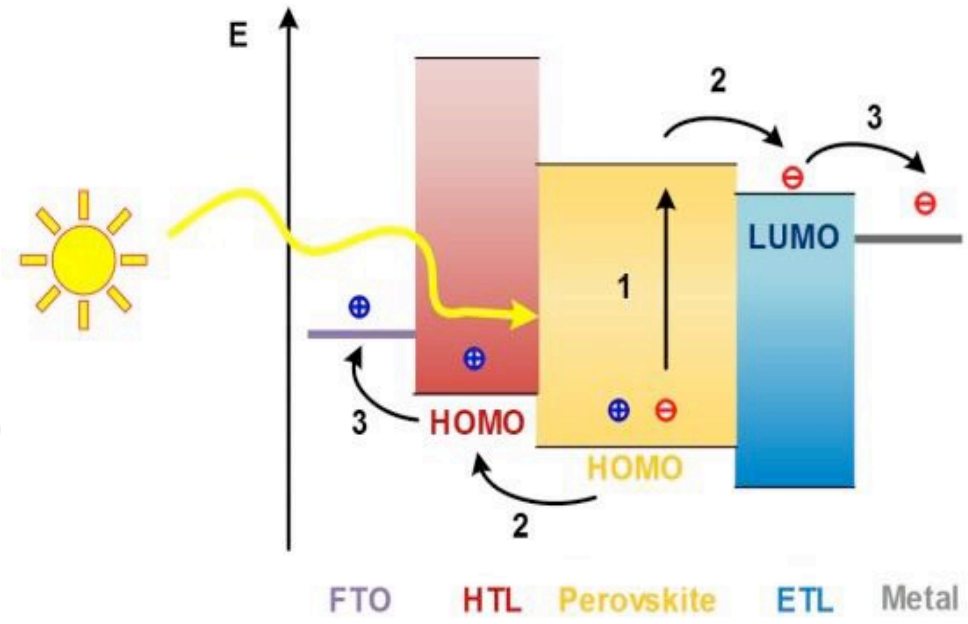


Şekil 4.6 Perovskit kullanılarak üretilen güneş pillerinin performanslarındaki yükselişin yıllara göre değişimi [17].

4.2.2 Perovskit Güneş Pillerinin Çalışma Prensipleri

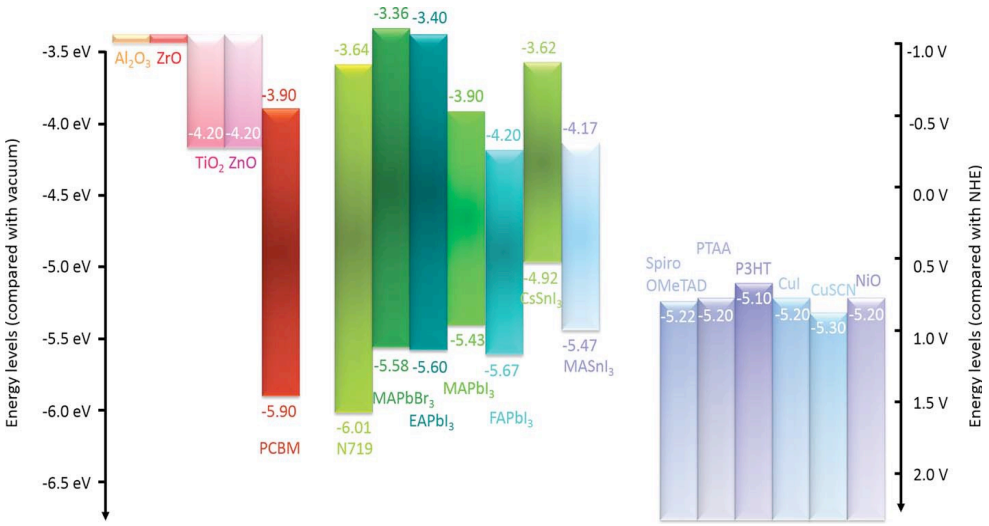
Genel olarak, bir perovskit güneş pili, elektrotlardan (anot ve katot), aktif katman ve yük taşıyıcı katmandan oluşur. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi, perovskit, ışık soğurulması için aktif katman olarak kullanılır ve bu katman, PEDOT: PSS, NiO_x, Spiro-OMeTAD, PTAA, P3HT, CuSCN, PTAA gibi bir p-tipi malzeme olan delik taşıma katmanı (HTL) ve elektron taşıma katmanı olarak (ETL) PCBM, TiO_2, ZnO, WO_3 gibi n-tipi bir katman arasında yer alır. Arka kontak için, FTO veya ITO gibi

şeffaf iletken bir katman ve ön kontak için Aluminyum (Al), Gümüş (Ag) veya Altın (Au) gibi bir metal katman kullanılır [38,103].



Şekil 4.7 p-i-n (ters) perovskit güneş pilinin enerji bant diyagramı. Temel çalışma prensibi şu şekildedir: 1. Işık soğurumu ve eksiton üretimi, 2. Yük taşıyıcılarının ayrılması, 3. Yük taşıyıcılarının çıkarılması [103].

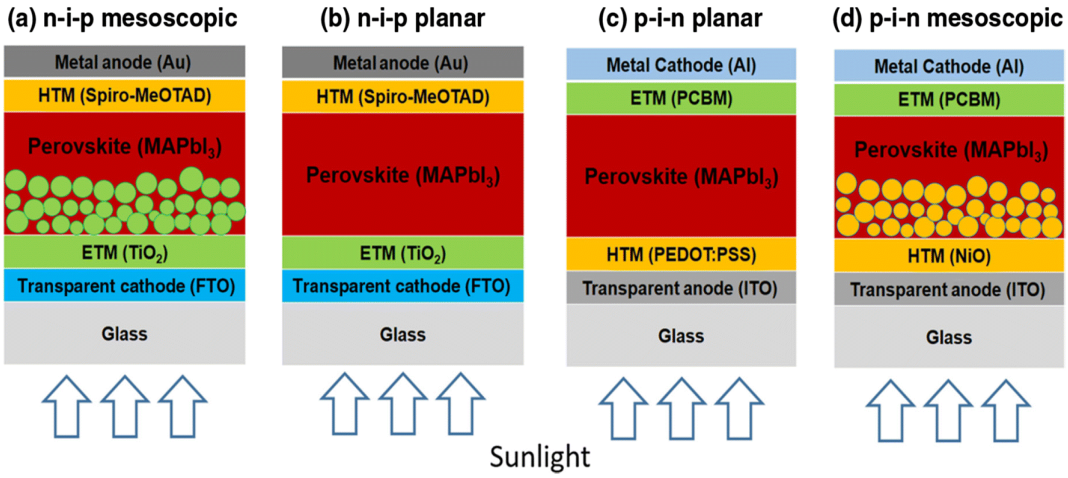
Işık soğurulduğunda, bir elektronun HOMO'dan LUMO'ya geçişi gerçekleşir. Organik yarı iletkenlerde, HOMO ve LUMO, değerlik bandı ve iletim bandına benzer. HOMO'dan bir elektron transfer edildiğinde, bir delik oluşur ve bu da bir elektron-delik çifti oluşturur. Bu elektron ve delik çifti, eksitonlar olarak adlandırılır [104]. Birbirine bağlı elektron-delik çiftlerinde bağlanma enerjisi 0.3 ile 1 eV arasında değişir [103]. Işık soğurularak bağlanma enerjisini aşan serbest elektronlar ve delikler, foto akım olarak adlandırılır ve üretilir. Güneş pillerinde, p-n arayüzler, eksitonun ayrıştığı yerlerdir. Ayrışma sonrasında, serbest yüklerin uygun taşıma katmanlarına (delikler HTL'ye ve elektronlar ETL'ye) difüzyonu gerçekleşir ve elektrotlar bu yükleri toplar ve bir foto akım üretir.



Şekil 4.8 Farklı materyallerin elektron taşıyıcı (ETL) (sol), perovskitler veya absorbanlar (orta) ve delik taşıyıcı malzemeleri (HTL) (sağ) olarak güneş pillerinde enerji seviyeleri hizalaması için literatür değerlerinin diyagramı [104].

4.2.2.1 Perovskit Güneş Pillerin Mimarisi

Perovskit güneş pillerinde kullanılan farklı mimariler, güneş pilinin yapısal düzenini ve malzeme katmanlarının yerleşimini tanımlar. Bu mimariler, aygıtın verimliliğini, kararlılığını ve üretim maliyetlerini etkileyebilir. Her mimari tipin kendine has avantajları ve zorlukları vardır. n-i-p mezoskopik mimarisi genellikle yüksek verim sağlarken, n-i-p düzlemsel mimarisi daha basit ve ekonomik üretim süreçlerine sahiptir. p-i-n duzlemsel mimarisi, aygıtların kararlılığını artırabilirken, p-i-n mezoskopik mimarisi daha yüksek verim ve kararlılık sunar.



Şekil 4.9 Perovskit güneş pillerinin hem düzlemsel hem de mezogözenekli yapılardaki mimarisi, a), b) n-i-p ve c), d) p-i-n yapılardır [103].

4.2.2.1.1 Geleneksel N-I-P Yapısı

İlk perovskit güneş pili mimarisi n-i-p mezoskopik yapıdır ve bu yapı perovskit aygıtların üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır [62,101]. Şekil 3.9a'da gösterildiği gibi, bu yapı bir katot olarak flor ile katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplı cam, yaklaşık 50 nm kalınlığında bir ETL tabakası (örneğin TiO_2), perovskitlerin nüfuz ettiği yaklaşık 150-300 nm kalınlığında mezogözenekli bir metal oksit tabakası (örneğin Al_2O_3 veya TiO_2), 300 nm ve daha kalın bir perovskit film tabakası, yaklaşık 200 nm kalınlığında bir delik taşıma tabakası (örneğin Spiro-OMeTAD) ve son olarak 70-110 nm kalınlığında bir metal anot (örneğin Ag veya Au) içerir.

Arayüzler arasındaki akım sızıntısını önlemek ve yük toplama ile ışık hasadını artırmak için mezogözenekli tabaka kullanılır. 150-200 nm kalınlığındaki bir mezogözenekli tabakanın kullanılmasıyla, aygıt, daha kalın (>500 nm) gözenekli tabakalı bir aygıt göre daha iyi bir verim gösterir bu da perovskit filmin kristalliliğinin iyileşmesinden kaynaklanır [95,105]. Ayrıca, mezogözenekli tabakanın kalınlığı perovskit tabakanın morfolojisi üzerinde de etkili olur [95]. 300 nm'den daha ince bir mp-TiO_2 tabakası kullanıldığında, homojen ve düzgün bir perovskit filmin elde edilebildiği ve nanoparçacık doldurmanın iyileştiği bildirilmiştir. Nano gözeneklerin doldurulması ve perovskit filmin tam kaplanması, yüklerin arayüzde ayrışmasını ve toplanmasını artırır. N-i-p mezoskopik yapı hâlâ yaygın olarak kullanılmakta olup, bu yapıda %22.1'lik yüksek bir güç dönüşüm verimliliği rapor edilmiştir [105]. Mezoskopik yapı, düzlemsel yapıya (Şekil 4.9b) dönüştürülmüştür. Ara yüzlerin, perovskit oluşumunun, elektrotların ve yük taşıma katmanlarının hassas bir şekilde kontrol edilmesiyle, bazı araştırmacılar mezogözenekli tabaka kullanılmadan dahi yüksek verimliliğin elde edilebileceğini keşfetmiştir [99]. Ara yüzlerin hassas bir şekilde ayarlanmasının ardından, n-i-p aygıtında %19.3 verim elde edilmiştir [99].

N-i-p aygıtlarının açık devre gerilimi ve kısa devre akımı mezoskopik aygıtlardan daha iyi olsa da planar aygıtların histerezis davranışı, elektron ve delik taşınımındaki dengesizlik nedeniyle daha şiddetlidir [57]. Bu nedenle, genellikle n-i-p aygıtlarında yaklaşık 150 nm kalınlığında ince bir mezogözenekli tabaka tampon tabaka olarak kaplanır [106].

4.2.2.1.2 Ters P-I-N Yapısı

P-i-n yapısı, ilk olarak HTL'nin kaplanmasıyla elde edilebilir (Şekil 4.9c). Tipik bir ters p-i-n aygıt, bir alt tabaka olarak indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam, 50-100 nm kalınlığında bir HTL olarak iletken polimer (örneğin poli(3,4 etilendioksitiyofen) poli(stiren sülfonat) - PEDOT:PSS), yaklaşık 300 nm kalınlığında bir perovskit tabakası, bir organik ETL (elektron taşıyıcı) olarak örneğin [6,6]-fenil-C61-bütirik asit metil ester (PCBM) (~60 nm) ve metal kontak olarak Al veya Ag içerir.

Aslında bu ters yapı, OPV (organik fotovoltaik) araştırmacılarının perovskit alanına geçişini kolaylaştırmıştır. Bu tür PSC'lerin verimliliği, malzeme hazırlama ve kaplama süreçlerindeki ilerlemelerle hızlı bir şekilde artmıştır. Örneğin, NiO ve ZnO yarı iletkenlerinin sırasıyla HTL ve ETL olarak kullanımı başarıyla rapor edilmiştir [107,108]. Ayrıca, mezoskopik p-i-n yapısına sahip PSC'ler (Şekil 2.13d), oksit delik taşıma malzemelerinin kullanımıyla üretilmiştir.

4.2.3 Perovskit Güneş Pillerin Üretim Metotları

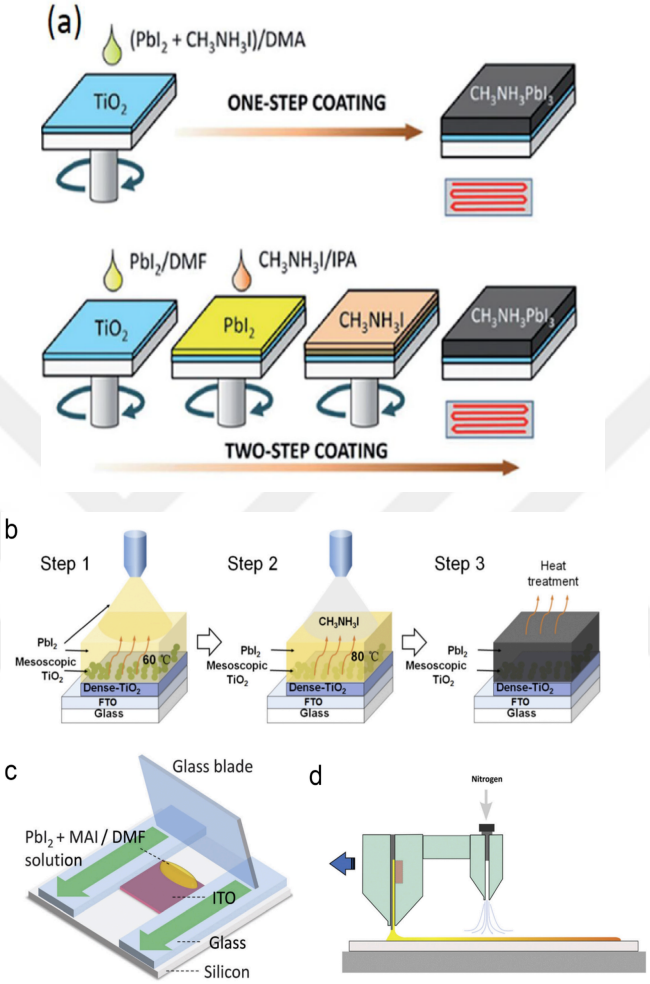
Perovskit güneş pillerinde yüksek performansa ulaşmak için, perovskit filmlerinin iyi bir morfolojiye ve düzgünlüğe, uygun kristalliliğe ve yüksek saflığa sahip olması gerekir. Bu kalite gereksinimlerine ulaşmak için kristalliğin kontrol altında tutulması, kompozisyonun ve ara yüzey katmanlarının mühendisliği büyük önem taşır. Genel olarak, kaplama işlemleri tek adımlı yöntem, iki adımlı yöntem, tek ve çift buhar destekli yöntem olarak ayrılabilir.

4.2.3.1 Tek Adımlı Çözeltili Yöntem

Düşük maliyetli üretim ve basit hazırlık süreçleri nedeniyle, tek adımlı çözeltili yöntem PSC üretiminde sıklıkla kullanılır. Bu yöntemde, öncü çözeltinin oluşturulması için örneğin kurşun halojenür malzemeler (PbX_2, X = Cl, Br veya I), dimetilformamit (DMF), γ-butirolakton (GBL) veya dimetil sülfoksit (DMSO) gibi bir çözücü içinde metilamonyum iyodür (MAI) gibi bir organik halojenür ile karıştırılır.

Alt tabaka üzerine öncü çözeltiyi kaplamak için en yaygın kullanılan yöntem dönel kaplama yöntemidir. Her ne kadar çözelti esaslı kaplama yaklaşımlarında bıçak ağzı kaplama yöntemi [109], sprey kaplama [110] ve püskürtme baskı gibi başka teknikler

mevcut olsa da bu tekniklerin kullanıldığı perovskit aygıtlar, dönel kaplama yönteminin kullanıldığı aygıtlara kıyasla daha düşük verim sergiler. Bunun temel nedeni, bu tekniklerde film morfolojisini kontrol etmenin zor olmasıdır.



Şekil 4.10 a) Dönel-kaplama tekniği b) püskürtme kaplama tekniği c) Bıçak ağzı kaplama tekniği, d) Slot-kalıp kaplama tekniği [111,112].

4.2.3.2 Çift Adımlı Çözeltili Yöntem

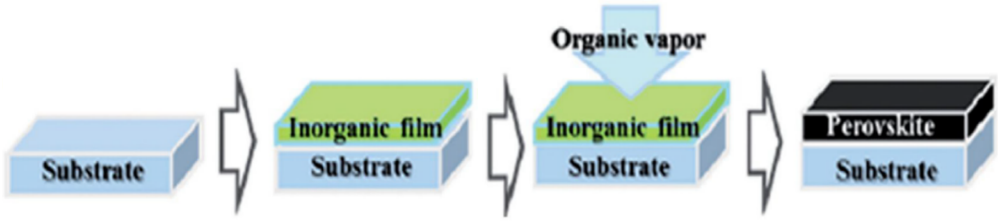
Bu yöntem ilk kez Prof. Grätzel'in ekibi tarafından yüksek verimli bir PSC üretmek için uygulanmıştır [62]. Ardışık kaplama süreci olarak da adlandırılan bu yöntemde, önce PbI_2 öncüsü spin kaplama yöntemiyle kaplanır ve ardından kaplanmış alt tabaka MAI çözeltisine daldırılır. MAI'nin PbI_2 tabakası üzerine kaplanması için de dönel kaplama yöntemi kullanılır. Bu yöntemle üretilen film, tek adımlı kaplama yöntemine kıyasla daha düzgün ve daha yoğundur [113].



Şekil 4.11 Çift adımlı çözeltili kaplama metodu [112].

4.2.3.3 Buharlaştırma Destekli Çözüm Yöntemi

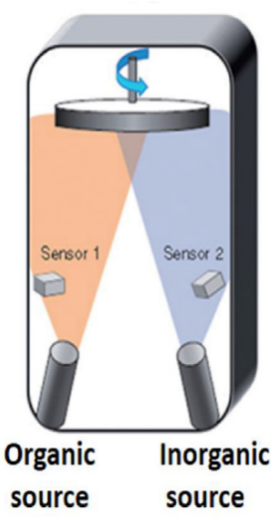
Bu yöntemde, MAI, buhar tekniğiyle PbI_2 tabakası üzerine kaplanır [114]. Bu süreçte elde edilen morfoloji ve tane boyutu iyi bir şekilde kontrol edilir ve film soyulması başarılı bir şekilde engellenir. Buhar destekli kaplama yöntemi ile tamamen dönüştürülmüş bir perovskit tabakası elde etmek mümkündür. Ancak, bu yöntemin pratik kullanımdaki dezavantajlarından biri, tüm işlemin genellikle birkaç saat sürmesidir. Ayrıca, bu yöntemle üretilen perovskit aygıtların güç dönüşüm verimliliği nispeten düşüktür (~%12) [115].



Şekil 3.12 Buharlaştırma destekli kaplama metodu [112].

4.2.3.4 Çifte Buharlaştırma Destekli Kaplama Yöntemi

1999 yılında Mitzi'nin ekibi, perovskit film hazırlığı için çift kaynaklı buhar yöntemini kullanmıştır [116]. Bu yöntemde bazı ilerlemeler kaydedildikten sonra, Prof. Snaith'in ekibi, verimi %15'in üzerinde olan ilk tersine çevrilmiş perovskit güneş pilini üretmiştir [98]. Bu yöntemin avantajları, mükemmel derecede homojen ve deliksiz perovskit tabakaları ile yüzeyin tamamen kaplanmasıdır [117]. Ancak, bu sürecin büyük bir sorunu, termal kararlılıktır; yani, doğru bir kaplama için sıcaklık kontrolü gereklidir.



Şekil 3.13 Çifte buharlaştırma destekli kaplama metodu [112].

4.2.4 Perovskit Güneş Pillerindeki Problemler

4.2.4.1 Toksikoloji

Laboratuvar ölçeğinde, PSC'lerin verimi ticari olarak mevcut olan silisyum PV'lere yaklaşmıştır. Ancak, bu malzemelerde kullanılan katyonlar olarak bulunan ağır metaller, bu malzemelerde önemli bir endişe kaynağıdır. Yüksek performanslı bir PSC, ekosistem için çok tehlikeli olan kurşun içerir. Bataryalarda kurşun ve diğer zararlı kimyasallar kullanılırken, çevredeki kurşun zehirlenmesi riski, ekosistemler için büyük bir sorundur. Tehlikeli maddelere uzun süreli maruz kalmak ister çalışma alanlarından ister çevreden kaynaklansın, insan sağlığı için son derece zararlıdır. Bu nedenle, perovskit güneş pilleri toksisite açısından değerlendirilmelidir. Kurşun bazlı PSC'lerle kıyaslandığında, kurşun yerine kalay kullanılabilecek bir alternatif olarak düşünülse de bu tür PSC'lerin verimliliği çok daha düşüktür [38,118].

4.2.4.2 Kararlılık ve Bozunma

Kararlılık, PSC'leri ticari olarak kullanılabilir hale getirilmesinin önünde önemli sorunlardan biridir. Piyasada mevcut olan geleneksel PV modülleri, verimlerini en az 20 yıl boyunca koruyacakları garantisiyle satılmaktadır. Ancak, PSC'ler ısı, ortam havası, UV ışını, ışık ve diğer birçok değişkenle karşılaştığında bozulmaya uğramaktadır [119,120,121]. Aygıtların kararlılığını etkileyen çeşitli dışsal ve içsel faktörler vardır. Nem ve hava gibi çevresel etkiler, sadece perovskit filmini değil, aynı

zamanda tüm sistemi de bozarak ana dışsal faktörleri oluşturur. PSC'lerin kararlılığı, atmosferdeki nem ve oksijene maruz kalma sonucu olumsuz etkilenebilir. Nem koşulları altında, $CH_3NH_3PbI_3$ hidrolize olmaya başlar, bu da aşağıdaki gibi perovskit bozulmasına yol açmaktadır [38,122]:

$$CH_3NH_3PbI_{3\ (katı)} \leftrightarrow PbI_{2\ (katı)} + CH_3NH_3I_{\ (sulu)}$$

$$CH_3NH_3I_{\ (sulu)} \leftrightarrow CH_3NH_{2\ (sulu)} + HI_{\ (sulu)}$$

$$4HI_{\ (sulu)} + O_{2\ (gaz)} \leftrightarrow 2I_{2\ (katı)} + 2H_2O_{\ (sıvı)}$$

$$2HI_{\ (sulu)} \leftrightarrow H_{2\ (gaz)} + I_{2\ (katı)}$$

Nem, oksijen ve UV ışığı bozulmayı tetikleyebilir. Perovskit güneş pillerinin içsel kararsızlığı, kararlılık sorunlarının en ciddi olanıdır. PSC'lerin kararsızlığına katkıda bulunan üç ana içsel faktör, iyon göçü, termal kararsızlık ve hidroskopisitedir. Çevresel faktörler, hidroskopisitenin derecesini belirler. Isıtma altında, termal kararsızlık, perovskiti metilamonyum iyodür ve kurşun iyodürüne ayrıştırır. Son olarak, yüksek iyonik mobilite ve ince katmanlar boyunca güçlü bir dış alan kullanılarak akım-gerilim ölçümleri yapıldığında, tüm halojenür perovskitlerde iyon göçü neredeyse kaçınılmazdır [123]. Ayrıca, ara yüzeylerde ve tane sınırlarında bu sorun daha da kötüleşir.

4.2.4.3 Histerezis ve Akım Gerilim Karakteristiği

Perovskit güneş pillerinin aydınlatma altındaki akım-gerilim karakteristiklerinde histerisiz, akım-gerilim karakteristiğinin şeklinin değişmesi ve gerilim taramasının her iki yönde kaymasıyla gözlemlenir. Histerezis ölçümü, açık devre voltajı (V_{oc}) ile sıfır voltaj arasında ileri tarama (FS) yapılmasını (bu voltajda: $I = I_{sc}$) ve ardından sıfır voltajdan ($I = I_{sc}$) V_{oc} voltajına kadar ters tarama (RS) yapılmasını içerir. Histerezis ölçümünün birkaç farklı varyasyonu, kullanılan parametrelere bağlı olarak ortaya çıkar. Bu parametreler, olçum yönü (ileri veya geri tarama), voltaj tarama hızı ve kullanılan voltaj aralıklarının değerlerini içerir.

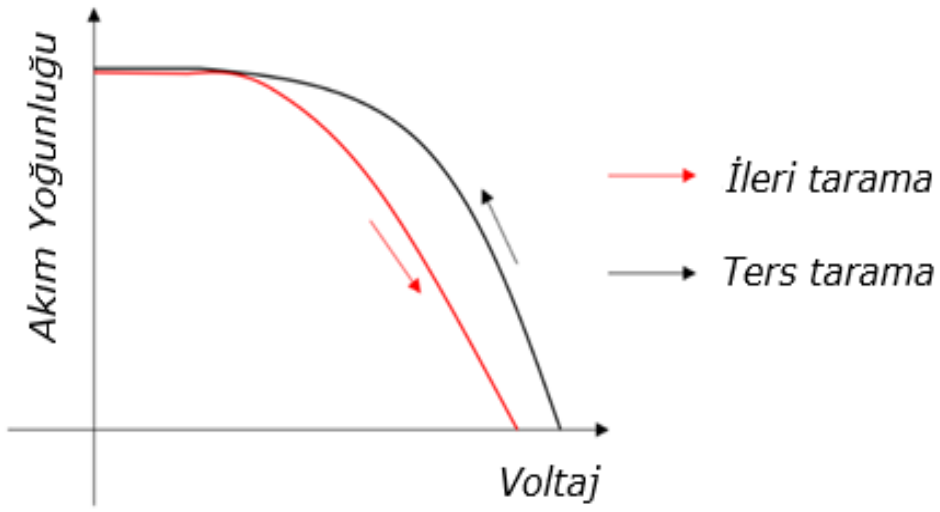
Kullanılan parametrelere bağlı olarak, histerezis ölçümünün birkaç varyantı vardır. Bu parametreler, yönü, voltaj tarama hızını ve kullanılan voltaj değerlerini içerir.

Histerezis etkisi, her iki voltaj tarama yönünde ölçülen dönüşüm verimlerini karşılaştıran histerezis indeksi (HI) ile nitelendirilebilir [38,124,125,126,127].

$$HI = \frac{\eta_{RS}}{\eta_{FS}}$$

Yüksek bir indeks, histerezis etkisinin şiddetli olduğunu gösterirken, 1'e yakın bir indeks, bunun ihmal edilebilir olduğunu belirtir. Bu indeks tanımının evrensel olmadığını ve çalışmalar ve sonuçlara dayanarak başka tanımların da mevcut olduğunu unutmayın (Kim ve Park 2014). Bu indeksin belirlenmesi, pillerin veriminden emin olmadan önce pillerin kalitesini değerlendirmek için önemlidir çünkü piller kullanılmadan ve pazarlanmadan önce verimliliğinden emin olunması gereklidir [128,129,130,131,132].

Perovskit güneş pillerinin histerezis etkisinin kaynağını açıklamak için birkaç hipotez öne sürülmüştür: iyon göçü (Sacco ve diğerleri, 2013), yük taşıyıcı tuzaklanması (Fisieh ve diğerleri, 2018) ve ferroelektrik etki (Chen ve diğerleri, 2015). Histerezis etkisini azaltmak ve mümkünse ortadan kaldırmak için, taşıma katmanının temas yüzeyinin pasivasyonu tekniği bazı yapılarda uygulanabilir (Shao ve diğerleri, 2014). Bu teknik, katmanların ara yüzlerinde oluşan kusurların ortadan kaldırılmasına yardımcı olur ve histerezis etkisini azaltır [38,133,134,135].



Şekil 4.14 Histerezis etkisinin akım gerilim karakteristiği üzerine etkisi.

5
DOĞAL ANTİOKSİDANLAR

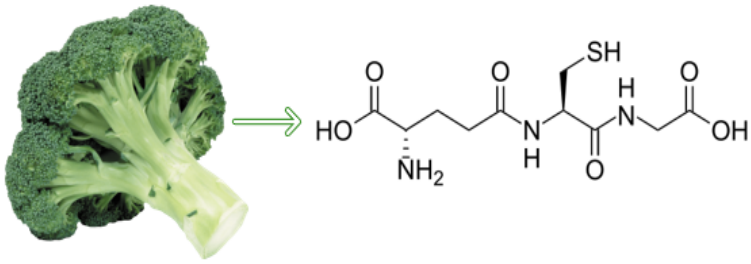
5.1 Doğal Antioksidanlar

Doğal antioksidanlar, vücutta serbest halde bulunan radikallerin etkilerini nötralize ederek hücresel hasarı önlemeye yardımcı olan bileşiklerdir. Serbest radikaller, normal metabolizma süreçlerinden kaynaklanabilir veya çevresel faktörler örneğin sağlıksız beslenme veya yasama, kirlilik, UV ışınları gibi nedenlerden dolayı artabilir. Bu radikaller, DNA veya vücuttaki hücre yapılarına zarar verebilir, bu da yaşlanmayı hızlandırabilir ve kronik hastalıkların gelişimine yol açabilir [136]. Doğal antioksidanlar arasında en bilinenler; C vitamini, E vitamini, Polifenoller, Karotenoidler, Curcumin, Glutatyon ve Flavonoidler gibi birçoğu sayılabilir [137,138,139].

Bu tez çalışmasında 4 farklı doğal antioksidan seçildi. Bunlar sırasıyla Glutatyon, Quercetin, Emodin ve Curcumin oldu.

5.1.1 Glutatyon

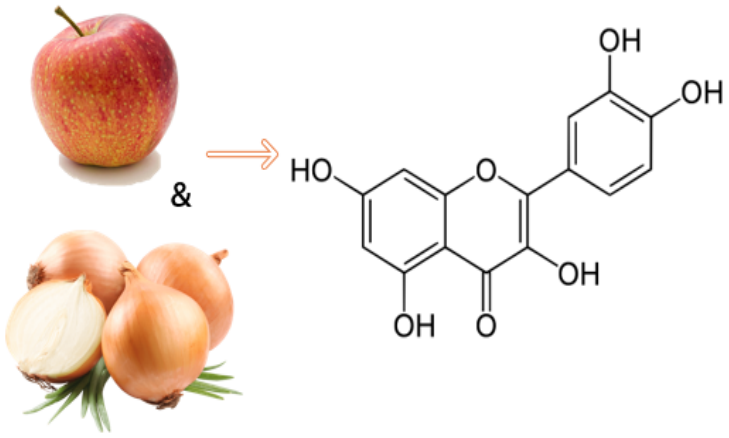
Glutatyon, hücrelerde oksidatif stresin önlenmesine yardımcı olur, toksinlerin ve serbest radikallerin vücuttan atılmasını destekler. Aynı zamanda bağışıklık sisteminin güçlenmesine, karaciğerin detoksifikasyonuna ve cilt sağlığının korunmasına katkı sağlar [139]. Birçok yeşil bitkiden elde edilir. Örneğin brokoli, avokado, yaban mersini. Glutatyonda bulunan HCOO gruplarının, Pb^{+2} ile kovalan bir bağ mekanizması aracılığıyla etkileşime girmesi beklenmektedir. İlk aşamada çözeltinin ve kristal büyümesinin stabil bir seviyede gerçekleşmesi, büyüme hızının yavaşlaması ve parçacık boyutunun artması beklenmektedir. Diğer yandan, süperoksit oluşumu da engellenebilir [140].



Şekil 5.1 Glutatyona ait kimyasal formül.

5.1.2 Quercetin

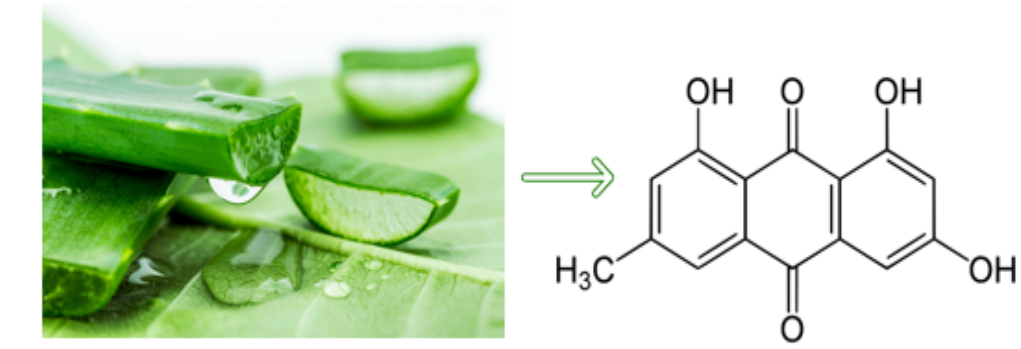
Quercetin bir flavonoid türüdür ve doğada birçok meyve, sebze, yaprak ve çiçekte bulunan güçlü bir antioksidandır. Özellikle elma, soğan, üzüm, narenciye, yaban mersini ve brokoli gibi besinlerde bulunur. Quercetin, anti-inflamatuar, antihistaminik ve antioksidan özelliklere sahip olup, bağışıklık sistemini destekler, hücreleri serbest radikallerden korur ve vücutta iltihaplanmayı azaltabilir. Ayrıca, alerjik reaksiyonları hafifletmeye yardımcı olabileceği için özellikle polen ve diğer alerjenlere karşı faydalıdır. Quercetin, genel sağlık için vücudu güçlendiren ve yaşlanma etkilerini geciktiren bir bileşen olarak bilinir. Geçiş metali iyonlarına bağlanması nedeniyle güçlü bir antioksidan olarak bilinir. Quercetin, O bağışıklık atomlarına sahiptir ve Pb kusurlarıyla birleşerek Lewis bazları gibi davranır. Quercetin-metal kompleksleri oluşur. Çalışmamızda, Pb^{+2} ile etkileşime girmesi beklenmektedir [141].



Şekil 5.2 Quercetine ait kimyasal formül.

5.1.3 Emodin

Emodin, doğal bir bileşik olan ve özellikle bazı bitkilerde bulunan bir antrakinon türevidir. Genellikle aloe vera ve kına gibi bitkilerde bulunur. Emodin, çeşitli farmakolojik etkileri ile bilinir, bunlar arasında anti-inflamatuar, antimikrobiyal, antioksidan ve potansiyel kanser karşıtı özellikler yer alır. Emodinin antioksidan özellikleri ve süperoksit radikali oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. XRD çalışmaları, emodin kristalde bulunduğunda π-π yığılmasının arttığını göstermiştir. Bir süperoksit, π-π yığılma yoluyla kinon grubuyla etkileşir ve halka içine bir elektron transfer ederek kinon aromatizasyonu sağlar. İkinci süperoksit, emodindeki H (hidroksil) ile etkileşir ve kararlı bir kompleks oluşturur [142,143].



Şekil 5.3 Emodine ait kimyasal formül.

5.1.4 Curcumin

Curcumin, zerdeçal bitkisinin kökünden elde edilen ve ona sarı rengini veren doğal bir bileşiktir. Curcumin, güçlü antioksidan, anti-inflamatuar ve antimikrobiyal özelliklere sahip bir bileşiktir. Bu özellikleri sayesinde, vücutta iltihaplanmayı azaltabilir, bağışıklık sistemini destekleyebilir ve genel sağlığı iyileştirebilir. Curcuminin sağlık üzerindeki potansiyel faydaları arasında, eklem sağlığını iyileştirme, sindirim sistemi üzerinde faydalı etkiler yaratma, beyin fonksiyonlarını destekleme ve kardiyovasküler sağlığı koruma yer alır. Curcumin, O atomlarına sahiptir ve Pb kusurlarıyla birleşerek Lewis bazları gibi davranır. Curcumin-metal kompleksleri oluşur. Çalışmamızda, Pb^{+2} ile etkileşime girmesi beklenmektedir [141].

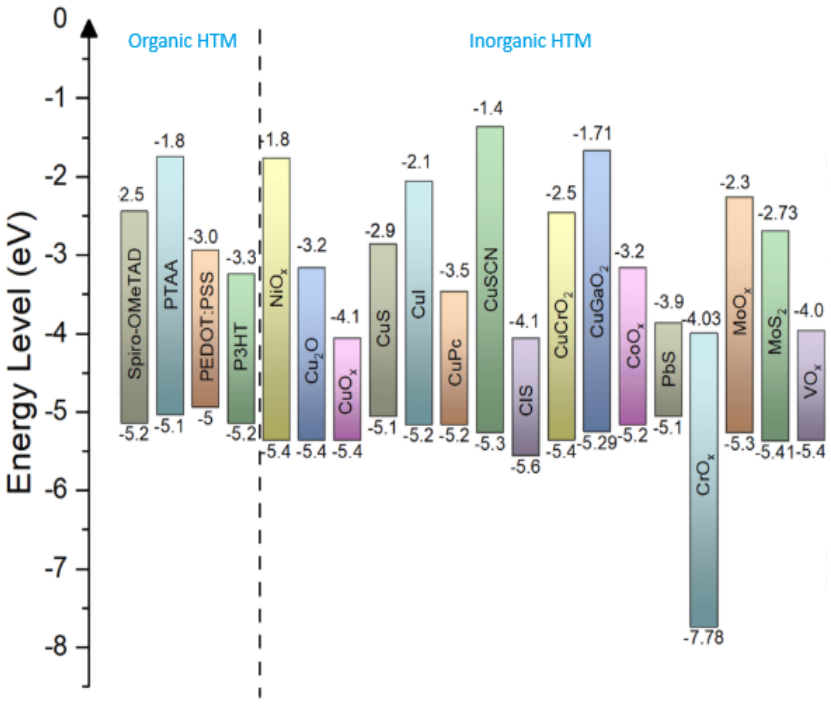


Şekil 5.4 Curcumine ait kimyasal formül.

6
GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN MALZEMELER

6.1 Delik Taşıma Katmanında (HTL) Kullanılan Malzemeler

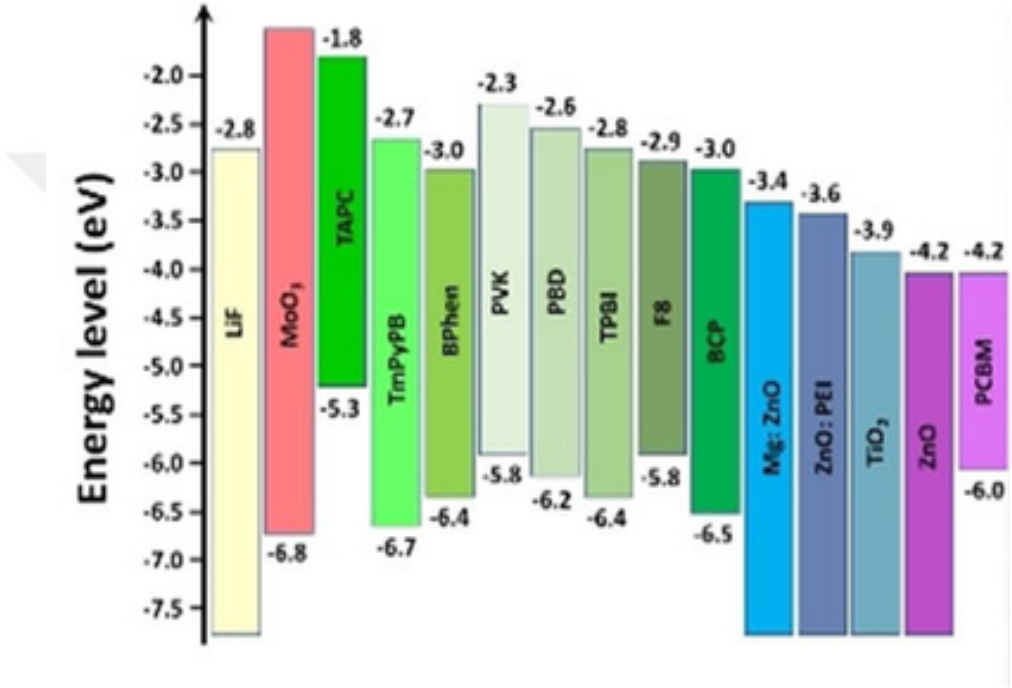
İdeal bir delik taşıma tabakası, yüksek iletkenliğe, yüksek kararlılığa, yüksek delik hareketliliğine sahip olmalı ve perovskitin değerlik bandı (VB) ile hizalanmalıdır. Perovskit güneş pillerinde, enerji seviyesi hizalama kriterlerini karşılayan tüm polimer, organik ve inorganik malzemeler delik taşıma tabakası olarak kullanılabilir [163]. Üretilecek olan güneş pilinin türüne bağlı olarak (n-i-p yada p-i-n) uygun olanı yapıda tercih edilebilir [38,103]. Bu Tez çalışmasında NiO_x p-tipi malzeme bu katmanda tercih edildi. Deneylerimiz boyunca p-i-n yapıda piller ürettik.



Şekil 6.1 PSC'lerde sıklıkla kullanılan organik ve inorganik HTL'ler için enerji seviyesi diyagramı.

6.2 Elektron Taşıma Katmanında (ETL) Kullanılan Malzemeler

Elektron Taşıma Tabakası (ETL), aygıtın performansını ve verimliliğini belirlemede kritik bir rol oynar. ETL, aktif katmanda üretilen elektronların toplanmasını ve iletimini sağlar, aynı zamanda deliklerin geçişini engelleyerek rekombinasyon kayıplarını azaltır [144,145]. Üretilecek olan güneş pilinin türüne bağlı olarak (n-i-p yada p-i-n) uygun olanı yapıda tercih edilebilir [146]. Bu Tez çalışmasında PCBM, ETL olarak kullanılmıştır.



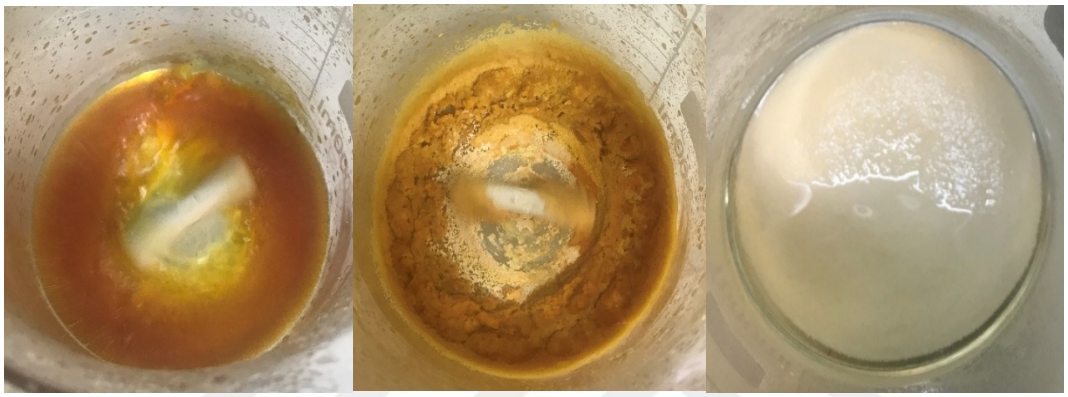
Şekil 6.2 PSG'lerde sıklıkla kullanılan ETL'ler için enerji seviyesi diyagramı [146].

6.3 Aktif Katmanda (Perovskit) Kullanılan Malzemeler

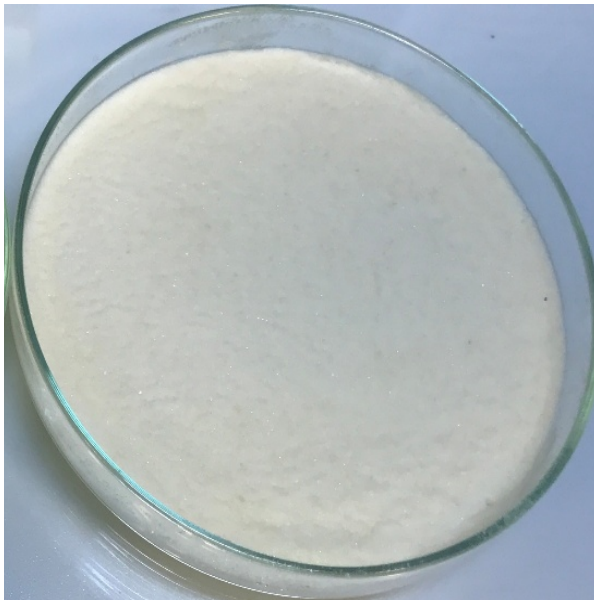
Tez kapsamında hazırlanan perovskit güneş pillerinde aktif katmanda metilamonyum kurşun triiyodür kullanıldı. İki farklı materyalin metilamonyum iyodür ve kurşun (II) iyodür stokiyometrik oranda kullanıldı. Her iki kimyasal laboratuvar imkânlarında sentezlendi ve ticari varyasyonlarına oranla daha yüksek verim, akim, voltaj ve kararlılık sağladı. Ayrıca ticari varyasyonlarına göre sentezlenen kimyasallar ekonomik açıdan %80 daha hesaplı ve ihtiyaç miktarına göre hızlıca hazırlanabildi.

6.3.1 Metilamonyum İyodür (MAI) Sentezi

Metilamonyum iyodür, 18.67 ml metilamin (MA) çözeltisi ve 20 ml hidroiyodik asit (HI) çözeltisi kullanılarak sentezlendi. İki çözelti, manyetik karıştırıcı ve buz banyosunda yaklaşık 0 °C'de 120 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra, elde edilen çözelti 80 °C'de 120-150 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda buharlaştırılarak beyaz-bej renkli bir çökelti elde edildi. Çökelti daha sonra saf beyaz bir renk elde edene kadar dietil eter ile birçok sefer yıkandı ve beyaz kristal bir toz oluştu. Toz, 60 °C'de 24 saat boyunca vakumlu bir fırında kurutuldu [97].



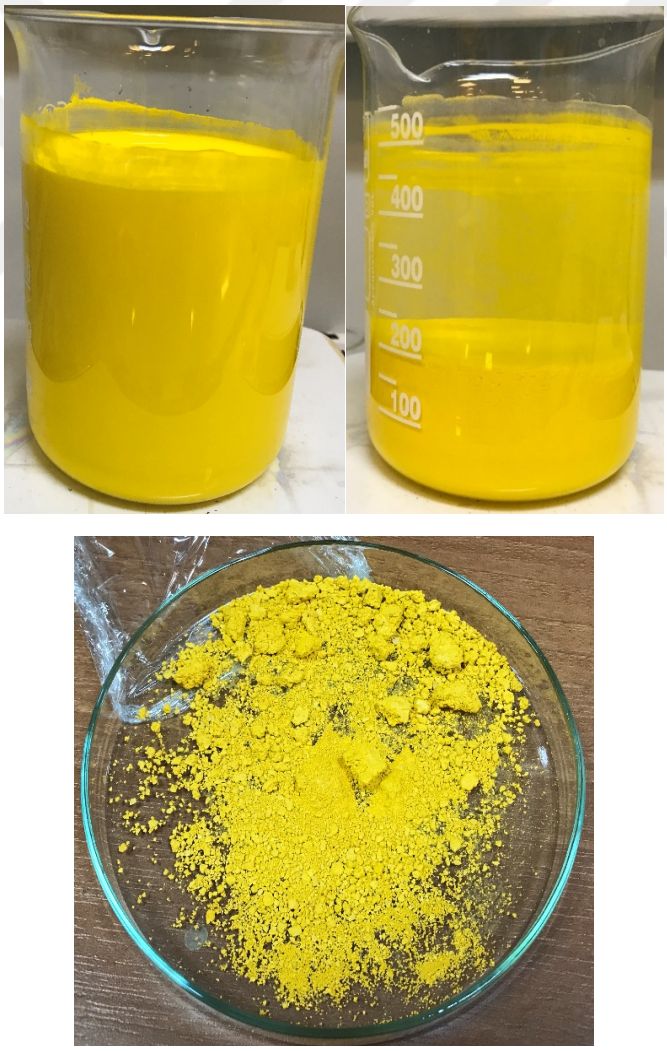
Şekil 6.3 Sentez aşamalarında MAI'nin görünümü.



Şekil 6.4 Vakumda kurutulduktan sonra elde edilen MAI.

6.3.2 Kursun (II) İyodür (PbI_2) Sentezi

Kurşun (II) iyodür (PbI_2), 500 ml deiyonize suda çözülmüş 19.87 g kurşun (II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$) ve 500 ml deiyonize suda ayrı ayrı çözülmüş 14.94 g potasyum iyodür (KI) kullanılarak sentezlendi. İki çözelti tek bir behere aktarılarak manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve homojen sarı bir çözelti elde etmek için oda sıcaklığında 60 dakika karıştırıldı. Daha sonra, elde edilen çözelti dinlendirilmeye bırakıldı, zamanla sarı renkli bir tortu beherin dibinde oluştu. Bu tortu dikkatlice toplanıp başka bir behere aktarıldı ve burada birkaç sefer daha deiyonize su ile yıkandı. Daha sonra bu sarı renkli tortu dikkatlice toplanıp süzüldü ve petri kaplarına aktarıldı. 200 °C'de vakumlu bir fırında 24 saat kurutuldu [97].



Şekil 6.5 Sentez aşamalarında PbI_2'nin görünümü ve en sağda vakumda kurtuladurduktan sonra elde edilen PbI_2.

6.4 Metal Elektrot İçin Kullanılan Malzemeler

Arka kontak için, FTO veya ITO gibi şeffaf iletken bir katman ve ön kontak için Alüminyum (Al), Gümüş (Ag) veya Altın (Au) gibi bir metal katman kullanılır [38,103]. FTO ve ITO iletken geçirgen altlık olarak seçildi. Gümüş, altın gibi metaller %100 saflıkta seçilerek termal buharlaştırma aygıtı aracılığıyla güneş pilleri üzerine kaplandı. Bu işlem, termal buharlaştırma cihazının vakum çemberi içerisinde 10^{-5} torr basınç altında gerçekleştirildi. Yapıya ve kullanılacak olan metale bağlı olarak 100 ile 110 nanometre kaplandı.



Şekil 6.6 Metal buharlaştırmada kullanılan metaller (soldan sağa; gümüş alüminyum ve altın) ve bu metalleri buharlaştırmak için cihaz içerisine koyduğumuz farklı sarmal veya bot seklindeki tutucular.

6.5 Doğal Antioksidanlar

Doğal antioksidanlar ticari olarak saatin alındı. Ancak curcumin laboratuvar imkânlarında sentezlendi ve optimize edildi. Ticari varyasyonuna göre daha düşük konsantrasyonda daha yüksek verim artışları gözlemlendi.



Şekil 6.7 Ticari olarak satın alınan doğal antioksidanlar.



Şekil 6.8 Tüm doğal antioksidanların birlikte katı haldeki görünümleri.

6.5.1 Curcumin Sentezi

Literatürden (Pawar vd., 2018) modifiye edilerek zerdeçal sapları satın alındıktan sonra tüm renkli madde çıkarılana kadar etil asetatla yıkandı. Elde edilen 1 g özüt, 25 ml hekzanda 12 saat bekletildi. 12 saat sonra manyetik karıştırıcıda 600 rpm'de 3 saat karıştırıldı. Daha sonra santrifüjlenerek 40 ^{0}C'deki fırında kurutuldu [147].

6.6 Tek Basamaklı Yöntemde Perovskit Filmlerin Hazırlanması

6.6.1 GBL Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanması

Gamma-butirolakton (GBL) çözücüsü kullanarak perovskit filmler hazırlamak için 159 g/mol Metilamonyumiyodür (CH_3NH_3I, MAI), 461 g/mol PbI_2 1000 µl GBL içerisinde 1.3:1.3 oranında 80 ^oC'de 300 dakika sıcak tablada karıştırıldı. Daha sonra çözelti, PVDF (Poliviniliden florür) filtre yardımıyla süzüldü. Perovskit çözeltisi kullanım suresince 80 ^oC'de hazır tutularak NiO_x kaplı camlar üzerine kaplandı. 2000 rpm'de 10s, 4000 rpm'de 20 s dönel kaplama yöntemiyle kaplandı. Filmler kaplandıktan sonra, 100 ^oC'de 20 dakika sıcak tabla üzerinde tavlama işlemi yapılmıştır.

Kaplama işleminde anti solvent olarak toluen kullanıldı. Dönel kaplama sırasında uygun sürede referans örnekler için saf, katkılı perovskit filmler içinse belirli konsantrasyonlarda içerilerine doğal antioksidanlar eklenmiş toluen püskürtüldü.

6.6.2 GBL, DMF, DMSO (GDD) Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanması

Gamma-butirolakton, dimetilformamit ve dimetilformamit (GDD) çözücüsü kullanarak perovskit filmler hazırlamak icin 159 g/mol Metilamonyumiyodür (CH_3NH_3I, MAI), 461 g/mol PbI_2 400 µl GBL 300 µl dimetilformamit (DMF), 300 µl dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde 1.2:1.2 oranında 30 ^oC'de 300 dakika sıcak tablada karıştırıldı. Daha sonra çözelti, PVDF filtre yardımıyla süzüldü. Perovskit çözeltisi kullanım süresince 20-25 ^oC'de hazır tutularak NiO_x kaplı camlar üzerine kaplandı. 4500 rpm'de 40 s dönel kaplama yöntemiyle kaplandı. Filmler kaplandıktan sonra, 100 ^oC'de 10 dakika sıcak tabla üzerinde tavlama işlemi yapılmıştır.

Kaplama işleminde anti solvent olarak klorobenzen kullanıldı. Dönel kaplama sırasında uygun surede referans örnekler için saf, katkılı perovskit filimler içinse belirli konsantrasyonlarda içerilerine doğal antioksidanlar eklenmiş klorobenzen püskürtüldü.

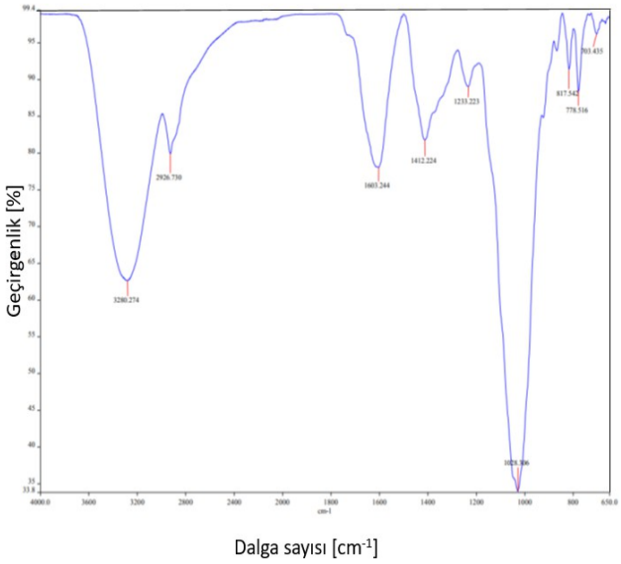
7

PEROVSKİT FİLMLERİN VE DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN YAPISAL, OPTİK, ELEKTRİKSEL VE ELEKTRO KİMYASAL KARAKTERİZASYONU

7.1 Güneş Pillerinde Kullanılan Doğal Antioksidanların Karakterizasyonu

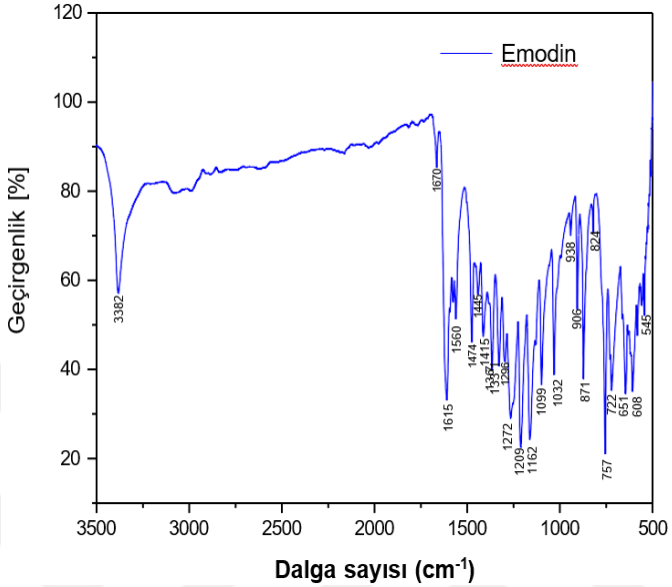
Ticari olarak satın alınan ve laboratuvar imkânlarında sentezlediğimiz doğal antioksidanların Fourier Transform Infrared (FTIR) ölçümleri yapılarak, karakterize edilmiştir ve literatür ile kıyaslandı [148,149,150].

Quercetin için yapılan FTIR ölçümlerinde şekil 7.1 'de çıkan 3000-3500 cm^{-1} arasındaki pik H-bağlı OH gruplarınınım varlığına işaret etmektedir. Bu OH grubunun varlığı elde edilen malzemenin su ve alkol karışımı gibi çözücülerde çözünebileceğini göstermektedir. 1550-1650 cm^{-1} arasındaki diğer pik ise 0-quinone moleküllerinin varlığına işaret etmektedir. Literatür ile kıyaslandığında poliquercetin yapısı oluştuğu gözlenmiştir [148].



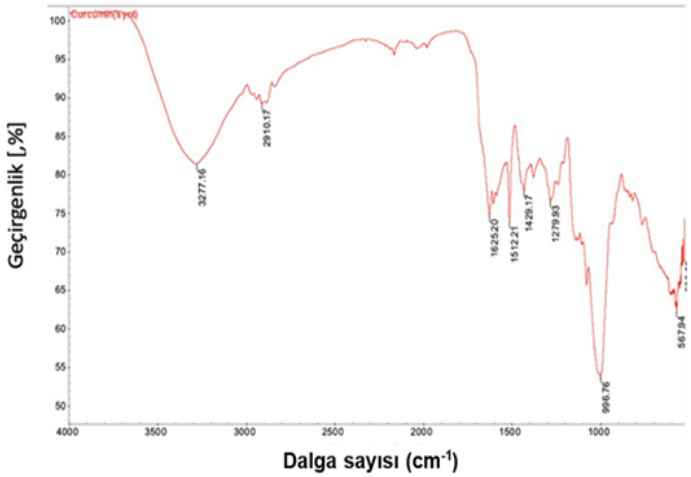
Şekil 7.1 Quercetinin FTIR grafiği.

Emodin için yapılan FTIR ölçümlerinde şekil 7.2'de çıkan 1615 cm^{-1}'deki pik karakteristik C=O pikine ve 3382 cm^{-1}'deki pik de emodinin beta hidroksi yapısına karşılık geldiği literatürle karşılaştırıldı ve malzemenin emodin olduğuna kanaat getirildi [149].



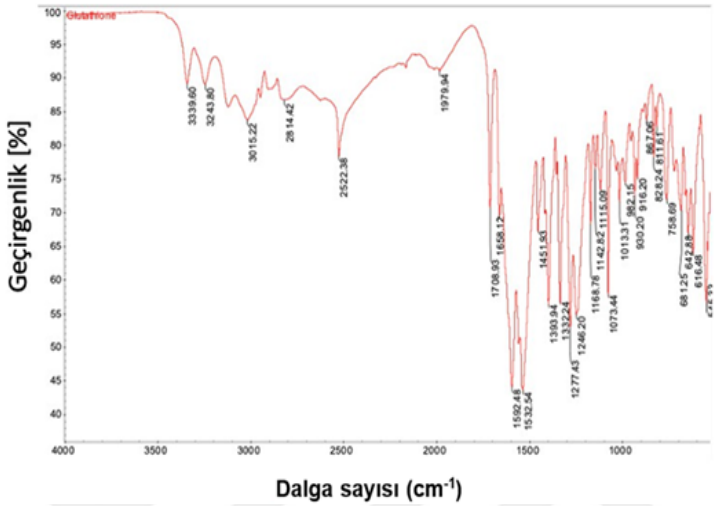
Şekil 7.2 Emodinin FTIR grafiği.

Curcumin için yapılan FTIR ölçümlerinde şekil 7.3'te çıkan 3277 cm^{-1}'deki pik fenolik O-H gerilme titreşimlerine, 1625 cm^{-1}'deki pik aromatik C=C gerilmesine, 1596 cm^{-1}'deki pik, benzen halkası gerilme titreşimlerine, 1512 cm^{-1}'deki pik, C=O ve C=C titreşimlerine, 1429 cm^{-1}'deki pik, olefinik C-H bükülme titreşimlerine, 1279 cm^{-1}'deki pik, aromatik C-O gerilme titreşimlerine, 1080 cm^{-1}'deki pik ise C-O-C gerilme titreşimlerine karşılık geldiği literatür ile karşılaştırılarak elde edildi böylece malzemenin curcumin olduğuna kanaat getirildi [150].



Şekil 7.3 Curcumin FTIR grafiği.

Glutatyon için yapılan FTIR ölçümlerinde şekil 7.4 'te çıkan 3280 cm^{-1} civarında çıkan pikin O-H gerilme titreşimlerine, 1625 cm^{-1} civarında C=O gerilmesi, 1510 cm^{-1} civarında C-N ve N-H titreşimleri 1000 cm^{-1} civarında C-S titreşimleri gözlemlendi ve bu değerler literatür ile karşılaştırılarak malzememizin glutatyon olduğuna kanaat getirildi [151].



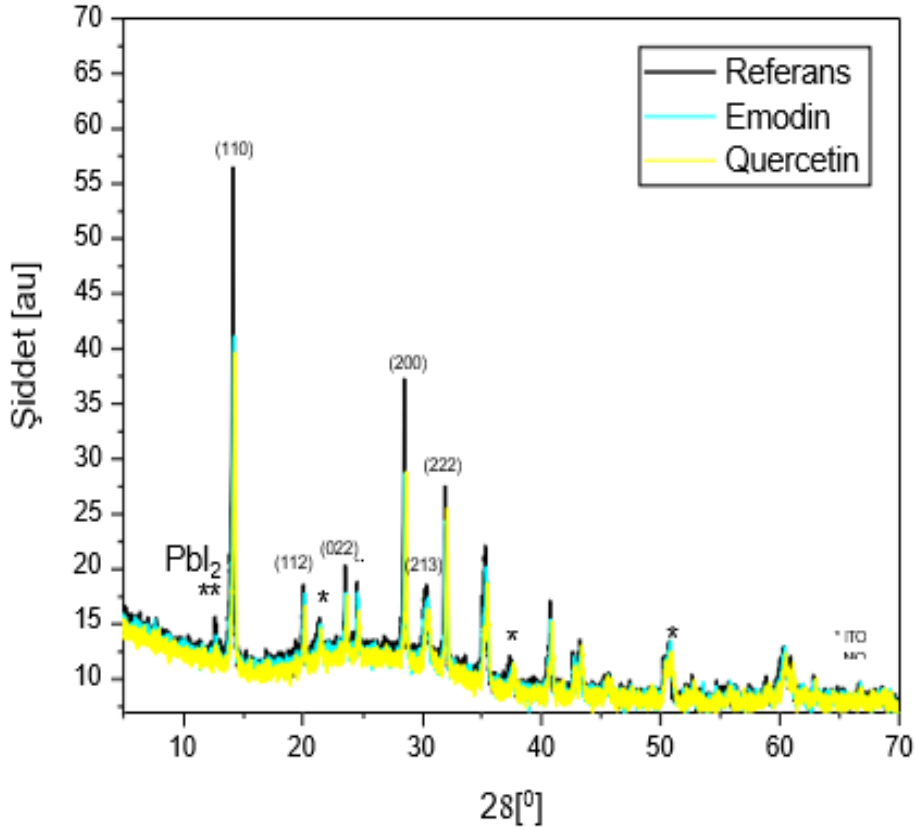
Şekil 7.4 Glutatyon FTIR grafiği.

7.2 Perovskit Filmlerin Yapısal Özellikleri

Perovskit filmlerin hazırlanmasında doğal antioksidanlar, yıkama çözücüsü içerisinde kullanılmıştır. Buradaki en önemli problemlerden biri, eklenen doğal antioksidanların temel perovskit yapısını bozup bozmadığıdır. Bu olası durumu araştırmak için XRD tekniği kullanılmıştır. Doğal antioksidan içermeyen perovskit filmlerin XRD grafikleri ile doğal antioksidanları içeren perovskit filmlerin XRD grafikleri karşılaştırılarak benzerlikler ve farklılıkların olup olmadığı yorumlanmıştır.

7.2.1 Tek Basamaklı Yöntem Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Yapısal Özellikleri

Şekil 7.5 içerisine GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan ve içerisine hiç antioksidan eklenmemiş perovskit (referans) ve yine GBL çözeltisi içerisine emodin ve quercetin eklenmiş perovskit filmlerin XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 7.5'ten görüldüğü gibi elde edilen pikler $CH_3NH_3PbI_3$'nin (110), (112), (022), (200), (213), (222) düzlemlerine ve tetragonal fazına denk gelmektedir.

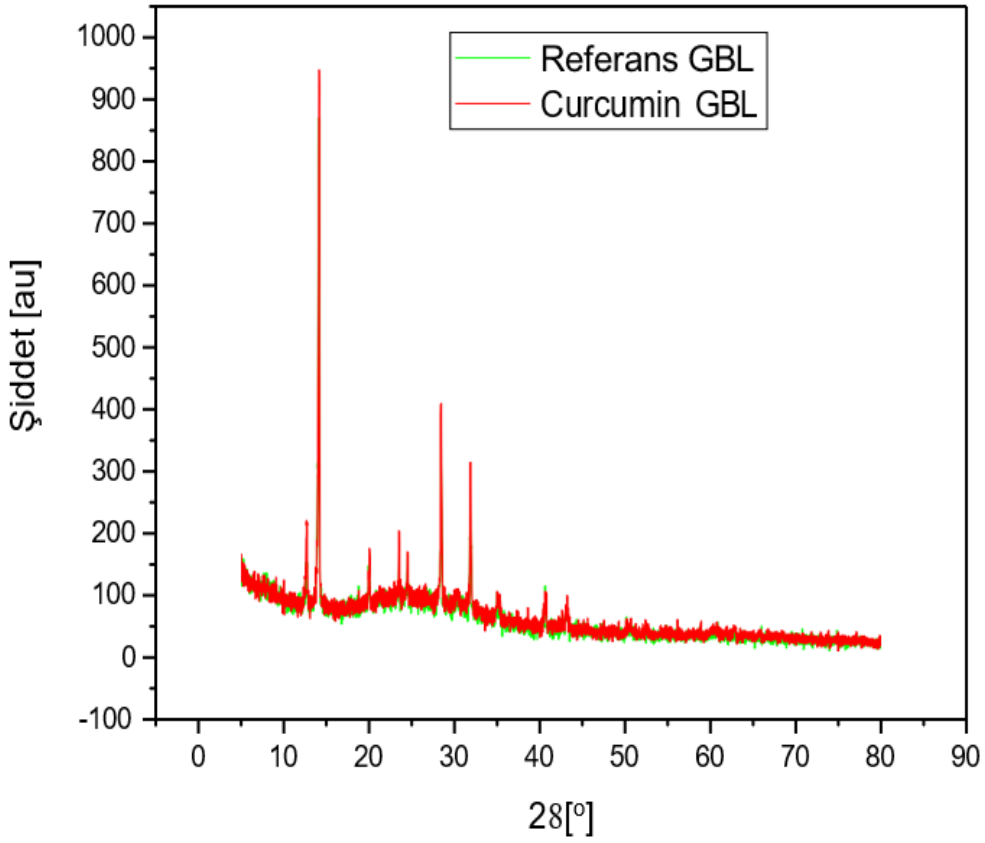


Şekil 7.5 Referans, emodin ve quercetin içeren perovskit filmlerin XRD grafikleri.

12.6^0 civarında (110) piki PbI_2 piki bulunmaktadır fakat bu ölçümde referans filmlere ait pikler daha yüksek çıkmaktadır. Bunun sebebinin yapı içerisinde perovskit yapıya dönüştürülememiş PbI_2 varlığını göstermektedir. Literatürde bu durumla ilgili birçok yorum mevcuttur özellikle reaksiyona girmemiş PbI_2'nin varlığı belirtilmekte, bu durum özellikle ışık altında filmlerin kararlılığını bozmaktadır bu da perovskit filmlerin daha hızlı bozulmasına sebep olmaktadır.

Perovskit yapı içerisine emodin ve quercetin eklenmesi temel perovskit piklerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır ve tetragonal yapıdaki $CH_3NH_3PbI_3$ yapısının korunduğu gözlenmiştir.

Şekil 7.6 içerisine GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan ve içerisine hiç antioksidan eklenmemiş perovskit (referans) ve yine GBL çözeltisi içerisine curcumin eklenmiş perovskit filmlerin XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 7.6'ten görüldüğü gibi elde edilen pikler $CH_3NH_3PbI_3$'nin (110), (112), (022), (200), (213), (222) düzlemlerine ve tetragonal fazına denk gelmektedir.

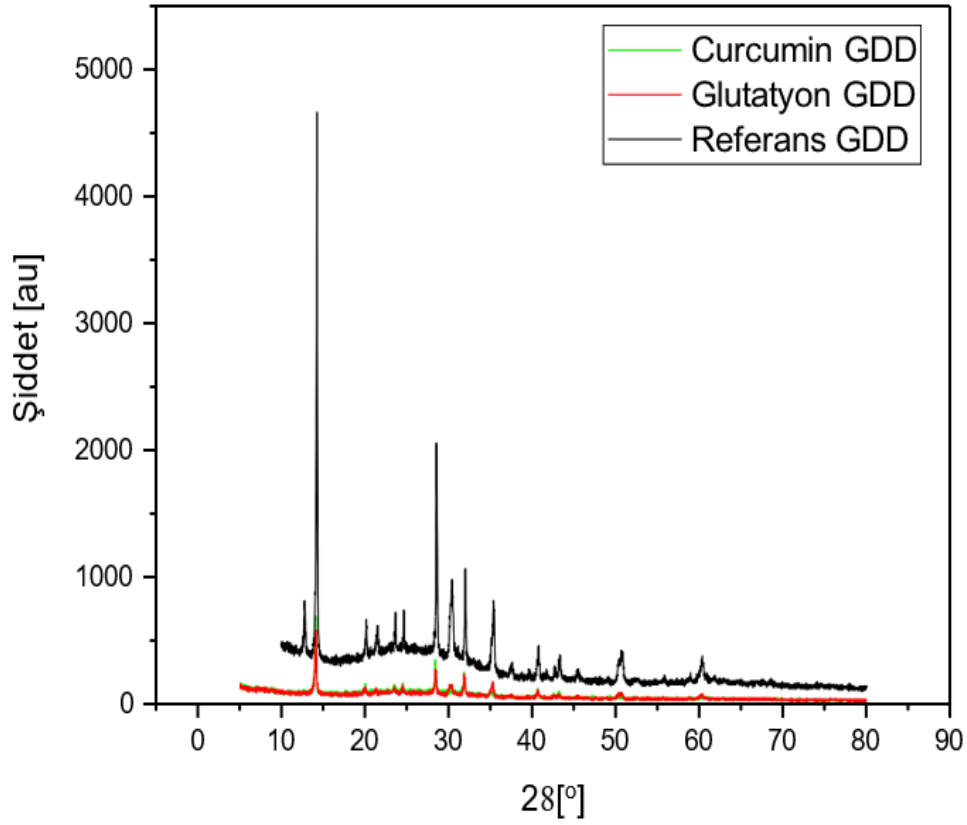


Şekil 7.6 Referans ve curcumin içeren GBL çözücüsü ile hazırlanan perovskit filmlerin XRD grafikleri.

Şekil 7.6'da görüldüğü gibi perovskit yapı içerisine curcumin eklenmesi, temel perovskit piklerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır ve tetragonal yapıdaki $CH_3NH_3PbI_3$ yapısının korunduğu gözlenmiştir.

12.6^0 civarında (110) PbI_2 piki bulunmaktadır. GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan referans filmlerde PbI_2 piki gözlenmezken, curcumin eklendiğinde bu pikin şiddeti artmıştır. Bunun sebebinin yapı içerisinde perovskit yapıya dönüştürülememiş PbI_2 varlığını göstermektedir. Deneysel sonuçlarda da curcumin eklendiğinde verim azalmıştır. Bu azalma, PbI_2 pikinin varlığı ile ilişkilendirilmiştir.

Şekil 7.7'de perovskit çözeltisi GBL, DMF ve DMSO çözücüleri kullanılarak çözücüsü kullanılarak hazırlanan ve içerisine hiç antioksidan eklenmemiş perovskit (referans), yine GDD çözeltisi içerisine curcumin ve glutatyon eklenmiş perovskit filmlerin XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 7.7'ten görüldüğü gibi elde edilen pikler $CH_3NH_3PbI_3$'nin (110), (112), (022), (200), (213), (222) düzlemlerine ve tetragonal fazına denk gelmektedir.

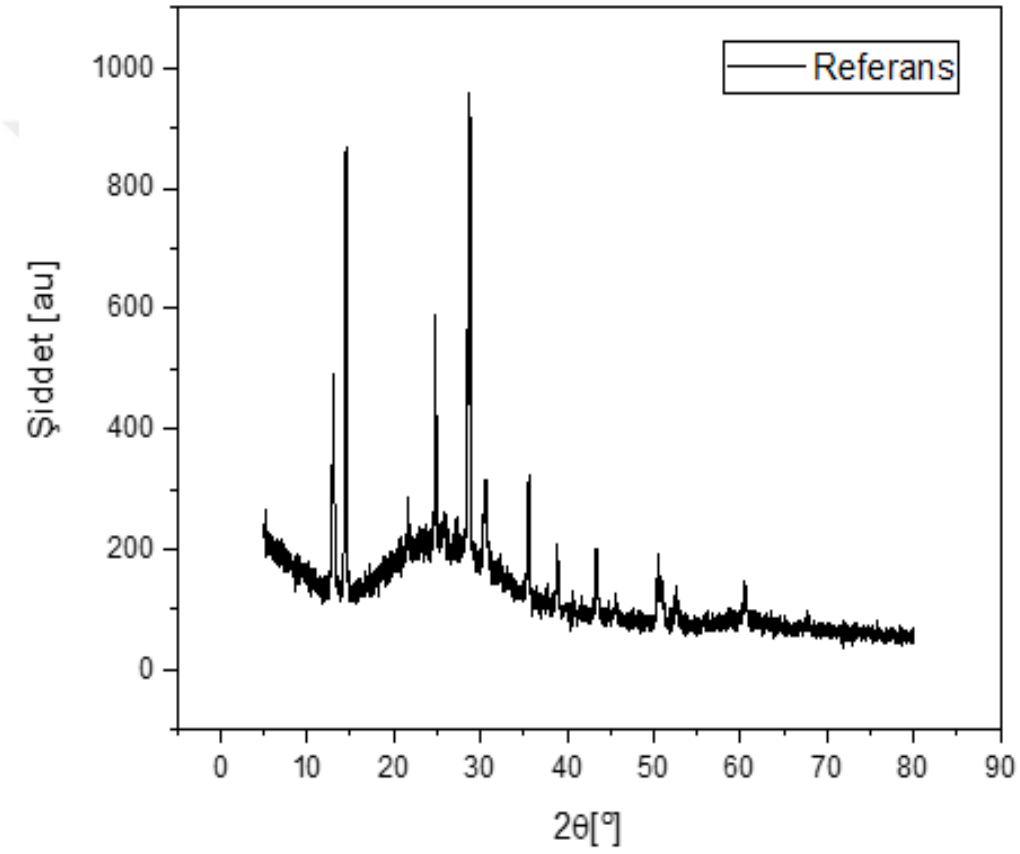


Şekil 7.7 Referans, glutatyon ve curcumin içeren GDD çözücüsü ile hazırlanan perovskit filmlerin XRD grafikleri.

XRD verilerinden tetragonal $CH_3NH_3PbI_3$ yapısının korunduğu gözlenmiştir. 12.6^0 civarında (110) PbI_2 piki bulunmaktadır. GDD çözücüsü kullanıldığında referans filmler için bu pik gözlenirken, curcumin ve glutatyon içeren filmlerde gözlenmemiştir. GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan referans filmlerde yüksek PbI_2 piki gözlemlenmesinin sebebinin yapı içerisinde perovskit yapıya dönüştürülememiş PbI_2 varlığını göstermektedir.

7.2.2 İki Basamaklı Yöntem Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Yapısal Özellikleri

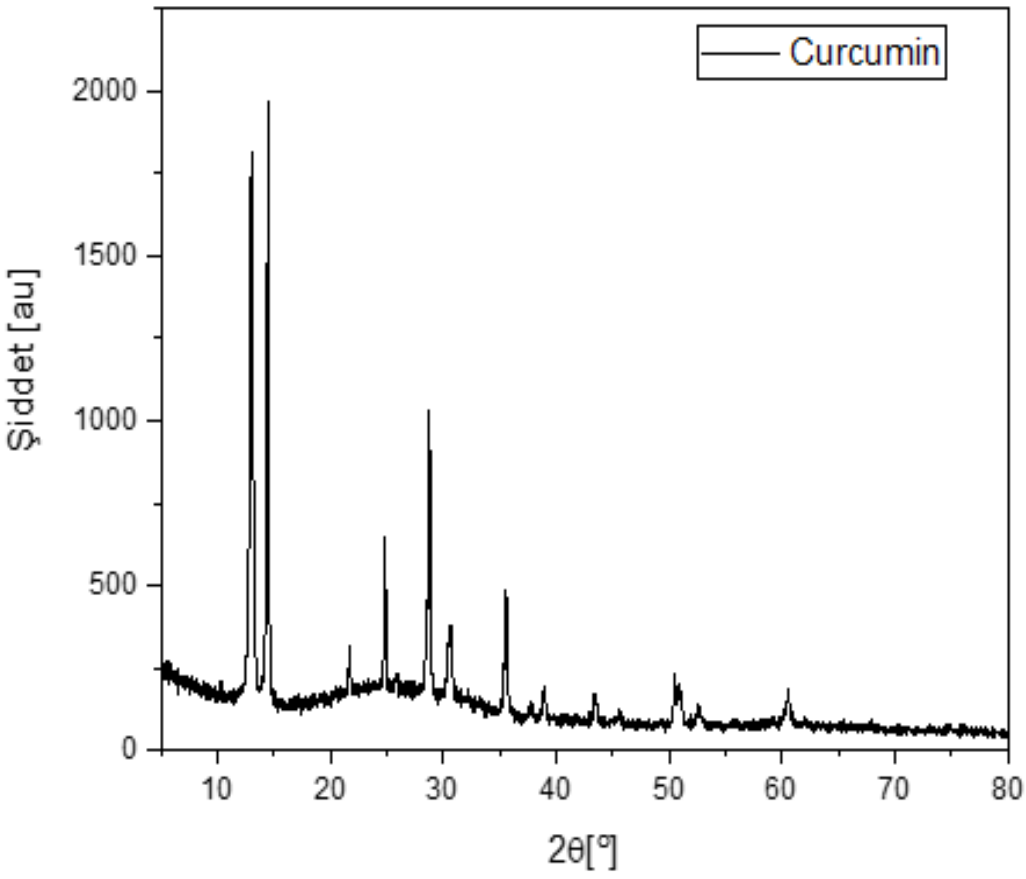
Şekil 7.8'de iki basamaklı yöntem kullanılarak hazırlanan ve içerisine hiç antioksidan eklenmemiş perovskit (referans) filmin XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 7.8'ten görüldüğü gibi elde edilen pikler $CH_3NH_3PbI_3$'nin (110), (112), (022), (200), (213), (222) düzlemlerine ve tetragonal fazına denk gelmektedir. Yine bu grafikler önceki ölçümlerle kıyaslandığında tutarlılıklar gözlemlenmektedir.



Şekil 7.8 Referans perovskit filmin XRD grafiği.

Şekil 7.9'da iki basamaklı yöntem kullanılarak hazırlanan ve içerisine curcumin eklenmiş perovskit filmin XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 7.9'dan görüldüğü gibi elde edilen pikler $CH_3NH_3PbI_3$'nin (110), (112), (022), (200), (213), (222) düzlemlerine ve tetragonal fazına denk gelmektedir. Yine bu grafikler önceki ölçümlerle kıyaslandığında tutarlılıklar gözlemlenmektedir.

12.6^0 civarında (110) piki PbI_2 piki bulunmaktadır fakat bu ölçümde bu değer referans filme oranla çok daha yüksek değerde bunun sebebinin yapı içerisinde perovskit yapıya dönüştürülememiş PbI_2 varlığını göstermektedir. Bu reaksiyona girmemiş PbI_2'nin varlığı, özellikle ışık altında filmlerin kararlılığını bozmaktadır bu da perovskit filmlerin daha hızlı bozulmasına sebep olmaktadır.

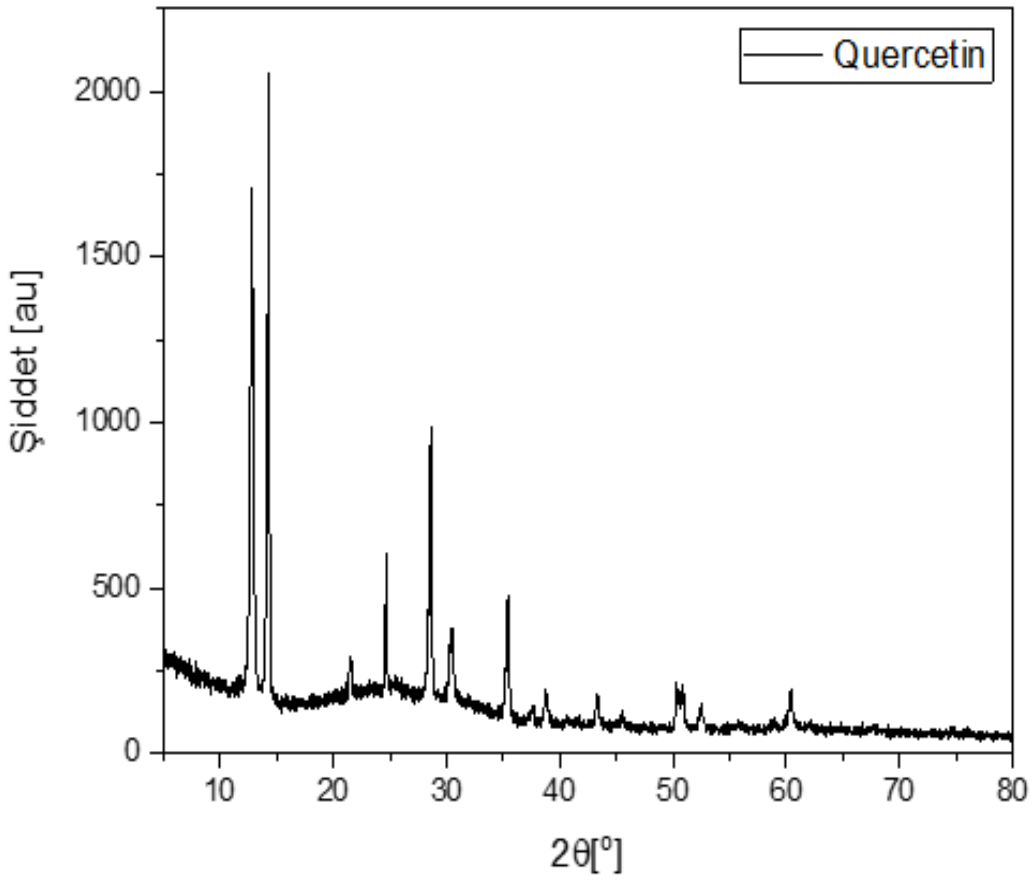


Şekil 7.9: Curcumin içeren perovskit filmin XRD grafiği**.**

Şekil 7.9'da görüldüğü gibi perovskit yapı içerisine curcumin eklenmesi, temel perovskit piklerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır ve tetragonal yapıdaki $CH_3NH_3PbI_3$ yapısının korunduğu gözlenmiştir.

Şekil 7.10'da iki basamaklı yöntem kullanılarak hazırlanan ve içerisine quercetin eklenmiş perovskit filmin XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 7.10'dan görüldüğü gibi elde edilen pikler $CH_3NH_3PbI_3$'nin (110), (112), (022), (200), (213), (222) düzlemlerine ve tetragonal fazına denk gelmektedir. Yine bu grafikler önceki ölçümlerle kıyaslandığında tutarlılıklar gözlemlenmektedir.

12.6^0 civarında (110) piki PbI_2 piki bulunmaktadır fakat bu ölçümde bu değer referans filme oranla çok daha yüksek değerde bunun sebebinin yapı içerisinde perovskit yapıya dönüştürülememiş PbI_2 varlığını göstermektedir.

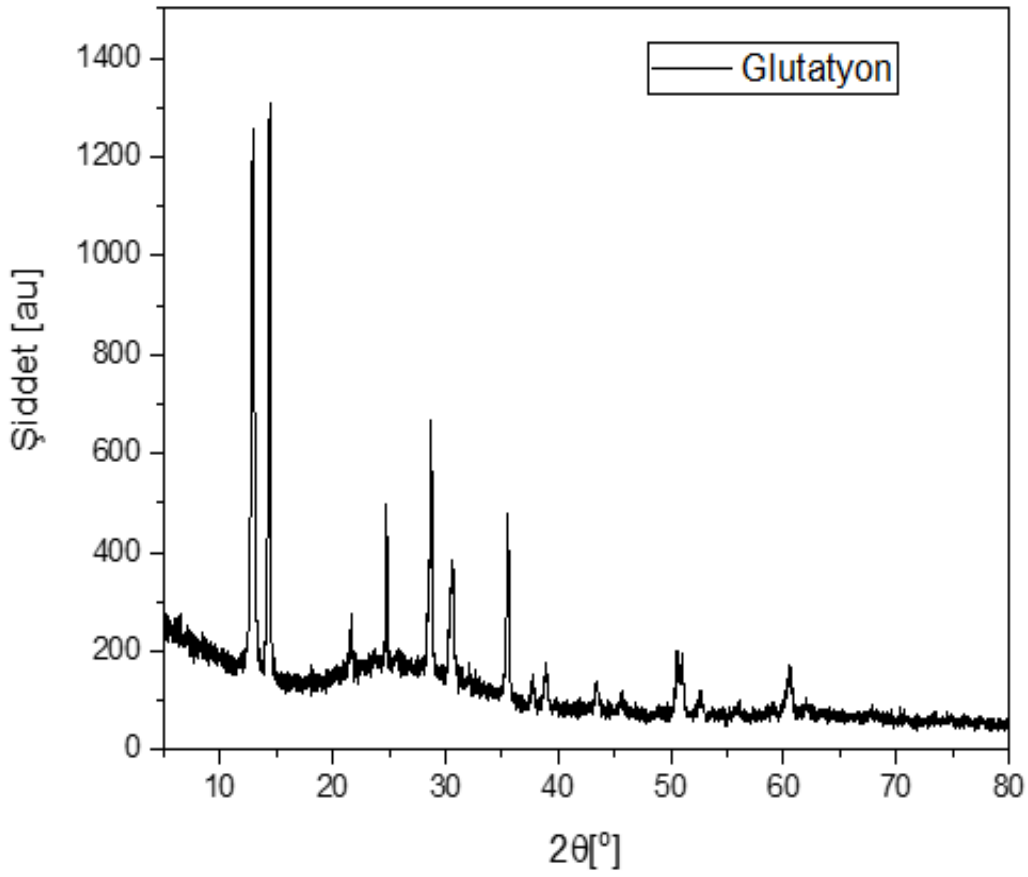


Şekil 7.10 Quercetin içeren perovskit filmin XRD grafiği.

Şekil 7.10'da görüldüğü gibi perovskit yapı içerisine curcumin eklenmesi, temel perovskit piklerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır ve tetragonal yapıdaki $CH_3NH_3PbI_3$ yapısının korunduğu gözlenmiştir.

Şekil 7.11'de iki basamaklı yöntem kullanılarak hazırlanan ve içerisine glutatyon eklenmiş perovskit filmin XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 7.11'dan görüldüğü gibi elde edilen pikler $CH_3NH_3PbI_3$'nin (110), (112), (022), (200), (213), (222) düzlemlerine ve tetragonal fazına denk gelmektedir. Yine bu grafikler önceki ölçümlerle kıyaslandığında tutarlılıklar gözlemlenmektedir.

12.6^0 civarında (110) piki PbI_2 piki bulunmaktadır fakat bu ölçümde bu değer referans filme oranla çok daha yüksek değerde bunun sebebinin yapı içerisinde yukarıda da bahsedildiği gibi perovskit yapıya dönüştürülememiş PbI_2 varlığını göstermektedir.

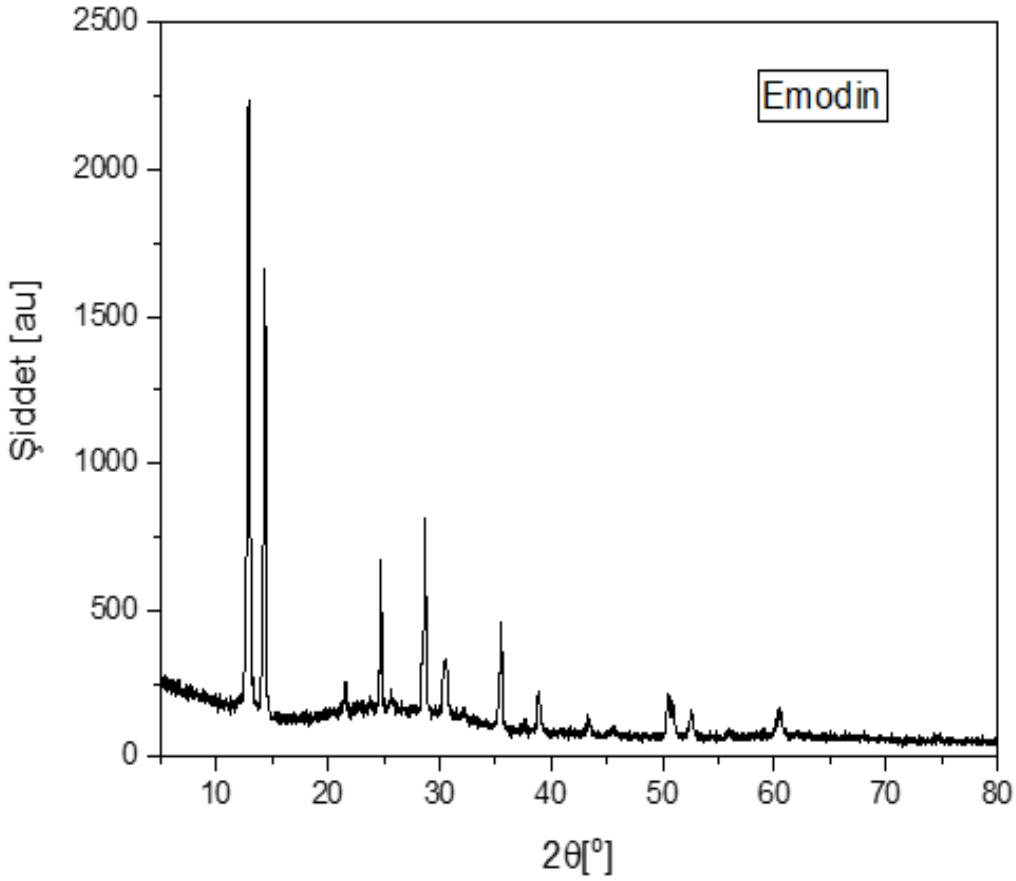


Şekil 7.11 Glutatyon içeren perovskit filmin XRD grafiği.

Şekil 7.11'de görüldüğü gibi perovskit yapı içerisine glutatyon eklenmesi, temel perovskit piklerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır ve tetragonal yapıdaki $CH_3NH_3PbI_3$ yapısının korunduğu gözlenmiştir.

Şekil 7.12'de iki basamaklı yöntem kullanılarak hazırlanan ve içerisine emodin eklenmiş perovskit filmin XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 7.12'den görüldüğü gibi elde edilen pikler $CH_3NH_3PbI_3$'nin (110), (112), (022), (200), (213), (222) düzlemlerine ve tetragonal fazına denk gelmektedir. Yine bu grafikler önceki ölçümlerle kıyaslandığında tutarlılıklar gözlemlenmektedir.

Diğer filmlerde olduğu gibi, burada da 12.6^0 civarında (110) piki PbI_2 piki bulunmaktadır.



Şekil 7.12 Emodin içeren perovskit filmin XRD grafiği.

Şekil 7.12'de görüldüğü gibi perovskit yapı içerisine emodin eklenmesi, temel perovskit piklerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır ve tetragonal yapıdaki $CH_3NH_3PbI_3$ yapısının korunduğu gözlenmiştir.

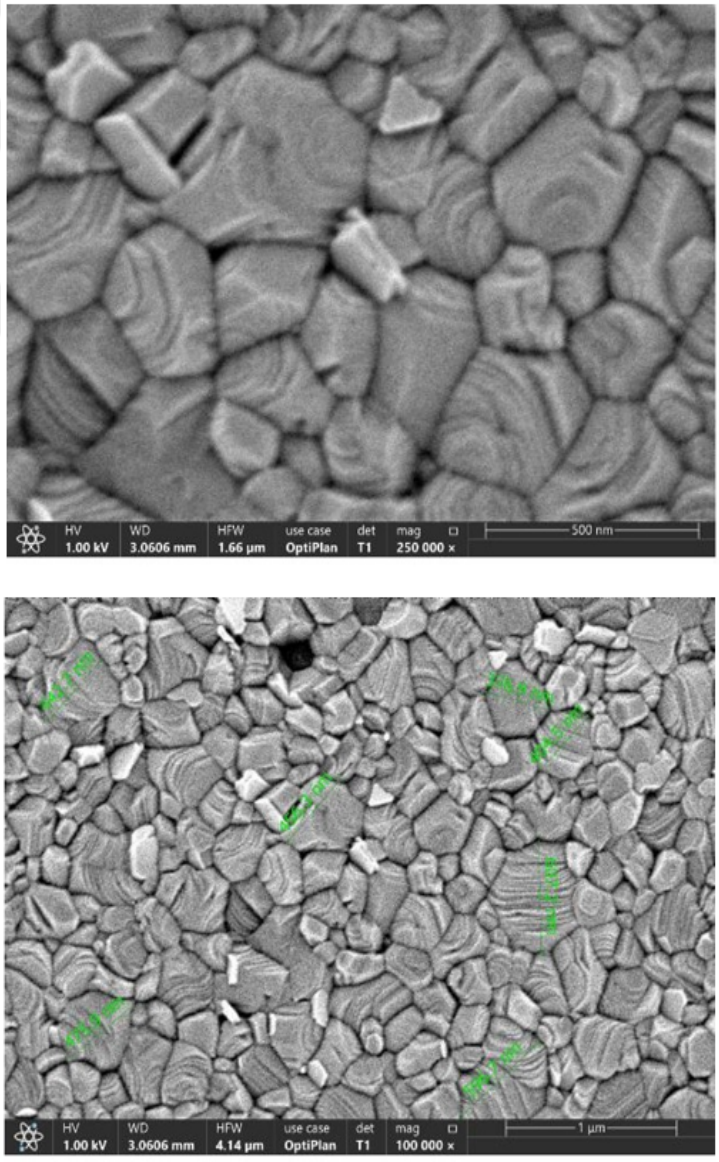
7.3 Perovskit Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Morfolojik özelliklerin belirlenmesi için taramalı alan emisyonlu elektron mikroskobu (FE-SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümleri yapıldı.

7.3.1. GBL Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmler

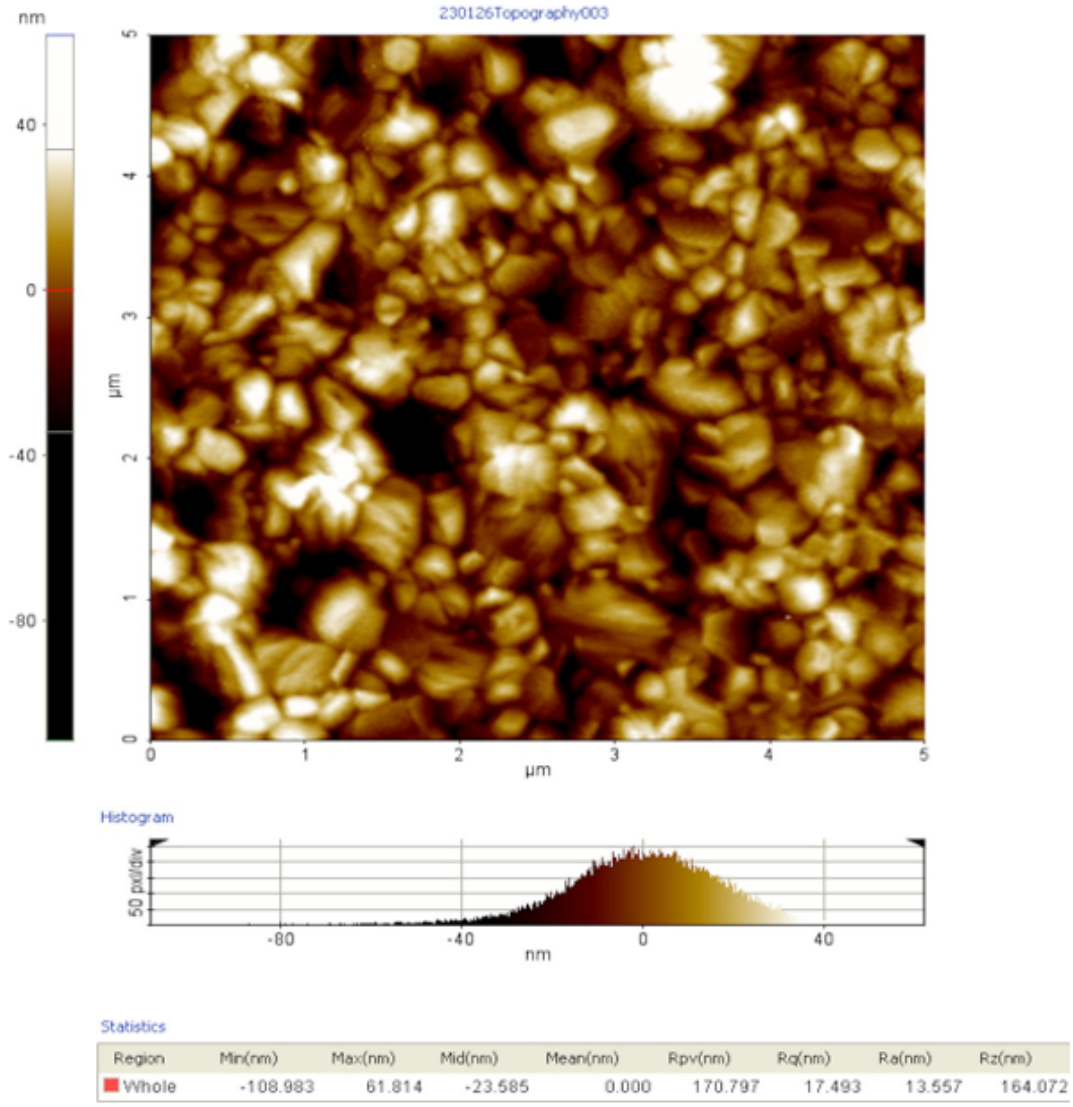
7.3.1.1 Referans Perovskit Filmler

Şekil 7.13, referans perovskit filmlerin FE-SEM görüntüsünü vermektedir. Tanecik boyutları, şekil 7.13'te FE-SEM görüntülerinden incelenerek, 376-607 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Tanecikler arasında tanecik sınırlarında hafif boşluklar gözlenmiştir.



Şekil 7.13 Referans filmin SEM görüntüleri.

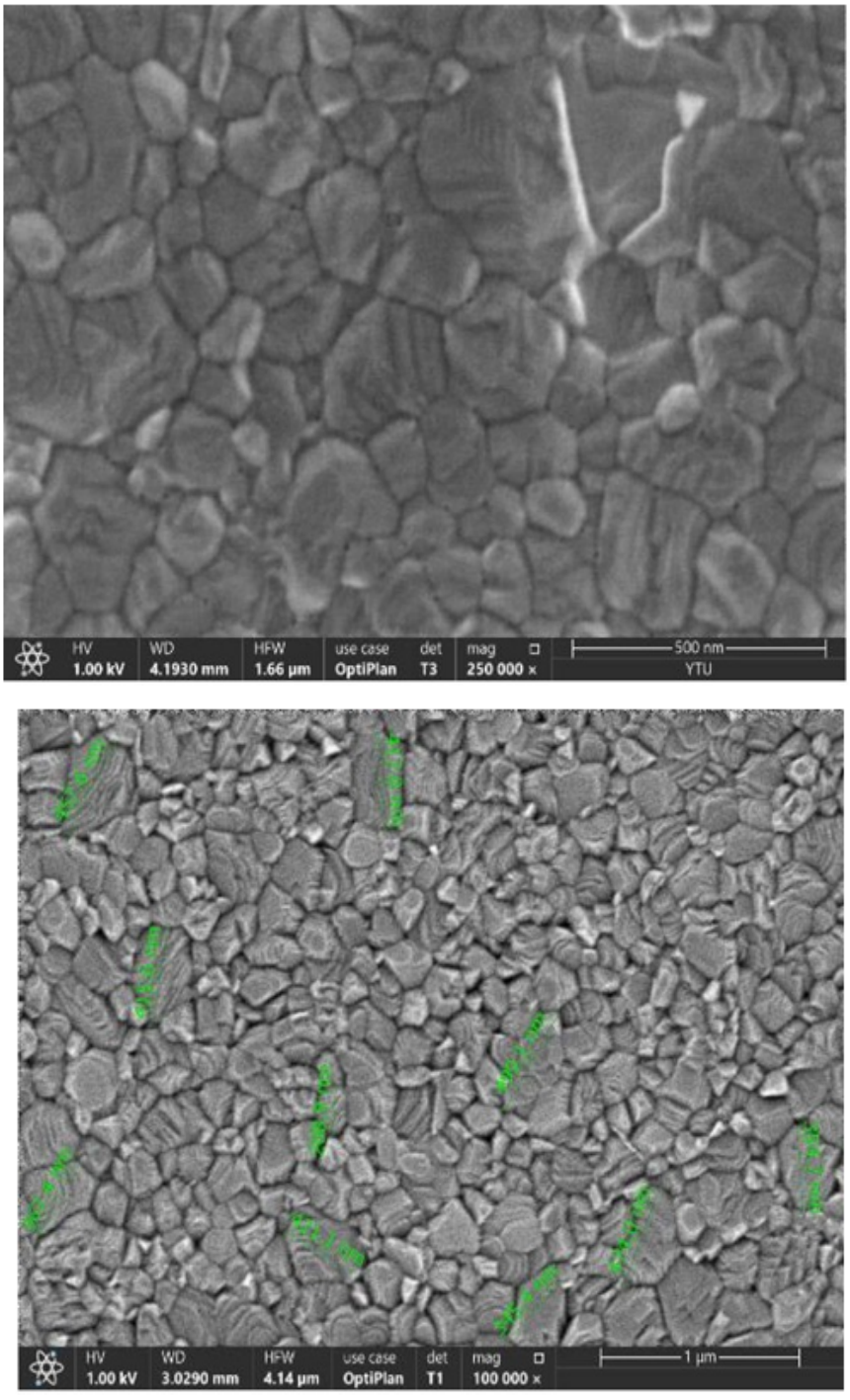
Şekil 7.14, referans filmin AFM görüntüsünü vermektedir. Şekil 7.14'te AFM görüntüsünden yükseklik skalasının 40 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 17.493 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.14 Referans filmin AFM görüntüsü.

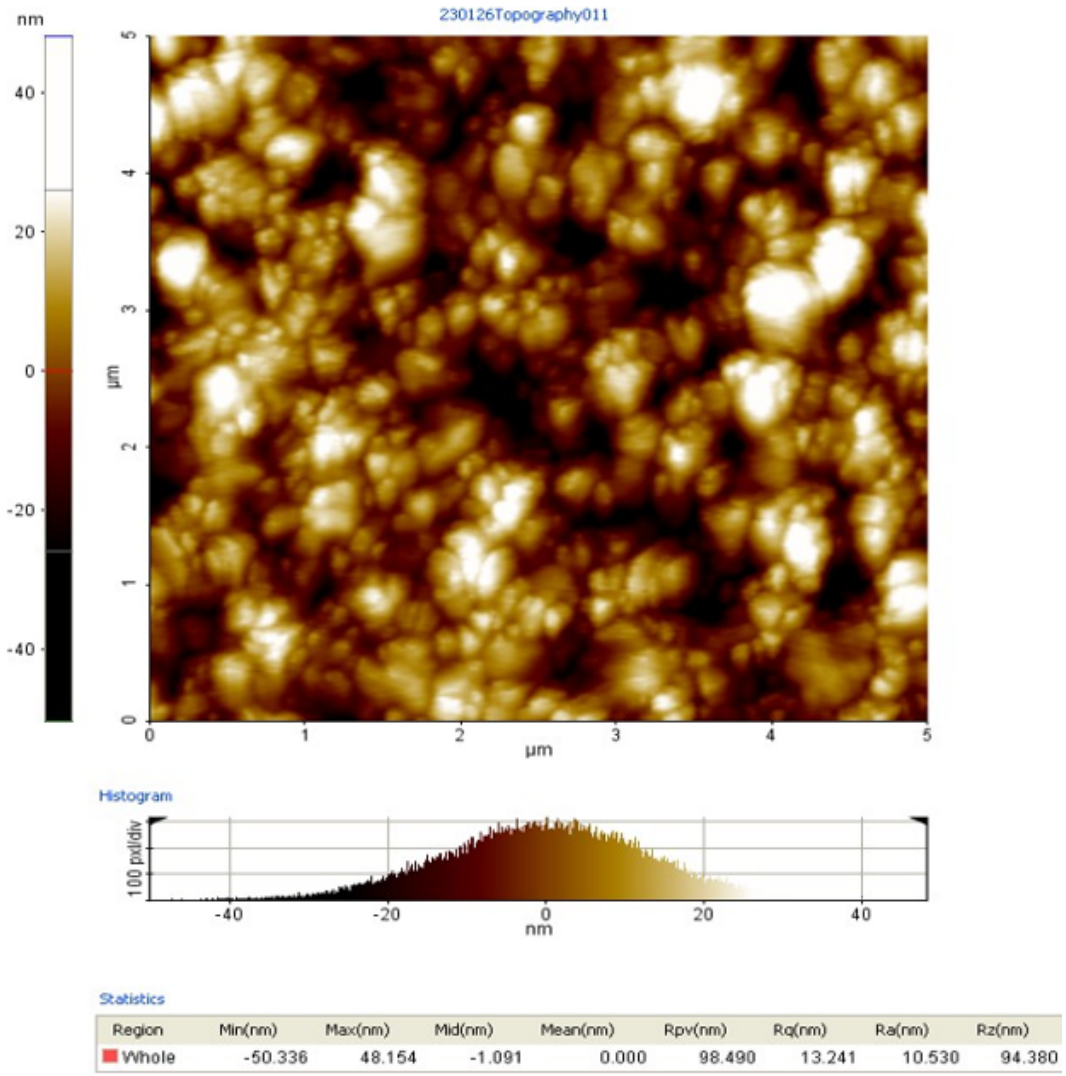
7.3.1.2 Emodin İçeren Perovskit Filmler

Şekil 7.15, emodin içeren perovskit filmin FE-SEM görüntüsünü vermektedir. Şekil 7.15'teki FE-SEM görüntülerinden yola çıkarak, emodinin yapıya eklenmesiyle tanecik boyutlarının küçüldüğü gözlemlendi. Ancak, tanecik sınırları arasındaki boşluklar azaldı.



Şekil 7.15 Emodin içeren filmin SEM görüntüleri.

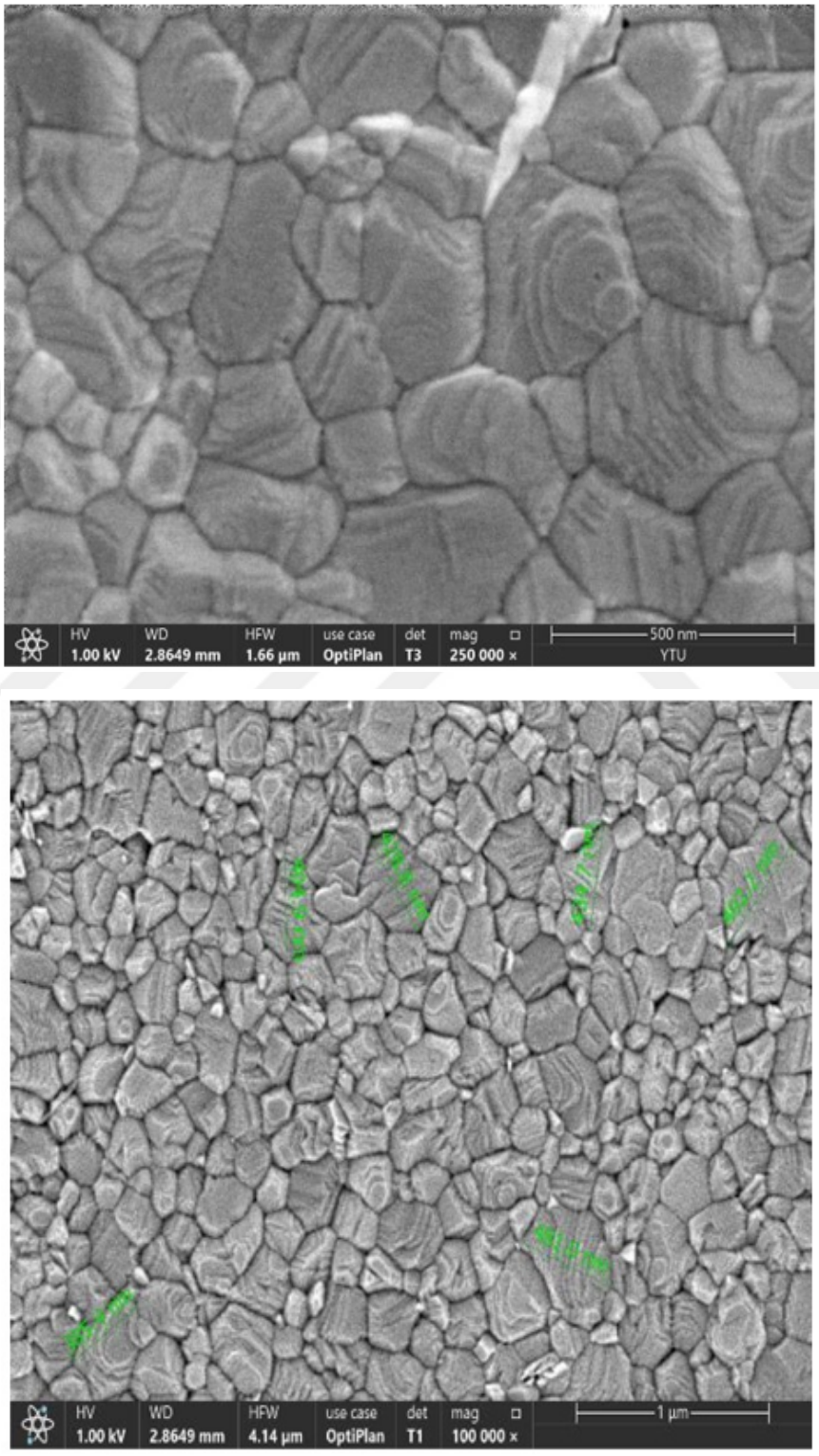
Şekil 7.16, emodin içeren perovskit filmin AFM görüntüsünü vermektedir. Şekil 7.16'da AFM görüntüsünden yükseklik skalasının 40 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 13.241 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.16 Emodin içeren filmin AFM görüntüsü.

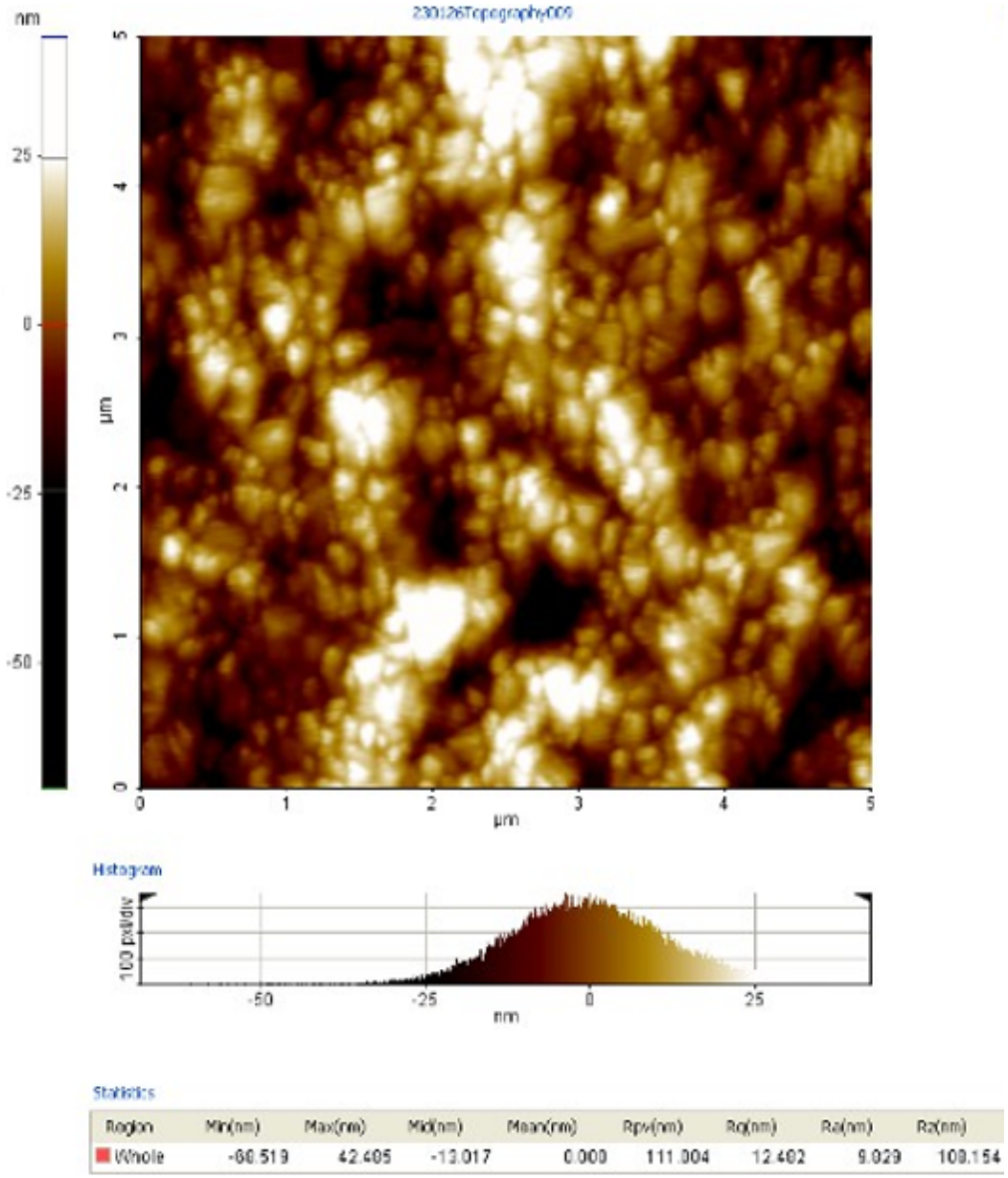
7.3.1.3 Quercetin İçeren Perovskit Filmler

Şekil 7.17, quercetin içeren perovskit filmin FE-SEM görüntülerini vermektedir. Quercetin içeren perovskit filmde perovskit tanecik boyutlarının 400-700 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Tanecikler arası boşluk neredeyse bulunmamaktadır.



Şekil 7.17 Quercetin içeren filmin FE-SEM görüntüleri.

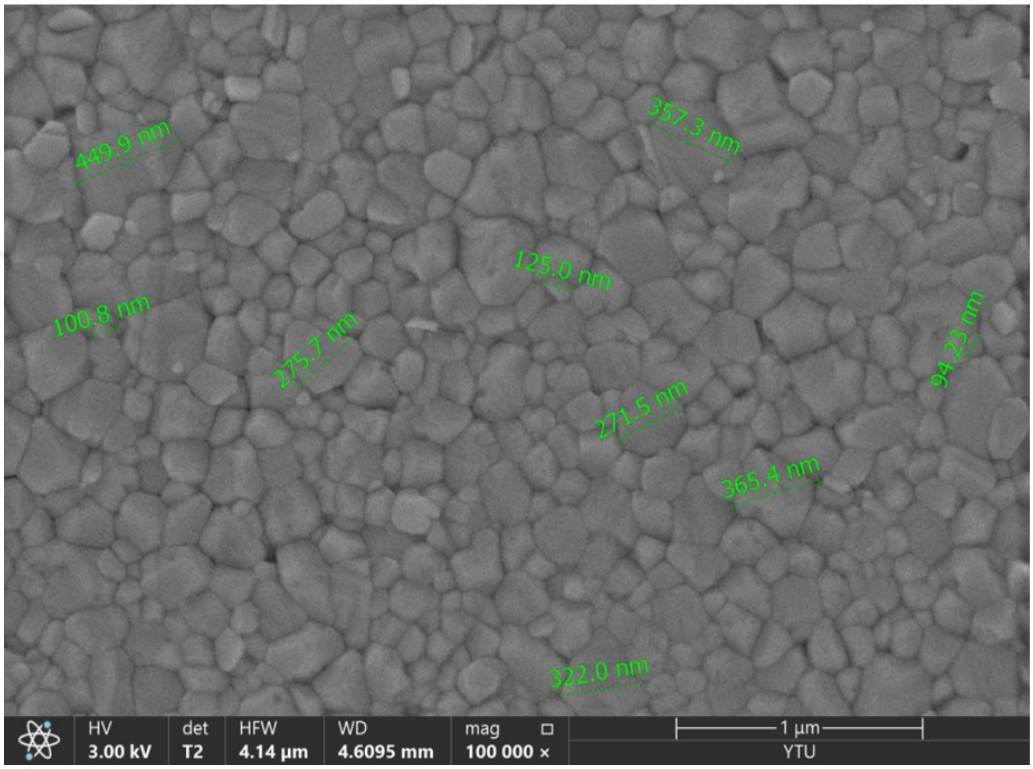
Şekil 7.18'de quercetin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü verilmektedir. Şekil 7.18'den AFM görüntüsünden yükseklik skalasının 25 nm ve rms pürüzlülüğünün 12.4 nm olduğu belirlenmiştir. Quercetin içeren filmlerin pürüzlülüğünün emodine kıyasla daha pürüzsüz olduğu söylenilebilir.



Şekil 7.18 Quercetin içeren filmin AFM görüntüsü.

7.3.1.4 Curcumin İçeren Perovskit Filmler

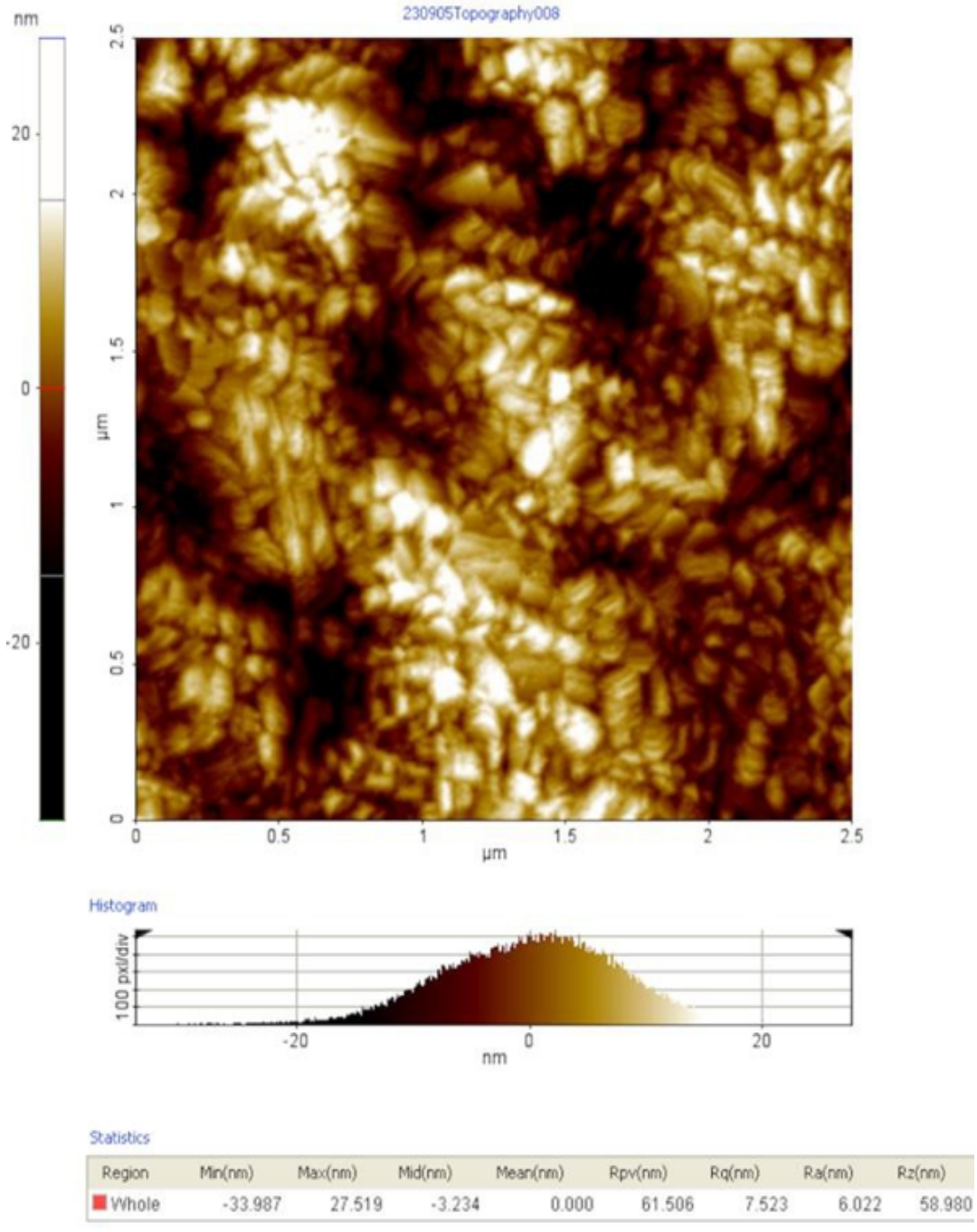
Şekil 7.19, curcumin içeren perovskit filmin FE-SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 7.19'da FE-SEM görüntülerinden yola çıkarak, curcumin içeren perovskit filmin tanecik boyutlarının 100-449 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Tanecikler arası boşluk neredeyse bulunmamaktadır.



Şekil 7.19 GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan curcumin içeren perovskit filmin FE-SEM görüntüsü.

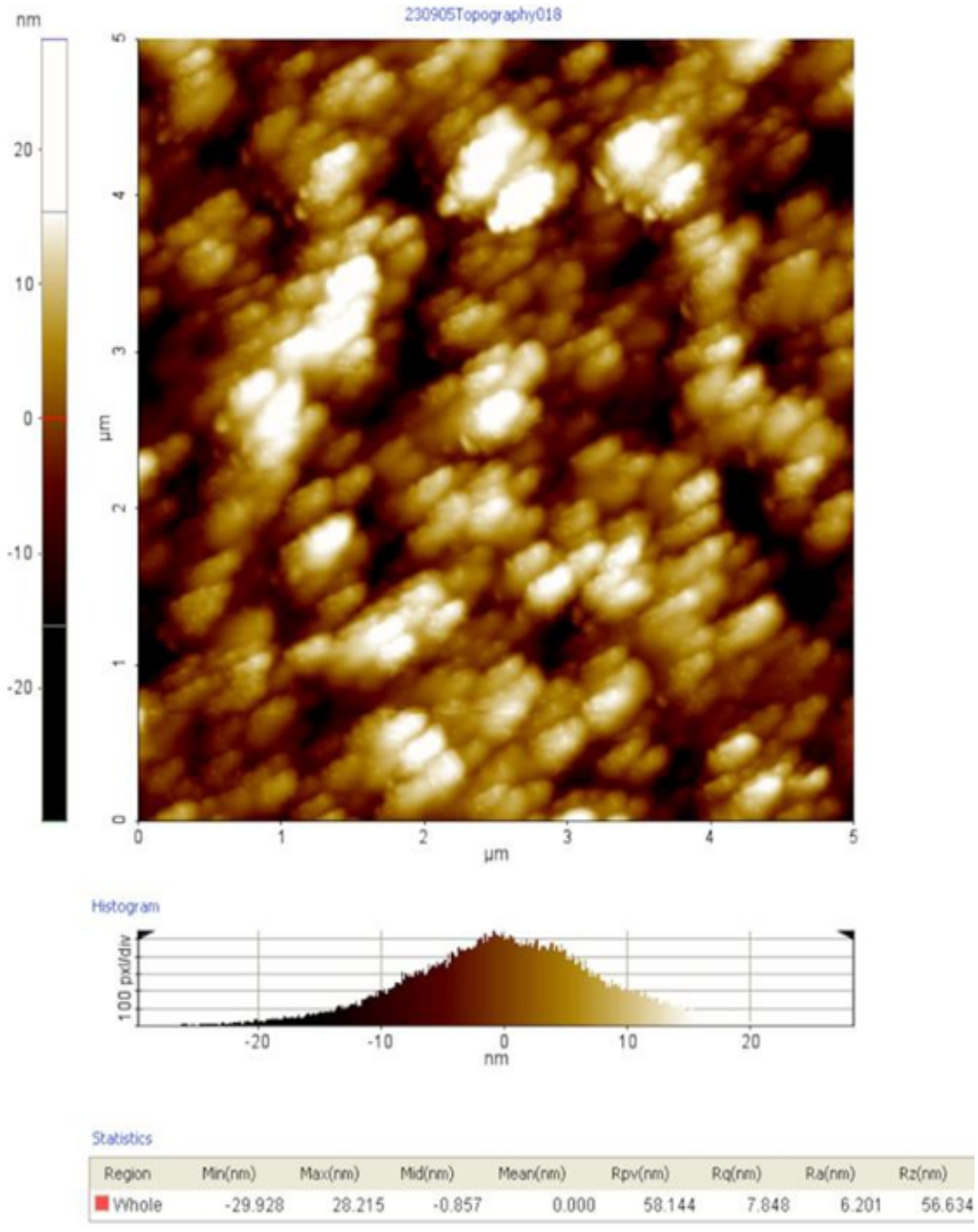
Curcumin farklı oranlarda yıkama çözeltisi içerisine eklenerek perovskit filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve yükseklik skalaları incelendi.

Şekil 7.20'de %1 oranında curcumin içeren filmin AFM görüntüsü verilmektedir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 7.523 nm olduğu belirlenmiştir.



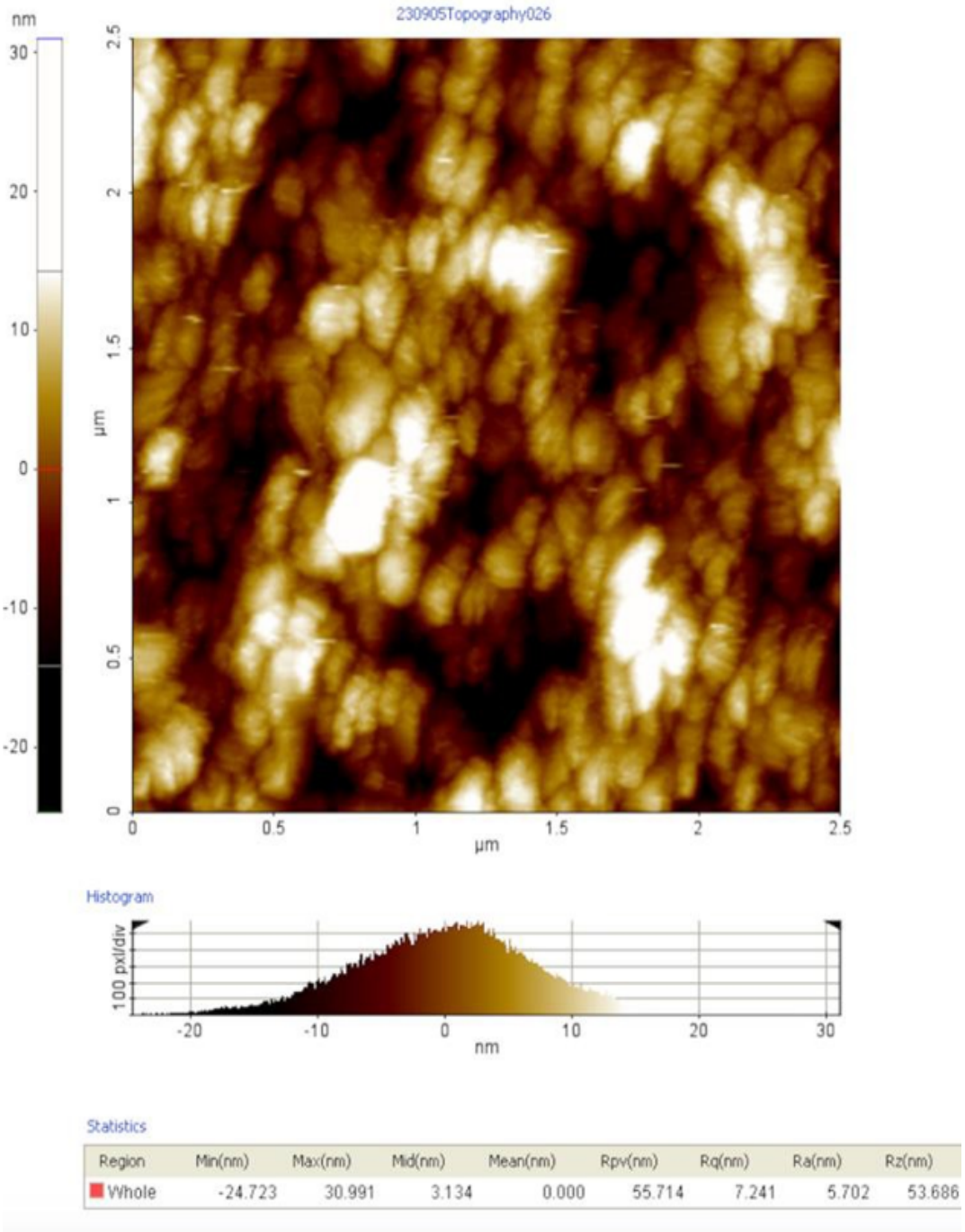
Şekil 7.20 %1 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Şekil 7.21'de %10 oranında curcumin içeren filmin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 7.848 nm olduğu belirlenmiştir.



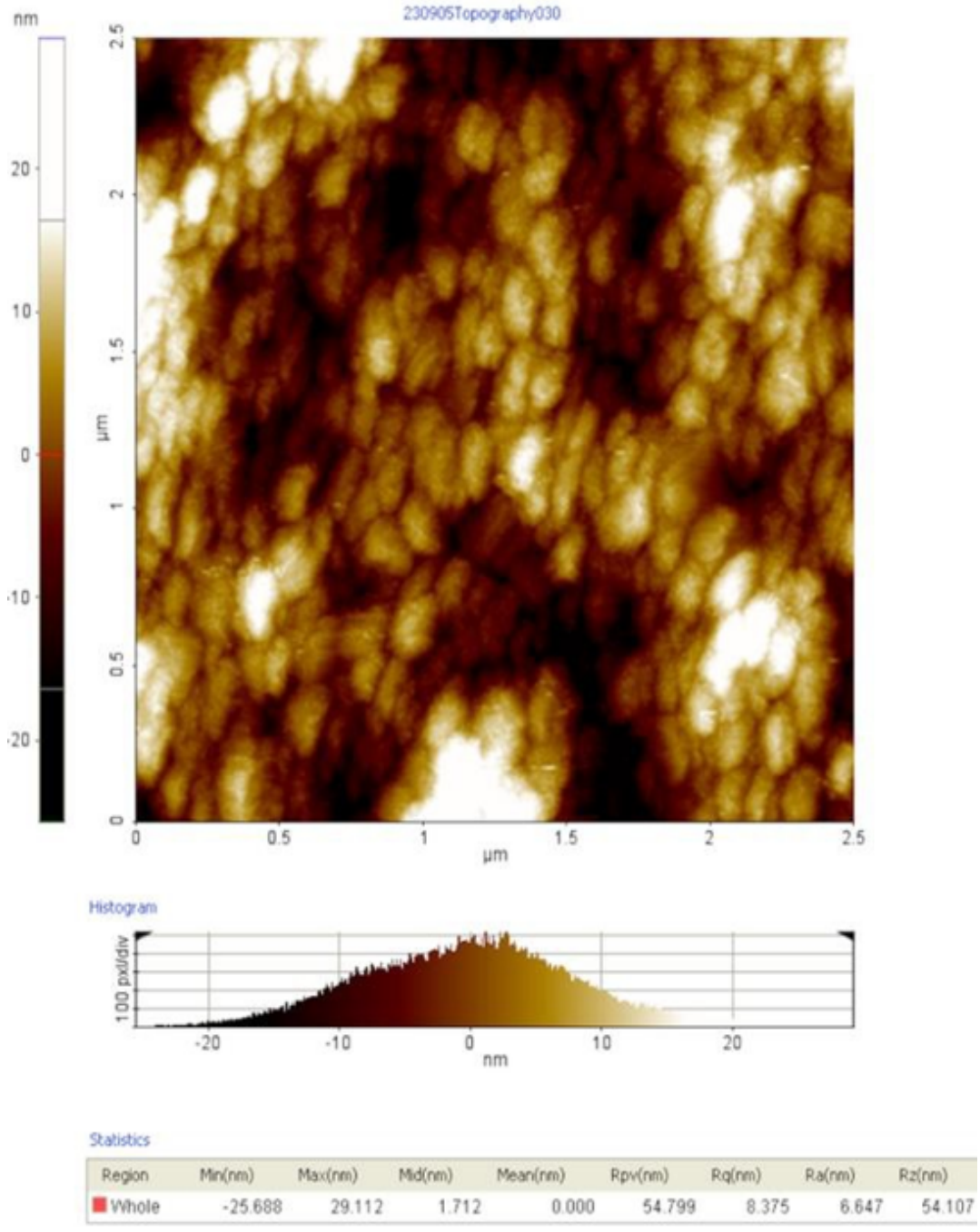
Şekil 7.21 %10 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Şekil 7.22'de %25 oranında curcumin içeren filmin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 7.848 nm olduğu belirlenmiştir.



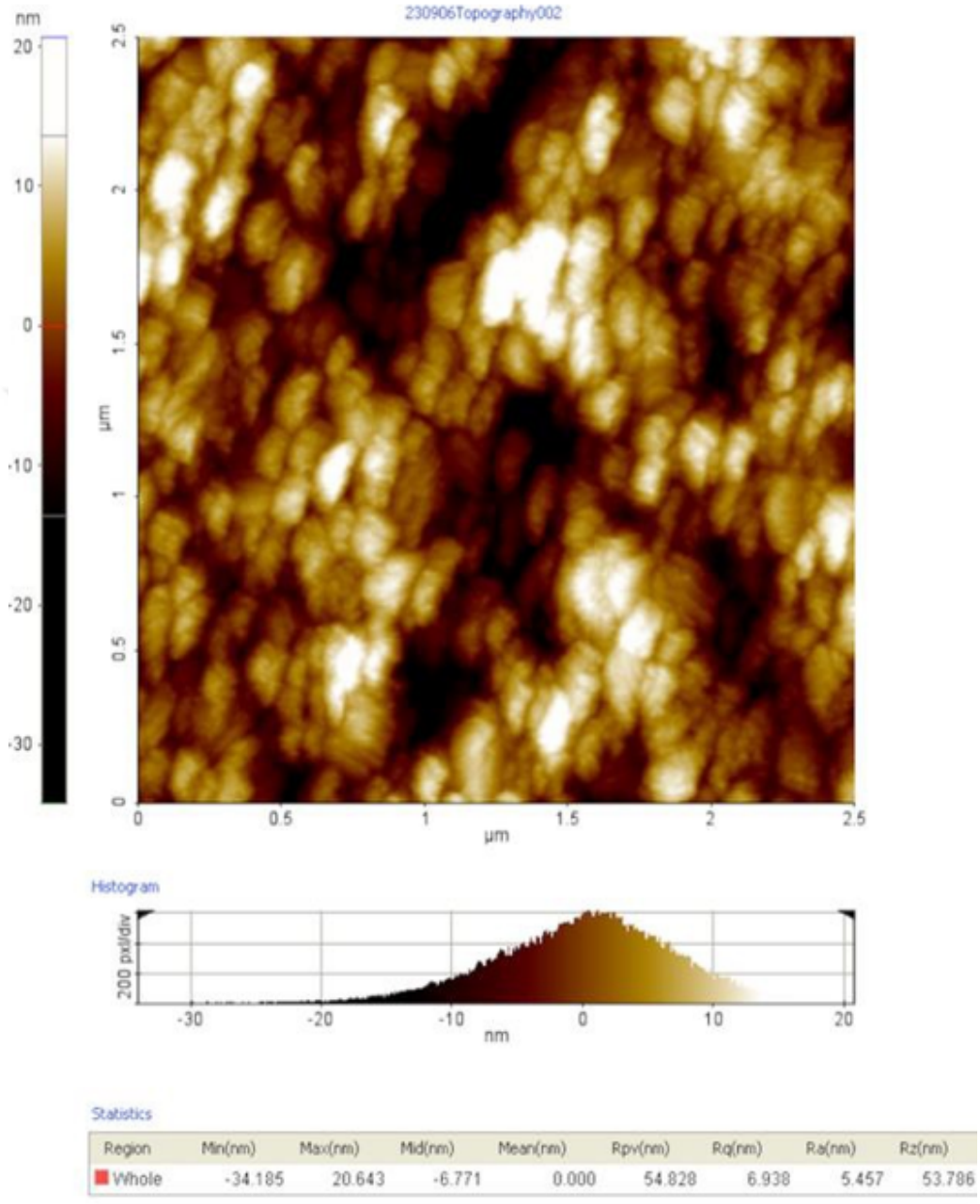
Şekil 7.22 %25 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Şekil 7.23'te %50 oranında curcumin içeren filmin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 8.375 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.23 %50 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Şekil 7.24'te %75 oranında curcumin içeren filmlerin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 6.938 nm olduğu belirlenmiştir.



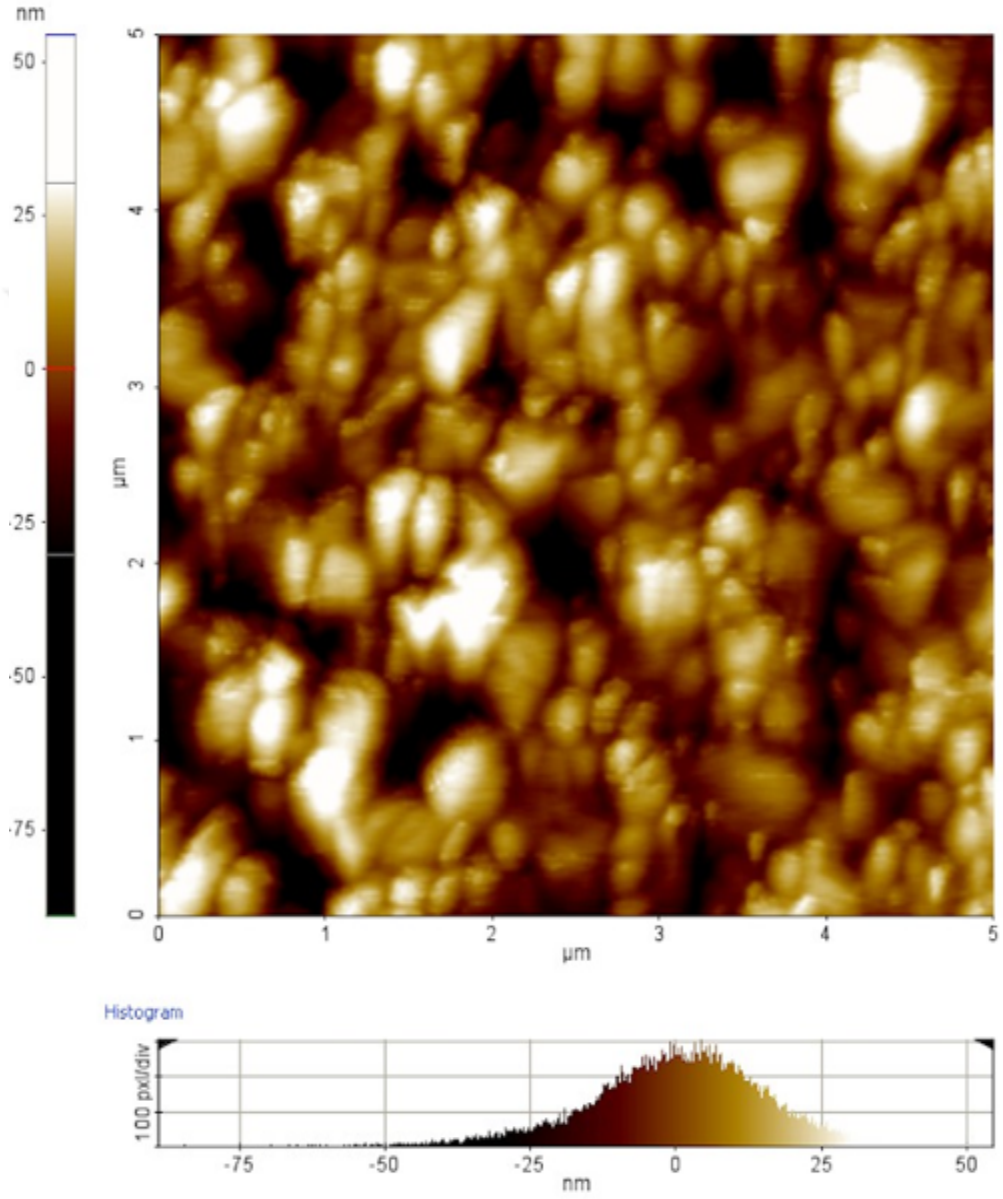
Şekil 7.24 %75 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Yüzey pürüzlülükleri (rms değerleri) ve yükseklik skalaları dikkate alındığında, yıkama çözeltisi içerisine curcumin eklendiğinde yüzey pürüzlülüğünün referans filmlere göre kısmen arttığı gözlenmiştir. Bu da curcuminin perovskit yapı içerisine dahil olduğuna işaret etmektedir.

7.3.2 GDD Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmler

7.3.2.1 Referans Perovskit Filmler

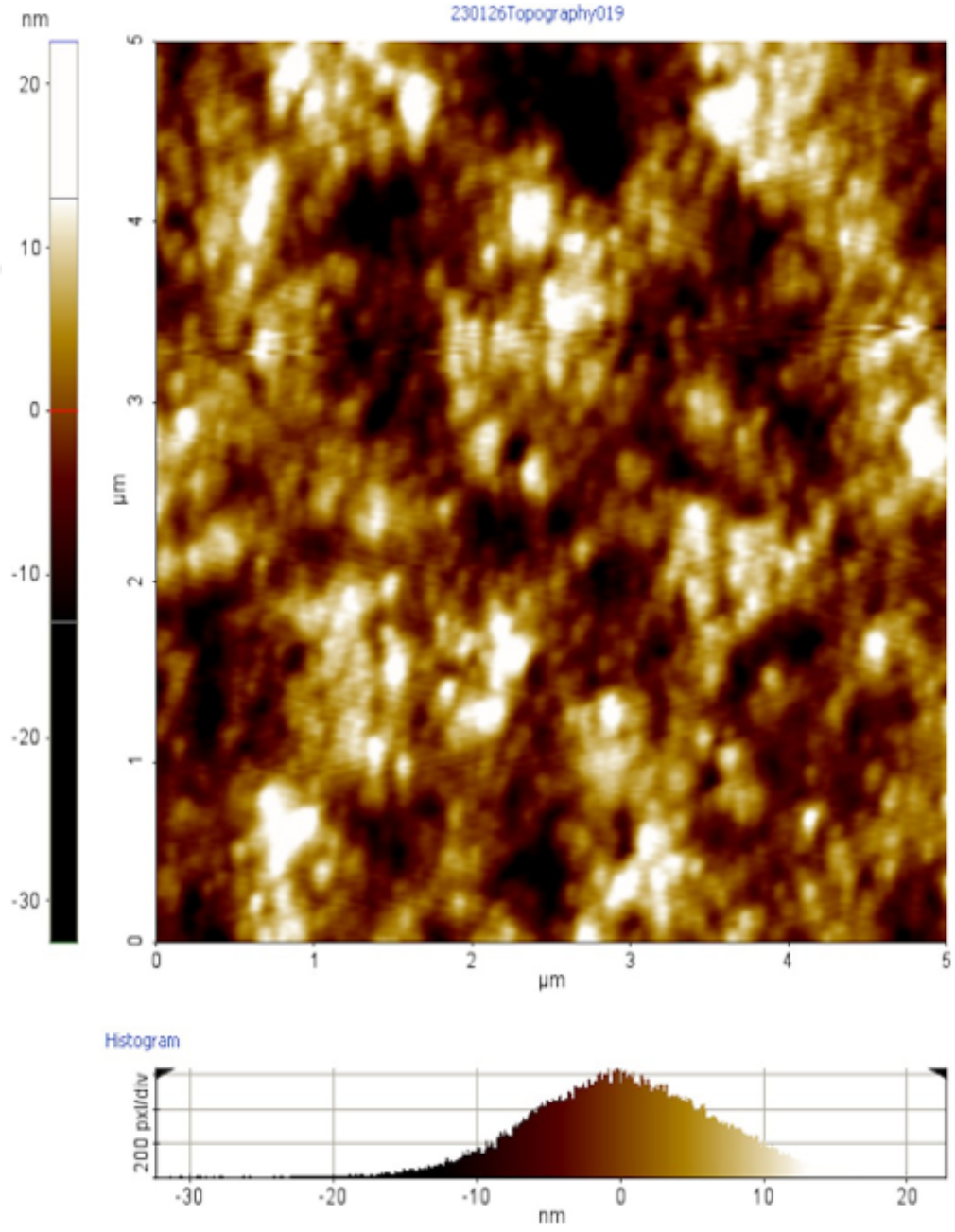
Şekil 7.25'te referans perovskit filmin AFM görüntüsünü vermektedir. AFM görüntüsünden yükseklik skalasının 50 nm civarında ve rms pürüzlülüğünün 15.38 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.25 Referans filmin AFM görüntüsü.

7.3.2.2 Emodin İçeren Perovskit Filmler

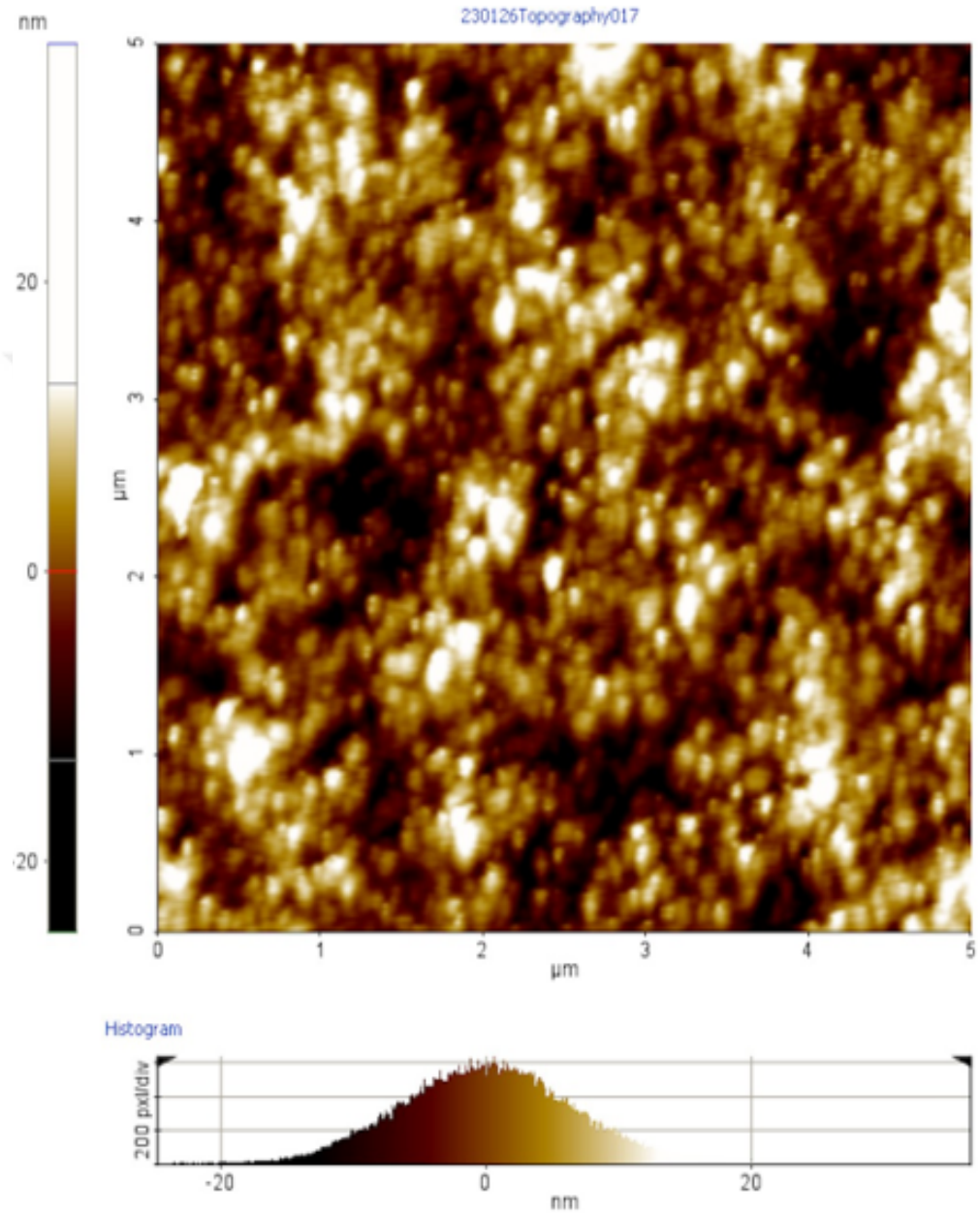
Şekil 7.26'da emodin içeren perovskit filmlerin AFM görüntüsü verilmektedir. AFM görüntüsünden yükseklik skalasının 20 nm olduğu ve rms pürüzlülüğünün 12.64 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.26 Emodin içeren filmin AFM görüntüsü.

7.3.2.3 Quercetin İçeren Perovskit Filmler

Şekil 7.27'de quercetin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü verilmektedir. AFM görüntüsünden yükseklik skalasının 20 nm olduğu ve rms pürüzlülüğünün 11.47 nm olduğu belirlenmiştir.

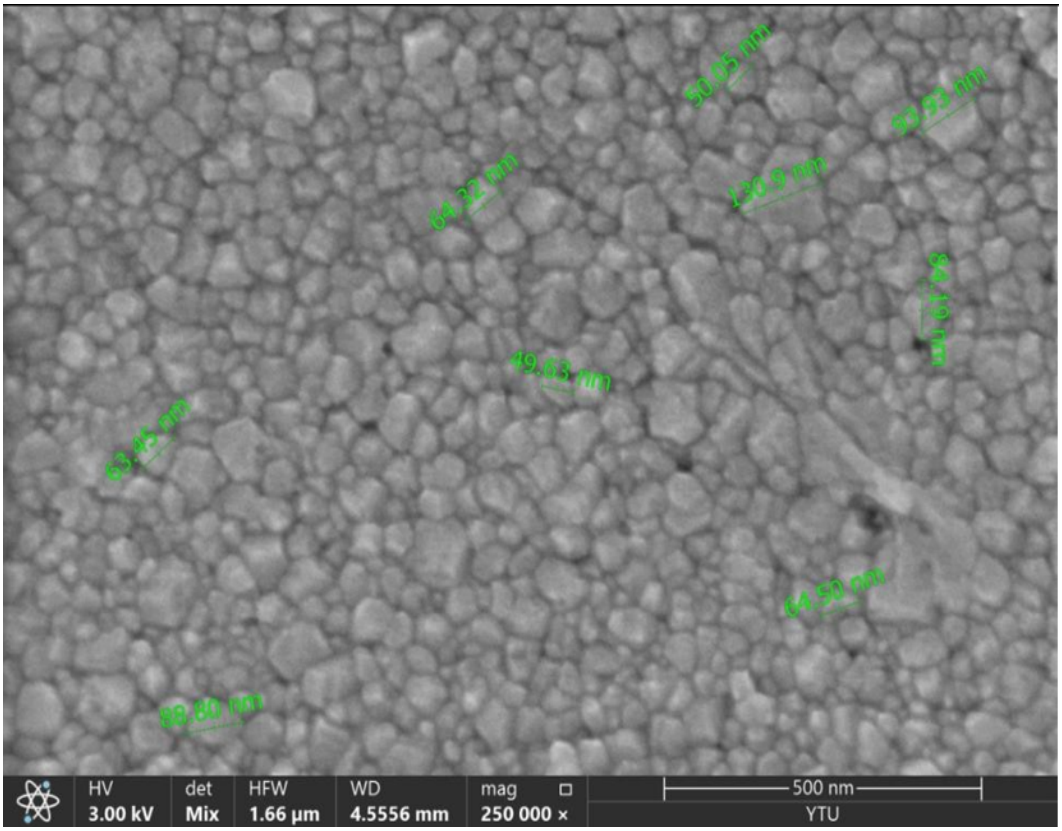


Şekil 7.27 Quercetin içeren filmin AFM görüntüsü.

Yükseklik skalaları ve rms pürüzlülük değerleri incelendiğinde, en pürüzlü filmlerin referans olduğu gözlenmiştir. Emodin ve quercetin eklenmesiyle film pürüzlülüğünün azaldığı söylenilebilir.

7.3.2.4 Curcumin İçeren Perovskit Filmler

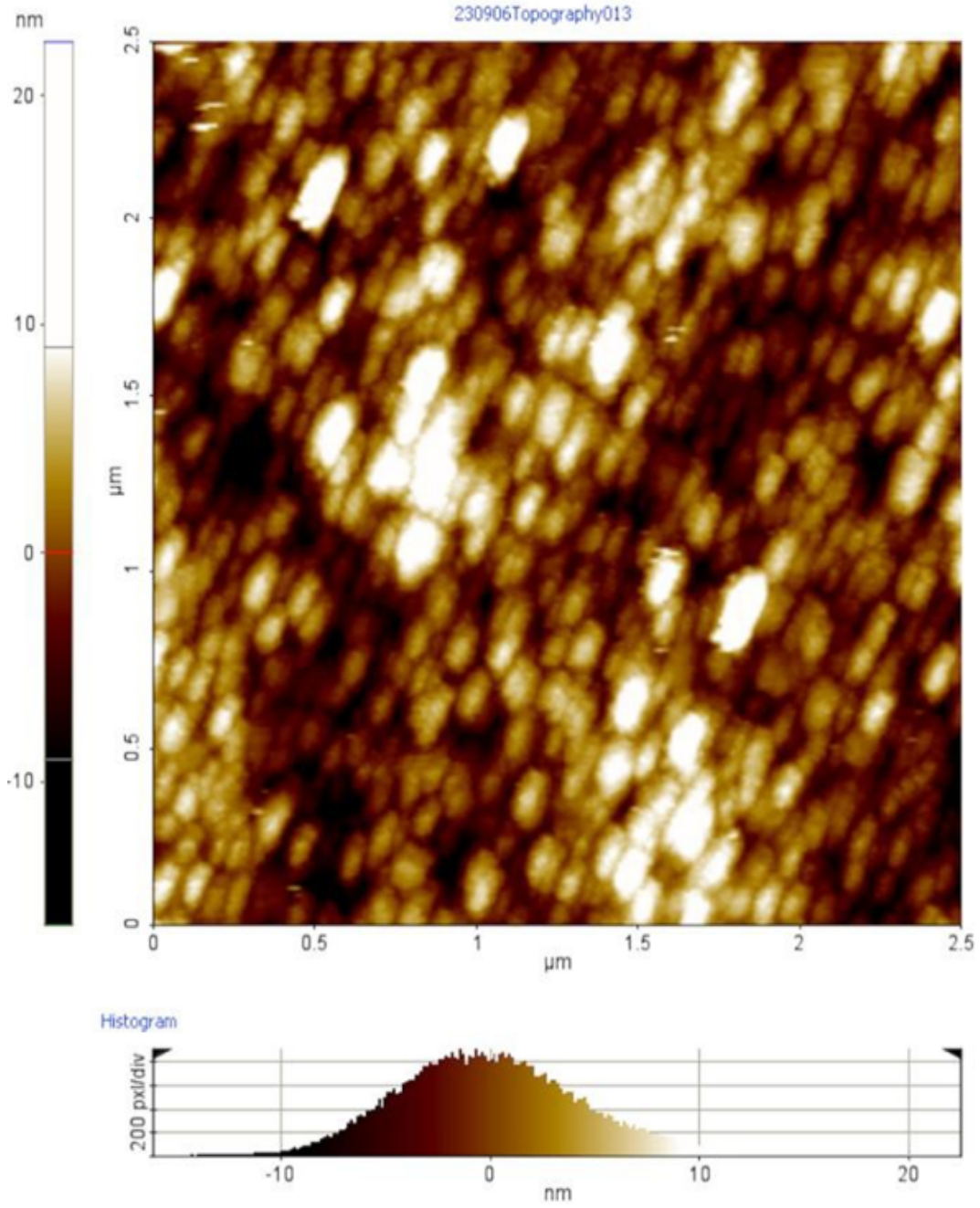
Şekil 7.28'de curcumin içeren perovskit filmin FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Curcumin içeren perovskit filmin tanecik boyutlarının 50-130 nm arasında olduğu gözlenmiştir. GBL çözücüsüne kıyasla GDD çözücüsüne geçildiğinde tanecik boyutu önemli ölçüde küçülmüştür. Ancak, tanecikler arasında boşluk bulunmamaktadır.



Şekil 7.28 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanmış ve curcumin içeren perovskit filmin FE-SEM görüntüsü.

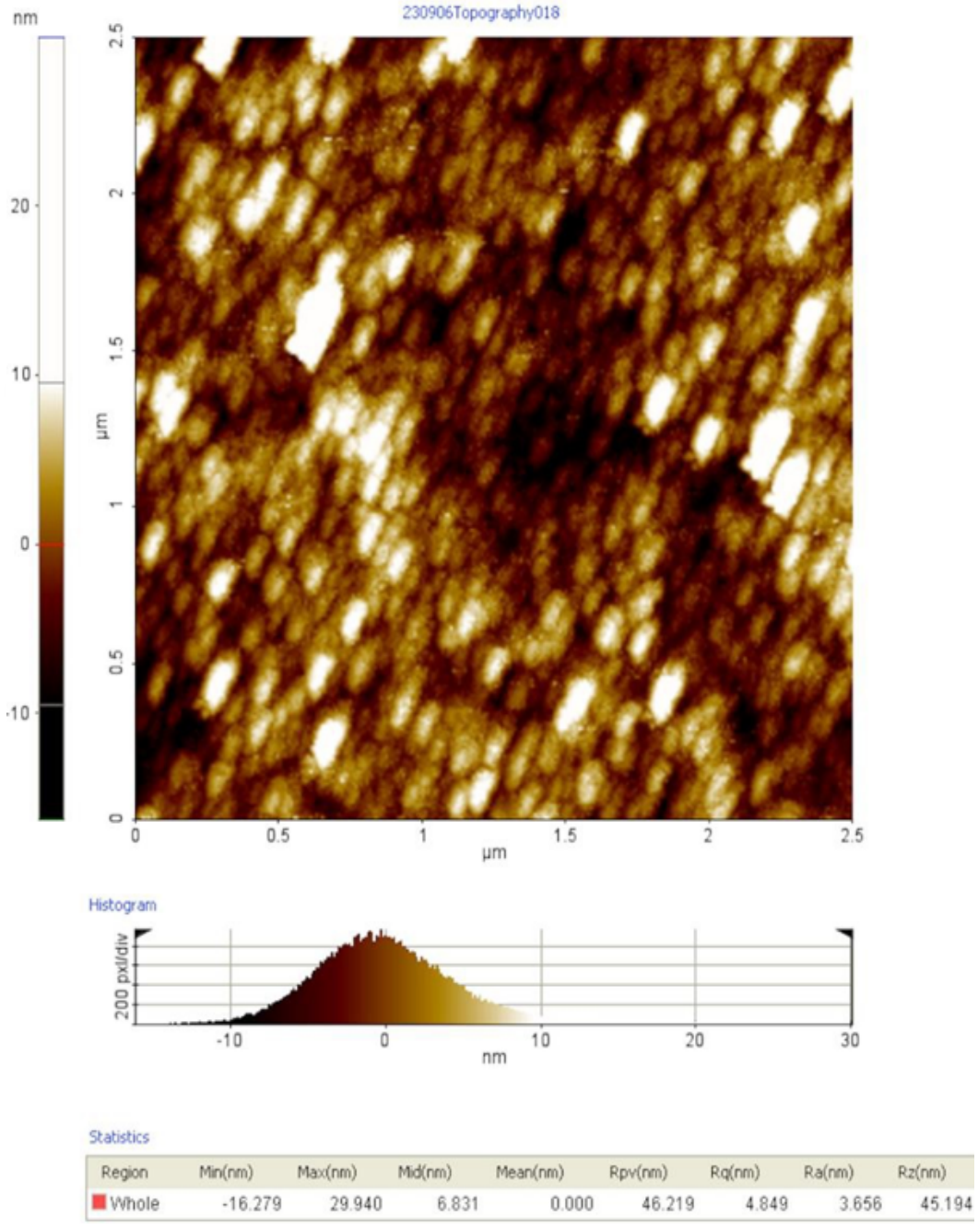
Curcumin farklı oranlarda yıkama çözeltisi içerisine eklenerek perovskit filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve yükseklik skalaları incelendi.

Şekil 7.29'da %5 oranında curcumin içeren filmin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 5.527 nm olduğu belirlenmiştir.



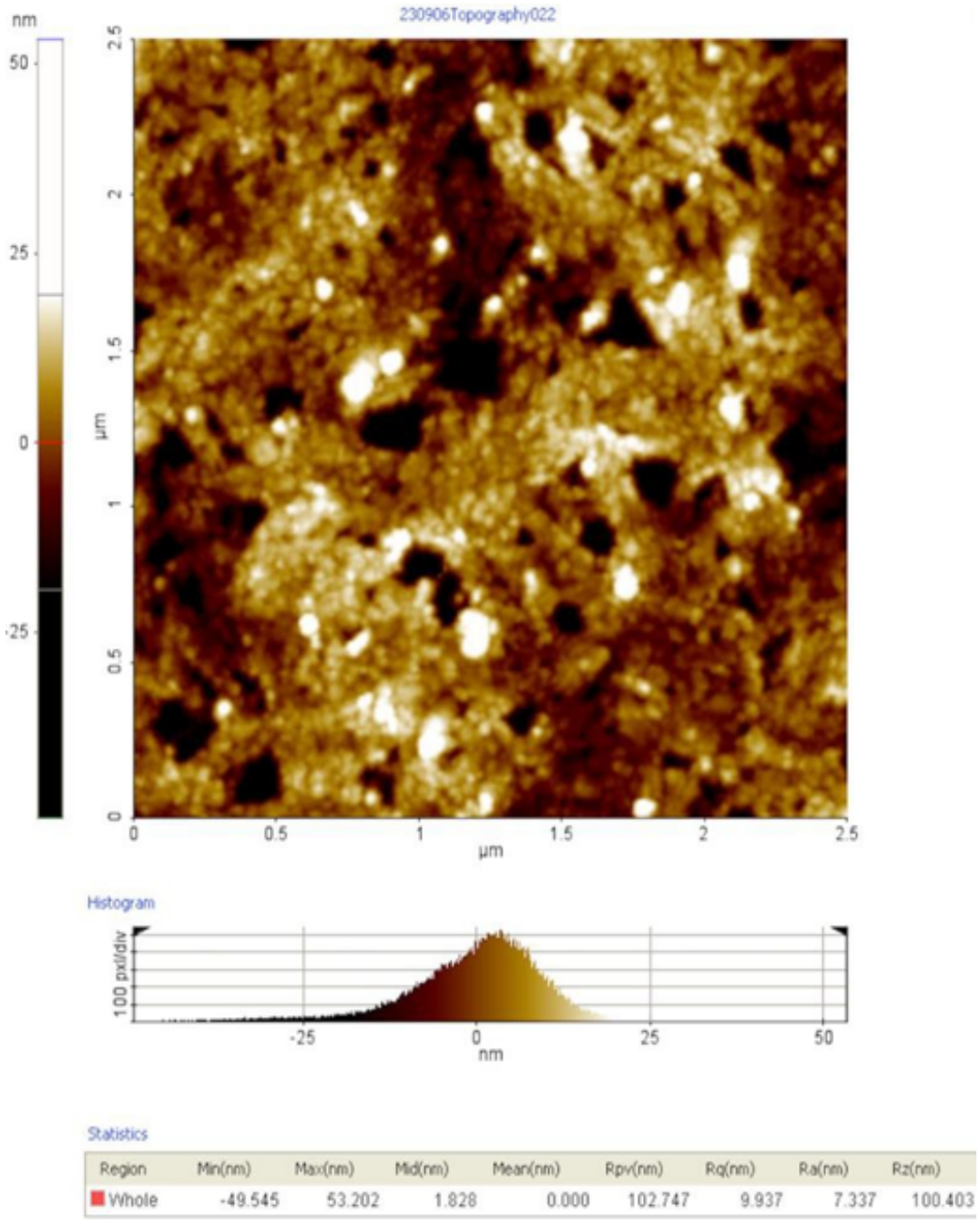
Şekil 7.29 %5 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Şekil 7.30'da %10 oranında curcumin içeren filmin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 4.849 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.30 %10 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Şekil 7.31'de %25 oranında curcumin içeren filmin AFM görüntüsü verilmektedir. Yükseklik skalasının 50 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 9.937 nm olduğu belirlenmiştir.

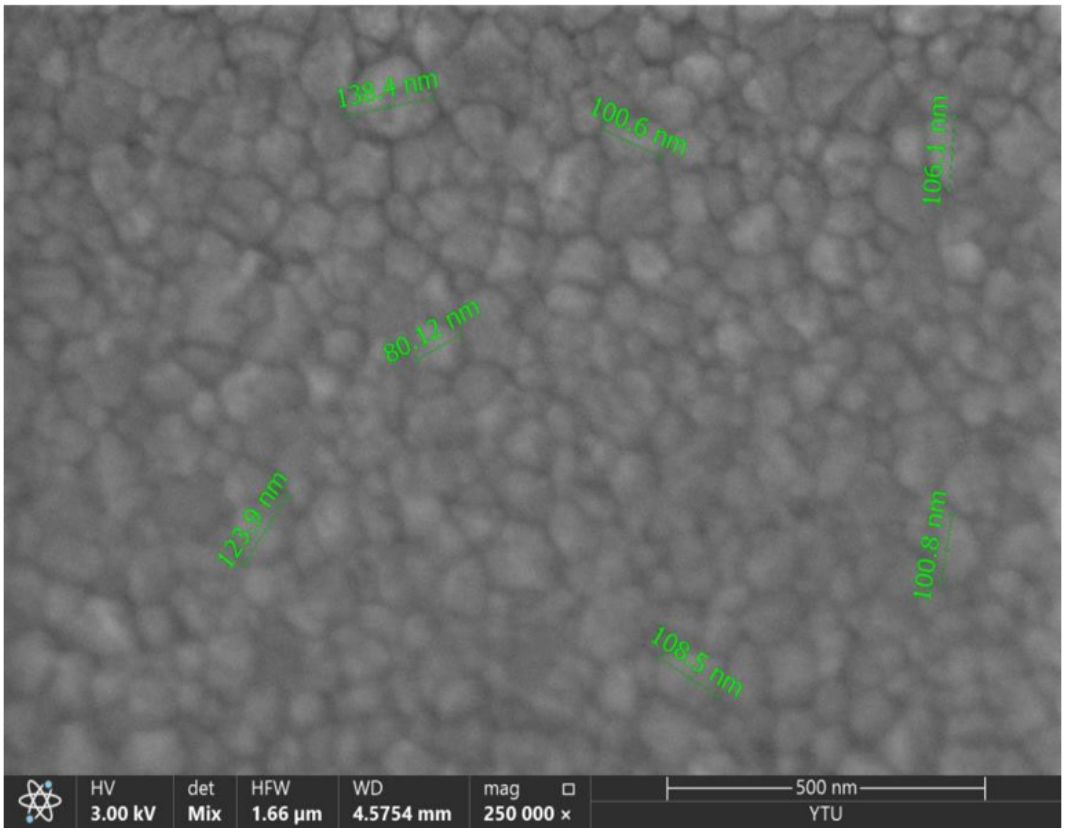


Şekil 7.31 %25 oranda curcumin içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

%25 oranında curcumin içeren filmler için yüzey pürüzlülüğü artmaktadır ayrıca yüzeyde delikler oluşmuştur. Yüzeyde deliklerin oluşumu istenmeyen bir özelliktir.

7.3.2.5 Glutatyon İçeren Perovskit Filmler

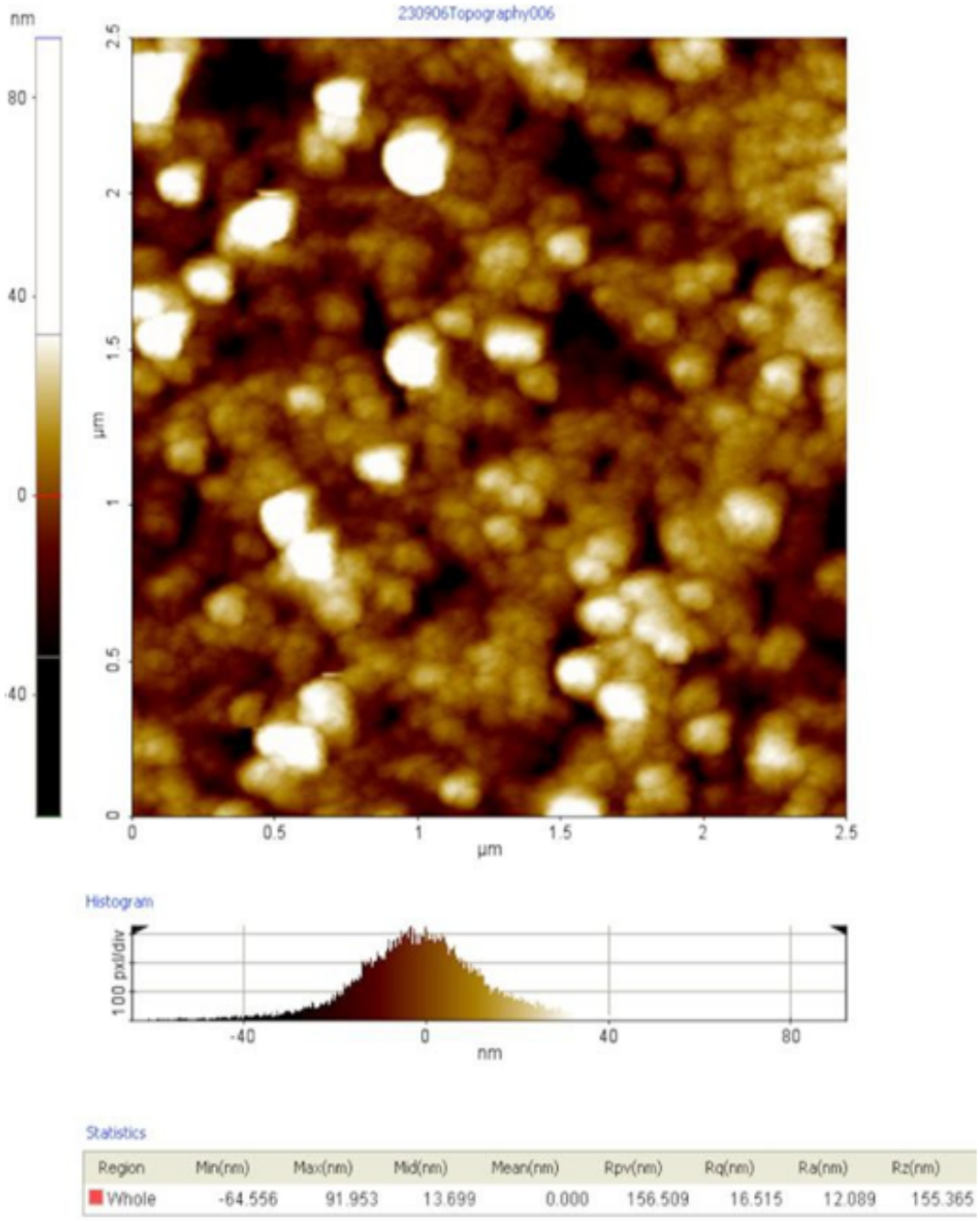
Şekil 7.32'de glutatyon içeren perovskit filmin FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Curcumin içeren perovskit filmlerin tanecik boyutlarının 100-140 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Curcumine kıyasla glutatyon eklendiğinde tanecik boyutu nispeten artmıştır. Tanecikler arasında herhangi boşluk bulunmamaktadır.



Şekil 7.32 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan glutatyon içeren perovskit filmin FESEM görüntüsü.

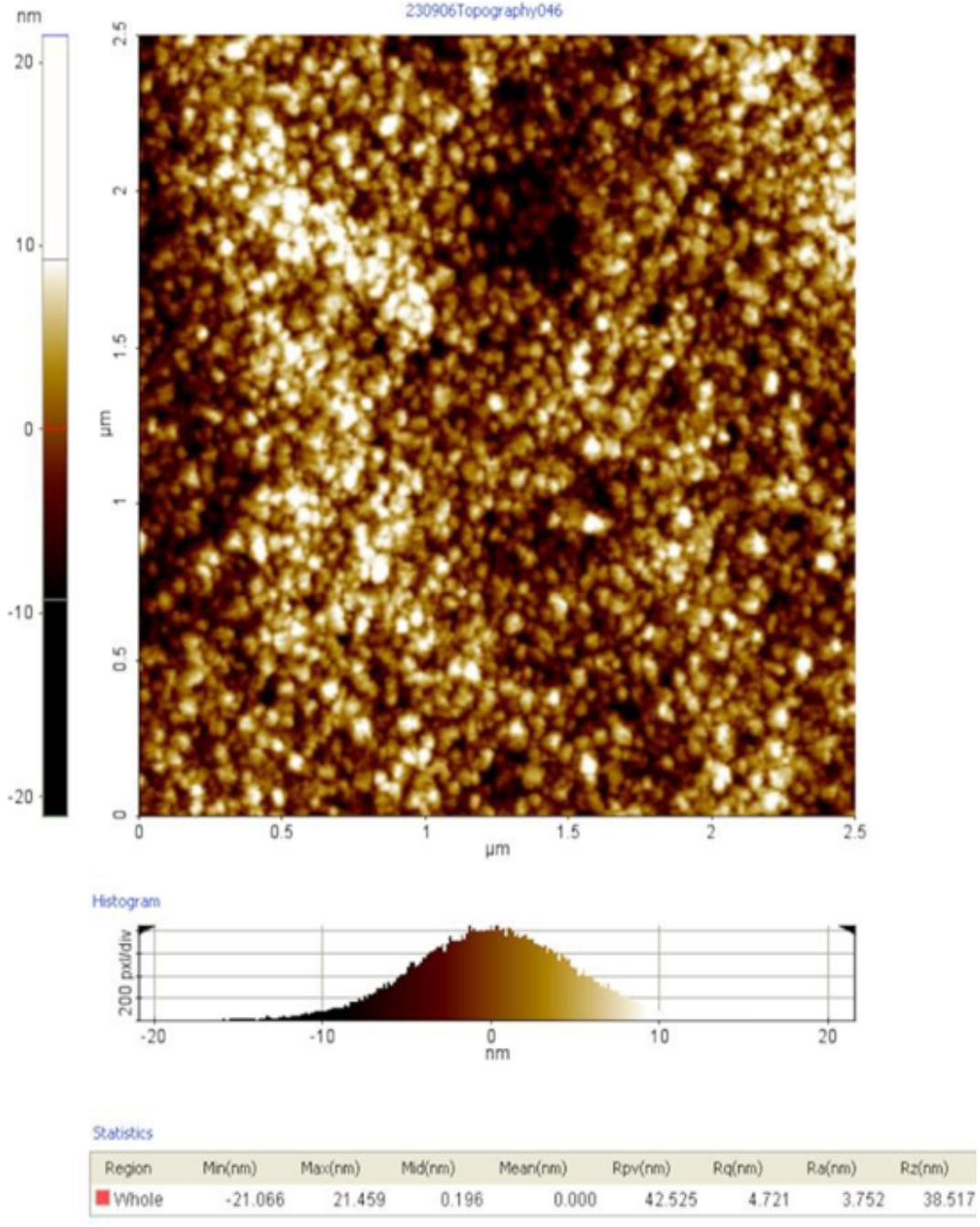
Glutatyon farklı oranlarda yıkama çözeltisi içerisine eklenerek perovskit filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve yükseklik skalaları incelendi.

Şekil 7.33'te %10 oranında glutatyon içeren filmin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 80 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 16.515 nm olduğu belirlenmiştir.



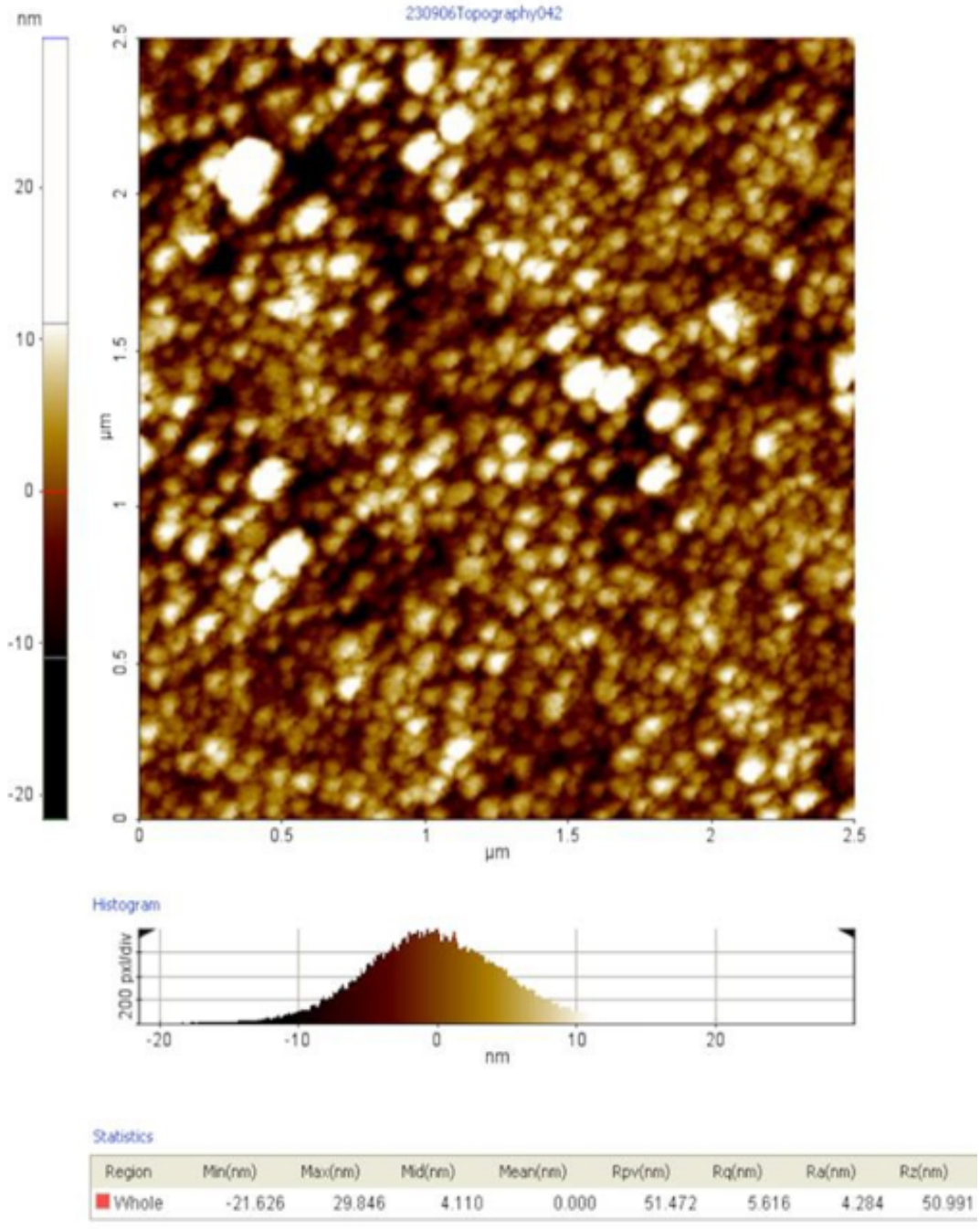
Şekil 7.33 %10 oranda glutatyon içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Şekil 7.34'te %20 oranında glutatyon içeren filmin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 4.721 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.34 %20 oranda glutatyon içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

Şekil 7.35'te %20 oranında glutatyon içeren filmin AFM görüntüsü verilmiştir. Yükseklik skalasının 20 nm civarında ve rms pürüzlülük parametresinin 5.616 nm olduğu belirlenmiştir.

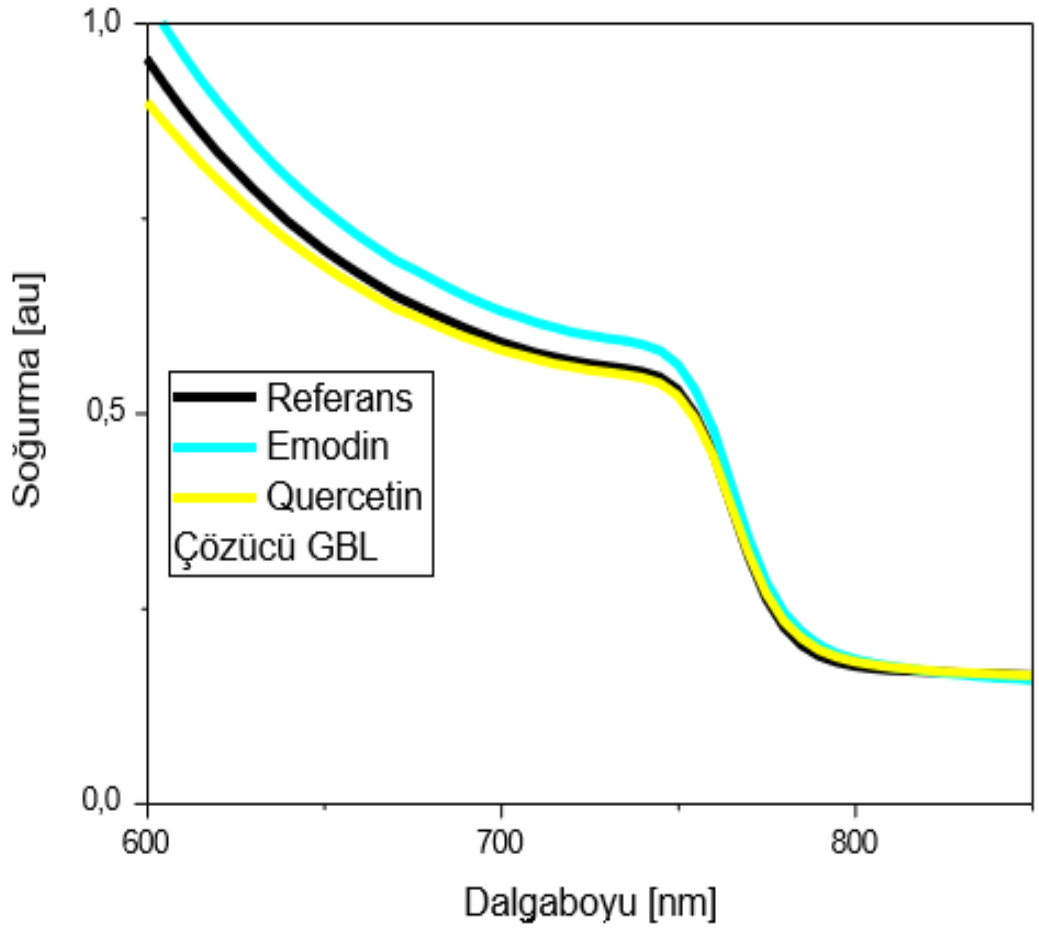


Şekil 7.35 %50 oranda glutatyon içeren perovskit filmin AFM görüntüsü.

7.4 Perovskit Filmlerin Optik Özellikleri

7.4.1 GBL Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Soğurma Spektrumları

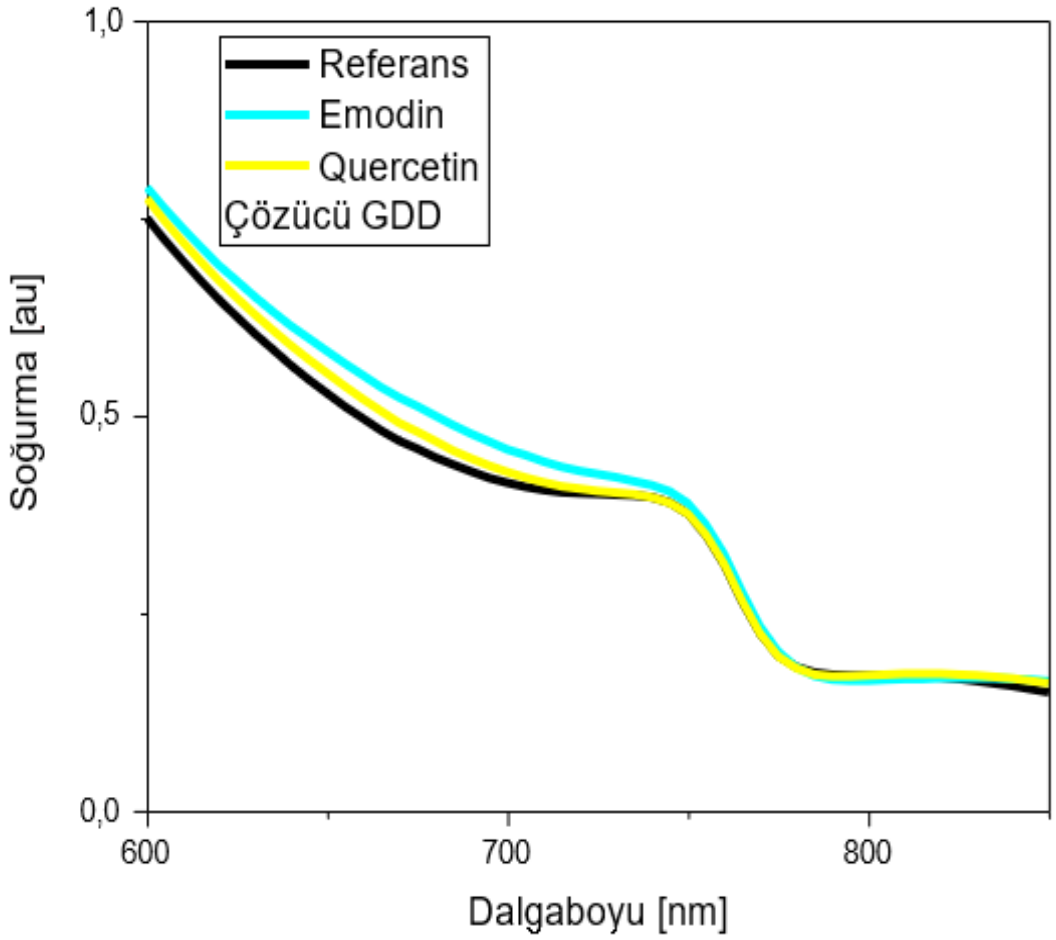
UV-VIS soğurma spektroskopi tekniği kullanılarak hazırlanan filmlerin soğurma grafikleri çizilerek, bant aralıkları hesaplandı. Şekil 7.36, perovskit filmlerin soğurma grafiğini göstermektedir. Şekilden üç filmin bant aralığı arasında net bir fark olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 7.36 GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit filmlerin soğurma spektrumu.

7.4.2 GDD Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Soğurma Spektrumları

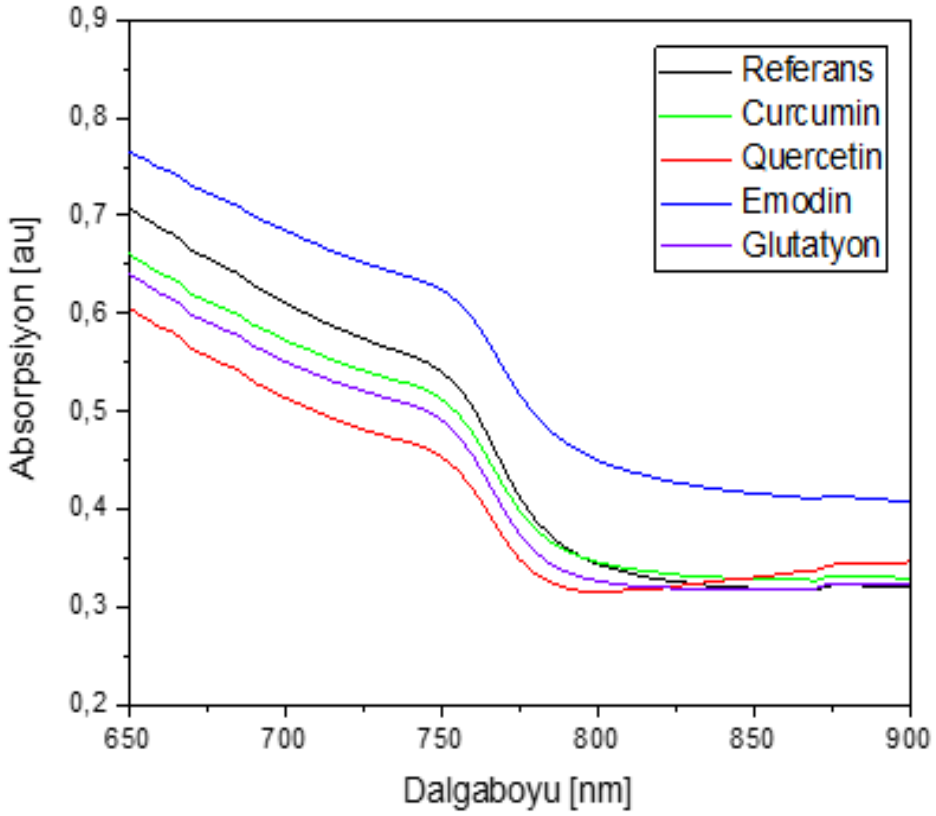
Hazırlanan perovskit filmlerin soğurma spektrumlarını göstermektedir. Perovskit filmlerin bant aralıkları arasında net bir fark belirlenememiştir.



Şekil 7.37 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit filmlerin soğurma spektrumu.

7.4.3 İki Basamaklı Yöntemle Hazırlanan Perovskit Filmlerin Soğurma Spektrumları

UV-VIS soğurma spektroskopi tekniği kullanılarak hazırlanan filmlerin soğurma grafikleri çizilerek, bant aralıklarındaki değişim incelendi. Emodin hariç, diğer malzemelerin benzer özellikler gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 7.38 Referans ve farklı doğal anti oksidan içeren perovskit filmlerin soğurma spektrumu.

7.5 Perovskit Filmlerin Elektriksel Özellikleri

7.5.1 Perovskit Filmlerin İletkenliklerinin İncelenmesi

Perovskit filmlerin iletkenlikleri için dört nokta ölçüm sistemi kullanılmıştır. Tablo 7.1'de görüldüğü gibi en yüksek iletkenlik değerine sahip filmler, GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan emodin içeren filmler olmuştur.

Tablo 7.1 Farklı perovskit filmlerin iletkenlikleri.

Film	Çözücü	İletkenlik (S/m)
Referans	GBL	$7x10^{-3}$
Referans	GDD	$6.8x10^{-2}$
Emodin	GBL	0.99
Emodin	GDD	$9.4x10^{-2}$
Quercetin	GBL	$1.66x10^{-2}$
Quercetin	GDD	$6.87x10^{-2}$

Tablo 7.2'de referans ve farklı konsantrasyonlarda doğal antioksidan içeren perovskit filmlerin farklı çözücüler içerisindeki iletkenlikleri için dört nokta ölçüm sistemi ölçülerek listelendi

Tablo 7.2 Farklı tür ve konsantrasyonlar içeren perovskit filmlerin iletkenlikleri.

Film	Çözücü	İletkenlik (S/m)
Referans	GBL	2.259
Referans	GDD	1.290
Curcumin %1	GBL	2.059
Curcumin %5	GBL	1.885
Curcumin %10	GBL	1.508
Curcumin %25	GBL	1.440
Curcumin %50	GBL	1.280
Curcumin %75	GBL	1.480
Curcumin %5	GDD	1.620

Curcumin %10	GDD	1.40
Curcumin %25	GDD	0.355
Glutatyon %10	GDD	4.826
Glutatyon %20	GDD	4.904
Glutatyon %50	GDD	4.869

Tablo 7.3'te İki basamaklı yöntem ile hazırlanan perovskit filmlerin referans ve farklı doğal antioksidan içermelerinin iletkenliklerine etkileri dört nokta ölçüm sistemi ile ölçülüp listelendi.

Tablo 7.3 İki basamaklı yöntem ile hazırlanan perovskit filmlerin iletkenlikleri.

Film	İletkenlik (S/m)
Referans	0.248
Curcumin	0.232
Quercetin	0.284
Glutatyon	0.271
Emodin	0.609

7.5.2.1 GBL Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Tuzak Yoğunluklarının Hesaplanması

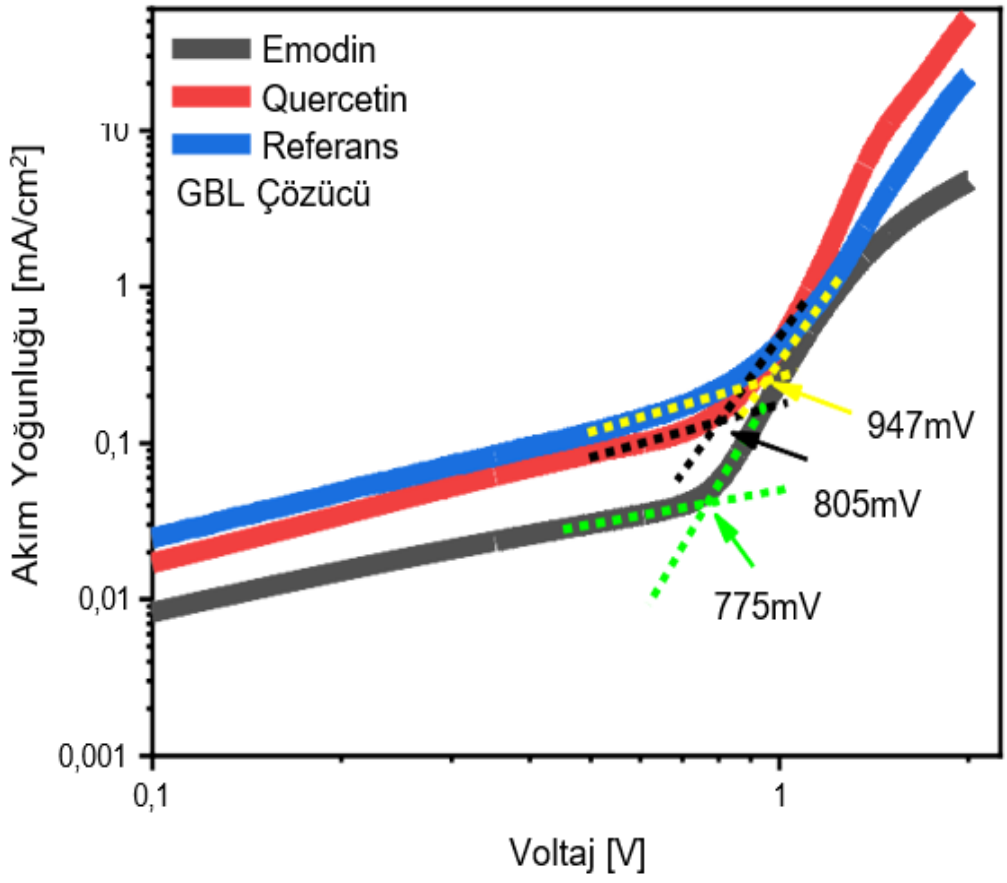
Yarı iletken bir numuneye taşıyıcılar enjekte edildiğinde akımın akışı dikkate alınır. Enjekte edilen taşıyıcılar, arka plandaki taşıyıcılardan daha fazlaysa, enjekte edilen taşıyıcılar yayılır ve bir uzay yükü alanı oluşturur. Akımlar, bu alan tarafından kontrol edilir ve uzay yükü sınırlı akımlar SCLC'ler olarak adlandırılır. Araştırılan numune, tuzaklar içeriyorsa, enjekte edilen taşıyıcılardan bazıları tutulur ve diğerleri serbest kalır. Uygulanan voltaj arttıkça, enjekte edilen yük taşıyıcıları da artar ve giderek daha fazla tuzak taşıyıcılarla dolar. Tüm tuzakların dolduğu voltaj, tuzak dolu limit voltajı (VTFL) olarak bilinir. Yük taşıyıcı mobilitesi ve J-V karakteristikleri V_{TFL} ötesinde önemli ölçüde değişir. Güneş pillerinin performansı da V_{TFL}'de değişir [152]. SCLC yönteminde özel aygıtlar (hole-only), ITO/NiO_x/Perovskite/P3HT/Ag formunda

üretildi. Hiç bitki özü içermeyen aygıtlar referans, bitki özü içeren aygıtlar da bitki ekstraktlarının ismi kullanılarak belirtildi.

Tuzak yoğunluğu formülü:

$$n_{tuzak} = \frac{2V_{TFL}\varepsilon_0\varepsilon_r}{eL^2}$$

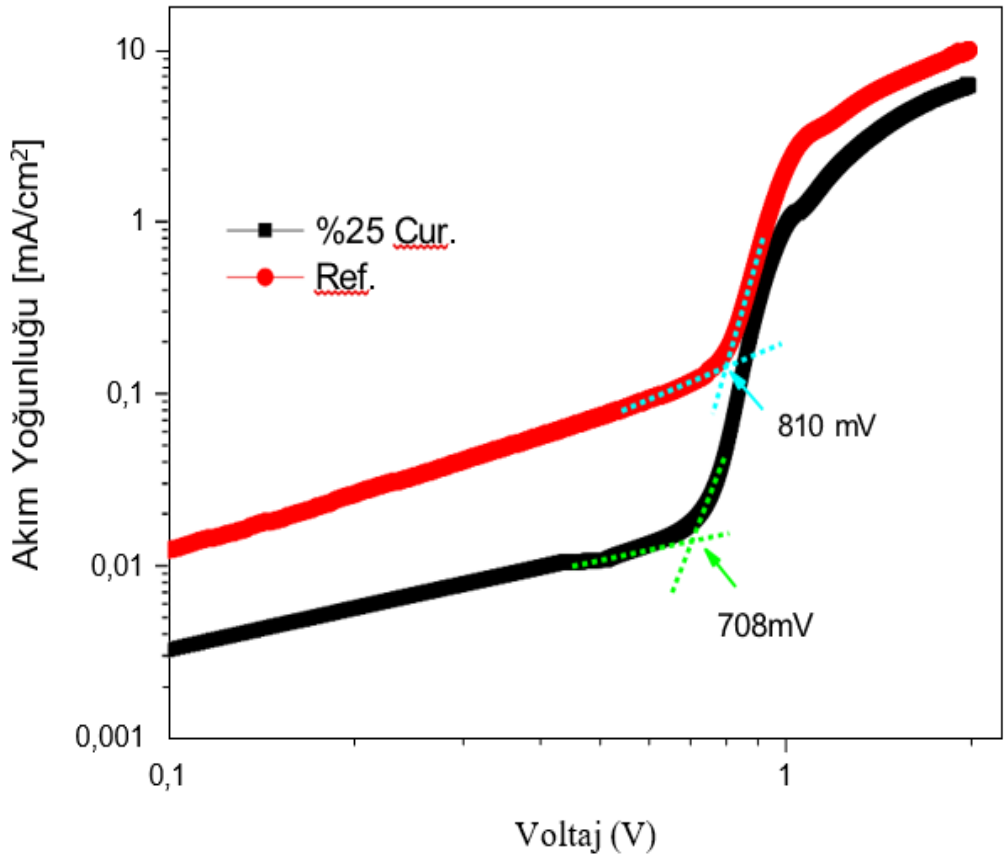
Şekil 7.39, GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan referans, quercetin ve emodin içeren hole-only aygıtların J-V grafiğini göstermektedir.



Şekil 7.39: GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit filmleri içeren hole-only aygıtların J-V grafikleri.

Elde edilen veriler ve hesaplamalar doğrultusunda GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan filmler için tuzak yoğunluğu referans için $3.69\text{x}10^{16}$ cm^{-3}, Quercetin içerenler için $3.13\text{x}10^{16}$ cm^{-3} ve emodin içerenler için $3.02\text{x}10^{16}$ cm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Doğal antioksidanlar eklendiğinde tuzak yoğunluğunun nispeten azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 7.40, GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan referans ve curcumin içeren hole-only aygıtların J-V grafiğini göstermektedir.

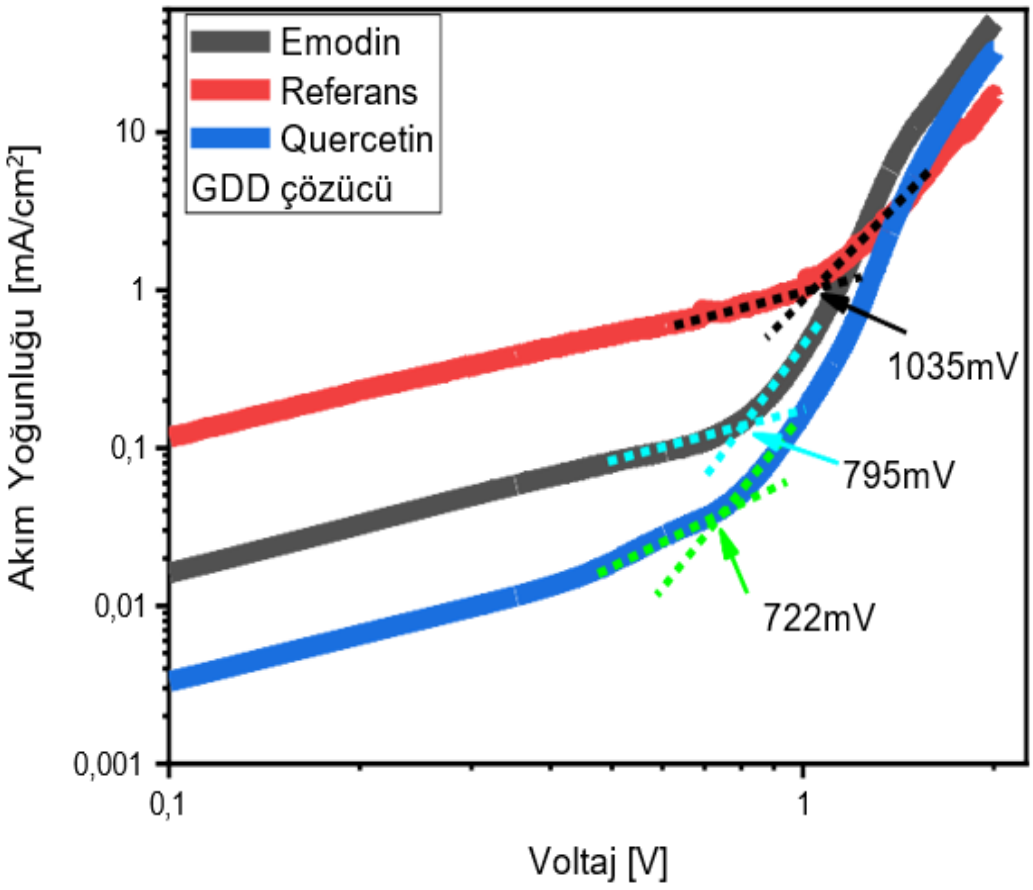


Şekil 7.40 GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit filmleri içeren hole-only aygıtların J-V grafikleri.

GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan filmler için tuzak yoğunluğu; referans için 3.159×10^{16} cm^{-3}, curcumin içerenler için 2.76×10^{16} cm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Curcumin eklendiğinde tuzak yoğunluğunun nispeten azaldığı gözlenmiştir.

7.5.2.2 GDD Çözücüsü Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Tuzak Yoğunluklarının Hesaplanması

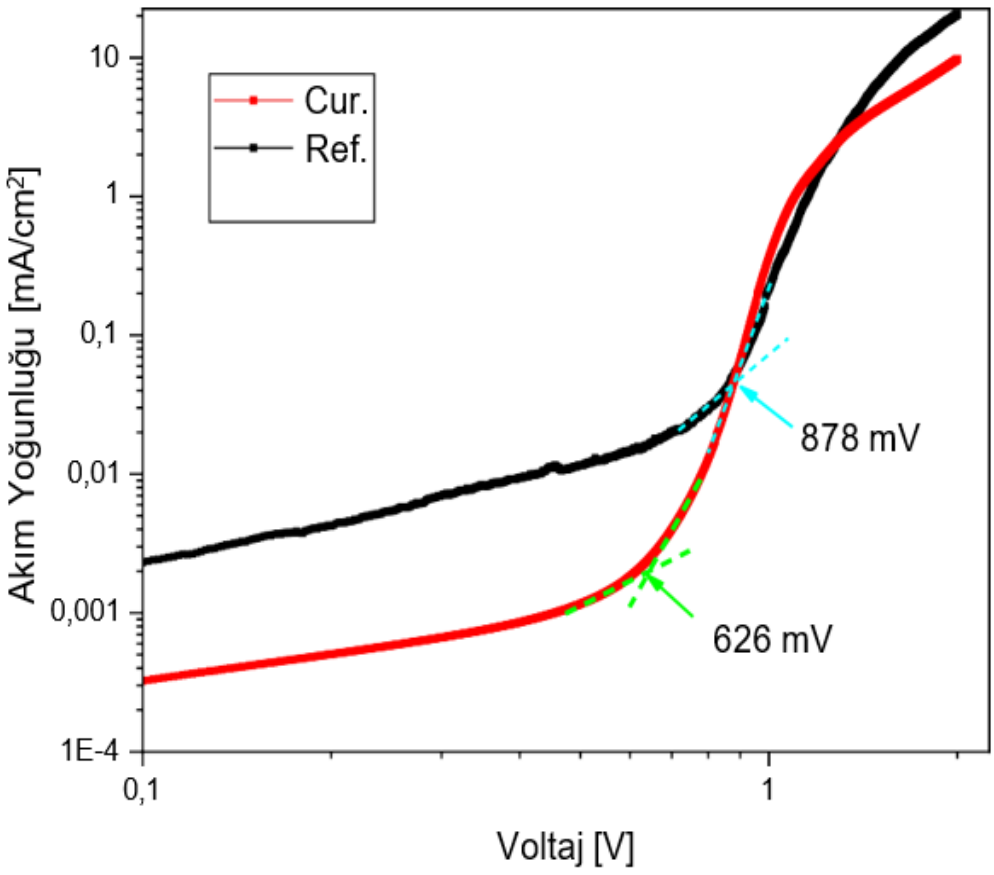
Şekil 7.41'de GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan referans, quercetin ve emodin içeren hole-only aygıtların J-V grafiği gösterilmektedir.



Şekil 7.41 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan perovskit hole-only aygıtların J-V grafiği.

Tuzak yoğunluğu hesaplandığında, referans için 4.03×10^{16} cm^{-3}, quercetin içerenler için 2.81×10^{16} cm^{-3} ve emodin içerenler için 3.1×10^{16} cm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Doğal antioksidanlar eklendiğinde tuzak yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir.

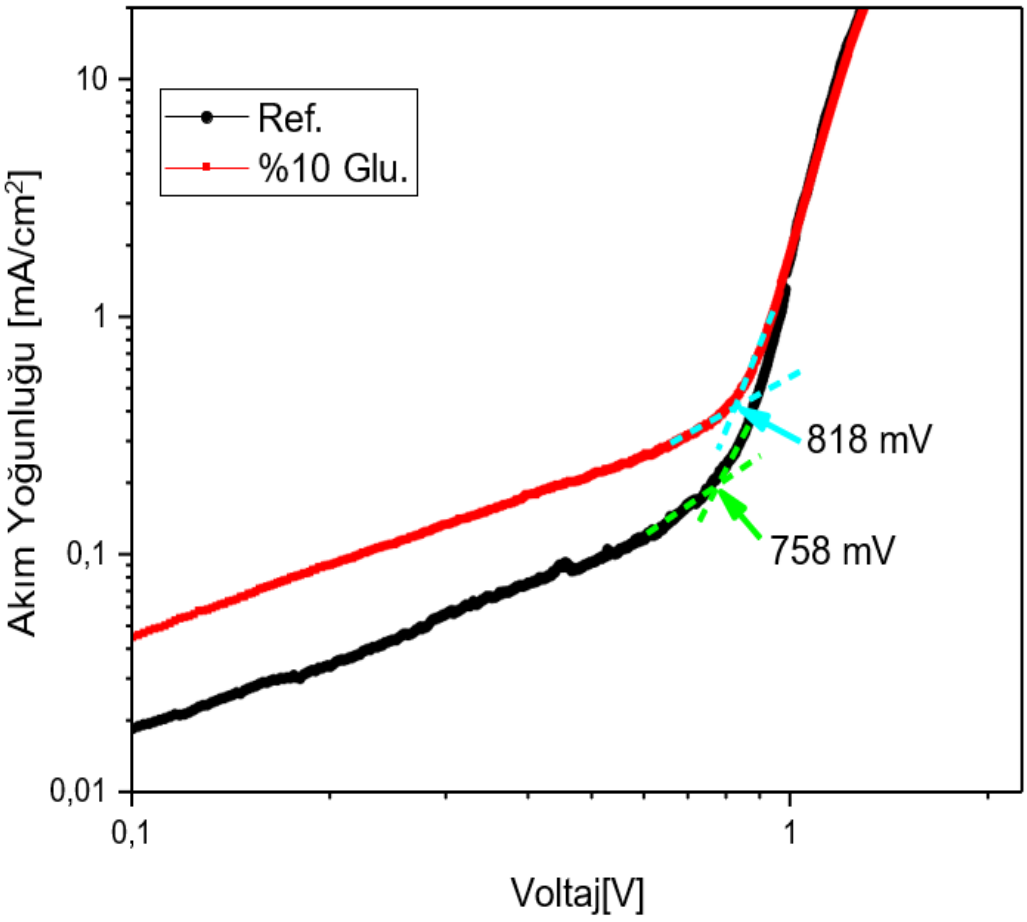
Şekil 7.42'de GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan referans ve curcumin içeren hole-only aygıtların J-V grafiği gösterilmektedir.



Şekil 7.42 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan curcumin içeren perovskit hole-only aygıtların J-V grafiği.

Referans için $3.42x10^{16}$ cm^{-3}, curcumin içerenler için $2.44x10^{16}$ cm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Curcumin eklendiğinde tuzak yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 7.43'te GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan referans ve glutatyon içeren hole-only aygıtların J-V grafiği gösterilmektedir.

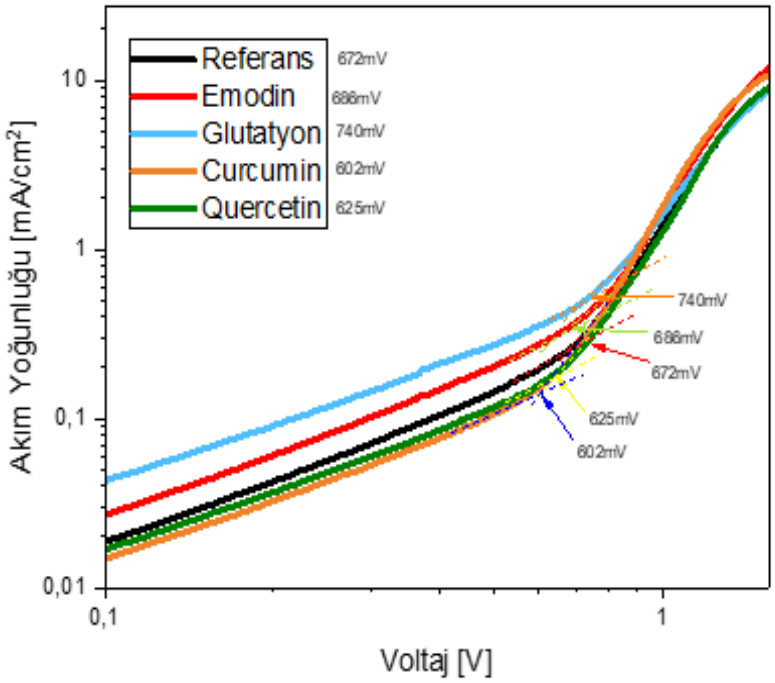


Şekil 7.43 GDD çözücüsü kullanılarak hazırlanan glutatyon içeren perovskit hole-only aygıtların J-V grafiği.

Referans için $3.19x10^{16}$ cm^{-3}, glutatyon içerenler için $2.95x10^{16}$ cm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Glutatyon eklendiğinde tuzak yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir.

7.5.2.3 İki Basamaklı Yöntem Kullanarak Hazırlanan Perovskit Filmlerin Tuzak Yoğunluğunun Hesaplanması

Şekil 7.44'te iki basamaklı yöntem kullanılarak hazırlanan referans, emodin, glutatyon, curcumin ve quercetin içeren hole-only aygıtların J-V grafiği gösterilmektedir.



Şekil 7.44 İki basamaklı yöntem kullanılarak hazırlanan perovskit filmleri içeren hole-only aygıtların J-V grafikleri.

Tablo 7.4 Hazırlanan hole-only aygıtların tuzak yoğunluğu verileri.

Film	Tuzak Yoğunluğu (10^{16} cm^{-3})
Referans	2.62
Curcumin	2.34
Quercetin	2.43
Glutatyon	2.89
Emodin	2.67

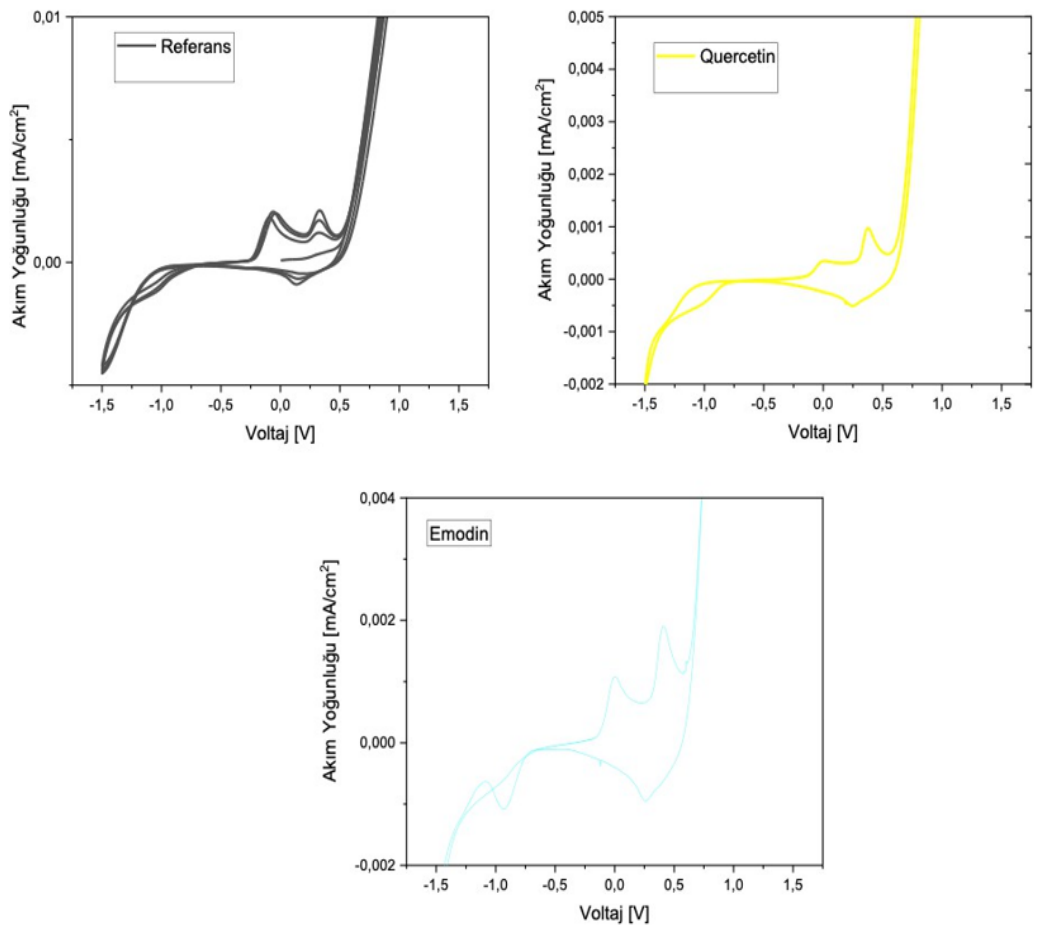
Tuzak yoğunlukları mertebe olarak referans filmler ve bitkisel malzeme içerenler için aynı olsa da curcumin ve quercetin eklenmesi tuzak yoğunluğunu kısmen azaltmıştır.

7.6 Perovskit Filmlerin Elektro Kimyasal Özellikleri

7.6.1 Perovskit Filmlerin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları

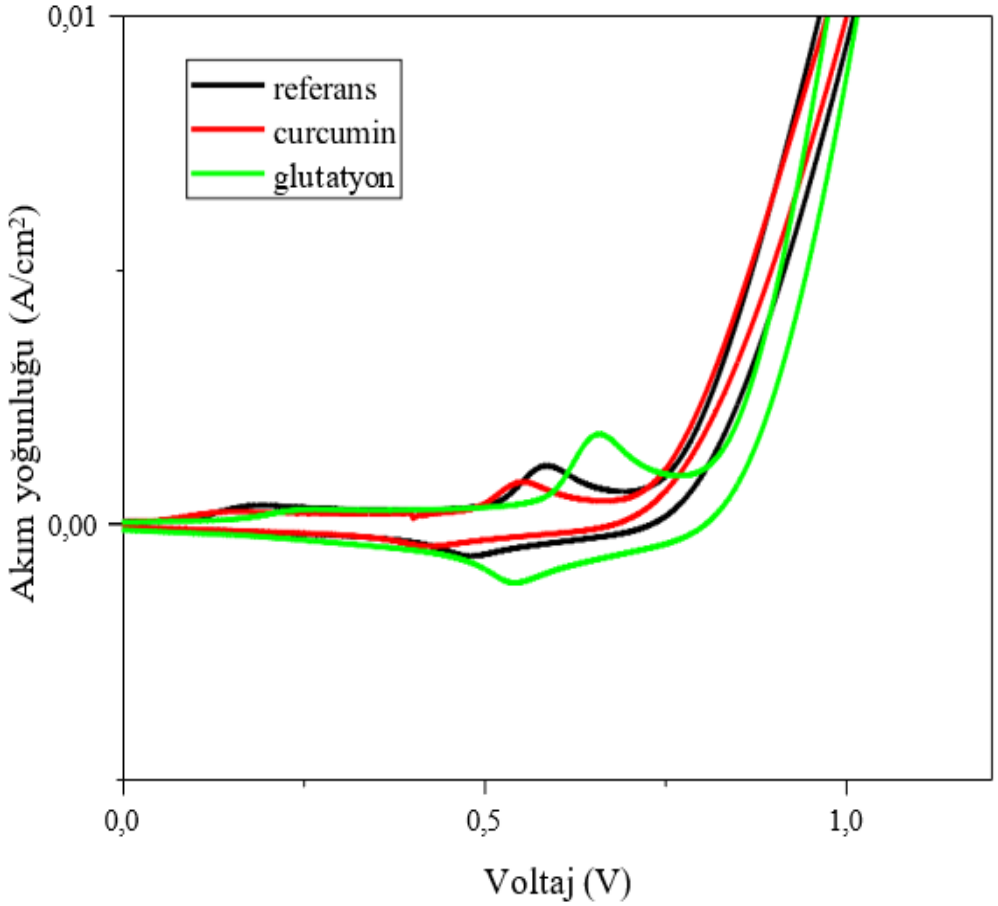
Şekil 7.45, referans, quercetin, emodin filmlerin CV sonuçlarını göstermektedir. CV ölçümleri, 1.5 V ile -1.5 V aralığında 50 mV/s tarama hızı ile üç elektrot sistemi kullanılarak alınmıştır. 1 mol KOH sulu çözeltisi içerisinde referans, sayaç ve çalışan elektrotlar sırası ile Ag tel, Pt tel ve ITO elektrot kullanılmıştır [153]. CV kısmında perovskit filmin içine doğal antioksidanlar eklenemedi çünkü CV alımı sırasında kullanılan elektrolit çözeltisi perovskit filmlere zarar vermektedir. Bu sebeple, referans olarak ITO/NiO_x film hazırlanmıştır.

Şekil 7.45'te görüleceği gibi referansa kıyasla quercetin ve emodin filmlerin CV eğrisinin altında kalan alan azalmaktadır. Bu da yük tutma kapasitesinin azaldığı anlamına gelmektedir.



Şekil 7.45 Referans ve doğal antioksidanların döngüsel voltametri grafikleri.

Şekil 7.46, referans, curcumin ve glutatyon filmlerin CV sonuçlarını vermektedir. Şekil 7.46'dan görüleceği gibi referansa kıyasla curcumin ve glutatyon filmlerin CV eğrisinin altında alan azalmaktadır. Bu da yük tutma kapasitesinin azaldığı anlamına gelmektedir.



Şekil 7.46 Referans, curcumin ve glutatyon filmlerin döngüsel voltametri grafikleri.

.

8
DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİ ÜZERİNE UYGULANMASI

8.1. Doğal Antioksidan İçeren Perovskit Güneş Pillerinin Hazırlanması

Kullanılacak olan doğal anti oksidanlar ayrı ayrı çözücülerde denendi ve her biri için uygun çözücü tespit edildi. Bu doğrultuda üretim metotları ve süreçleri belirlendi.

Tablo 8.1 Doğal anti oksidanların çözünebildiği çözücüler (çözünenler +, çözünemeyenler x ile gösterilmiştir).

Çözücü/Antioksidan	Toluen	Klorobenzen
Quercetin	+	+
Emodin	+	+
Curcumin	+	+
Glutathion	X	+

8.1.1 Perovskit Güneş Pillerinin Tek Adımlı Yöntemiyle Hazırlanması

8.1.1.1 Perovskit Güneş Pillerinin GBL Çözücüsü Kullanarak Hazırlanması

Perovskit güneş pilleri, p-i-n yapıda hazırlanmıştır. Nikel oksit (NiO_x), sol-jel yöntemiyle hazırlanarak deşik taşıyıcı (HTL) tabakası olarak kullanılmıştır. 248.84 mg nikel (II) asetat tetrahidrat, 10 ml ethanol ve 60 µl dietanolamin 70 ºC'de en az 1 saat karıştırılarak NiO_x çözeltisi hazırlanmış ve bu karışım, oda sıcaklığına geldiğinde filtrelenerek 4000 rpm'de 30 s oda sıcaklığındaki ITO altlıklar üzerine kaplanmıştır. 2 kat kaplama yapılmıştır. Katlar arası, 70 ºC'de 1 dk kurutulmuştur. Hazırlanan filmler fırında 450 ºC'de 30 dakika tavlanmıştır.

Perovskit filmler, 159 g/mol Metilamonyumiyodür (CH_3NH_3I, MAI), 461 g/mol PbI_2 1000 µl gamabutirlakton (GBL) içerişinde 1.3:1.3 oranında karıştırıldıktan sonra

çözelti, 0.45 μm PVDF filtre yardımıyla süzüldü. Nikel oksit kaplı indiyum kalay oksit (ITO) cam altlıklar üzerine 2000 rpm'de 10s, 4000 rpm'de 20 s dönel kaplama yöntemiyle kaplandı. Filmler kaplandıktan sonra, 100 ^{o}C'de 20 dakika sıcak tabla üzerinde tavlama işlemi yapılmıştır. Kaplama işleminde anti solvent olarak tolüen kullanıldı. Dönel kaplama sırasında uygun surede referans örnekler için saf, katkılı perovskit filimler içinse belirli konsantrasyonlarda içerilerine doğal antioksidanlar eklenmiş tolüen püskürtüldü.

Perovskit tabakası kaplandıktan sonra elektron taşıyıcı tabaka olarak fulleren türevi PCBM (20 mg/1 ml CB)'de hazırlanarak 2000rpm'de 35 s dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır.

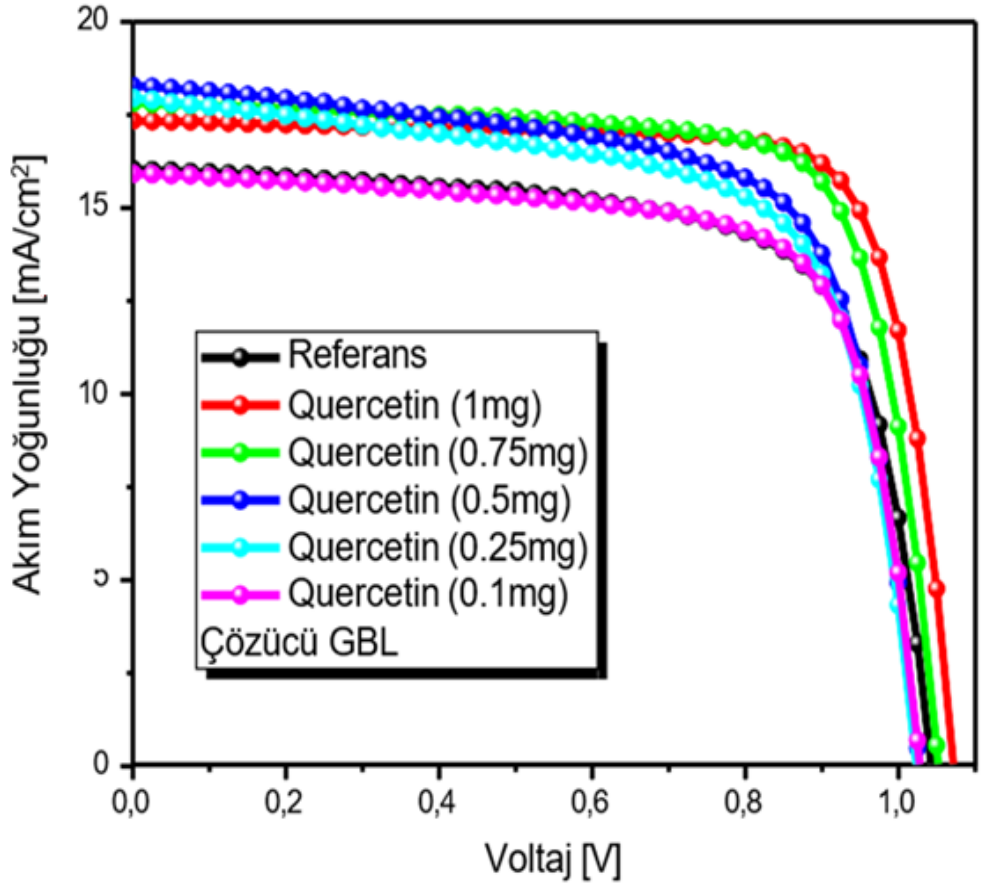
0.5 mg BCP etanol içerisinde çözülmüş ve oda sıcaklığında PCBM tabaka üzerine 4000 rpm'de 40 s kaplanmıştır.

Üst metal kontak olarak, 100 nm gümüş (Ag) termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Aygıt yapısı, ITO/NiO_x/Perovskit/PCBM/BCP/Ag (referans) ve ITO/NiO_x/Perovskit (Doğal antioksidan) /PCBM/BCP/Ag şeklindedir.

Doğal antioksidanlar Tablo 8.1'de listelenen şekilde uygun çözücü tercih edilerek birçok konsantrasyon veya miktarı içerecek şekilde tolüen içerisinde 20-30 ^{o}C'de 180 dakika suresince karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiler PVDF filtre yardımıyla süzüldü. Elde edilen bu çözeltiler perovskit filmlerin oluşturulması sırasında dönel kaplama yapıldığı sırada 100 μl olacak şekilde antisolvent olarak kullanıldılar.

8.1.1.1.1 Quercetin Optimizasyonu

Quercetin 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 mg olacak şekilde 1 mililitre tolüen içerisinde çözülerek hazırlandı ve bu çözeltileri yıkama çözücüsü olarak kullanarak perovskit filmler elde edildi. Farklı konsantrasyonda quercetin içeren perovskit filmlerin kullanıldığı perovskit güneş pillerinin akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafikleri şekil 8.1'de gösterilmektedir. Ayrıca tablo 8.2'de bu perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri gösterilmiştir.



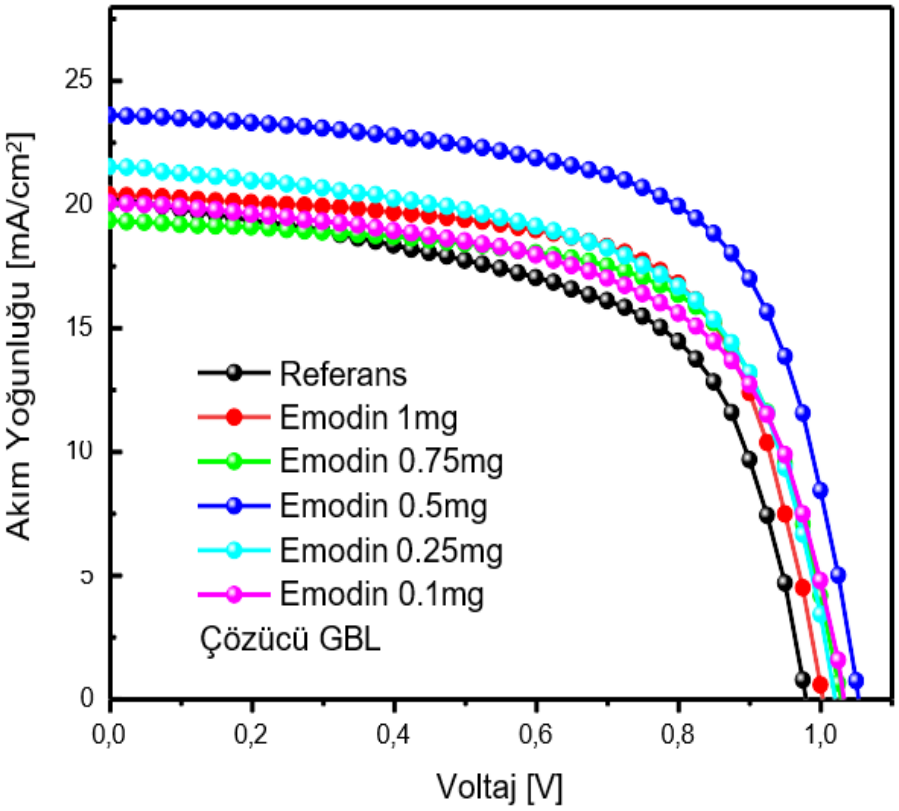
Şekil 8.1 Quercetin içeren perovskit filmlerin J-V grafikleri.

Tablo 8.2 Farklı konsantrasyonda quercetin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
Referans GBL	1040	16	0.72	12
Quercetin(0.1mg)	1025	15.8	0.73	11.8
Quercetin(0.25mg)	1025	17.9	0.69	12.7
Quercetin(0.5mg)	1040	18.2	0.69	13
Quercetin(0.75mg)	1050	17.7	0.76	14.1

8.1.1.1.2 Emodin Optimizasyonu

Emodin 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 mg olacak şekilde 1mililitre toluen içerisinde çözülerek hazırlandı ve bu çözeltileri yıkama çözücüsü olarak kullanarak perovskit filmler elde edildi. Farklı konsantrasyonda emodin içeren perovskit filmlerin kullanıldığı perovskit güneş pillerinin J-V grafiği şekil 8.2'de göstermektedir. Ayrıca tablo 8.3'te bu perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri gösterilmiştir.



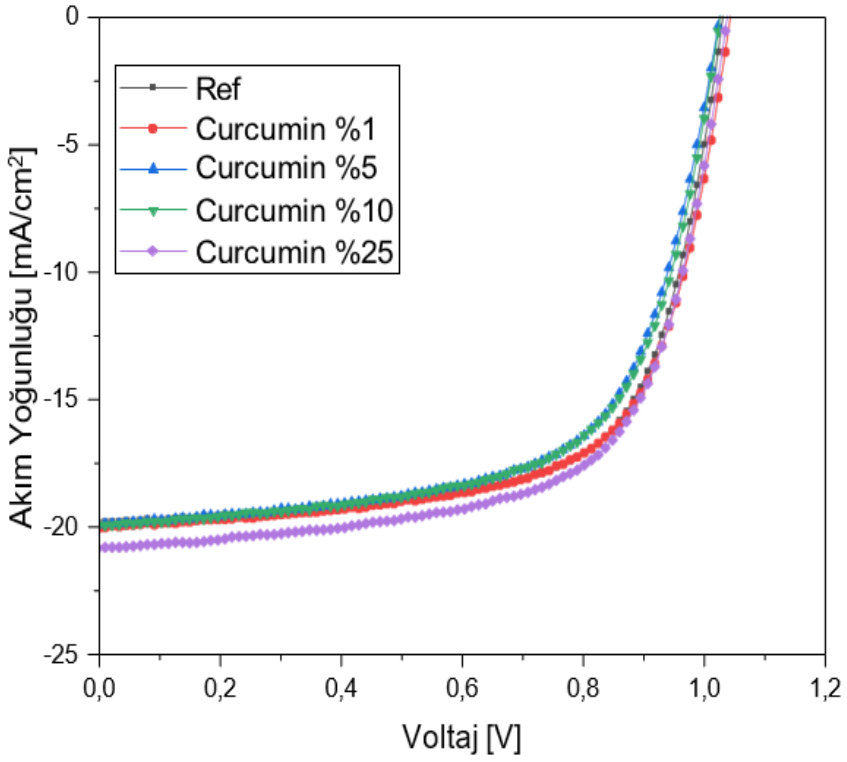
Şekil 8.2 Emodin içeren perovskit filmlerin J-V grafikleri.

Tablo 8.3 Farklı konsantrasyonda emodin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
Referans	975	20.1	0.59	11.6
Emodin (1 mg)	1000	20.3	0.66	13.4
Emodin (0.75 mg)	1025	19.25	0.66	13.06
Emodin (0.5 mg)	1050	23.53	0.65	16
Emodin (0.25 mg)	1000	21.45	0.62	13.3
Emodin (0.1 mg)	1025	20	0.61	12.4

8.1.1.1.3 Curcumin Optimizasyonu

Curcumin %1, %5, %10 ve %25 olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda tolüen içerisinde çözülerek hazırlandı ve bu çözeltileri yıkama çözücüsü olarak kullanarak perovskit filmler elde edildi. Farklı konsantrasyonda curcumin içeren perovskit filmlerin kullanıldığı perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri şekil 8.3 ve 8.4'te gösterilmektedir. Ayrıca tablo 8.4 ve 8.5'te bu perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri gösterilmiştir.



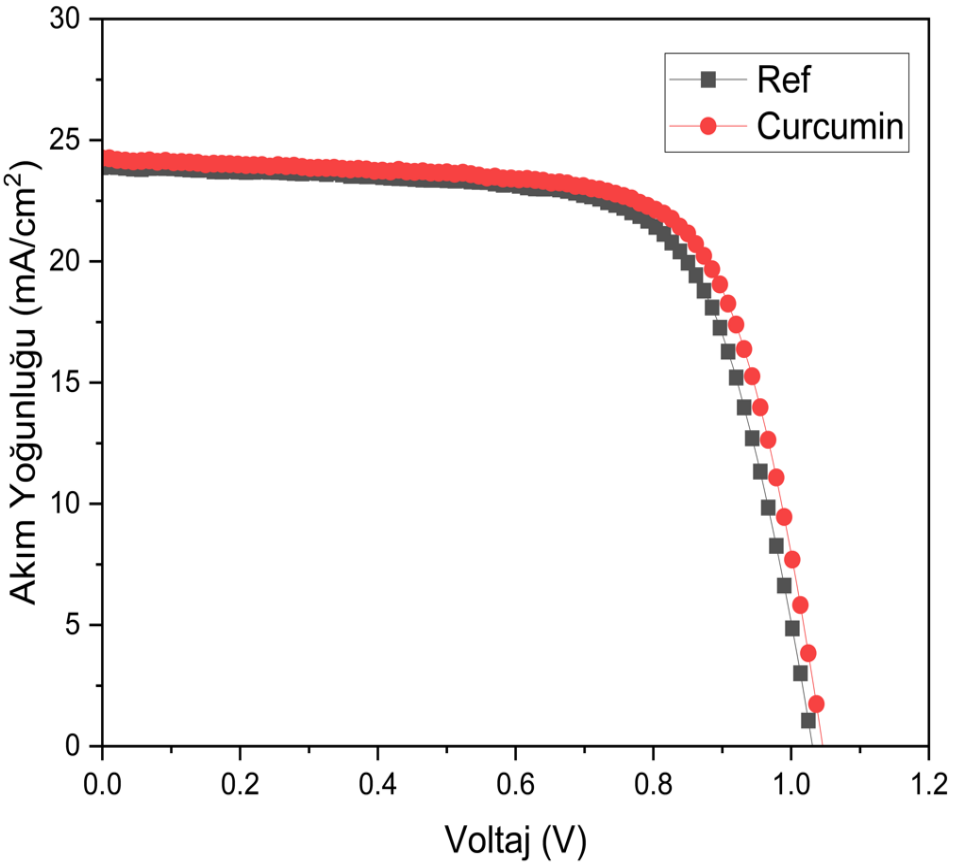
Şekil 8.3 Curcumin içeren perovskit filmlerin J-V grafikleri.

Tablo 8.4 Farklı konsantrasyonda curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
Referans	1036	14.6	0.67	13.8
Curcumin %1 (sentez)	1048	14	0.66	13.83
Curcumin %25 (sentez)	1048	18.3	0.65	14.2
Curcumin %1 (ticari)	1036	17.7	0.63	12.35
Curcumin %5 (ticari)	1024	16.8	0.65	12.8
Curcumin %10 (ticari)	1013	13.5	0.59	12.2
Curcumin %25 (ticari)	1000	18	0.64	11.5

Referansa kıyasla verimde artış kendi sentezimiz olan curcumin ile elde edildi. Verim değerinde referans aygıta kıyasla %3 artış gözlendi. Bu sonuçlardan yola çıkarak curcumin içeren güneş pilleri optimize edilip daha yüksek verimler elde etmek için üzerinde çalışıldı.

Bu sonuçlar doğrultusunda en iyi verimlerin elde edilebileceği bu yöntem ve anti oksidanı seçip bunun üzerinde daha yüksek sonuçlar elde edilmek hedeflendi.



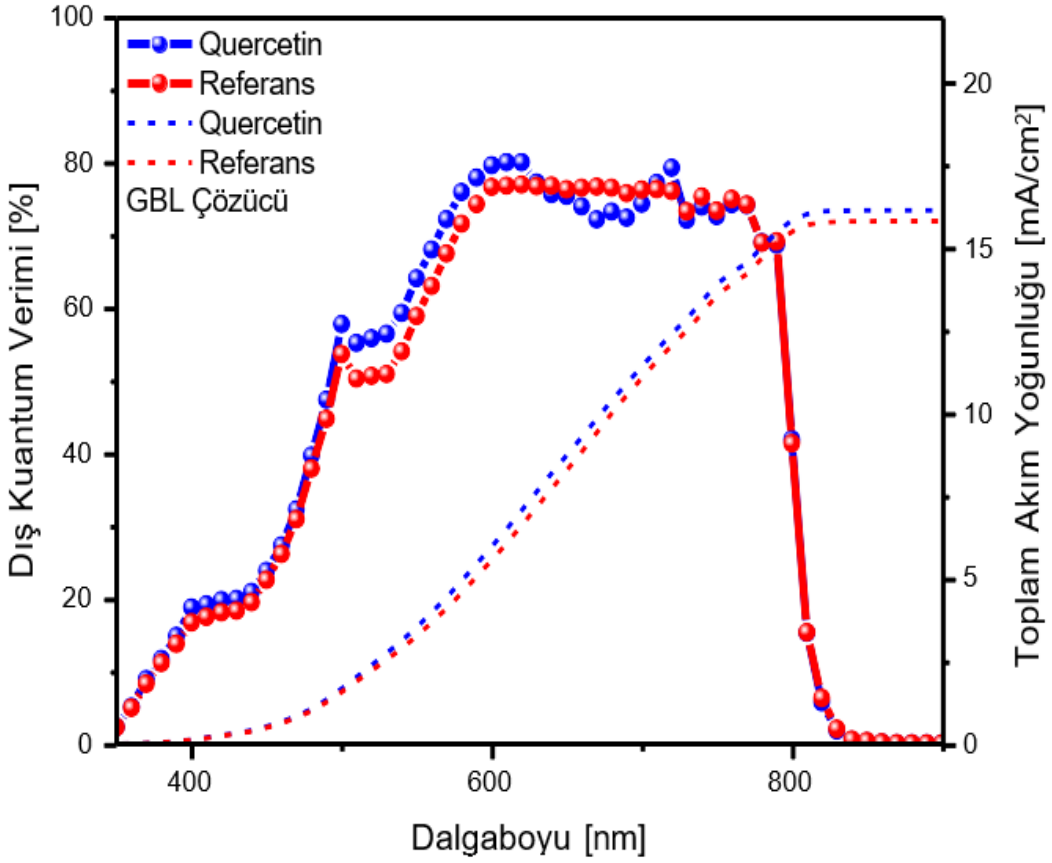
Şekil 8.4 Curcumin içeren perovskit filmlerin kullanıldığı perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri.

Tablo 8.5 Optimize edilmiş curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Histeresiz Fak.
Referans	1036	23.88	69.56	17.22	0.073
Curcumin	1048	24.5	70.73	18.22	0.005

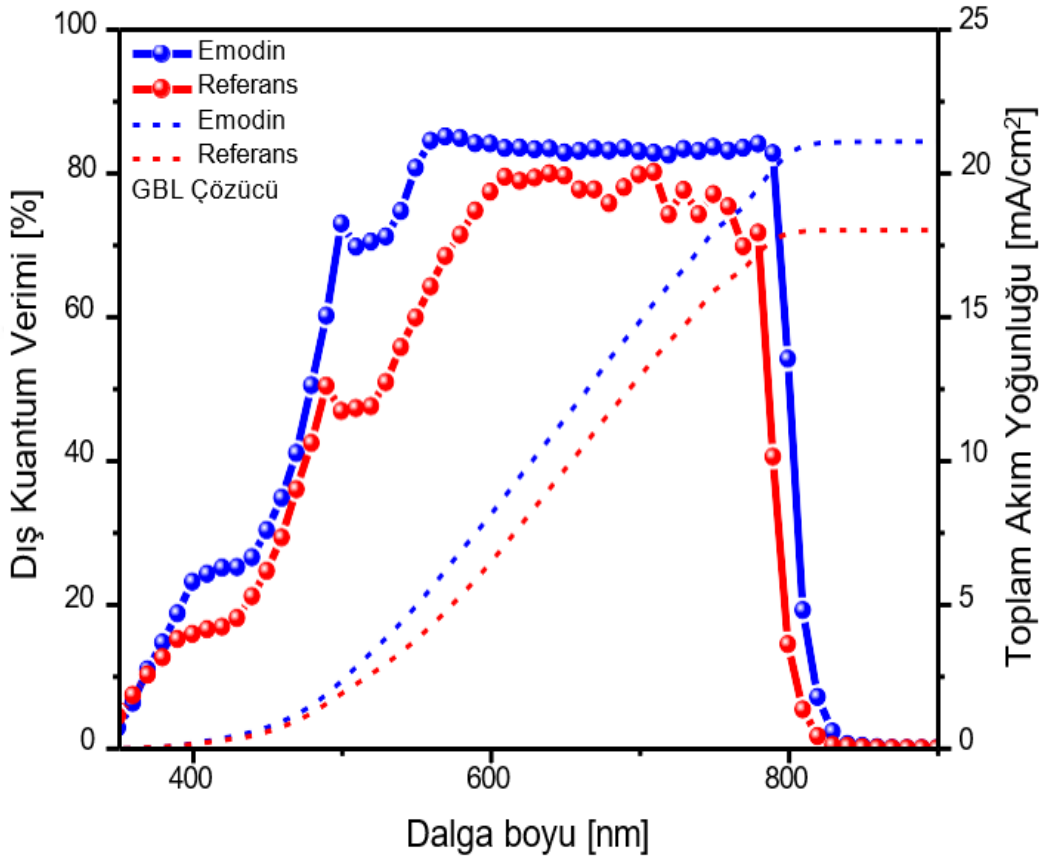
8.1.1.2 GBL Çözücüsü Kullanarak Hazırlanan Perovskit Güneş Pillerinin Dış Kuantum Verimleri

Şekil 8.5'te içerisinde quercetin olan perovskit güneş pillerinin dış kuantum verimleri (EQE) verilmiştir. Elde edilen akım değerleri, J-V grafiklerinden elde edilenle uyumludur.



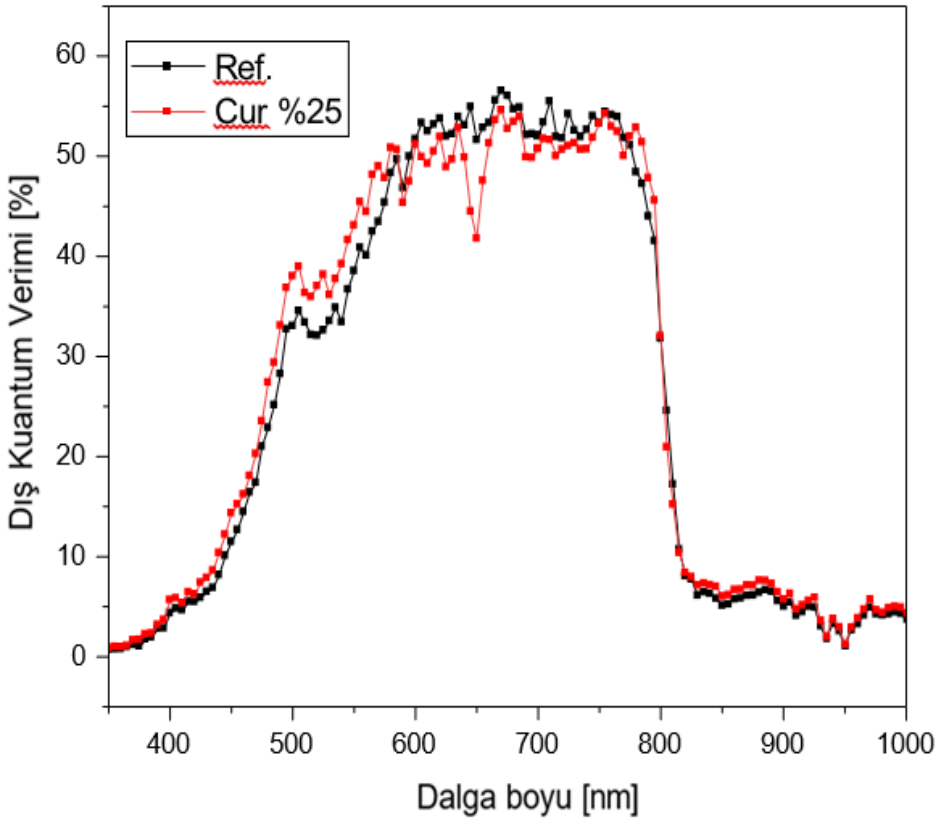
Şekil 8.5 Quercetin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi**.**

Şekil 8.6'da emodin kullanılarak hazırlanan perovskit güneş pillerinin dış kuantum verimleri verilmiştir. Elde edilen akım değerleri, J-V grafiklerinden elde edilenle uyumludur.



Şekil 8.6 Emodin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi**.**

Şekil 8.7'de curcumin içeren perovskit güneş pillerinin dış kuantum verimlerinin sonucu verilmiştir. Elde edilen akım değerleri, J-V grafiklerinden elde edilenle uyumludur.



Şekil 8.7 Curcumin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği-dalga boyu ilişkisi**.**

8.1.1.2 Perovskit Güneş Pillerinin GDD Çözücüsü Kullanarak Hazırlanması

Perovskit güneş pilleri, p-i-n yapıda hazırlanmıştır. Nikel oksit (NiO_x), sol-jel yöntemiyle hazırlanarak deşik taşıyıcı (HTL) tabakası olarak kullanılmıştır. 248.84 mg nikel (II) asetat tetrahidrat, 10 ml ethanol ve 60 µl dietanolamin 70 ^oC'de en az 1 saat karıştırılarak NiO_x çözeltisi hazırlanmış ve bu karışım, oda sıcaklığına geldiğinde filtrelenerek 4000 rpm'de 30 s oda sıcaklığındaki ITO altlıklar üzerine kaplanmıştır. 2 kat kaplama yapılmıştır. Katlar arası, 70 ^oC'de 1 dk kurutulmuştur. Hazırlanan filmler fırında 450 ^oC'de 30 dakika tavlanmıştır. Perovskit filmler, 159 g/mol Metilamonyumiyodür (CH_3NH_3I, MAI), 461 g/mol PbI_2 400 µl gamabutirlakton (GBL) 300 µl dimetilformamit (DMF), 300 µl dimetil sülfoksit (DMSO) içerişinde 1.2:1.2 oranında karıştırıldıktan sonra çözelti, 0.45 µm PVDF filtre yardımıyla süzüldü. Nikel oksit kaplı indiyum kalay oksit (ITO) cam altlıklar üzerine 4500 rpm'de 40 s dönel kaplama yöntemiyle kaplandı. Filmler kaplandıktan sonra, 100 ^oC'de 10 dakika sıcak tabla (hot plate) üzerinde tavlama işlemi yapılmıştır. Dönel kaplama sırasında uygun surede referans örnekler için saf, katkılı perovskit filimler içinse belirli konsantrasyonlarda içerilerine doğal antioksidanlar eklenmiş klorobenzen püskürtüldü.

Perovskit tabakası kaplandıktan sonra elektron taşıyıcı tabaka olarak fulleren türevi PCBM (20 mg/1 ml CB)'de hazırlanarak 2000rpm'de 35 s dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır.

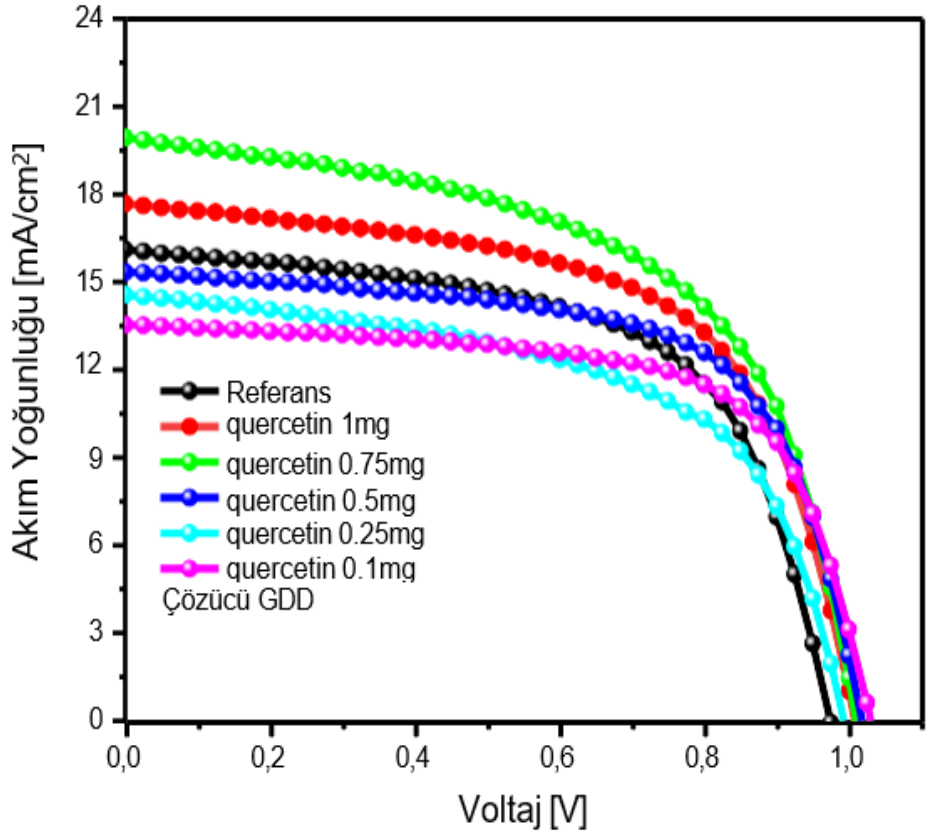
0.5 mg BCP etanol içerisinde çözülmüş ve oda sıcaklığında PCBM tabaka üzerine 4000 rpm'de 40 s kaplanmıştır.

Üst metal kontak olarak, 100 nm gümüş (Ag) termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Aygıt yapısı, ITO/NiO_x/Perovskit/PCBM/BCP/Ag (referans) ve ITO/NiO_x/Perovskit (Doğal antioksidan) /PCBM/BCP/Ag şeklindedir.

Doğal antioksidanlar Tablo 8.1'de listelenen belirtilen şekilde uygun çözücü tercih edilerek birçok konsantrasyon veya miktarı içerecek şekilde klorobenzen içerisinde 20-30 ^oC'de 180 dakika suresince karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiler PVDF filtre yardımıyla süzüldü. Elde edilen bu çözeltiler perovskit filmlerin oluşturulması sırasında dönel kaplama yapıldığı sırada 100 µl olacak şekilde antisolvent olarak kullanıldılar.

8.1.1.2.1 Quercetin Optimizasyonu

Quercetin 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 mg olacak şekilde 1mililitre klorobenzen içerisinde çözülerek hazırlandı ve bu çözeltileri yıkama çözücüsü olarak kullanarak perovskit filmler elde edildi. Farklı konsantrasyonda quercetin içeren perovskit filmlerin J-V grafiği şekil 8.8'de göstermektedir. Ayrıca tablo 8.6'da bu perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri gösterilmiştir.



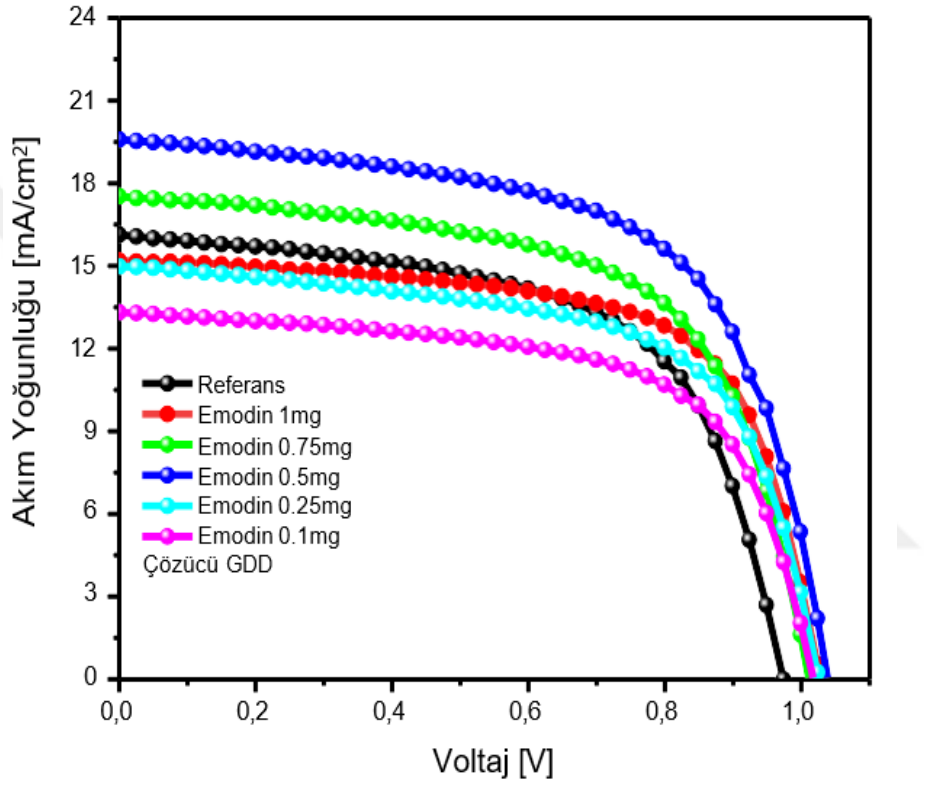
Şekil 8.8 Quercetin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri.

Tablo 8.6 Farklı konsantrasyonda quercetin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
Referans	970	16	0.62	9.6
Quercetin (1 mg)	1010	17.6	0.61	10.8
Quercetin (0.75 mg)	1010	19.8	0.57	11.4
Quercetin (0.5 mg)	1015	15.3	0.66	10.2
Quercetin (0.25 mg)	990	14.5	0.58	8.3
Quercetin (0.1 mg)	1025	13.5	0.67	9.3

8.1.1.2.2 Emodin Optimizasyonu

Emodin 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 mg olacak şekilde 1mililitre klorobenzen içerisinde çözülerek hazırlandı ve bu çözeltileri yıkama çözücüsü olarak kullanarak perovskit filmler elde edildi. Farklı konsantrasyonda emodin içeren perovskit filmler kullanılarak hazırlanan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri şekil 8.9'da gösterilmiştir. Ayrıca tablo 8.7'de bu perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri gösterilmiştir.



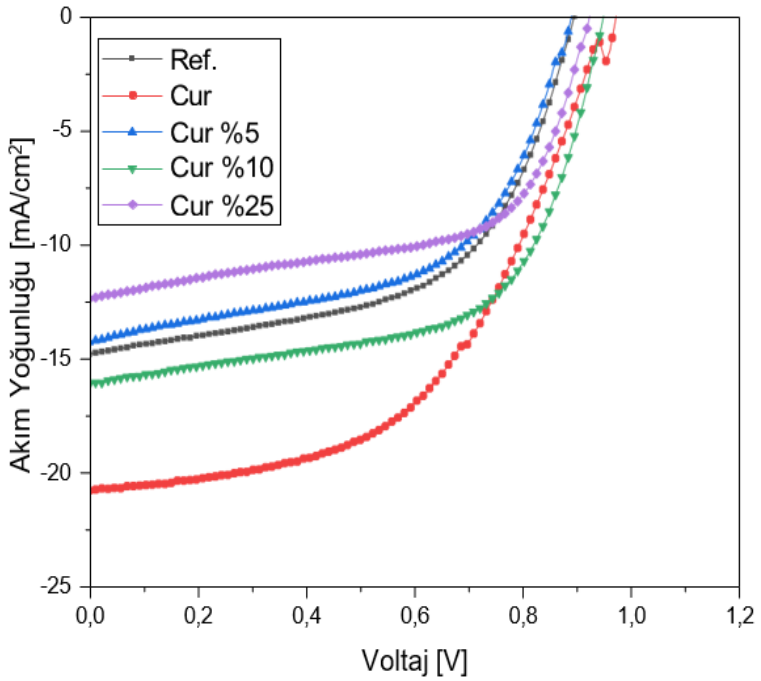
Şekil 8.9 Emodin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri**.**

Tablo 8.7 Farklı konsantrasyonda emodin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri**.**

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
Referans	970	16	0.62	9.6
Emodin (1 mg)	1030	15.1	0.66	10.2
Emodin (0.75 mg)	1015	17.4	0.62	10.9
Emodin (0.5 mg)	1040	19.5	0.62	12.5
Emodin (0.25 mg)	1025	14.9	0.63	9.6
Emodin (0.1 mg)	1015	13.2	0.64	8.5

8.1.1.2.3 Curcumin Optimizasyonu

Curcumin %5, %10 ve %25 olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda klorobenzen içerisinde çözülerek hazırlandı ve bu çözeltileri yıkama çözücüsü olarak kullanarak perovskit filmler elde edildi. Farklı konsantrasyonda curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri şekil 8.10'da gösterilmektedir. Ayrıca tablo 8.8'de bu perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri gösterilmiştir.



Şekil 8.10 Curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri.

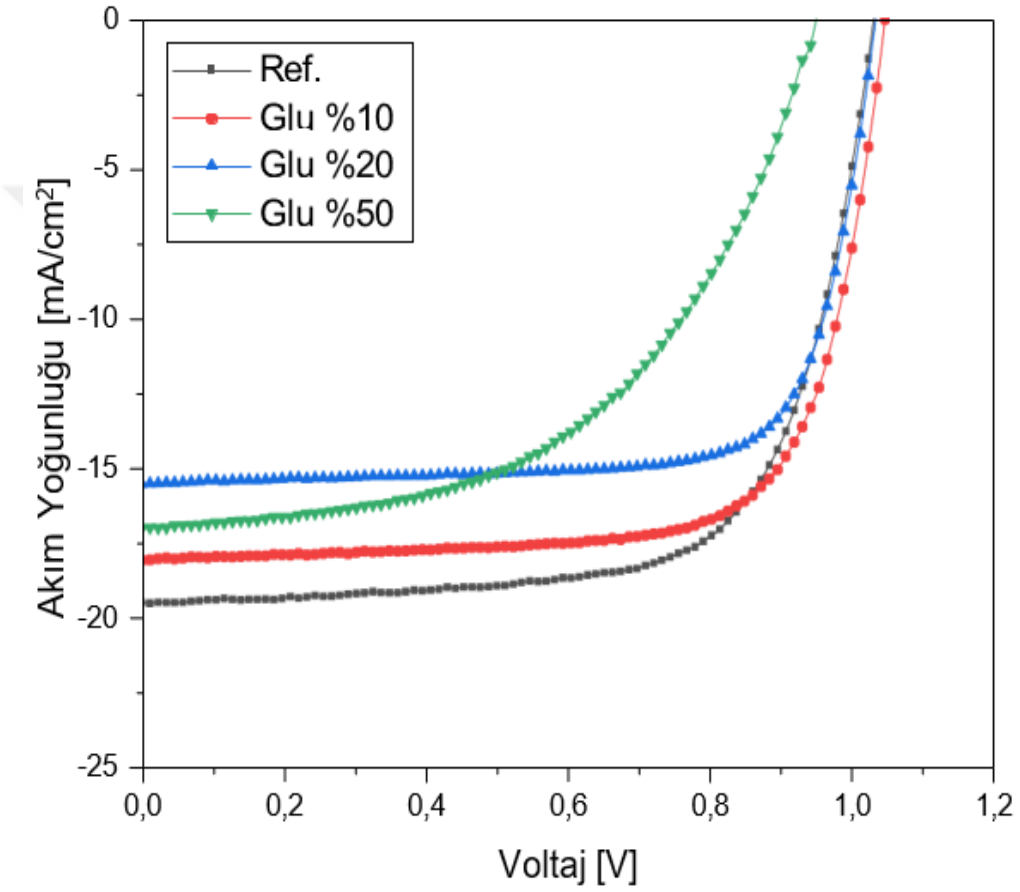
Tablo 8.8 Farklı konsantrasyonda curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)
Referans	908	9.6	0.65	7.3
Curcumin %1 (sentez)	979	14.5	0.5	10.25
Curcumin %10 (sentez)	954	16.12	0.6	9.23
Curcumin %25 (sentez)	931	12.4	0.6	6.7

En yüksek verim %1 curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin verimi %10.2 olarak hesaplanmıştır. Referans güneş pillerine kıyasla verimde % 40 iyileşme gözlenmiştir.

8.1.1.2.4 Glutatyon Optimizasyonu

Glutatyon %10, %20 ve %50 olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda klorobenzen içerisinde çözülerek hazırlandı ve bu çözeltileri yıkama çözücüsü olarak kullanarak perovskit filmler elde edildi. Farklı konsantrasyonda curcumin içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri şekil 8.11'de gösterilmiştir. Ayrıca tablo 8.9'da bu perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri gösterilmiştir.



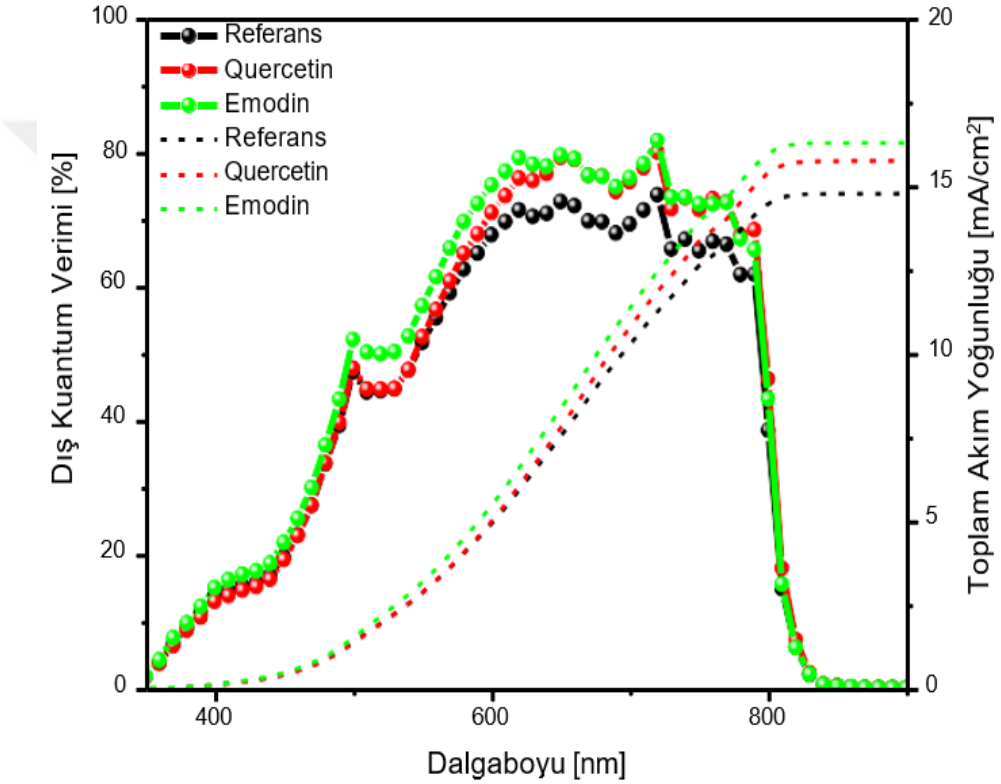
Şekil 8.11 Glutatyon içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri.

Tablo 8.9 Farklı konsantrasyonda glutatyon içeren perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	PCE (%)
Referans	1036	16.8	0.68	13.9
Glutatyon %10	1059	14.5	0.71	13.73
Glutatyon %20	1036	15.54	0.75	12.11
Glutatyon %50	1024	13.6	0.52	8.4

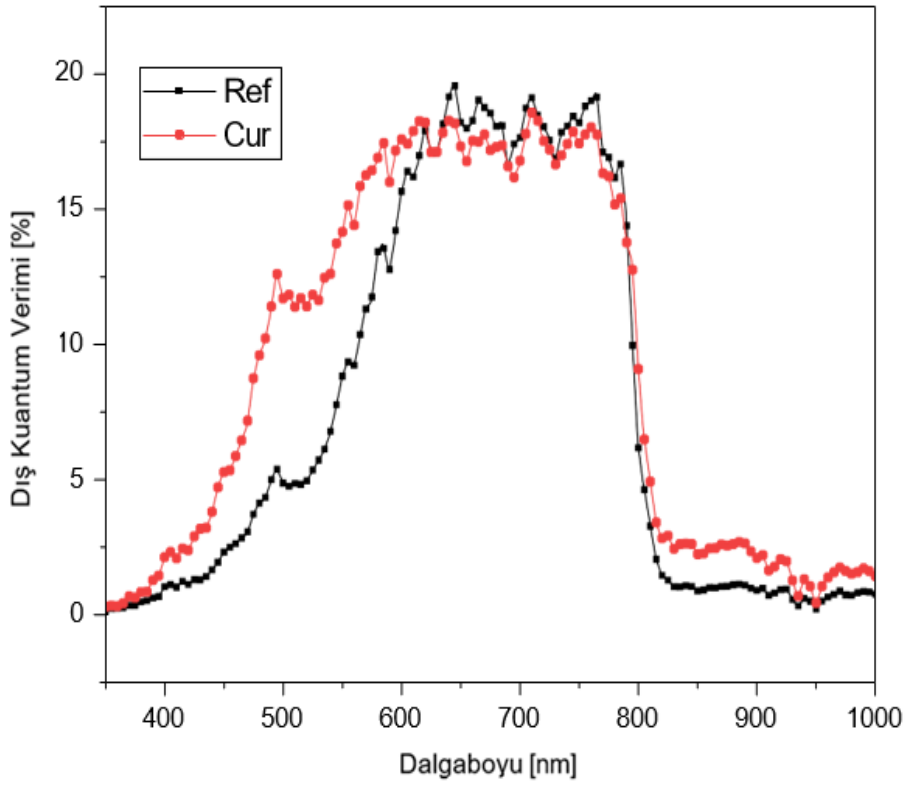
8.1.1.3 GDD Çözücüsü Kullanarak Hazırlanan Perovskit Güneş Pillerinin Dış Kuantum Verimleri

Şekil 8.12'de içerisinde emodin ve quercetin bulunan perovskit filmlerden oluşan perovskit güneş pillerinin dış kuantum verimleri referans pillerin sonuçlarıyla kıyaslanmakta ve bu sonuçlara bağlı olarak içerisinde emodin ve quercetin olan perovskit güneş pillerinin performanslarının referansa göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



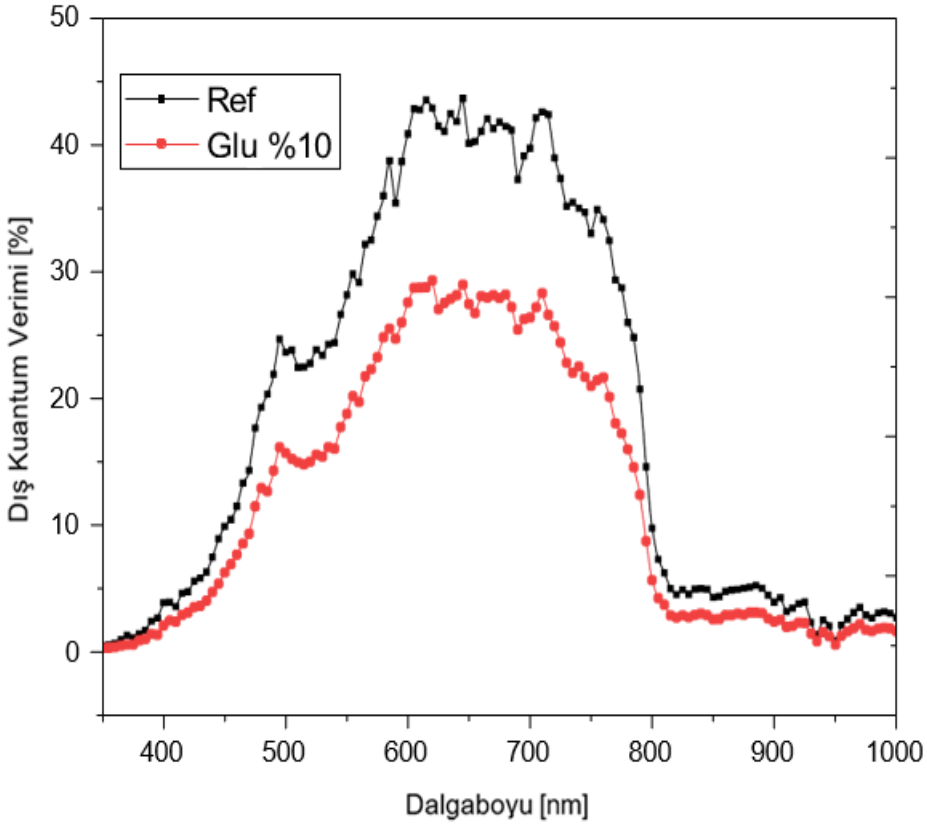
Şekil 8.12 Emodin ve quercetin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi**.**

Şekil 8.13'te belirtilen grafikte içerisinde curcumin olan perovskit güneş pillerinin dış kuantum verimleri referans pillerin sonuçlarıyla kıyaslanmakta ve bu sonuçlara bağlı olarak içerisinde curcumin olan perovskit güneş pillerinin EQE eğrisinin UV bölgeye kaydığı ve bunun da curcuminin soğurma spektrumuyla uyumlu olması açısından curcuminin aygıt performansına katkı sağladığı değerlendirilebilir.



Şekil 8.13 Curcumin içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi**.**

Şekil 8.14'te glutatyon içeren perovskit güneş pillerinin dış kuantum verimleri referans pillerin sonuçlarıyla kıyaslanmakta ve bu sonuçlara bağlı olarak içerisinde glutatyon içeren perovskit güneş pillerinin performanslarının referansa kıyasla çok daha düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, J-V sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 8.14 Glutatyon içeren ve referans güneş pillerinin kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi**.**

8.1.2 Perovskit Güneş Pillerinin İki Adımlı Yöntemiyle Hazırlanması

Perovskit güneş pilleri, p-i-n yapıda hazırlanmıştır. Nikel oksit (NiO_x), sol-jel yöntemiyle hazırlanarak deşik taşıyıcı (HTL) tabakası olarak kullanılmıştır. 248.84 mg nikel (II) asetat tetrahidrat, 10 ml ethanol ve 60 µl dietanolamin 70 ^oC'de en az 1 saat karıştırılarak NiO_x çözeltisi hazırlanmış ve bu karışım, oda sıcaklığına geldiğinde filtrelenerek 4000 rpm'de 30 s oda sıcaklığındaki ITO altlıklar üzerine kaplanmıştır. 2 kat kaplama yapılmıştır. Katlar arası, 70 ^oC'de 1 dk kurutulmuştur. Hazırlanan filmler fırında 450 ^oC'de 30 dakika tavlanmıştır.

Perovskitlerin kaplamasında öncelikle 10 mg MAI 1 ml isopropanol alkol (IPA) içerisinde çözündü. Doğal antioksidanlar, 1 mg/1 ml olacak şekilde dimetil formamid (DMF) içerisinde çözündü. 1 mol PbI_2 1ml DMF içerisinde çözündükten sonra 80 ^oC'de 6-7 saat karıştırıldıktan sonra 0.45 µm PTFE filtreden geçirildi. Referans filmler için bu PbI_2 çözeltisi 4500 rpm'de 45 s süreyle kaplandı ve sonra 7.5 dakika 100 ^oC'de tavlandı. Tavlanan filmler oda sıcaklığına gelinceye kadar beklendi ve IPA'da çözünmüş MAI içeren çözelti dolu olan beher içerisine 15 saniye boyunca daldırıldıktan sonra saf IPA dolu behere daldırılarak yıkandı. Kuru hava ile kurutularak 7.5 dakika daha tavlandı. Doğal antioksidanlar içeren filmler ise 1ml PbI_2 çözeltisi içerisine 50 µl DMF'te çözünmüş doğal antioksidanlar oluşan çözelti eklendi. Homojen bir karışım elde edildikten sonra, bu çözelti, 4500 rpm'de 45 s süreyle kaplandı ve sonra 7.5 dakika 100 ^oC'de tavlandı.

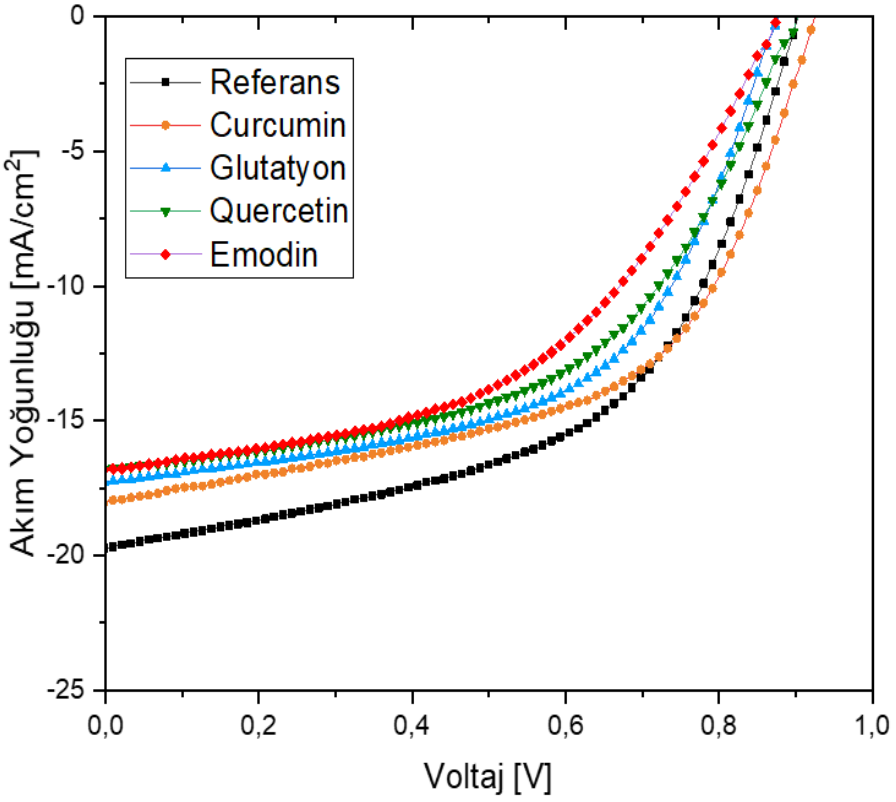
Perovskit tabakası kaplandıktan sonra elektron taşıyıcı tabaka olarak fulleren türevi PCBM (20 mg/1 ml CB)'de hazırlanarak 2000rpm'de 35 s dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır.

0.5 mg BCP etanol içerisinde çözülmüş ve oda sıcaklığında PCBM tabaka üzerine 4000 rpm'de 40 s kaplanmıştır.

Üst metal kontak olarak, 100 nm gümüş (Ag) termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Aygıt yapısı, ITO/NiO_x/Perovskit/PCBM/BCP/Ag (referans) ve ITO/NiO_x/Perovskit (Doğal antioksidan) /PCBM/BCP/Ag şeklindedir.

8.1.2.1 İki Basamaklı Yöntem Kullanılarak Hazırlanan Perovskit Güneş Pillerinin Performansları

Şekil 8.15'te iki basamaklı yöntemle hazırlanan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri ve tablo 8.10'da fotovoltaik performans parametreleri verilmiştir.



Şekil 8.15 İki basamaklı yöntemle hazırlanan perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri.

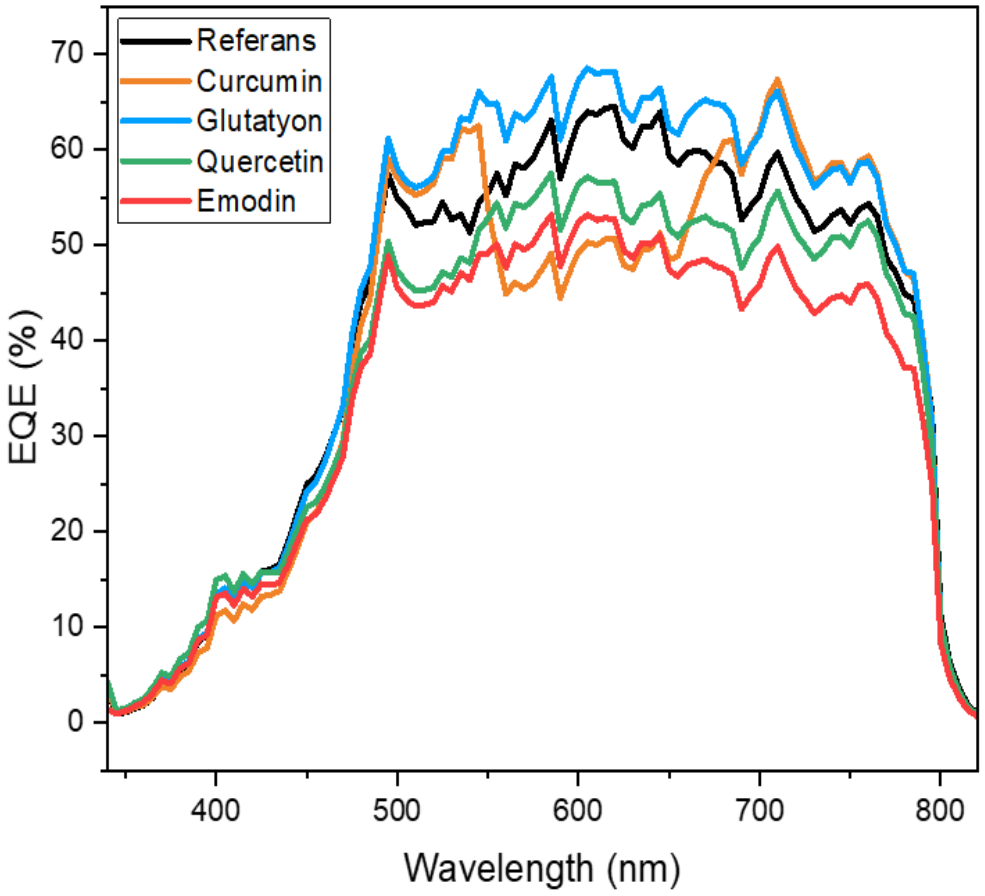
Tablo 8.10 İki basamaklı yöntemle hazırlanan perovskit güneş pillerinin performans parametreleri ve histeresiz değerleri.

Örnek	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Histeresiz Fak.
Referans	908	29.7	0.53	9.5	0.2
Curcumin	931	12.64	0.54	9.15	0.1
Quercetin	908	16.82	0.52	8	0.01
Glutatyon	884	13.35	0.55	8.9	0.05
Emodin	925	16.68	0.52	8	0.1

Doğal antioksidanlar, verimde iyileşmeye sebep olmasa da özellikle histeresiz değerlerinde iyileşmeye sebep olmuşlardır.

8.1.2.2 İki Basamaklı Hazırlanan Perovskit Güneş Pillerinin Dış Kuantum Verimleri

Şekil 8.16'da curcumin, glutatyon, quercetin ve emodin olan güneş pillerinin dış kuantum verimleri referans pillerin sonuçlarıyla kıyaslanmakta ve bu sonuçlara bağlı olarak içerisinde glutatyon olan perovskit güneş pillerinin performanslarının referansa oldukça yakın olduğu görülmüştür. Fakat diğer doğal antioksidanlar iki basamaklı yöntemle hazırlanan perovskit güneş pilleri, referans pillere göre daha düşük verim değerleri vermiştir.



Şekil 8.16 İki basamaklı hazırlanan perovskit güneş pillerinin dış kuantum verimliliği dalga boyu ilişkisi.

9
SONUÇ

Bu tezin çalışmasının ana odağı olan doğal antioksidanların perovskit güneş pilleri üzerindeki etkileri farklı üretim yöntemleri seçilerek incelendi. P-i-n yapısında perovskit güneş pilleri hazırlandı ve HTL olarak NiO_x kullanıldı. Aktif katmanda perovskit malzeme olarak $MAPbI_3$ kullanıldı. Bu malzeme hem ticari olarak satın alındı hem de laboratuvarımızda sentezlendi. Kendi sentezlediğimiz malzeme ile daha yüksek verimler elde edilmiştir. ETL katmanında ise PCBM kullanıldı. Metal elektrot olarak kullanılan Ag ile PCBM arasına BCP çözelti yoluyla kaplanmıştır. Doğal antioksidanlardan curcumin hem ticari olarak satın alınmış hem de laboratuvarımızda sentezlenmiştir. Tez çalışmasında kullanılan diğer tüm antioksidanlar ticari olarak satın alınmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında bu tür antioksidanların perovskit güneş pillerinde kullanımına dair bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Deneyler laboratuvar ortamında atmosferik koşullar altında günlük nem ve sıcaklık koşulları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan doğal antioksidanlar çoğu laboratuvar koşullarımız altında perovskit güneş pillerinin performansında iyileşmeye sebep olmuştur. Elde edilen bu sonuç, tez çalışmasının hipotezini desteklemektedir. Deneyler birçok sefer tekrar edilerek elde edilen artışların istisna veya rastgelelikten değil tutarlı ve tekrar edilebilir bir şekilde doğal antioksidan katkılanan güneş pillerinin verimlerinde artışa sebep olduğu gözlenmiştir. Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalarla optimizasyon sonucu antioksidan malzemeler kullanılarak hazırlanan perovskit güneş pilleri için en yüksek verim değeri, tek basamaklı yöntem ve GBL çözücüsü kullanılarak hazırlanan ve curcumin içeren perovskit güneş pilleri için %18.22 olarak elde edilmiştir. Tüm laboratuvar üretim süreçlerinin atmosfer koşulları altında (yüksek nem ve sıcaklık) gerçekleştiriliyor olması, hazırlanan güneş pillerinin enkapsülasyon vb. tekniklerle korunduğu takdirde, daha yüksek verimler sunabileceğini vaat etmektedir.

Bu çalışmanın en dikkat çekici yönlerinden biri, doğal antioksidanların perovskit güneş pillerinde katkı malzemesi olarak kullanımının literatürde neredeyse hiç araştırılmamış olmasıdır. Mevcut çalışmalar, çoğunlukla perovskit malzemenin yapısal kararlılığını artırmak amacıyla inorganik katkılar (örneğin Cs^+, Rb^+, halojen katkıları) veya polimer temelli stabilizatörlerin kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Antioksidanların ise bu sistemlerde kullanılmasına yönelik sistematik bir araştırmaya rastlanmamıştır. Oysa antioksidanların bilinen serbest radikal temizleme kapasiteleri ve yapısal bozunmaları geciktirme özellikleri, perovskitlerin nem, oksijen ve UV ışığı gibi çevresel faktörlere karşı gösterdiği hassasiyet düşünüldüğünde büyük bir potansiyel barındırmaktadır.

Bu tez çalışması, tam da bu boşluğu hedefleyerek doğal antioksidanların, özellikle de curcumin gibi fenolik yapılar taşıyanların, perovskit güneş pillerinin verimliliği üzerine katkı sağlayabileceğini deneysel olarak göstermiştir. Elde edilen %18.22'lik maksimum verim, yalnızca yüksek bir performans değeri sunmakla kalmamakta, aynı zamanda bu katkıların işlevsel olduğunu da göstermektedir. Bu sonuç, antioksidanların perovskit katmana yalnızca pasif katkılar olmadığı, malzeme-malzeme etkileşimleri üzerinden aktif roller üstlendikleri hipotezini de güçlendirmektedir.

Gelecekteki çalışmalar açısından bu bulgular birkaç önemli kapıyı aralamaktadır. Birincisi, doğal antioksidanların moleküler yapılarının perovskit malzeme ile olan kimyasal ve fiziksel etkileşimlerinin derinlemesine incelenmesi gerekmektedir. Özellikle, fonksiyonel grupların (hidroksil, metoksil, karbonil gibi) perovskit kristal büyümesi, film morfolojisi ve ara yüzey enerjileri üzerindeki etkisi daha detaylı araştırılmalıdır. Bu tür bilgiler, yalnızca curcumin değil, diğer antioksidanların da (örneğin gallik asit türevleri, flavonoidler veya tanenler) gelecekteki güneş pili tasarımlarına entegrasyonuna ışık tutacaktır.

İkinci olarak, bu çalışma, antioksidan katkılarının sadece verim değil, aynı zamanda uzun vadeli kararlılık üzerine etkisini de irdelemeye kapı açmaktadır. Bu bağlamda uzun süreli ışık-soğurma, termal stres ve nem gibi dış koşullar altında gerçekleştirilecek hızlandırılmış yaşlandırma testleri, bu katkıların kararlılığa olan katkısını sayısal olarak değerlendirme imkânı sunacaktır.

Üçüncüsü ve daha geniş çapta önemli olan bir diğer konu da sürdürülebilirliktir. Günümüzde perovskit güneş pillerinin karşı karşıya olduğu temel eleştirilerden biri,

kurşun içermeleri ve çevresel etkileridir. Doğal, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan katkı malzemelerinin kullanımı bu teknolojinin çevresel ayak izini azaltabilir. Bu açıdan değerlendirildiğinde, bu çalışmanın önerdiği yaklaşım, yalnızca teknik bir çözüm sunmakla kalmayıp aynı zamanda çevreci güneş enerjisi teknolojileri için yeni bir paradigma önermektedir.

Son olarak, bu çalışma özellikle laboratuvar dışı koşullarda, yani atmosferik nem ve sıcaklık altında üretim yapılmasının performansa etkisini de ortaya koyması bakımından önemlidir. Bu durum, teknolojinin ticarileşme yolunda karşılaşacağı üretim ölçekleme sorunlarına dair önemli ipuçları barındırmaktadır. Eğer doğal antioksidan katkıları, dış ortam koşullarında bile kararlılığı artırabiliyorsa, bu durum sahada uygulanabilir, maliyeti düşük ve çevre dostu perovskit güneş pilleri üretimi için büyük bir fırsat sunar. Özellikle, kararlılık üzerine etkileri için detaylı araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Tüm bu nedenlerle bu tez çalışması, yalnızca bir malzeme katkısı çalışması olmanın ötesine geçerek hem çevresel hem teknolojik sürdürülebilirliğe katkı sunan, gelecekteki disiplinler arası araştırmalar için zemin hazırlayan özgün bir yaklaşım ortaya koymaktadır.

KAYNAKÇA

[1] https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/

[2] IRENA (2020), Renewable capacity statistics 2020 International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi.

[3] Change, N. I. P. O. C. (2023). Climate Change 2021 – The Physical science basis. https://doi.org/10.1017/9781009157896

[4] REN21, Renewables 2018 global status report

[5] https://www.statista.com/study/105887/2021-in-numbers

[6] https://documents1.worldbank.org/curated/en/712171609756525808/ pdf/MainReport.pdf

[7] https://mahb.stanford.edu/library-item/fossil-fuels-run/

[8] https://safety4sea.com/wp-content/uploads/2021/10/IEA-WorldEnergyOutlook-2021_10.pdf

[9] Global Wind Energy Council, 2023. https://gwec.net/wpcontent/uploads/2023/03/GWR- 2023_interactive.pdf

[10] IEA (2021), World Energy Outlook 2021, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021

[11] Renewable Energy and Jobs Annual Review 2022. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Sep/IRENA_Renewable_energy_and_jobs_2022.pdf

[12] Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005.https://www.chem.uci.edu/~lawm/DOE%20Solar%20Pathways%20Report.pdf

[13] Thirugnanasambandam, M., Iniyan, S., & Goic, R. (2009). A review of solar thermal technologies☆. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14(1), 312–322. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.014

[14] Levelized Cost of Electricity- Renewable Energy Technologies https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/cost-of-electricity.html

[15] https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/electricity_generation.pdf

[16] https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-sets-new-solar-cell-world-record

[17] https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

[18] Goetzberger, A., Luther, J., & Willeke, G. (2002). Solar cells: past, present, future. Solar Energy Materials and Solar Cells, 74(1–4), 1–11. https://doi.org/10.1016/s0927-0248(02)00042-9

[19] Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. Journal of Applied Physics, 25(5), 676–677.https://doi.org/10.1063/1.1721711

[20] Bube, R. H. (1998). Photovoltaic materials. In Renewable Energy (pp. 1–21). Cambridge University Press.

[21] Romeo, A., & Artegiani, E. (2021). CDTE-Based Thin Film Solar Cells: Past, Present and Future.Energies, 14(6), 1684. https://doi.org/10.3390/en14061684

[22] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as Visible-Light sensitizers for photovoltaic cells. Journal of the American Chemical Society, 131(17), 6050–6051. https://doi.org/10.1021/ja809598r

[23] https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

[24] Ranabhat, K., Patrikeev, L., Antal'evna-Revina, A., Andrianov, K., Lapshinsky, V., & Sofronova, E. (2016). An introduction to solar cell technology. Istrazivanja I Projektovanja Za Privredu, 14(4), 481–491. https://doi.org/10.5937/jaes14-10879

[25] Sharma, S., Jain, K. K., & Sharma, A. (2015). Solar Cells: In Research and Applications - A Review. Materials Sciences and Applications, 06(12), 1145-1155. https://doi.org/10.4236/msa.2015.612113

[26] Khatibi, A., Astaraei, F. R., & Ahmadi, M. H. (2019). Generation and combination of the solar cells: A current model review. Energy Science & Engineering, 7(2), 305–322. https://doi.org/10.1002/ese3.292

[27] Rajbongshi, B. M., & Verma, A. (2018). Emerging nanotechnology for third generation photovoltaic cells. In *Springer eBooks* (pp. 99–133). https://doi.org/10.1007/978-3-319-99602-8_5

[28] Eo, Y. S., Rhee, H. W., Chin, B. D., & Yu, J. (2009). Influence of metal cathode for organic photovoltaic device performance. Synthetic Metals, 159(17–18), 1910–1913. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.05.036

[29] Donne, A. L., Scaccabarozzi, A., Tombolato, S., Marchionna, S., Garattini, P., Vodopivec, B., Acciarri, M., & Binetti, S. (2013). State of the art and perspectives of inorganic photovoltaics. ISRN Renewable Energy, 2013, 1–8. https://doi.org/10.1155/2013/830731

[30] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2013). Solar cell efficiency tables (version 43). Progress in Photovoltaics Research and Applications, 22(1), 1–9. https://doi.org/10.1002/pip.2452

[31] Badawy, S. A., Abdel-Latif, E., & Elmorsy, M. R. (2024). Tandem dye-sensitized solar cells achieve 12.89% efficiency using novel organic sensitizers. *Scientific Reports*, *14*(1). https://doi.org/10.1038/s41598-024-75959-0

[32] Meng, L., Zhang, Y., Wan, X., Li, C., Zhang, X., Wang, Y., Ke, X., Xiao, Z., Ding, L., Xia, R., Yip, H., Cao, Y., & Chen, Y. (2018). Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science*, *361*(6407), 1094–1098. https://doi.org/10.1126/science.aat2612

[33] Bisquert, J. (2017). The physics of solar cells. In *CRC Press eBooks*. https://doi.org/10.1201/b22380

[34] Wali, Q., Elumalai, N. K., Iqbal, Y., Uddin, A., & Jose, R. (2018). Tandem perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *84*, 89–110. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.005

[35] Sze, S., & Ng, K. K. (2006). *Physics of semiconductor Devices*. https://doi.org/10.1002/0470068329

[36] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. Nature, 414(6861), 338–344. https://doi.org/10.1038/35104607

[37] Dye-Sensitized solar cells. (2021). In Elsevier eBooks. https://doi.org/10.1016/c2018-0- 03160-6

[38] Nguyen, T. (2021b). Organic Electronics 2: Applications and Marketing. John Wiley & Sons.

[39] Peumans, P., Yakimov, A., & Forrest, S. R. (2003). Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. Journal of Applied Physics, 93(7), 3693–3723. https://doi.org/10.1063/1.1534621

[40] Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. Applied Physics Letters, 48(2), 183–185. https://doi.org/10.1063/1.96937

[41] Khenkin, M. V., M, A. K., Katz, E. A., & Visoly-Fisher, I. (2019). Bias-dependent degradation of various solar cells: lessons for stability of perovskite photovoltaics. Energy & Environmental Science, 12(2), 550–558. https://doi.org/10.1039/c8ee03475c

[42] Negami, T., Sawaki, K., Mavlonov, A., Kawano, Y., & Minemoto, T. (2023). Analyses of I-V curve hysteresis in perovskite solar cells using circuit simulator. *Solar Energy*, *265*, 112087. https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.112087

[43] Nguyen, T. (2021). Organic Electronics 1: Materials and Physical Processes. John Wiley & Sons.

[44] M. Samiee, Phd Thesis, Iowa State University, 2015.

[45] http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/quantumefficiency.

[46] Maver, U., Velnar, T., Gaberšček, M., Planinšek, O., & Finšgar, M. (2016). Recent progressive use of atomic force microscopy in biomedical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *80*, 96–111. https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.014

[47] Picollo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2018). UV-Vis spectroscopy. Physical Sciences Reviews, 4(4). https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008

[48] Faix, O. (1992). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In Springer series in wood science (pp. 83–109). https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_7

[49] Zolotoyabko, E. (2014). Basic concepts of X-Ray diffraction. John Wiley & Sons.

[50] https://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction

[51] https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory

[52] https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/four-point-probe-resistivity- measurements

[53] Brooks, K. (2020). Perovskite. Geology Today, 36(1), 33–38. https://doi.org/10.1111/gto.12299

[54] https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite#/media/File:Perovskite-155026.jpg

[55] Kim, H., Im, S. H., & Park, N. (2014). Organolead halide perovskite: New horizons in Solar cell research. The Journal of Physical Chemistry C, 118(11), 5615–5625. https://doi.org/10.1021/jp409025w

[56] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. Nature Photonics, 8(7), 506–514. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134

[57] Chen, Q., De Marco, N., Yang, Y., Song, T., Chen, C., Zhao, H., Hong, Z., Zhou, H., & Yang, Y. (2015). Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. Nano Today, 10(3), 355–396. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009

[58] Li, C., Lu, X., Ding, W., Feng, L., Gao, Y., & Guo, Z. (2008). Formability of ABX 3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. Acta Crystallographica Section B Structural Science, 64(6), 702– 707. https://doi.org/10.1107/s0108768108032734

[59] Filip, M. R., & Giustino, F. (2018). The geometric blueprint of perovskites. Proceedings of the National Academy of Sciences, 115(21), 5397–5402. https://doi.org/10.1073/pnas.1719179115

[60] Eperon, G. E., Stranks, S. D., Menelaou, C., Johnston, M. B., Herz, L. M., & Snaith, H. J. (2014). Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. Energy & Environmental Science, 7(3), 982. https://doi.org/10.1039/c3ee43822h

[61] Eperon, G. E., Paternò, G. M., Sutton, R. J., Zampetti, A., Haghighirad, A. A., Cacialli, F., & Snaith, H. J. (2015). Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A, 3(39), 19688–19695. https://doi.org/10.1039/c5ta06398a

[62] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. Nature, 499(7458), 316–319. https://doi.org/10.1038/nature12340

[63] Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A., Sadhanala, A., Eperon, G. E., Pathak, S. K., Johnston, M. B., Petrozza, A., Herz, L. M., & Snaith, H. J. (2014). Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science*, *7*(9), 3061–3068. https://doi.org/10.1039/c4ee01076k

[64] Stoumpos, C. C., & Kanatzidis, M. G. (2016). Halide Perovskites: Poor Man's High- Performance Semiconductors. Advanced Materials, 28(28), 5778–5793. https://doi.org/10.1002/adma.201600265

[65] Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D., & Kosbar, L. L. (2001). Structurally tailored Organic−Inorganic perovskites: optical properties and Solution-Processed channel materials for Thin-Film transistors. Chemistry of Materials, 13(10), 3728–3740. https://doi.org/10.1021/cm010105g

[66] Unger, E. L., Kegelmann, L., Suchan, K., Sörell, D., Korte, L., & Albrecht, S. (2017). Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites. Journal of Materials Chemistry A, 5(23), 11401–11409. https://doi.org/10.1039/c7ta00404d

[67] Stranks, S. D., & Snaith, H. J. (2015). Metal-halide perovskites for photovoltaic and light- emitting devices. Nature Nanotechnology, 10(5), 391–402. https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90

[68] Tao, S., Schmidt, I., Brocks, G., Jiang, J., Tranca, I., Meerholz, K., & Olthof, S. (2019). Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites. Nature Communications, 10(1). https://doi.org/10.1038/s41467-019-10468-7

[69] Rajagopal, A., Stoddard, R. J., Hillhouse, H. W., & Jen, A. K. (2019). On understanding bandgap bowing and optoelectronic quality in Pb–Sn alloy hybrid perovskites. Journal of Materials Chemistry A, 7(27), 16285–16293. https://doi.org/10.1039/c9ta05308e

[70] 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., & 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. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02369

[71] Correa-Baena, J., Saliba, M., Buonassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., & Hagfeldt, A. (2017). Promises and challenges of perovskite solar cells. Science, 358(6364), 739–744. https://doi.org/10.1126/science.aam6323

[72] Grancini, G., & Nazeeruddin, M. K. (2018). Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics. Nature Reviews Materials, 4(1), 4–22. https://doi.org/10.1038/s41578-018- 0065-0

[73] Sutton, R. J., Filip, M. R., Haghighirad, A. A., Sakai, N., Wenger, B., Giustino, F., & Snaith, H. J. (2018). Cubic or orthorhombic? Revealing the crystal structure of metastable Black-Phase CSPBI3 by theory and experiment. *ACS Energy Letters*, *3*(8), 1787–1794. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00672

[74] Zhou, C., Lin, H., He, Q., Xu, L., Worku, M., Chaaban, M., Lee, S., Shi, X., Du, M., & Ma, B. (2018). Low dimensional metal halide perovskites and hybrids. Materials Science and Engineering R Reports, 137, 38–65. https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.12.001

[75] Wu, Y., Qiu, L., Liu, J., Guan, M., Dai, Z., & Li, G. (2022). Narrow bandgap Metal Halide Perovskites: synthesis, characterization, and optoelectronic Applications. Advanced Optical Materials, 10(11). https://doi.org/10.1002/adom.202102661

[76] Onoda-Yamamuro, N., Matsuo, T., & Suga, H. (1990). Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II)†. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 51(12), 1383–1395. https://doi.org/10.1016/0022- 3697(90)90021-7

[77] Park, N., Da Como, E., De Angelis, F., Snaith, H., & Walker, A. (2016). Unconventional thin film photovoltaics. In The Royal Society of Chemistry eBooks. https://doi.org/10.1039/9781782624066

[78] Peng, W., Miao, X., Adinolfi, V., Alarousu, E., Tall, O. E., Emwas, A., Zhao, C., Walters, G., Liu, J., Ouellette, O., Pan, J., Murali, B., Sargent, E. H., Mohammed, O. F., & Bakr, O. M. (2016). Engineering of CH3NH3PBI3 perovskite crystals by alloying large organic cations for enhanced thermal stability and transport properties. Angewandte Chemie International Edition, 55(36), 10686–10690. https://doi.org/10.1002/anie.201604880

[79] Jeon, N. J., Noh, J. H., Yang, W. S., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. I. (2015). Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. Nature, 517(7535), 476–480. https://doi.org/10.1038/nature14133

[80] De Wolf, S., Holovsky, J., Moon, S., Löper, P., Niesen, B., Ledinsky, M., Haug, F., Yum, J., & Ballif, C. (2014). Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *5*(6), 1035–1039. https://doi.org/10.1021/jz500279b

[81] McMeekin, D. P., Sadoughi, G., Rehman, W., Eperon, G. E., Saliba, M., Hörantner, M. T., Haghighirad, A., Sakai, N., Korte, L., Rech, B., Johnston, M. B., Herz, L. M., & Snaith, H. J. (2016). A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. Science, 351(6269), 151–155. https://doi.org/10.1126/science.aad5845

[82] Yoon, Y. J., Lee, K. T., Lee, T. K., Kim, S. H., Shin, Y. S., Walker, B., Park, S. Y., Heo, J., Lee, J., Kwak, S. K., Kim, G., & Kim, J. Y. (2018). Reversible, Full-Color luminescence by post-treatment of perovskite nanocrystals. Joule, 2(10), 2105–2116. https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.012

[83] Wali, Q., Elumalai, N. K., Iqbal, Y., Uddin, A., & Jose, R. (2018b). Tandem perovskite solar cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 84, 89–110. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.005

[84] Singh, A., & Gagliardi, A. (2019). Efficiency of all-perovskite two-terminal tandem solar cells: A drift-diffusion study. Solar Energy, 187, 39–46. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.006

[85] Motta, C., El-Mellouhi, F., & Sanvito, S. (2015). Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites. Scientific Reports, 5(1). https://doi.org/10.1038/srep12746

[86] Shi, D., Adinolfi, V., Comin, R., Yuan, M., Alarousu, E., Buin, A., Chen, Y., Hoogland, S., Rothenberger, A., Katsiev, K., Losovyj, Y., Zhang, X., Dowben, P. A., Mohammed, O. F., Sargent, E. H., & Bakr, O. M. (2015). Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. Science, 347(6221), 519–522. https://doi.org/10.1126/science.aaa2725

[87] Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D., & Kanatzidis, M. G. (2013). Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. Inorganic Chemistry, 52(15), 9019–9038. https://doi.org/10.1021/ic401215x

[88] Im, J., Chung, J., Kim, S., & Park, N. (2012). Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH3CH2NH3)PbI3. Nanoscale Research Letters, 7(1). https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-353

[89] Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L., & Huang, J. (2015). Electron- hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH 3 NH 3 PbI 3 single crystals. Science, 347(6225), 967–970. https://doi.org/10.1126/science.aaa5760

[90] Gong, X., Huang, Z., Sabatini, R., Tan, C., Bappi, G., Walters, G., Proppe, A., Saidaminov, M. I., Voznyy, O., Kelley, S. O., & Sargent, E. H. (2019). Contactless measurements of photocarrier transport properties in perovskite single crystals. Nature Communications, 10(1). https://doi.org/10.1038/s41467-019-09538-7

[91] Li, F., Ma, C., Wang, H., Hu, W., Yu, W., Sheikh, A. D., & Wu, T. (2015). Ambipolar solution-processed hybrid perovskite phototransistors. Nature Communications, 6(1). https://doi.org/10.1038/ncomms9238

[92] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009b). Organometal halide perovskites as Visible-Light sensitizers for photovoltaic cells. Journal of the American Chemical Society, 131(17), 6050–6051. https://doi.org/10.1021/ja809598r

[93] Im, J., Lee, C., Lee, J., Park, S., & Park, N. (2011). 6.5% efficient perovskite quantum-dot- sensitized solar cell. Nanoscale, 3(10), 4088. https://doi.org/10.1039/c1nr10867k

[94] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on Meso-Superstructured organometal halide perovskites. Science, 338(6107), 643–647. https://doi.org/10.1126/science.1228604

[95] Eperon, G. E., Burlakov, V. M., Docampo, P., Goriely, A., & Snaith, H. J. (2013). Morphological control for high performance, Solution-Processed Planar heterojunction perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, *24*(1), 151–157. https://doi.org/10.1002/adfm.201302090

[96] Tan, K. W., Moore, D. T., Saliba, M., Sai, H., Estroff, L. A., Hanrath, T., Snaith, H. J., & Wiesner, U. (2014). Thermally induced structural evolution and performance of mesoporous block Copolymer-Directed alumina perovskite solar cells. ACS Nano, 8(5), 4730–4739. https://doi.org/10.1021/nn500526t

[97] Kim, H., Lee, C., Im, J., Lee, K., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S., Humphry-Baker, R., Yum, J., Moser, J. E., Grätzel, M., & Park, N. (2012). Lead Iodide Perovskite Sensitized All- Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. Scientific Reports, 2(1). https://doi.org/10.1038/srep00591

[98] Liu, M., Johnston, M. B., & Snaith, H. J. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. Nature, 501(7467), 395–398. https://doi.org/10.1038/nature12509

[99] Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T., Duan, H., Hong, Z., You, J., Liu, Y., & Yang, Y. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. Science, 345(6196), 542–546. https://doi.org/10.1126/science.1254050

[100] Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y. C., Yang, W. S., Ryu, S., & Seok, S. I. (2014). Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. Nature Materials, 13(9), 897–903. https://doi.org/10.1038/nmat4014

[101] Jeon, N. J., Noh, J. H., Yang, W. S., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. I. (2015). Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. Nature, 517(7535), 476–480. https://doi.org/10.1038/nature14133

[102] Jeong, J., Kim, M., Seo, J., Lu, H., Ahlawat, P., Mishra, A., Yang, Y., Hope, M. A., Eickemeyer, F. T., Kim, M., Yoon, Y. J., Choi, I. W., Darwich, B. P., Choi, S. J., Jo, Y., Lee, J. H., Walker, B., Zakeeruddin, S. M., Emsley, L., . . . Kim, J. Y. (2021). Pseudo-halide anion engineering for α-FAPbI3 perovskite solar cells. *Nature*, *592*(7854), 381–385. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5

[103] Marinova, N., Valero, S., & Delgado, J. L. (2016). Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *488*, 373–389. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.021

[104] Gao, P., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K. (2014). Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. Energy & Environmental Science, 7(8), 2448–2463. https://doi.org/10.1039/c4ee00942h

[105] Leijtens, T., Lauber, B., Eperon, G. E., Stranks, S. D., & Snaith, H. J. (2014). The importance of perovskite pore filling in organometal mixed halide sensitized TIO2-Based solar cells. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(7), 1096–1102. https://doi.org/10.1021/jz500209g

[106] Song, Z., Watthage, S. C., Phillips, A. B., & Heben, M. J. (2016). Pathways toward high- performance perovskite solar cells: review of recent advances in

organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications. Journal of Photonics for Energy, 6(2), 022001. https://doi.org/10.1117/1.jpe.6.022001

[107] Chen, W., Wu, Y., Yue, Y., Liu, J., Zhang, W., Yang, X., Chen, H., Bi, E., Ashraful, I., Grätzel, M., & Han, L. (2015). Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. Science, 350(6263), 944–948. https://doi.org/10.1126/science.aad1015

[108] You, J., Meng, L., Song, T., Guo, T., Yang, Y., Chang, W., Hong, Z., Chen, H., Zhou, H., Chen, Q., Liu, Y., De Marco, N., & Yang, Y. (2015). Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. Nature Nanotechnology, 11(1), 75–81. https://doi.org/10.1038/nnano.2015.230

[109] Deng, Y., Peng, E., Shao, Y., Xiao, Z., Dong, Q., & Huang, J. (2015). Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers. Energy & Environmental Science, 8(5), 1544–1550. https://doi.org/10.1039/c4ee03907f

[110] Barrows, A. T., Pearson, A. J., Kwak, C. K., Dunbar, A. D. F., Buckley, A. R., & Lidzey, D. G. (2014). Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy & Environmental Science*, *7*(9), 2944–2950. https://doi.org/10.1039/c4ee01546k

[111] Qiu, L., Ono, L. K., & Qi, Y. (2017). Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. Materials Today Energy, 7, 169–189. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.09.008

[112] Ansari, M. I. H., Qurashi, A., & Nazeeruddin, M. K. (2017). Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews, 35, 1–24. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002

[113] Schubert, M. C., Mundt, L. E., Walter, D., Fell, A., & Glunz, S. W. (2020). Spatially resolved performance analysis for perovskite solar cells. Advanced Energy Materials, 10(26). https://doi.org/10.1002/aenm.201904001

[114] Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H., Wang, H., Liu, Y., Li, G., & Yang, Y. (2013). Planar heterojunction perovskite solar cells via Vapor-Assisted Solution Process. Journal of the American Chemical Society, 136(2), 622–625. https://doi.org/10.1021/ja411509g

[115] Hao, F., Stoumpos, C. C., Liu, Z., Chang, R. P. H., & Kanatzidis, M. G. (2014). Controllable Perovskite Crystallization at a Gas–Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%. Journal of the American Chemical Society, 136(46), 16411–16419. https://doi.org/10.1021/ja509245x

[116] Mitzi, D. B., Prikas, M. T., & Chondroudis, K. (1999). Thin film deposition of Organic−Inorganic hybrid materials using a single source thermal ablation technique. *Chemistry of Materials*, *11*(3), 542–544. https://doi.org/10.1021/cm9811139

[117] Malinkiewicz, O., Yella, A., Lee, Y. H., Espallargas, G. M., Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K., & Bolink, H. J. (2013). Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. Nature Photonics, 8(2), 128–132. https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.341

[118] Sani, F., Shafie, S., Lim, H. N., & Musa, A. O. (2018). Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A review. Materials, 11(6), 1008. https://doi.org/10.3390/ma11061008

[119] Mamun, A. A., Mohammed, Y., Ava, T. T., Namkoong, G., & Elmustafa, A. A. (2018). Influence of air degradation on morphology, crystal size and mechanical hardness of perovskite film. Materials Letters, 229, 167–170. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.126

[120] Ava, T. T., Mamun, A. A., Marsillac, S., & Namkoong, G. (2019). A review: Thermal stability of methylammonium lead halide based perovskite solar cells. Applied Sciences, 9(1), 188. https://doi.org/10.3390/app9010188

[121] Messegee, Z., Mamun, A. A., Ava, T. T., Namkoong, G., & Abdel-Fattah, T. M. (2018). Characterization of perovskite (CH3NH3PbI3) degradation with the integration of different polymers for increased stability. Materials Letters, 236, 159–162. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.064

[122] Niu, G., Guo, X., & Wang, L. (2014). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A, 3(17), 8970–8980. https://doi.org/10.1039/c4ta04994b

[123] Miyano, K., Yanagida, M., Tripathi, N., & Shirai, Y. (2016). Hysteresis, stability, and ion migration in lead halide perovskite photovoltaics. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(12), 2240–2245. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00579

[124] Christians, J. A., Manser, J. S., & Kamat, P. V. (2015). Best practices in perovskite solar cell efficiency measurements. Avoiding the error of making bad cells look good. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(5), 852–857. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00289

[125] Chen, B., Yang, M., Priya, S., & Zhu, K. (2016). Origin of J–V hysteresis in perovskite solar cells. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(5), 905–917. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00215

[126] Tress, W., Marinova, N., Moehl, T., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2015). Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH3NH3PbI3 perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. Energy & Environmental Science, 8(3), 995–1004. https://doi.org/10.1039/c4ee03664f

[127] Sanchez, R. S., Gonzalez-Pedro, V., Lee, J., Park, N., Kang, Y. S., Mora-Sero, I., & Bisquert, J. (2014). Slow dynamic processes in lead halide perovskite solar cells. Characteristic times and hysteresis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *5*(13), 2357–2363. https://doi.org/10.1021/jz5011187

[128] Chen, B., Yang, M., Zheng, X., Wu, C., Li, W., Yan, Y., Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Zhu, K., & Priya, S. (2015). Impact of capacitive effect and ion migration on the hysteretic behavior of perovskite solar cells. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(23), 4693– 4700. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02229

[129] Unger, E. L., Hoke, E. T., Bailie, C. D., Nguyen, W. H., Bowring, A. R., Heumüller, T., Christoforo, M. G., & McGehee, M. D. (2014). Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-

perovskite absorber solar cells. Energy & Environmental Science, 7(11), 3690–3698. https://doi.org/10.1039/c4ee02465f

[130] Kim, H., & Park, N. (2014). Parameters affecting I–V hysteresis of CH3NH3PBI3 perovskite solar cells: effects of perovskite crystal size and mesoporous TIO2 layer. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(17), 2927–2934. https://doi.org/10.1021/jz501392m

[131] Wei, J., Zhao, Y., Li, H., Li, G., Pan, J., Xu, D., Zhao, Q., & Yu, D. (2014). Hysteresis analysis based on the ferroelectric effect in hybrid perovskite solar cells. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(21), 3937–3945. https://doi.org/10.1021/jz502111u

[132] Snaith, H. J., Abate, A., Ball, J. M., Eperon, G. E., Leijtens, T., Noel, N. K., Stranks, S. D., Wang, J. T., Wojciechowski, K., & Zhang, W. (2014). Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. The Journal of Physical Chemistry Letters, 5(9), 1511–1515. https://doi.org/10.1021/jz500113x

[133] Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., Yuan, Y., & Huang, J. (2014). Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH3NH3PbI3 planar heterojunction solar cells. Nature Communications, 5(1). https://doi.org/10.1038/ncomms6784

[134] Xu, J., Buin, A., Ip, A. H., Li, W., Voznyy, O., Comin, R., Yuan, M., Jeon, S., Ning, Z., McDowell, J. J., Kanjanaboos, P., Sun, J., Lan, X., Quan, L. N., Kim, D. H., Hill, I. G., Maksymovych, P., & Sargent, E. H. (2015). Perovskite–fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes. *Nature Communications*, *6*(1). https://doi.org/10.1038/ncomms8081

[135] Van Reenen, S., Kemerink, M., & Snaith, H. J. (2015). Modeling anomalous hysteresis in perovskite solar cells. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(19), 3808–3814. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01645

[136] Sharma, M. K., & Buettner, G. R. (1993). Interaction of vitamin C and vitamin E during free radical stress in plasma: An ESR study. Free Radical Biology and Medicine, 14(6), 649– 653. https://doi.org/10.1016/0891-5849(93)90146-l

[137] Meydani, S. N., Han, S. N., & Wu, D. (2005). Vitamin E and immune response in the aged: molecular mechanisms and clinical implications. Immunological Reviews, 205(1), 269–284. https://doi.org/10.1111/j.0105-2896.2005.00274.x

[138] Kunnumakkara, A. B., Bordoloi, D., Padmavathi, G., Monisha, J., Roy, N. K., Prasad, S., & Aggarwal, B. B. (2016). Curcumin, the golden nutraceutical: multitargeting for multiple chronic diseases. British Journal of Pharmacology, 174(11), 1325–1348. https://doi.org/10.1111/bph.13621

[139] Vázquez-Meza, H., Vilchis-Landeros, M. M., Vázquez-Carrada, M., Uribe-Ramírez, D., & Matuz-Mares, D. (2023). Cellular compartmentalization, glutathione transport and its relevance in some pathologies. *Antioxidants*, *12*(4), 834. https://doi.org/10.3390/antiox12040834

[140] Merdol, T. K. (2023). Parenteral Glutatyon Uygulaması: Yeterli, Dengeli ve Sağlıklı (YDS) Beslenmenin Önemi. Journal of Nutrition and Dietetics, 51(3), 1–6. https://doi.org/10.33076/2023.bdd.1836

[141] Altınkaynak, B. A., & Altınkaynak, Y. (2024). Protective effects of curcumin and quercetin in studies on cancer; a meta-analysis study. *Journal of Health Sciences and Medicine*, *7*(3), 314–320. https://doi.org/10.32322/jhsm.1454820

[142] Baştemur, G. Y., Akpinar, R., Özkorucuklu, S. P., & Kir, E. (2021). Optimization of a Reverse-Phase High Performance liquid chromatography (RP-HPLC) method for simultaneous separation of Aloe-Emodin, rhein, emodin, chrysophanol and physcion. European Journal of Science and Technology. https://doi.org/10.31590/ejosat.987628

[142] Dong, X., Fu, J., Yin, X., Cao, S., Li, X., Lin, L., & Ni, J. (2016). Emodin: A Review of its Pharmacology, Toxicity and Pharmacokinetics. Phytotherapy Research, 30(8), 1207–1218. https://doi.org/10.1002/ptr.5631

[143] Yang, X., Wang, H., Cai, B., Yu, Z., & Sun, L. (2018). Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells. Journal of Energy Chemistry, 27(3), 650–672. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.12.017

[144] Mahmood, K., Sarwar, S., & Mehran, M. T. (2017). Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. RSC Advances, 7(28), 17044– 17062. https://doi.org/10.1039/c7ra00002b

[145] Noh, M. F. M., Teh, C. H., Daik, R., Lim, E. L., Yap, C. C., Ibrahim, M. A., Ludin, N. A., Yusoff, A. R. B. M., Jang, J., & Teridi, M. a. M. (2017). The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell. *Journal of Materials Chemistry C*, *6*(4), 682–712. https://doi.org/10.1039/c7tc04649a

[146] Bhaumik, S., Kar, M. R., Thorat, B. N., Bruno, A., & Mhaisalkar, S. G. (2021). Vacuum-Processed Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes: Prospects and Challenges. *ChemPlusChem*, *86*(4), 558–573. https://doi.org/10.1002/cplu.202000795

[147] Pawar, H. A., Gavasane, A. J., & Choudhary, P. D. (2018). A Novel and Simple Approach for Extraction and Isolation of Curcuminoids from Turmeric Rhizomes. *Advances in Recycling & Waste Management*, *06*(01). https://doi.org/10.4172/2475-7675.1000300

[148] Bruno, F. F., Trotta, A., Fossey, S., Nagarajan, S., Nagarajan, R., Samuelson, L. A., & Kumar, J. (2010). Enzymatic synthesis and characterization of PolyQuercetin. *Journal of Macromolecular Science Part A*, *47*(12), 1191–1196. https://doi.org/10.1080/10601325.2010.518839

[149] Hou, X., Wei, W., Fan, Y., Zhang, J., Zhu, N., Hong, H., & Wang, C. (2017). Study on synthesis and bioactivity of biotinylated emodin. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *101*(13), 5259–5266. https://doi.org/10.1007/s00253-017-8243-3

[150] Chen, X., Zou, L., Niu, J., Liu, W., Peng, S., & Liu, C. (2015). The stability, sustained release and cellular antioxidant activity of curcumin nanoliposomes. Molecules, 20(8), 14293– 14311. https://doi.org/10.3390/molecules200814293

[150] Chen, X., Zou, L., Niu, J., Liu, W., Peng, S., & Liu, C. (2015). The stability, sustained release and cellular antioxidant activity of curcumin nanoliposomes. Molecules, 20(8), 14293– 14311. https://doi.org/10.3390/molecules200814293

[151] Singh, G., Dogra, S. D., Kaur, S., Tripathi, S., Prakash, S., Rai, B., & Saini, G. (2015). Structure and vibrations of glutathione studied by vibrational spectroscopy and density functional theory. Spectrochimica Acta Part a Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 149, 505–515. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.062

[152] Jain, A., Kumar, P., Jain, S. C., Kumar, V., Kaur, R., & Mehra, R. M. (2007). Trap filled limit voltage (VTFL) and V2 law in space charge limited currents. *Journal of Applied Physics*, *102*(9). https://doi.org/10.1063/1.2802553

[153] Li, Z., Mercado, C. C., Yang, M., Palay, E., & Zhu, K. (2017). Electrochemical impedance analysis of perovskite–electrolyte interfaces. *Chemical Communications*, *53*(16), 2467–2470. https://doi.org/10.1039/c6cc10315d

TEZDEN ÜRETİLMİS YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Kahveci C., Alishah H.M., Choi F.P., Cantürk Rodop M. (July 3-5, 2024) Investigation Performance and Stability *Effect of Natural Antioxidants on the Perovskite Solar Cells.* PVCON 2024: 4th International Conference on Photovoltaic Science and Technologies, Ankara / Turkey.

2. Alishah H.M., Choi F.P., Kahveci C., Demirbay T., S. Günes, Cantürk Rodop M. (September 15-17, 2022). *The Effect of Quercetin on the Performance of Perovskite Solar Cells.* International Natural Science, Engineering and Materials Technology Conference (NEM2022), Kırklareli / Turkey.