T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEROVKSİTE GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN FARKLI ELEKTRON TRANSFER KATMANLARININ ÜRETİMİ

Ayşe Vidat KESKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Metin Gençten

Temmuz, 2020

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEROVKSİTE GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN FARKLI ELEKTRON TRANSFER KATMANLARININ ÜRETİMİ

Ayşe Vidat KESKİN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.07.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Doç. Dr. Hale BERBER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Perovskite Güneş Pilleri İçin Farklı Elektron Transfer Katmanlarının Üretimi 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.

Ayşe Vidat KESKİN

İmza

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'nın (TÜBİTAK-BİDEB) 2210-C Öncelikli Alanlar Burs Programı ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FYL-2019-3740 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

TEŞEKKÜR

2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı bünyesinde tanıdığı bursiyerlik imkânı için TÜBİTAK BİDEB (Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı)' e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Eğitimim süresince değerli katkıları olan, tez çalışmamın her aşamasında bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen ve bu yolda her daim olumlu yaklaşımlarıyla motive eden değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Metin GENÇTEN'e en derin saygılarımı sunar ve eğitimimdeki emeği için teşekkürlerimi sunarım.

Güneş pili bilgi ve önerilerini göstermekten kaçınmayan, Organik Elektronik Laboratuvar imkânlarını sunan, tez çalışmamın en başından itibaren başarılamayacak hiçbir şeyin olmadığına inandıran hocam sayın Prof. Dr. Serap GÜNEŞ'e saygılarımı sunar ve samimiyeti, hoşgörüsü ve katkılarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Bilgi, deneyimlerinden istifade ettiğim ve Elektroanalitik Kimya Araştırma Laboratuvar imkânlarını sunan hocam sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e saygılarımı sunar eğitimimdeki emeği için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan, bu süreçte destek ve yardımlarını esirgemeyen Nilüfer KOÇYİĞİT, Betül OK, Melih B. ARVAS, Esra B. ÖZKARACA ve diğer Elektroanalitik Kimya Araştırma Ekibimizin tüm değerli üyelerine teşekkür ederim. Her zaman olduğu gibi bu süreçte de destek ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli dostlarım ve arkadaşlarıma, Satu CANKURT, Gizem KAHRAMAN, Şeyma OKUR, Nazlı AKKAYA, Gülsah NAYCI ve Tuğçe AKMETE'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, verdikleri emekleri için haklarını asla ödeyemeyeceğim babam Yrd. Doç. Dr. Vedat KESKİN, annem Sevilay KESKİN ve kardeşlerim Melike ve Rüveyda KESKİN'e sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Ayşe Vidat KESKİN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 Enerji 1
1.1.2 Enerji Kaynakları 2
1.1.2.1 Yenilenemez Enerji Kaynakları 2
1.1.2.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları 4
1.1.3 Güneş Enerjisi 4
1.1.4 Güneş Sistemleri 5
1.2 Tezin Amacı 6
1.3 Hipotez 6
2 GÜNEŞ PİLLERİ 7
2.1 İnorganik Güneş Pilleri 8
2.2 Organik Güneş Pilleri 8
2.3 Hibrit Güneş Pilleri 9
2.4 Geniş Bant Aralığı Güneş Hücreleri 10
2.5 CdS/CdTe tabanlı Güneş Hücreleri 11
2.6 Yeni-Nesil Güneş Hücreleri 11
2.7 Perovskite Güneş Hücreleri 12
2.7.1 Perovskite Yapıları ve Sentezlenmesi 12
2.7.2 $CH_3NH_3PbX_3$ (X=Cl,Br veya I)'nın Kristal Yapısı 12
2.7.3 Perovskite Hücrelerinin Cihaz Yapısı 13
2.7.4 Perovskite Güneş Pili Katmanları 15
2.7.4.1 Titanyum Dioksit (TiO_2 , Titanyum(IV) oksit) 16
2.7.4.2 Kobalt Oksit (Co_3O_4, CoO_x, CoO_2) 17
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 22
3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler 20

3.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar 21
3.3 Metal Oksit İnce Filmlerin Hazırlanması 23
3.3.1 Elektrokimyasal Yöntem ile Hazırlanması 23
3.3.2 Spin Kaplama Yöntemi ile Hazırlanması 27
3.4 Güneş Pilinin Diğer Katmanlarının Hazırlanması 29
3.5 Perovskite Güneş Pilinin Hazırlanması 32
4 SONUÇ VE ÖNERİLER 33
4.1 ETL için TiO_2'nin Elektrokimyasal Olarak Sentezi ve Karakterizasyonu 33
4.2 ETL için TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu 36
4.2.1 Farklı Döngü Sayılarında Hazırlanan TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu 36
4.2.2 Farklı Asit Derişim Optimizasyonunda Oluşan TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu 38
4.2.3 Farklı $TiOSO_4$ Tuzunun Derişim Optimizasyonunda Oluşan TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu 39
4.2.4. Farklı Elektrotlarda Farklı Kristal Yapı TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu 39
4.3 PGE/r-TiO_2'nin EDS Elemental Analiz Parçacık Büyüklüğü Dağılımı 41
4.4 TiO_2 Kaplanmış ve Kaplanmamış ITO Elektrotun Topografik Karakterizasyonu 42
4.5 Farklı Elektrotlarda Farklı Kristal Yapı TiO_2 Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu 45
4.6 Ters Çevrilmiş Güneş Hücrelerinde TiO_2'in Fotovoltaik Sonucu 47
4.7 Sol-jel Yöntemle Hazırlanan TiO_2 Kullanılarak Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Fotovoltaik Sonucu 50
4.8 Elektrokimyasal Yöntemle Hazırlanan TiO_2 Kullanılarak Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Fotovoltaik Sonucu 50
4.9 ETL için Kobalt Oksitin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu 50
4.10 ETL için Kobalt Oksit Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu 52
4.10.1 Farklı Döngü Sayılarında Hazırlanan Co_3O_4 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu 52
4.10.2 Farklı Voltaj Aralıklarında Hazırlanan Co_3O_4 Filmlerin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüleri ve EDS (Elemental Analiz Parçacık Büyüklüğü Dağılımı) Analizi 53
4.10.3 Co_3O_4 oluşumunda $CoCl_2$ Tuzunun Derişim Optimizasyonu 55
4.10.4 Co_3O_4 Oluşumunda Destek Elektrolitin Derişim Optimizasyonu 58
4.10.5 ITO ve ITO/CoO_2 Elektrotun Morfolojik Karakterizasyonu 59

4.11 CoO_2 Kaplanmış ve Kaplanmamış ITO Elektrotun Topografik Karakterizasyonu 61
4.12 Farklı Elektrotlarda Farklı Kristal Yapı Kobalt Oksit Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu 63
4.13 Kobalt Oksit (CoO_2) Film ile Hazırlanan Perovskite Güneş Pili 63
4.14 Kristal Yapı Oluşumunda Substrat Etkisi 65
4.15 Genel Değerlendirme ve Öneriler 66
KAYNAKÇA **68**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **80**

SİMGE LİSTESİ

A	Amper
Ag	Gümüş
Å	Angstrom
°C	Derece
Co	Kobalt
Co_3O_4	Kobalt(II,III) oksit
CoO_2	Kobalt(II) oksit
d	Film Kalınlığı
eV	Elektron Volt
e	Temel Yük
E	Elektrik Alan
g	Gram
Hz	Hertz
I_{SC}	Kısa Devre Akımı
m	Metre
$mV.s^{-1}$	Tarama Hızı
µ	Mikro
n	Nano
nm	Nanometre
J	Enerji, Joule
K	Kelvin
~	Yaklaşık Değer
TW	Terawatt
TiO_2,	Titanyum(IV) Oksit
λ	Dalga Boyu
Wm^{-2}	Işınım
V	Volt
V_{OC}	Açık Devre Gerilimi

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CV	Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltametri)
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cell (Boyaya Duyarlı Güneş Pilleri)
ETL	Electron Transport Layer (Elektron Taşıma Tabakası)
EDS	Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi
EDX	Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi
FF	Dolgu Faktörü
HTL	Hol Transport Layer (Boşluk Taşıma Katmanı)
HOMO	İşgal Edilmiş En Yüksek Enerji Seviyesi
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
IPCE	Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi
ITOSC	Inverted Type Organic Solar Cell (Ters Çevrilmiş Organik Güneş Hücresi)
ITO	Indıum Tin Oxide (İndiyum Kalay Oksit)
LUMO	İşgal Edilmemiş En Düşük Enerji Seviyesi
PRC	Perovskite Solar Cell (Perovskite Güneş Hücresi)
PCE	Power Conversion Efficiency (Güç Dönüşüm Verimliliği)
PGE	Pencil Graphite Electrode (Kalem grafit elektrot)
P3HT	Poly(3-hexylthiophene) (Poli-3-hegziltiyofen)
PCBM	[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (Metanofuleren)
RPM	Dakika Başına Dolanım Sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Yıllara göre enerji tüketim dağılımı..... 2
Şekil 1.2 Yeşil enerji ve fosil yakıtların karşlaştırılması..... 3
Şekil 1.3 Güneş ışınmasının yeryüzünden emilmesi ve yansıtılması..... 5
Şekil 1.4 Güneş enerjisi sistemlerinde hücre, modül ve diziler..... 5
Şekil 2.1 Tek katmanlı organik güneş hücresinin şematik diyagramı..... 9
Şekil 2.2 a. P-tipi pencere katmanının ve b. n-tipi pencere katmanını temel alan derecelendirilmiş bant aralığı güneş pillerinin şematik gösterimi..... 10
Şekil 2.3 $CH_3NH_3PbI_3$ yapısal modelleri a kübik, b tetragonal ve c ortorombik yapılar..... 12
Şekil 2.4 Tipik enerji bandı diyagramı a. n-i-p ve b. p-i-n yapısal PSC'ler, cihaz yapıları; c. n-i-p mesoskopik d. n-i-p düzlemsel ve e. p-i-n düzlemsel PSC'ler..... 14
Şekil 2.5 Perovskite güneş pilinin katmanlarında kullanabilecek malzemelerin enerji değerlerine göre sıralanışı..... 15
Şekil 2.6 TiO_2' nin kristal yapıları a. rutil b. anataz c. brookit..... 16
Şekil 2.7 Birim hücre (solda) ve ilkel hücre (sağda) Co_3O_4. Açık mavi ve lacivert toplar Co^{2+} ve Co^{3+} iyonlarını, kırmızı olanlar O^{2-} iyonlarını gösterir..... 19
Şekil 3.1 Potantiyostat/Galvanostat cihazı..... 22
Şekil 3.2 Spin kaplama cihazı..... 22
Şekil 3.3 Üst metal kontak için buharlaştırma cihazı..... 23
Şekil 3.4 TiO_2 çözeltisi içinde ITO çalışma elektrotu kullanılan elektrokimyasal düzenek..... 24
Şekil 3.5 Elektrokimyasal hücre, elektrolit ve grafit elektrot bileşenleri..... 25
Şekil 3.6 Elektrolit ve elektrot bileşenleri, ITO elektrot..... 25
Şekil 3.7 Elektrokimyasal hücre içinde kobalt oksit çözeltisi..... 26
Şekil 3.8 Co_3O_4 çözeltisi içinde ITO çalışma elektrotu kullanılan..... 27
Şekil 3.9 TiO_2 filmi ile organik güneş pilinin ters mimari yapısı için şema..... 28
Şekil 3.10 Ters çevrilmiş bir organik güneş pili için enerji seviyeleri..... 29
Şekil 3.11 Hol taşıyan tabaka olarak da PEDOT:PSS tabakasının kaplanmış hali..... 30
Şekil 3.12 Hazırlanan aygıtın resmini göstermektedir..... 32
Şekil 3.13 Hazırlanan perovskit güneş pillerinin fotoğrafı..... 32

Şekil 4.1 0.04 M $TiOSO_4$ ve 1 M H_2SO_4'ten oluşan çözeltide Ag/AgCl karşı -1.0 V ve 1.2 V aralığında, 50 mVs^{-1} tarama hızında PGE'nin dönüşümlü voltamogramları 33

Şekil 4.2 0,04 M $TiOSO_4$ ve 1 M H_2SO_4'ten oluşan çözeltide Ag/AgCl karşı -1,0 V ve 1,9 V aralığında, 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında PGE'nin dönüşümlü voltamogramları 34

Şekil 4.3 1,0 V ve 1.9 V aralığında, 50 mVs^{-1} tarama hızında Ag/AgCl karşı ITO elektrotunun dönüşümlü voltammogramları 35

Şekil 4.4 a PGE ve PGE/r-TiO_2' nin b 10, c 20, d 30, e 40, f 50, g 120 ve h 200 voltametrik döngülerde hazırlanan 50000× SEM görüntüleri 37

Şekil 4.5 a PGE ve PGE/r-TiO_2' nin 0.04 M $TiOSO_4$ b 0,1 M c 0,5 M ve d 1,0 M H_2SO_4 içeren çözeltide 50 voltametrik döngüde hazırlanan 50000× büyütmede SEM görüntüleri 38

Şekil 4.6 a PGE ve PGE/r-TiO_2'nin 0,1 M H_2SO_4 ve b 0,02 M c 0,04 M ve 0,05 M $TiOSO_4$ içeren çözeltide 50 voltametrik döngüde hazırlanan 50000× büyütmede SEM görüntüleri 39

Şekil 4.7 a ITO'nun 30000× büyütmede b ITO/a-TiO_2 100 voltametrik döngüde 30000× büyütmede c ITO/a-TiO_2 100 voltametrik döngüde 0.04 $TiOSO_4$ ve 0.1 M H_2SO_4 içeren çözeltide 10000× büyütmede SEM görüntüleri.... 40

Şekil 4.8 Sentezlenen r-TiO_2 parçacık büyüklüğü dağılımı..... 41

Şekil 4.9 Sırasıyla kaplanmamış ITO'nun AFM görüntüsü, ITO/a-TiO2'in AFM görüntüsü, kaplanmamış ITO'nun 3D topografik AFM görüntüsü ve ITO/a-TiO_2'in 3D topografik AFM görüntüsü 44

Şekil 4.10 PGE/r-TiO_2'nin XRD desenleri..... 45

Şekil 4.11 ITO/a-TiO_2'nin XRD desenleri 46

Şekil 4.12 50 döngü boyunca 1 M $LiClO_4$' da 1,0 V ve 1,5 V arasında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında Ag/AgCl karşı (3 M KCl'de) ITO/a-TiO_2'in dönüşümlü voltamogramları 46

Şekil 4.13 IV (akım-voltaj) grafiği 47

Şekil 4.14 Sol-jel yöntemle hazırlanan TiO_2 kullanılarak üretilen perovskit güneş pillerinin J-V eğrisi 49

Şekil 4.15 Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan TiO_2 kullanılarak üretilen perovskit güneş pillerinin J-V eğrisi..... 49

Şekil 4.16 Seçilen -1,0V ve 2V potansiyel aralığında PGE yüzeyinde Co_3O_4 sentezi51
Şekil 4.17 Seçilen -1,0V ve 2V potansiyel aralığında ITO yüzeyinde Co_3O_4 elektrokimyasal sentezi 52
Şekil 4.18 Farklı döngü sayılarına sahip a boş kalem ucu elektrot, b 10, c 30, d 50, e 100 voltametrik döngülerde hazırlanan PGE ve PGE/Co_3O_4'in 50000× SEM görüntüleri 53
Şekil 4.19 Farklı potansiyel aralıklarına sahip Co_3O_4 filmlerin morfolojik karakterizasyonu, a boş kalem ucu b -1 V ve 1,2 V c 1,2 V ve 1,9 V d -1 V ve 1,9 V..... 54
Şekil 4.20 0,01 M KCl ve a boş PGE b 0,03 M ve c 0,05 M d 0,5 M $CoCl_2$ içeren çözeltide 50 voltametrik döngü sayısında, 50 mV.s-1 tarama hızında hazırlanan PGE/Co_3O_4 'nin 30000× büyüklüğünde SEM görüntüsü 57
Şekil 4.21 0,5 M $CoCl_2$ ve a boş PGE b 0,1 M ve c 1,0 M KCl içeren çözeltide....50 voltametrik döngüde, 50 $mV.s^{-1}$ hazırlanan PGE/Co_3O_4 'nin 50000× büyüklüğünde SEM görüntüsü 59
Şekil 4.22 a 30000× 'de bir kaplanmamış ITO ve 30000×' de 100 voltametrik döngü sayısında hazırlanan b ITO/CoO_2'in SEM görüntüleri..... 60
Şekil 4.23 a AFM görüntüleri ve b AFM görüntüleri c CoO_2 'in 3D topografik AFM görüntüleri ve d ITO' nun 3D topografik AFM görüntüleri 62
Şekil 4.24 PGE / Co_3O_4 elektrotun XRD desenleri 63
Şekil 4.25 ITO/CoO_2 filmlerinin XRD desenleri 64
Şekil 4.26 CoO_x kullanılarak hazırlanan PSC 65

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 $CH_3NH_3PbX_3$ (X=Cl,Br veya I)'in kristal sistemleri ve geçiş sıcaklıkları.14
Tablo 3.1 Kullanılan Cihazlar 21
Tablo 4.1 R-TiO_2 0,05 M $TiOSO_4$ ve 0,1 M sabit H_2SO_4 içeren çözeltide çalışılan Ti, S ve O'ya ait element ve atomik yüzdeler 22
Tablo 4.2 R-TiO_2 0,04 M $TiOSO_4$ ve 0,1 M sabit H_2SO_4 içeren çözeltide çalışılan Ti, S ve O'ya ait element ve atomik yüzdeler 42
Tablo 4.3 Ters çevrilmiş organik güneş pillerinde PCE (%) değerlerinin literatürle karşılaştırılması 48
Tablo 4.4 -1,0 V ve 1,9 V potansiyel aralığında çalışıldığında Co, Cl, K ve O' ya ait element ve atomik yüzdele. 57
Tablo 4.5 -1,0 V ve 1,2 V potansiyel aralığında çalışıldığında Co, Cl, K ve O' ya ait element ve atomik yüzdeler. 57
Tablo 4.6 1,2 V ve 1,9 V potansiyel aralığında çalışıldığında Co, Cl, K ve O' ya ait element ve atomik yüzdeler. 58
Tablo 4.7 0,03 M $CoCl_2$ 0,01 M KCl'de hazırlanan çözeltide Co, Cl ve O'ya ait element ve atomik yüzdeler. 58

ÖZET

Perovskite Güneş Pilleri İçin Farklı Elektron Transfer Katmanlarının Üretimi

Ayşe Vidat KESKİN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Bu tez çalışmasında yenilenebilir enerji kaynaklarının başında gelen, güneş enerjisinden daha fazla verim elde edebilmek için üretimi kolay ve ucuz olan fotovoltaik temelli perovskite güneş pillerinde kullanıma uygun elektron transfer tabakalarının üretimi dönüşümlü voltametri yöntemiyle yapılmıştır. Bu kapsamda perovskite tipi güneş pillerinde kullanılabilecek TiO_2 ve CoO_2 esaslı malzemeler oda sıcaklığında ve tek basamakta üretilmiştir. Her iki oksitin üretiminde substrat etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Kalem ucu grafit elektrot kullanıldığında TiO_2'nin rutil formda indiyum kalay oksit kullanıldığında ise anataz formda oluştduğu belirlenmiştir. Kobalt esaslı oksitlerde ise kalem ucu grafit yüzeyinde Co_3O_4 birikirken, indyum kalay oksit üzerinde CoO_2 oluşumu gözlenmiştir. Tüm malzemelerin karakterizasyonu X-ışınları kırınımı metodu, taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan malzemelerin hem perovskite tipi güneş pillerinde hem de organik güneş pillerinde elektron transfer tabakası olarak kullanımları açısından umut veren sonuçlara ulaşılmıştır. Bu tez çalışması ile hazırlanmış TiO_2 içeren perovskite güneş pillerinde %6'lık bir güç dönüşüm verimliliğine ve CoO_2 içeren perovskite güneş pillerinde ise %2.02'lık bir güç dönüşüm verimlilik değerine ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metal oksitler, elektron transfer tabakası, güneş pili, elektrokimyasal yöntem.

ABSTRACT

Production of Different Electron Transfer Layers for Perovskite Solar Cells

Ayse Vidat KESKIN

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Material Thesis

Advisor: Assoc.Prof. Dr. Metin GENCTEN

In this thesis, the production of electron transfer layers suitable for use in photovoltaic based perovskite solar cells, which is one of the most renewable energy sources and which is easy and cheap to produce in order to obtain more efficiency from solar energy, was made by cyclic voltammetry method. In this context, TiO_2 and CoO_2 based materials that can be used in perovskite type solar cells were produced at room temperature and one step. The substrate effect in the production of both oxides has been studied in detail. It was determined that TiO_2 was formed in rutile form when the pencil graphite electrode was used, and in the form of anatase when indium tin oxide was used. In the cobalt-based oxide Co_3O_4 on the surface of graphite pencil lead accumulates, CoO_2 formation on indium tin oxide it was observed. Characterization of all materials was performed using X-ray diffraction method, scanning electron microscope and atomic force microscope. Promising results have been achieved in terms of the use of the prepared materials as an electron transfer layer in both perovskite type solar cells and organic solar cells. A power conversion efficiency of %6 has been achieved in perovskite solar cells containing TiO_2 prepared with this thesis. In addition, a power conversion efficiency value of %2.02 has been achieved in perovskite solar cells containing CoO_2.

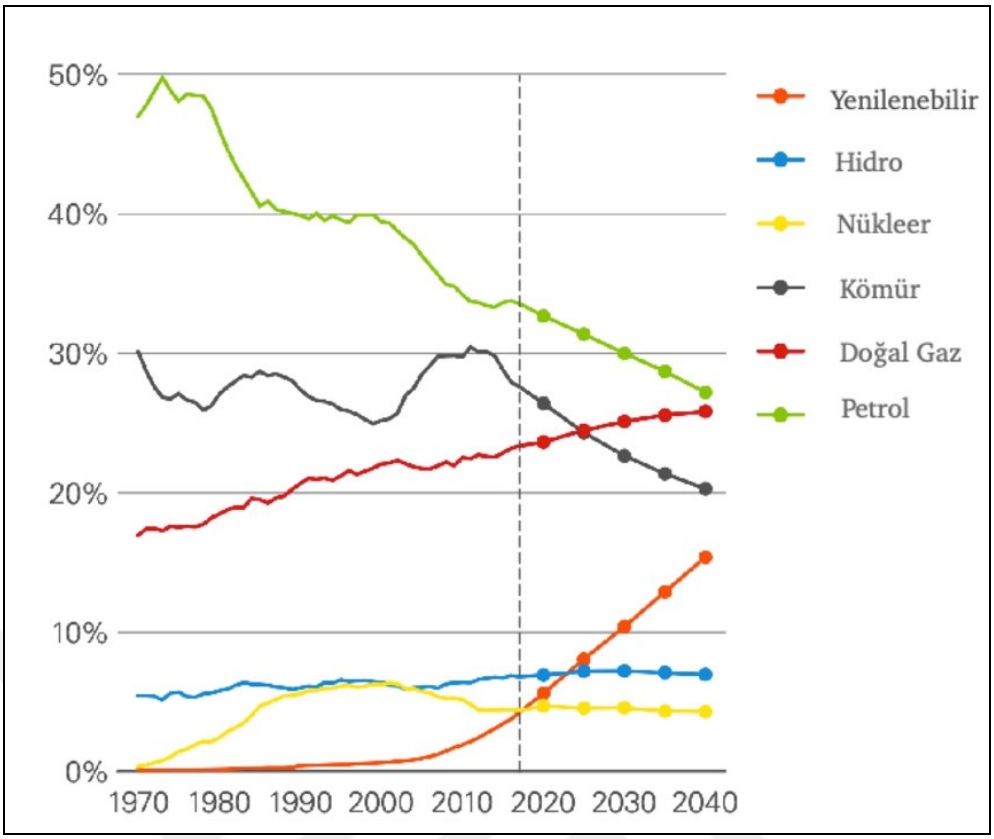
Keywords: Metal oxide, electron transport layer, solar cell, electrochemical method.

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Enerji

Enerjiye olan talep, küresel nüfus artışı ve hızlı ekonomik kalkınma nedeniyle her geçen gün katlanarak artmaktadır. Bu noktada enerji, ekonomik büyümenin ve nüfusun artmasıyla birlikte, kendisine olan talebinde aynı oranda artmış olduğu bu gelişmenin temel bileşenidir. Artan enerji talebi, büyük oranda fosil yakıtlardan karşılanıyor olsa da bu yakıtların hem çevreye zararlı olmaları hemde uzak olmayan bir gelecekte tükenecek olmaları sürdürülebilirleri noktasında önemli soru işaretleri oluşturmaktadır. British Petroleum'un 2019 yıllık raporlarına göre, fosil yakıtlar dünyanın toplam enerji tüketiminin yaklaşık %85'ini oluşturken, %5'i nükleer enerji ve %10'dan daha azını da yenilenebilir enerji kaynakları oluşturur (Şekil 1.1). Bu trendin hızlı büyüyen enerji talebiyle devam ettirilmesi münkün değildir. Bu nedenle, günümüzdeki enerji talebiyle orantılı olan karbon enerji kaynağı çözümlerine yönelik küresel bir eğilim zorunludur [1]. Bu durum, araştırmacıları ve yatırımcıları yenilebilir enerji kaynaklarına yönlendirmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının başında gelen güneş, temiz enerji talebini yerine getirmek için nihai ve güçlü bir kaynaktır. Dünyanın şu anki yıllık enerji ihtiyacının çok üstünde bir enerji (120,000 TW' in üzerinde) güneş enerjisi olarak dünyaya ulaşmaktadır (13 TW). Bu noktada güneş pili teknolojisi günümüz enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli bir araç olarak karşımıza çıkmaktadır. Güneş pili teknolojisi, foton enerjisini temiz ve yenilenebilir bir enerji yolluyla doğrudan elektriğe dönüştürmek için kullanılan çevre dostu bir teknolojidir. Bununla birlikte, güneş pili teknolojisinin verimli bir şekilde kullanımı için üretim maliyetlerini düşürmek ve sistemin güç dönüşüm verimliliğini arttırmak gerekmektedir [2], [3]. Fakat güneş enerjisinin geniş ölçekte kullanımı için büyük engeller vardır. Silikon bazlı güneş pilli modülleri düşük maliyetli ve uzun vadeli güvenliklerinden dolayı güneş enerjisi pazarına hâkim durumdadır. Ancak mevcut güneş enerjisinin sadece %8-9' unu dönüştürmektedir [4].



Şekil 1.1 Yıllara göre enerji tüketim dağılımı [5]

1.1.2 Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları, herhangi bir yöntemle enerjinin elde edildiği kaynaklara denir. Birincil enerji kaynakları, oluşumlarına bağlı olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayrılır [6].

1.1.2.1 Yenilenemez Enerji Kaynakları

Yenilenemez enerji kaynakları diğer ismiyle konvaksiyonel ya da geleneksel enerji kaynakları, bir kez kullanılabilir, sürdürülebilir olmayan ve tükenebilir enerji kaynaklarıdır. Kömür, ham petrol, doğal gaz ve diğer petrol türevleri gibi fosil yakıtlar ve nükleer enerji için uranyum gibi enerji kaynakları yenilenemez, konvasyonel enerji kaynakları kategorisine girmektedir. Fosil yakıtlar, çürümüş hayvanlardan ve yer kabuğuna gömülü bitkilerden oluşan, milyonlarca yıldır yüksek basınç ve sıcaklığa maruz kalan organik maddelerin yanıcı jeolojik birikintilerden üretilir. Fosil yakıt ürünlerinin yanması çok büyük miktarda sera gazı salınımına yol açar. Uranyum cevheri ise nükleer santrallere yakıt görevi yapar. Uranyum nadir ve dünya genelinde sınırlı yerlerde olduğu için yenilenemeyen kaynak sınıfındadır [7].

Yeşil enerjinin kaynakları yenilenebilirdir ve çevre üzerinde daha az etkiye sahiptir, doğal yollarla kendilerini yenilerler. Buna karşın, fosil yakıtların gelişmesi milyonlarla yıl süren ve kullanımı azalmaya devam edecek sınırlı ve kirli bir kaynaktır [8]. Şekil 1.2'de yeşil enerji ve fosil yakıtların karşlaştırılması gösterilmektedir.



Şekil 1.2 Yeşil enerji ve fosil yakıtların karşlaştırılması [9]

Enerji endüstrisi temelde çözülmesi gereken iki sürdürülebilirlik sorunu ile karşı karşıyadır. Bunlar ise ham petrolün yerini alacak bir yenilenebilir kaynak bulmak ve sera gazı emüsyonlarının etkisini azaltarak iklim değişiklikleri ve küresel ısınmadan kaçınmaktır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için enerji sistemimizde köklü değişiklikler yapılması gerekmektedir. Karbondioksit iklimi etkileyen birincil sera gazıdır. Atmosferik karbondioksit seviyeleri yükseldikten sonra, bu seviyelerin normale dönmesi bin yıl sürmektedir. Aynı derecede önemli olan, karbondioksit seviyeleri, biyosfer ve jeokimyanın özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Bunun nedeni atmosferik karbondioksit konsantrasyonları atmosferin ortalama asit baz konsantrasyonunu kontrol etmesidir [10].

1.1.2.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

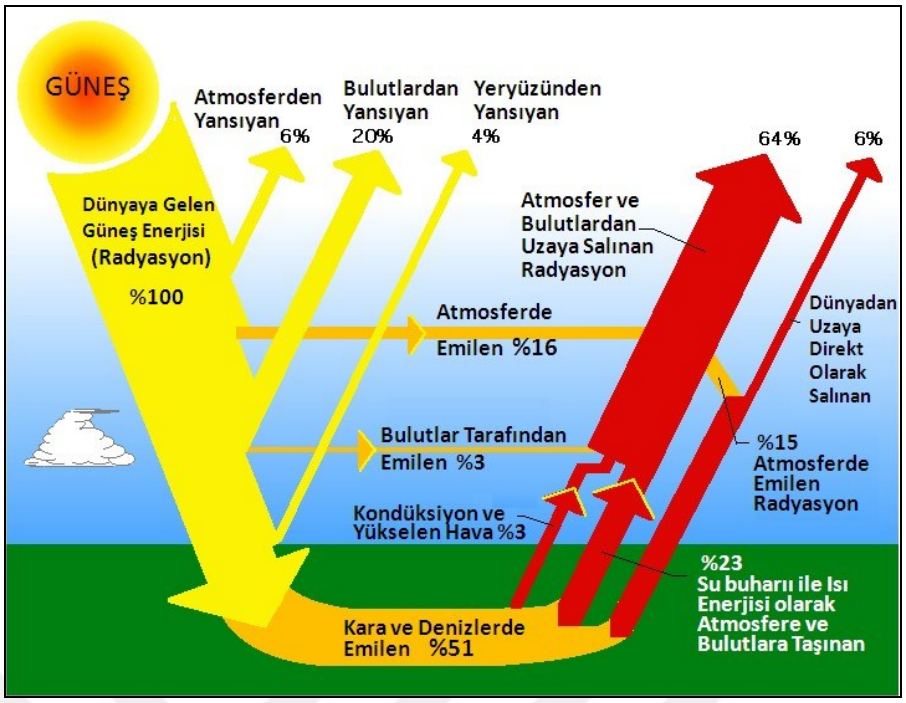
Yenilenebilir enerji kaynakları ya da diğer ismiyle alternatif enerji kaynakları, insan yaşamı boyunca yenilenebilen kaynaklardır. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyokütle, hidroelektrik enerjisi, gelgit enerjisi ve dalgalar sürekli yenilenebilirliği ve tekrarlı kullanılabilirliği nedeniyle bu sınıflandırmaya giren başlıca enerji kaynaklarıdır. Jeotermal enerji ve gelgit dalgası enerjisi dışında kalan yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğu doğrudan ve dolaylı olarak güneş ışığına bağlıdır [1], [11], [12].

Yaklaşık 4.3×10^{20} J ve yeryüzüne ulaştığı tahmin edilen 1367 Wm^{-2} ışınım şiddetiyle birlikte güneş enerjisi en fazla yararlanılabilir kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu gerçeklere dayanarak güneş enerjisi dönüşüm verimiliği ve üretim maliyetlerini en aza indirmek için birçok çalışma yapılmıştır [13].

1.1.3 Güneş Enerjisi

Doksan üç milyon yıldır güneş, dünya üzerindeki neredeyse tüm enerjinin kaynağıdır. Bitkileri ve onlarla beslenen hayvanların gücüdür. Yaklaşık 2×10^{30} kg' lik bir kütleye, 139×10^{9} m' lik bir çapa, yaklaşık $\cong$ 6000 K' lik yüzey sıcaklığına ve yaklaşık 1.5×10^{7} K' lık bir çekirdek sıcaklığına sahip dünyaya en yakın yıldız olan bu güç kaynağı, güneş enerjisinin temel kaynağı ve gezegen sistemimizin merkezi konumundadır [7], [14].

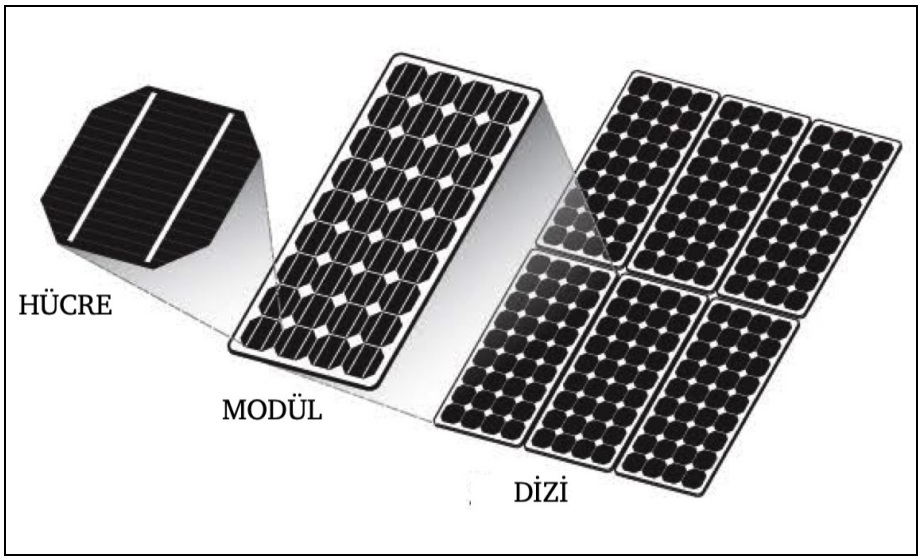
Güneşin enerjisi, hidrojenin helyum çekirdeklerine sabit füzyonu veya termonükleer füzyonu olarak bilinen işlemde üretilir ve önemli miktarda oluşan bu enerjinin büyük kısmı elektromanyetik radyasyon ve ısı şeklinde salınır. Güneşten dünyaya gelen radyasyon, ışık hızı (2.99×10^{8} ms^{-1}) ve dünya güneş arası mesafeyi (1.496×10^{8} km) göz önüne alarak yaklaşık 500 saniyelik bir sürede dünyaya ulaşır. Güneşin yüzeyinden ölçülen radyasyon miktarı yaklaşık 5.691×10^{7} Wm^{-2}, ışınlanma ile dünyanın atmosferine ulaşanı ise yaklaşık 1367 $Wm^{-2'}$dir. Şekil 1.3'de gösterildiği gibi gelen radyasyonunun %16'sı atmosferden ve %3 kadarı ise bulutlar tarafından emilmiştir. Yüzeyin absorbladığı miktarın değeri atmosfer, bulutlar ve yeryüzü tarafından geri yansıyan ışımanın gelen güneş ışımasından çıkarılmasıyla hesaplanmıştır [15].



Şekil 1.3 Güneş ışınmasının yeryüzünden emilmesi ve yansıtılması [16]

1.1.4 Güneş Sistemleri

Güneş enerjisi sistemleri güneşin enerjisini, elektriğe dönüştürüren sistemlerdir. Bu dönüşüm, genellikle güneş panelleri denilen güneş modüllerinde gerçekleşir. Bir güneş modülü Şekil 1.4'de görüldüğü gibi, çok sayıda güneş pilinden oluşur [15].



Şekil 1.4 Güneş enerjisi sistemlerinde hücre, modül ve diziler

1.2 Tezin Amacı

Güneş pillerinde elektron transfer tabaksı olarak kullanılan metal oksitlerin yüksek sıcaklıklarda üretilmeleri ilgili sistemlerin geliştirilmesi ve uygulanması noktasında önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu tez ile yüksek üretim maliyeti ve yüksek işlem basamaklarına gerek duyulmadan kolay ve basit bir yöntem olan dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak farklı metal oksit türlerinde perovskit güneş pillerinde kullanıma uygun olan elektron transfer tabakalarının (ETL) üretiminin gerçekleştrilmesi amaçlanmıştır. Genellikle şimdiye kadar yüksek sıcaklıkta üretilen metal oksitlerin, oda sıcaklığında üretilmelerinin ilgili güneş pili sistemlerinin uygulamalarına önemli bir katkı sağlayacağı öngörülmektedir. Yine bu tez ile diğer uluslararası piyasalardan maliyeti yüksek güneş hücreleri satın almadan, kabul edilebilir genel verimlilik ile, oda sıcaklığında, HTL tabakasının bozulmasını engelleyerek, kolay üretim yöntemiyle, düşük maliyetli ters çevrilmiş organik güneş hücrelerinin ve perovskit güneş hücrelerinin üretilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu tezde, normal geometri ITO/TiO_2/Perovskite/HTL/Ag ve ITO/CoO_2/Perovskite/HTL/Ag yapıdaki perovskite güneş pilleri üretmek hedeflenmiştir. Kalınlık; öncü metal oksit maddesi, yan madde konsantrasyonları gibi parametreler değiştirilerek de arttırılabilecektir. Literatürdeki benzer çalışmalarla kıyaslanabilecek %2-10 verim elde edilmesi öngörülmektedir. Bu çalışmada daha önce kullanılan yöntemlerden farklı olarak dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak ETL tabakasında kullanılabilecek metal oksit nanomalzemelerin üretimi kolay ve yüksek sıcaklık gerektirmeden elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilecektir. Normal tipte geleneksel olarak literatürde sıkça elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılan TiO_2'e ek olarak farklı elektron taşıyıcılar olarak literatürde çok nadir rastlanan CoO_2 kullanılarak da perovskit güneş hücresi ve ters çevrilmiş organik güneş pili literatür çalışmalarına büyük bir katkı sağlanabileceği öngörülmektedir.

2
Güneş Pilleri

Güneş pillerinin tarihine bakıldığında, çalışma prensibinin temeli, fotovoltaik etkiye dayandığı görülmüştür. İlk fotovoltaik etki, 1839'da fransız bir bilim adamı olan Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedildi [17]. Bir güneş pili, güneş enerjisini veya ışığı, fotovoltaik etki prensibi ile elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazdır. 1946'da silikondan yapılan ilk modern güneş pili, Russel Ohl tarafından icat edildi [18]. Fotovoltaik hücre, elektron akışını sağlayan yarıiletken malzemeler kullanılarak güneş ışığını elektriğe dönüştüren cihazdır. Bu hücrede, güneş ışığından elektronlar absorbe edilir ve çıkan elektronlar bir delik ile ayrılarak elektron akışı sağlanır. Bu olaya da, fotovoltaik etki denir. Akım miktarı ise absorbe edilen fotonlarla doğrudan orantılıdır. Bundan dolayı fotovoltaik güneş pillerinin değişken bir akım kaynağı olduğu kolaylıkla söylenebillir [19]. Daha önceleri fotovoltaik güneş pilleri, güneş ışığını güneş enerjisine dönüştüren ince silikon plakalardı. Günümüzdeki modern fotovoltaik teknolojisi ise, bir yarıiletken malzemenin iki farklı tabakasından (n tipi ve p tipi malzemeler) oluşmaktadır ve her bir hücrede elektron hol yaratılması ilkesine dayanmaktadır. Bu yapının düzeninde yeterli enerjiye sahip bir foton p tipi ve n tipi bağlantı noktasına etki ettiğinde, bir elektron çarpan fotondan enerji alınarak çıkartılır ve bir katmandan diğerine hareket eder. Bu proses sırasında bir elektron ve bir hol oluşur ve bu işlem ile elektrik enerjisi üretilir [19], [20].

İlk güneş pili 1883'te Charless Fritts tarafından ince altın tabakası ile seleniyum kaplamasıyla bir bağlantı oluşturularak yapılmıştır. Başlangıçta verimlilik oranı %1 kadar düşük bir değerken yapılan araştırmalar ve geliştirmeler ile bu oran daha da artırılmıştır. 1950'den sonra A.B.D.'de güneş pilinde döküm noktası olmuştur [19]. Güneş pilli pazarı, günümüze kadar birçok farklı tür ile dönüşüm verimlerini geliştirerek ilerlemiştir. Miyasaka ve ark. ilk perovskite güneş pilini, mezoskopik boyaya duyarlı güneş pilinde absorblayıcı/duyarlılaştırıcı olarak kurşun halojenür perovskite kullandıklarını rapor etmişlerdir [21]. Ardından gelen çalışmada ise, perovskite malzemelerin bipolar taşıma özelliklerine sahip olduğunu ve bu nedenle ters p-i-n cihazında kendinden emilim tabakası olarak

kolayca sunulabileceği gösterilmiştir [22]. Güneş pillerinin yüzlercesi fotovoltaik diziyi oluşturur. Güneş pilleri, elektronların uyarıldığı ve güneş ışığından etkilendiğinde elektrik akımına dönüştüğü yarı iletken özellikte malzemeler içerir. Ayrıca yarıiletken malzemeler bant hizalanmaları, elementel kompozisyon ve dopant bileşimlerine göre de sınıflandırılabilir. Bir güneş pilinin temel işlevi kuantum mekaniksel bir fenomen olan fotovoltaik etki yoluyla foton elektron-boşluk çifti oluşumudur. Buna rağmen kullanılan yarı iletken malzeme ve entegre teknoloji, cihazlar arasında farklılık gösterir. Bu nedenle farklı türlerde güneş hücreleri için teknolojiler geliştirilmiştir. Düzinelerce güneş hücresi varyasyonu olsa da, en yaygın iki türü kristalimsi silikon ve ince film teknolojisi olarak adlandırılmıştır [1].

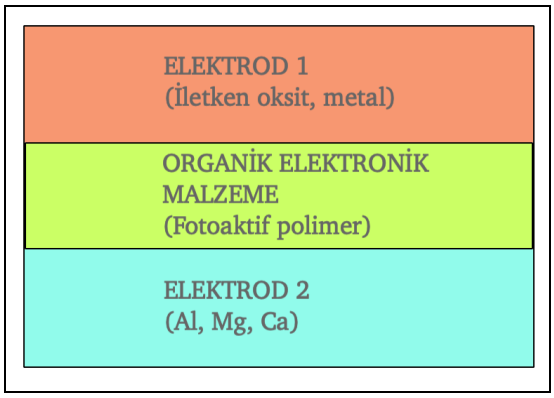
2.1 İnorganik Güneş Pilleri

Silisyum gibi inorganik maddeler fotovoltaik pazarında bugüne kadar en çok araştırılmış yaygın yarıiletkenlerdir. Şimdiye kadar üretilmiş en yüksek verimli güneş pilleri, karasal güneş modülleri için silisyum kullanılarak üretilmiştir [23]. Mono ve polikristalik silikon, amorf silikon ve diğer elementel ikili, üçlü ve kuaterner bileşikler fotovoltaikte kullanılan inorganik yarı iletken malzemeler arasında bulunur [24], [25].

2.2 Organik Güneş Pilleri

Organik güneş pilleri, üretim maliyetindeki azalma, güneş modülün mekanik esneklik potansiyeli, fotovoltaik malzemenin kalınlığının azaltılması gibi özellikleri bulunan en önemli bir teknoloji olmuştur [26].

Organik güneş pillerinin en büyük dezavantajları, uzun süreli kararlılık konularında sorunlarından dolayı hala gözlem altında olmaları ve laboratuvar temelli cihazlar olmalarıdır. Temel teknolojide, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi fotoaktif polimerin, metal kontaklar arasına katılması gereklidir.



Şekil 2.1 Tek katmanlı organik güneş hücresinin şematik diyagramı

Organik polimer tabakası fotonları absorbe ettiğinde, elektronlar en düşük işgal edilmemiş yörüngeye uyarılır ve en yüksek işgal edilmiş moleküller yörüngede delikler açar ve bu şekilde eksitonlar oluşturur [27]. Farklı çalışma fonksiyonundan dolayı ortaya çıkan bu potansiyel fark, elektronları bir elektrik kontağına çekip diğerine boşluklar açarak eksitonları bölmeye yardımcı olur.

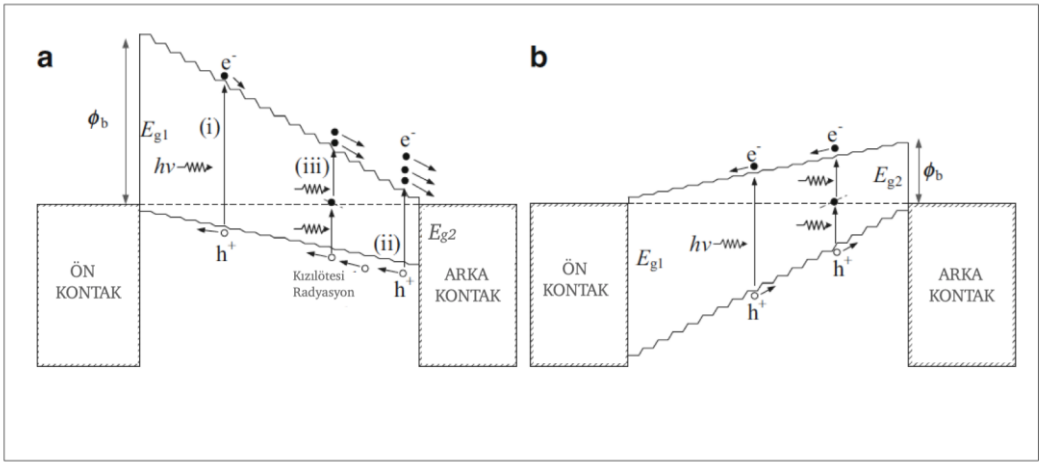
2.3 Hibrit Güneş Pilleri

Organik-inorganik güneş pilleri olarak da bilinen hibrit güneş pillleri, silisyum bazlı güneş hücreleri gibi iyi kurulmuş inorganik güneş hücrelerine potansiyel olarak düşük maliyetli bir alternatiftir. Hibrit güneş pilleri hem organik hem de inorganik malzemelerin birleşimidir ve bu nedenle yüksek verimli inorganik yarı iletkenlerin benzersiz özellikleri ile konjuge polimerlerin düşük maliyetli film oluşturma özeliklerini birleştirirmişlerdir [28], [29]. Hibrit güneş pilinin temel dezavantajları sayısız yüzey kusurlarını, hatalı inorganik faz ayrışmasını, organik yarı iletken moleküllerinin düzensiz diziliminden dolayı nispeten düşük yük hareketliliğini, yüksek bağıl nemde kararsızlık sorunlarını içerir. Bu sistemler inorganik güneş hücreleri ile karşılaştırıldığında daha düşük verimliliktedirler [30]. Hibrit güneş hücrelerinin imalatında kullanılan temel malzemeler arasında silisyum, kadmiyum bileşikleri, metal oksit nanoparçacıkları ve düşük bant boşluklu nanoparçacıklar ve nanotüpler bulunur [31]. Hibrit güneş hücrelerinin örnekleri, boyaya duyarlı hale getirilmiş güneş hücresini ve içerdiği ışık emici tabaka nedeniyle birbirinden farklı olan perovskit güneş hücresini içerir. Yeni bir ışık emici malzeme olan perovskite ile, güç dönüşüm verimliliği DSSC'deki %11,9'dan %22,1'e yükselmiştir. Bu sistemlerin kararsızlık ve kullanım ömrü

sorunları giderildikten sonra, fotovoltaik pazarında yerini alacağı ve yüksek bir ticari potansiyele sahip olacakları öngörülmektedir [32].

2.4 Geniş Bant Aralığı Güneş Hücreleri

Kademeli bant aralığı güneş pilinin (GBG) arkasındaki temel kavram, fotonların ultraviyole, görünür ve kızılötesi bölgeler boyunca etkin bir şekilde kullanılması olasılığıdır [33]. Bu kavram literatürde organik [34], inorganik [35] ve hibrit [34], [36] güneş pili teknolojisi üzerinden doğrulanmıştır. Bir kademeli bant aralığı, absorbe edici katmanın bant aralığı tüm kalınlık boyunca değişecek şekilde derecelendirilerek elde edilebilir [35]. GBG konfigürasyonunun işlevselliğini teorik olarak tanımlayan en eski eser 1957'de Tauc tarafından bildirilmiştir [37], [38], [39]. İlk kademeli bant aralığı pillerinin grupları p tipi galyum arsenitin (GaAs) alüminyuma kademeli olarak katılmasıyla 1970'lerde üretilmiştir [40], [41]. Yayınlanan çalışmalar, *p*-$Ga_{1-x}A_xAs$/*n*-GaAs güneş pilinin tek taraflı p-tipi sınıflandırmasını göstermiştir. 2002 yılında, tam güneş pili cihaz bant aralığı sınıflandırılmasının ilk modeli Dharmadasa ve diğerleri tarafından önerilmiş ve yayınlanmıştır [42]. Dharmasa ve arkadaşları [33] tarafından önerilen kademeli bant aralığı mimarileri, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi sırasıyla p-tipi veya n-tipi geniş bant aralığı ön katmanı dahil edilerek oluşturulmuştur [14].



Şekil 2.2 a P-tipi pencere katmanının ve **b** n-tipi pencere katmanını temel alan derecelendirilmiş bant aralığı güneş pillerinin şematik gösterimi [33], [43]

2.5 CdS/CdTe tabanlı Güneş Hücreleri

CdTe maddesinin fotovoltaik uygulamaları için mükemmel bir yarı iletken malzemesi olduğu kanıtlanmıştır. CdTe bazlı güneş pilleri ekosistem sürdürülebilirliğimize zarar veren günümüz fosil yakıtlarına bağlı enerji kaynaklarına alternatif olarak düşük maliyetli ve yüksek verimli güneş pilleri geliştirmek için iyi bir alternatif olmuştur. CdTe bazlı güneş pillerinin keşfedilmesi, 1947 yılına kadar uzanmıştır [44]. CdTe tabanlı güneş pilinin fotovoltaik uygulamalardaki potansiyeli ilk olarak 1956'da Loferski tarafından teorik olarak gösterilmiştir [45].

2.6 Yeni-Nesil Güneş Hücreleri

Güneş pili teknolojisinin rekabet gücü dönüşüm verimliliği içinde yer alırken, ekonomik uygulanabilirliği ise üretim maliyetine göre belirlenir. Elektrodepozisyon gibi yarı iletken biriktirme teknikleri, verimli güneş hücrelerinin bu teknik kullanılarak üretilmesi şartıyla ekonomik gereklilikleri karşılamaktadır. Malzemelerin ve cihaz sorunlarının daha iyi anlaşılmasıyla CdS/CdTe güneş pillerinin iyileştirilmesi sağlanmıştır. Verimliliğin arttırılması veya ekonomik olarak uygulanabilirliği göz önüne alındığında, önerilen çeşitli yenilikçi teknolojiler arasında; ara bantlı güneş pili [38], kuantum nokta ve kuantum kaynak güneş pili [46], aşağı ve yukarı dönüşümlü güneş pilli [47], plazmonik güneş pili [48], sıcak taşıyıcı güneş pili [49], tandem güneş pili tünel kavşakları [50], boyaya duyarlı ve perovskit güneş pilleri [51] ve kademeli bant aralığı güneş pili bulunur [36], [52]. Önerilen kavramlar arasında, sadece tandem (çok eklemli) güneş pilleri ve kademeli bant aralığı güneş pilleri deneysel olarak gerekli kararlılık ve performans artışı potansiyeli ile makul bir verimlilik göstermiştirlerdir. Bu iki yaklaşım arasındaki temel fark tandem güneş pillerinde, verimlilik artışının çoğunlukla açık devre potensiyelindeki (Voc) bir artıştan kaynaklanıyor olmasıyken, kademeli bant aralığı (GBG) güneş pillerinde ise verimin, çoğunlukla kısa devre akım yoğunluğu (Jsc) artışı nedeniyle artmasıdır [33].

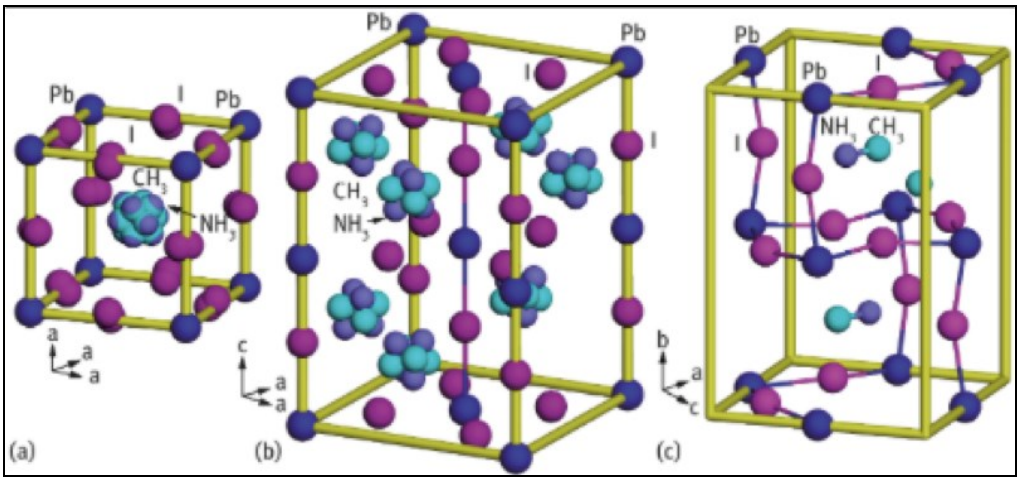
2.7 Perovskite Güneş Hücreleri

2.7.1 Perovskite Yapıları ve Sentezlenmesi

Son zamanlarda, perovskite tipi organik-inorganik hibrit güneş hücreleri geniş çapta imal edilmiş ve bu alandaki araştırmalar hızlı bir ilerleme göstermiştir. Perovskite yapıya sahip güneş pilleri, organik güneş pilleri gibi yüksek dönüşüm verimliliğine ve kararlılığa sahiptir. ~%20'lik bir foto-dönüşüm verimliliğine ulaşıldığı için çeşitli cihaz yapıları ve prosesleri ile daha yüksek verimlilikler rapor edilmiştir ve günümüzde foto-dönüşüm verimliliği ~%20'ye yükselmiştir [53], [54], [55]. Güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri, imalat işlemine, elektron taşıma katmanlarına, arayüzey mikroyapılarına ve perovskite bileşiklerinin kristal yapılarına bağlıdır. İleride gerçekleşecek çalışmalarda güneş pillerinde $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$, $CsSnI_3$ ve $CH_3NH_3SnCl_3$ gibi kristal yapıların güneş hücre materyalleri olarak kullanılması beklenmektedir [56].

2.7.2 $CH_3NH_3PbX_3$ (X=Cl,Br veya I)'nın Kristal Yapısı

Perovskit yapısı, Şekil 2.3'de görüldüğü gibi, kübik, tetragonal ve ortorombik olmak üzere 3 kristal yapıya sahiptir. Perovskit yapıya sahip daha yaygın olarak kullanılan ve güneş pilli uygulamalarında daha yüksek cihaz performansına sahip metilamonyum trihalojenoplumbatlar(II)($CH_3NH_3PbX_3$, X=Cl,Br veya I) bileşiği için çeşitli üretim teknikleri uygulanmıştır. $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) üretimi için iki tipik sentez metodu kullanılmıştır [57], [58]. $MAPbI_3$, CH_3NH_3I ve PbI_2'ün eş molar bir karışımı ile kimyasal olarak sentezlenebilir. Ayrıca polikristalin $MAPbI_3$, bir hidroiyodik asit çözeltisiyle çökeltilerek hazırlanabilir. Bu yöntemde, CH_3NH_2 içeren HI çözeltisinin sisteme eklenmesiyle birlikte 100 °C'ye soğutulan sistemde siyah kristal çökeltiler oluşur. Bu oluşan $CH_3NH_3PbX_3$ (X=Cl, Br veya I) kristalleri perovskite yapıya sahiptir ve ısıtma ile yapısal geçişlere uğrarlar. Kristal sistemlerinin geçiş sıcaklıkları, önceki çalışmalarda bildirildiği üzere Tablo 2.1'de özetlenmiştir [56].



Şekil 2.3 $CH_3NH_3PbI_3$ yapısal modelleri a kübik, b tetragonal ve c ortorombik yapılar [56]

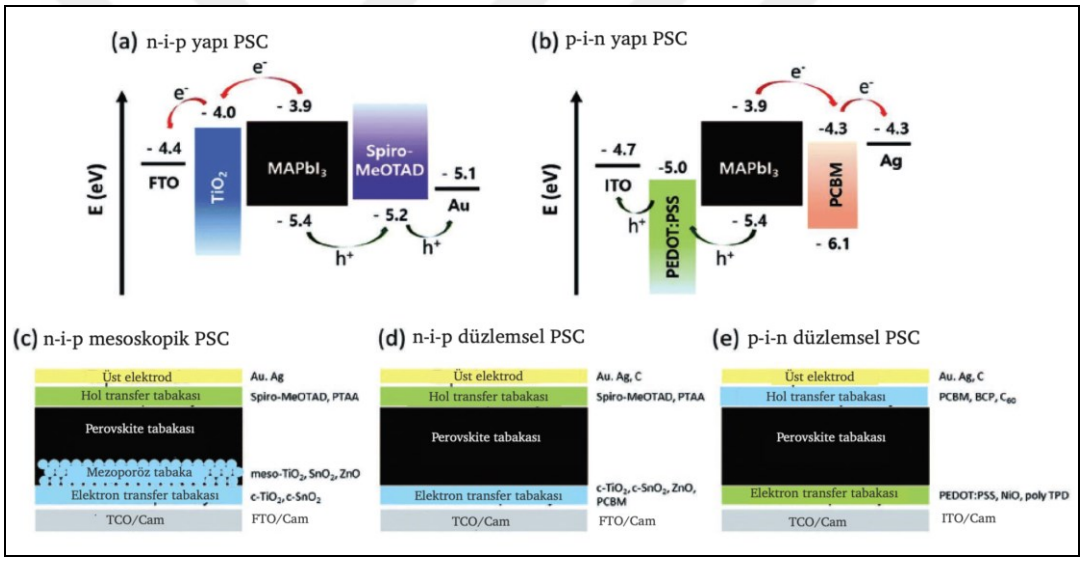
Tablo 2.1 $CH_3NH_3PbX_3$ (X=Cl,Br veya I)'in kristal sistemleri ve geçiş sıcaklıkları [56]

Malzeme	$CH_3NH_3PbCl_3$	$CH_3NH_3PbBr_3$	$CH_3NH_3PbI_3$
Kristal sistem	Kübik	Kübik	Kübik
Geçiş sıcaklığı (K)	177	236	330
Kristal sistem	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Geçiş sıcaklığı (K)	172	149 ~ 154	161
Kristal sistem	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik

2.7.3 Perovskite Hücrelerinin Cihaz Yapısı

Perovskite güneş hücreleri (PSC), elektron taşıyan katman (ETL) ve delik taşıyan katman (HTL) arasına sıkıştırılmış aktif perovskite katmanından oluşur. ETL'den ışık geçerse, ETL'nin önünde saydam iletken tabaka bulunuyor demektir ve bu yapı n-i-p yapısı olarak bilinir. Bu yapının tersi Şekil 2.4'de gösterildiği gibi, p-i-n yapıdır. Mezoskopik ve düzlemsel, güneş pilleri için iki temel yapıdır. Tipik olarak mesoskopik yapı n-i-p konfigürasyonuna sahiptir (Şekil 2.4c). Ayrıca düzlemsel tip PSC'ler, düzlemsel n-i-p ve düzlemsel p-i-n yapılar olmak üzere iki bant konfigürasyonuna ayrılmaktadır. N-i-p yapısı genellikle perovskit malzemesinin, kompakt bir TiO_2 (veya Al_2O_3) tabakası ve isteğe bağlı bir mezoporoz TiO_2 iskele

tabakası ile kaplanmış saydam substratlar üzerine yerleştirilmesinden oluşur. P-i-n yapısı ise, perovskite malzemesinin PEDOT:PSS gibi bir HTL ile kaplanmış saydam substratlar üzerine yerleştirilmesinden oluşur. Şimdiye kadar, hem gözenekli (mezoporoz) hem düzlemsel yapıya dayanan PSC'ler de performans ve stabilite değerleri gözlenmiştir. Fakat bu iki yapının stabillite açısından avantajlarının karşılaştırılması halen tatışılmaktadır [59]. N-i-p mimarisi (N Tipi) perovskite güneş hücreleri ve düzlemsel perovskite güneş hücreleri (PPSC) düşük maliyetli olmaları, kolay ve düşük sıcaklıkta üretilmeleri gibi benzersiz avantajları nedeniyle yaygın olarak çalışılmıştır [60], [61], [62]. PPSC'ler normal yapı veya ters yapı kullanılarak üretilmiştir (Şekil 2.4d,e). Normal yapı mesoskopik perovskite güneş hücrelerine (MPSC) benzer bir niteliktedir ancak bu sistemde gözenekli malzemeler kullanılmaz.



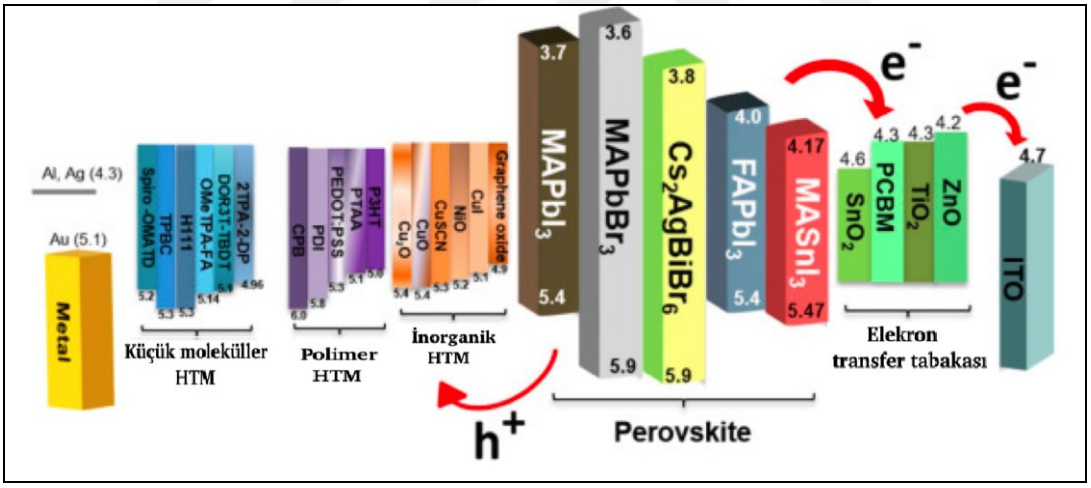
Şekil 2.4 Tipik enerji bandı diyagramı a. n-i-p ve b. p-i-n yapısal PSC'ler, cihaz yapıları; c. n-i-p mesoskopik d. n-i-p düzlemsel ve e. p-i-n düzlemsel PSC'ler [63]

Tersine çevrilmiş yapılarda tipik olarak hem ETL hem de HTL olarak, PCBM gibi organik yarıiletkenler kullanılır. Genel olarak, PEDOT:PSS, pürüzsüz bir yüzey elde etmek ve perovskite katmanı ve elektrot arasındaki enerji seviyesini düzenlemek için saydam anot üzerine kaplanmıştır. P-i-n mimarisi (P Tipi) perovskite güneş hücreleri, tersine çevrilmiş yapı cihazları, kolay imalat işlemi, ihmal edilebillir gecikme ve yüksek kararlılık gibi birçok avantaj göstermiştir. Ters PSC'ler esnek ve yüksek performanslı fotovoltaik cihazlarda uygulama için büyük potansiyele sahiptir. Bazı n-tipi yarıiletken malzemeler TiO_2, ZnO, SnO_2 ve Zn_2SnO_4 gibi

malzemeler ETL olarak pratik uygulamalarda yüksek sıcaklıkta tavlama gerektirmiştir. Bu işlem, ışık absorblama katmanının hızlı bir şekilde bozulmasına neden olup, ters yapıda ışık absorblama bütünlüğünü tahrip edebilmektedir. [59].

2.7.4 Perovskite Güneş Pili Katmanları

Perovskite güneş pilleri (PSC'ler) temel yapıda, bir perovskite ışık emicisinin, p tipi bir hol taşıma katmanı (HTL) ve n tipi bir elektron taşıma katmanının (ETL) bulunduğu bir mimari yapıya sahiptir. ETL ışığın geldiği tarafa yerleştrilirse, n-i-p mimarisi ve HTL ışığın geldiği tarafa yerleştilirse, p-i-n yapısı olur. Şekil 2.5'de perovskite güneş pilinin katmanlarında kullanabilecek malzemelerin enerji değerlerine göre sıralanışı gösterilmiştir. ETM'ler için metal oksitler n-tipi özellikte olmalı ve minimum iletim bandı (CBM), perovskite emiciden daha düşük olmalıdır. Diğer metal oksit adaylarınında geçirgenliği ve taşıyıcı hareketliliği, TiO_2' ninkine eşit veya daha iyi olması istenir. Perovskite ışık emiciden, metal oksit adayına yük transferinin bu gibi kriterlere uygun olduğu ortaya çıkınca, metal oksit seçilir [64], [65], [66].



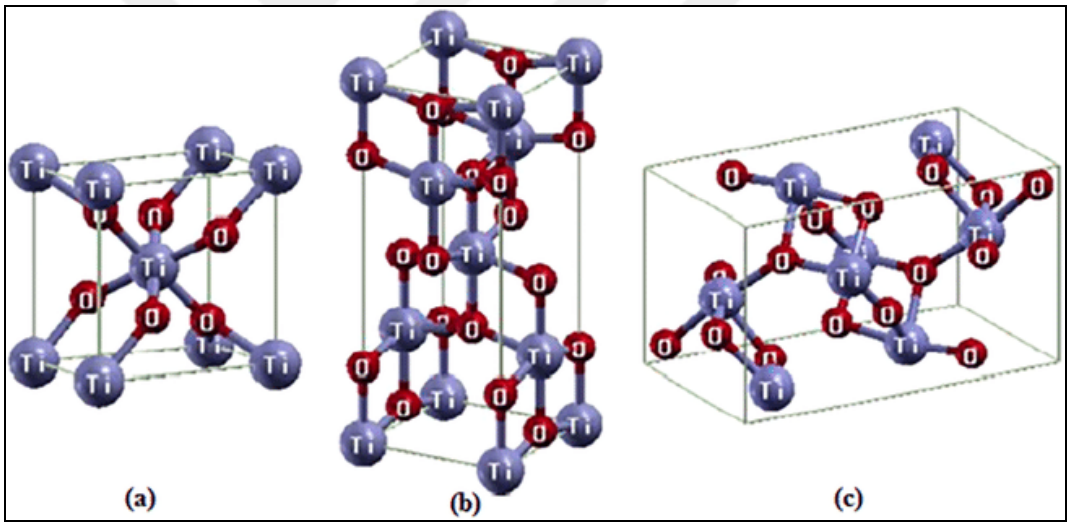
Şekil 2.5 Perovskite güneş pilinin katmanlarında kullanabilecek malzemelerin enerji değerlerine göre sıralanışı [67]

Metal oksitler üstün özellikleri, üstün kimyasal ve termal kararlıklarından dolayı PSC'lerde elektron transfer tabakası olarak çok tercih edilmiştir [66]. Yüksek verimli PSC'ler elde etmek için taşıma katmanı olarak kullanılan metal oksitlerin çeşitli kriterleri karşılaması gerekir. Elektronları veya holleri perovskite katmanına kolayca aktarması ve perovskite katmanıyla uyumlu bir bant hizalamasına sahip olmalıdırlar. Elektronları ve hollleri taşımak ve taşıma katmanı

içindeki şarj rekombinasyonunu azaltmak için iyi bir şarj hareketliliği gereklidir [68].

2.7.4.1 Titanyum Dioksit (TiO_2, Titanyum(IV) oksit)

Titanyum dioksit (TiO_2, Titanyum(IV) oksit) anataz, rutil ve brookit kristal yapılardan oluşan poliformik bir malzemedir ve titanyumun mineral kaynaklarını taşıyan oksitlerdir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi rutil ve anatazın kristal yapıları tetragonaldir, brookit ise ortorombik bir kristal yapıya sahiptir [69], [70]. TiO_2'nin 3.2 eV oldukça iyi bir bant boşluğu enerjisine sahip yarıiletken olarak kullanılması ile, uzun yıllardır oldukça üstün elektrik, katalitik, elektrokimyasal ve manyetik özellikleri üzerinde nanoteknolojide birçok çalışma yapılmıştır. Bu özelliklerinden dolayı sensörlerde, elektrokimyasal hücrede anot malzemesi olarak, üstün fotokatalitik özelliğiyle boyalarda ve polimerlerde pigmentasyon malzemesi olarak, elektriksel ve fotovoltaik uygulamalarda geniş kullanım bulmuştur [69].



Şekil 2.6 TiO_2' nin kristal yapıları a. rutil b. anataz c. brookit [70]

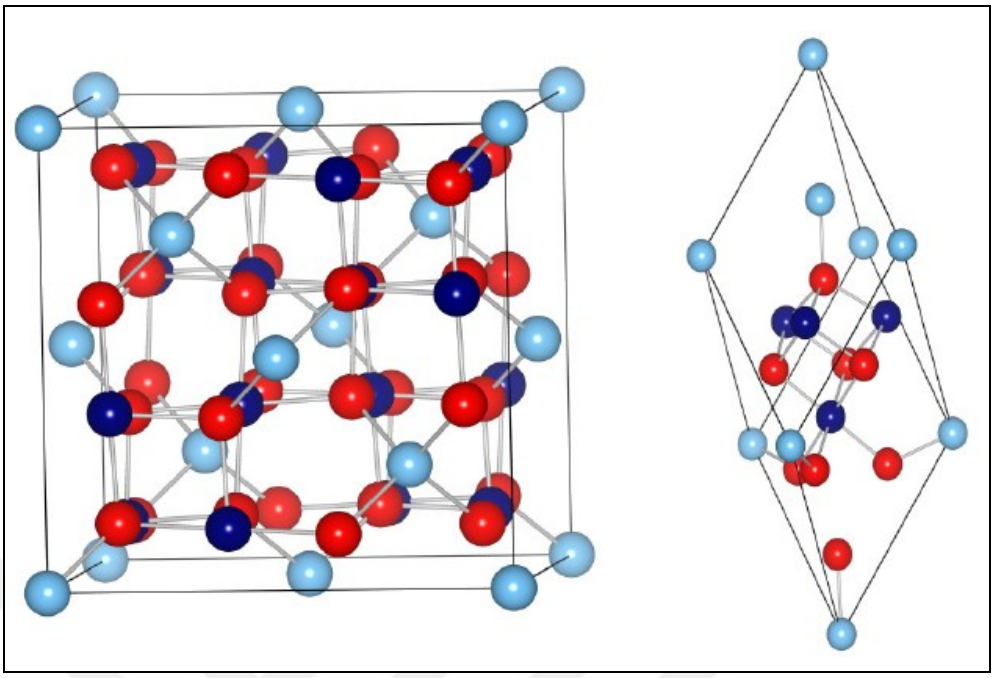
Çeşitlli metal oksitlerden TiO_2 yeni nesil güneş pilleri arasında en yaygın olarak kullanılan ETL olmuştur. Bunun temel nedeni, uygun iletim bandı, düşük maliyet, yüksek kimyasal stabiliteye, geniş bant aralığına ve boyalar, kuantum noktaları ve perovskiteler gibi hafif emici katmanlarla uyumlu uygun enerji seviyelerine sahip olmasıdır. Şimdiye kadar yapılmış güneş pilleri uygulamaları için en büyük dezavantajı, genellikle 500 °C derecenin üzerinde sıcaklıkta ısıl işlem gerektirerek üretilmesidir ve bu da düşük maliyetli güneş pili üretmek için en büyük engellerden biri olmuştur [71]. Bunun için daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen

üretim tekniklerinin üzerinde durulması gerekir. Snaith ve çalışma arkadaşları kompakt bir TiO_2 nanoparçacık tabakasının hidrofilik olmayan bir sol-jel yönlendirici kullanılarak düşük sıcaklıkta hazırlanabileceğini 2019'da bildirmişlerdir [66], [68]. Mp-TiO_2 (mesoporöz TiO_2) filmlerine dayalı PSC'lerin kompakt tabakayla kaplanması için uzun zaman alan, karmaşık işlemler gereklidir. Ayrıca, amorf olan oksit tabakasını kristalin faza dönüştürülmesi için 500 °C dereceden daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi gerektirmiştir bu da maliyeti etkilemiş ve polimer katmanına zarar vermiştir [72], [73]. Liang ve arkadaşları kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile $TiCl_4$ öncü çözeltisi ile 100 °C'de FTO yüzeyi üzerinde rutil yapıda TiO_2 sentezlemişlerdir böylece düzlemsel iyi performanslı PSC elde edildiğini 2017'de raporlamışlardır [74]. Haimeur ve çalışma arkadaşları 2019 yılında düzlemsel PSC' de kullanılacak titanyum dioksit tabakasını ITO/cam yüzeyine sol-jel dip-kaplama yöntemi ile birikirmişlerdir, 30 dakika boyunca 500 °C'de kaplanmış filmleri ısıl işleme tabi tutmuşlardır [75]. Lewkowicz ve diğerleri sol-jel ile TiO_2, Titanyum (IV) oksit ince film hazırladıklarını bildirmişlerdir. TiO_2 ince filimlerin 380 °C ve 700 °C sıcaklıkları arasında anataz fazında ve 650 °C'de anataz fazın, rutil faza krsitalleştiğini 800 °C'nin üzerinde sadece rutil fazın bulunduğunu ve sıcaklığa bağlı olarak malzemenin gözenekliliğinin değiştiğini gözlemlemişlerdir [76]. Film kalınlığının yüksek sıcaklıklara çıkılarak kontrol edilmesi PSC proseslerinde engel oluşturmuştur. Spin kaplama metodu ile indiyum kalay oksit ile kaplı cam yüzeyine TiO_2 ve $BiFeO_3$ organik inorganik hibrit güneş hücrelerinde kullanmak üzere üretimini 180 °C ve üzerinde ısıl işleme rapor etmişlerdir [77]. Ters çevrilmiş mimarisi organik güneş hücresinde kullanılmak üzere ile anataz TiO_2 ince filmleri H_2O_2 (hidrojen peroksit) toksik özelliği yüksek zararlı çözücü kullanılarak üretilmiştir [78]. H_2O_2 (hidrojen peroksit) aşındırıcı hasar, oksijen gazı oluşumu ile toksisiteye neden olmaktadır. Konsantre (>%35) hidrojen peroksit kostiktir ve maruziyeti ile yanıklar, doku hasarları, koma vb. gibi ciddi sağlık hasarlarına neden olduğu bilinmektedir [79].

2.7.4.2 Kobalt Oksit (Co_3O_4, CoO, CoO_2)

Kobalt oksit, kobalt(III) oksit (Co_2O_3), kobaltik oksit olarak bilinen kobalt (II) oksit (CoO) dahil olmak üzere bir dizi kobalt oksit türü vardır. Trikobalt tetraoksit

Co_3O_4, enerji ve çevre ile ilgili alanlarda çeşitli uygulamalar için özellikle umut verici bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır [80], [81]. Co_3O_4 ve CoO_x, interkaratif psödokapasite özellikleri nedeniyle süper kapasitörler için umut verici malzemelerdir [82]. Co_3O_4, bant aralığı ~ 2.0 eV olan siyah bir antiferromanyetik katıdır. Ayrıca yüksek kapasiteye sahip kobalt oksit elektrotunun iyi verimlilik ve uzun vadeli performans ve iyi korozyon direncine sahip olduğu bulunmuştur [83], [84]. Kobalt ve kobalt oksit malzemeler ve bunların nanomalzemeleri, olağanüstü elektronik, optik, manyetik ve katalitik özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür [85]. Bu malzemeler batarya ve süperkapasitör üretiminde ve manyetik ve elektrokromik cihazlarda kullanılmıştır. Ayrıca kimyasal sensörler ve biyosensörler olarakta kullanılmıştır. Kobalt oksitin üretimi tekniği olarak kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme tekniklerinin yanı sıra sol-jel ve sprey piroliz de kullanılmıştır. Yine de, en uygun teknik elektrokimyasal birikimdir [86], [87]. Kübik normal spinel kristal yapısında kobalt oksit Co_3O_4, Co^{2+} ve Co^{3+} iki farklı oksidasyon durumlarında kobalt iyonları içeren manyetik bir yarı iletkendir. Uzay grubu Fd3m'dir (3'ün üstü çizgi). Bu iyonlar, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi oksijen iyonları tarafından oluşturulan sıkı paket yüzey merkezli kübik (YMK) kafesin sırasıyla tetrahedral (8a) ve oktahedral (16d) bölgelerinde bulunur [88]. Co_3O_4'ün bağlama mekanizması ve elektronik yapısı henüz tam olarak aydınlatılmamıştır [89]. Mevcut tez çalışmasının amaçlarından biri de, bu boşluğu doldurmak ve Co_3O_4'ün fotovoltaik özelliklerini kullanarak güneş hücrelerinde farklı yapıda kobalt oksitlerin üretiminin üzerinde durmak olmuştur.



Şekil 2.7 Birim hücre (solda) ve ilkel hücre (sağda) Co_3O_4. Açık mavi ve lacivert toplar Co^{2+} ve Co^{3+} iyonlarını, kırmızı olanlar O^{2-} iyonlarını gösterir [88]

3
Deneysel Çalışmalar

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler

TiO_2 kaplı elektrotların sentezlenmesi için olan deneysel çalışmalarda, H_2SO_4 (Merck, > % 98) çözeltisi içerisinde titanyum öncü maddesi olarak $TiOSO_4$ tuzunun çözülmesiyle hazırlanan elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma eletrotu olarak 0,1 cm^2 yüzey alanına sahip 0,5 mm kalem grafit elektrotlar (Tombow, HB) kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl) kullanılmıştır. CoO_2 ve Co_3O_4 maddelerinin sentezlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda, $CoCl_2$ ve KCl tuzları kullanılmıştır. Güneş pili uygulamalarında, mükemmel optik ve elektriksel iletkenlik özellikleri olan ITO (Kintek Company) kaplı camlar tercih edilmiştir [90]. Organik elektronik cihazlarda önemli uygulamalarda kullanılan iletken polimerlerden biri olan, PEDOT:PSS (poli(3,4-etilen dioksitiyofen) ve P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) bir elektron donör malzemesi olarak kullanılmıştır [91], [92]. Organik yüksek elektron alıcı (akseptör) bir polimer olan PCBM ([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester, >%99,Solenna) tercih edilmiştir [93], [94]. Perovskite olarak metilamonyum kurşun iyodür (Lumtec, >99.5%) kullanılmıştır [95]. Üst metal kontak için Ag (gümüş) kullanılmıştır.

3.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışması sırasında kullanılan cihazlar Tablo 3.1'de listelenmiştir. Ayrıca üst metal kontak için Şekil 3.3'de gösterilen buharlaştırma cihazı kullanılmıştır.

Tablo 3.1 Kullanılan Cihazlar

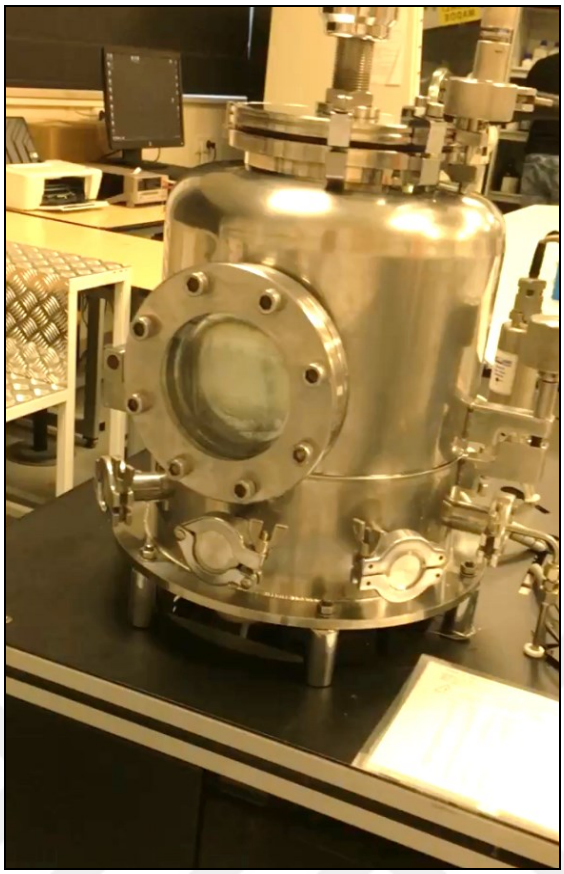
Kullanılan Cihazlar	**Marka ve özellik**
Potantiyostat/Galvanostat (Şekil 3.1)	Referance 3000, Gamry Instruments, A.B.D
XRD	Rigaku Rint 2200, Tokyo, Japan
SEM	Carl Zeiss Ultra Plus
AFM	NanoMagnetics (hpAFM)
Spin Kaplama Cihazı (Şekil 3.2)	Specialty Coatings
Solar Simulatör	Abet, Lutzchem
Akım Gerilim Karakterizasyonu	Keithley 2400
Glovebox (eldivenli kutu)	Vigor



Şekil 3.1 Potantiyostat/Galvanostat cihazı



Şekil 3.2 Spin kaplama cihazı



Şekil 3.3 Üst metal kontak için buharlaştırma cihazı

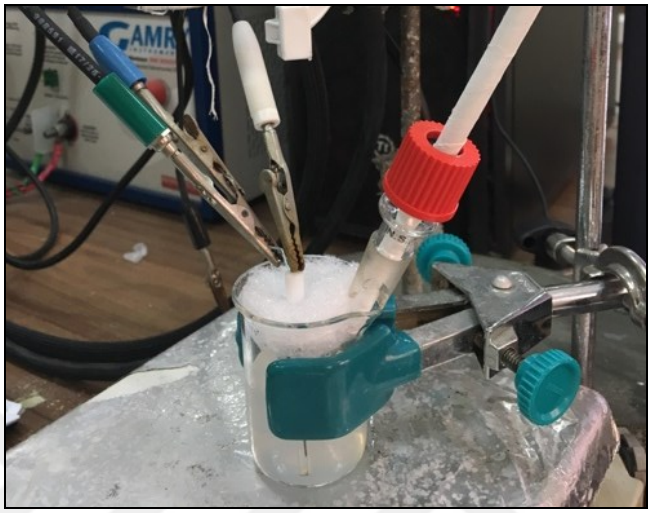
3.3 Metal Oksit İnce Filmlerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, ETL'de kullanılmak üzere, önceki ince film kaplamalardan farklı olarak, 2 farklı yöntemle homojen metal oksitlerin kaplaması elde edilmiştir. İlk yöntem olarak dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. İkinci yöntem olarak elektrokimyasal yöntemle hazırlanmış elektrotların üzerine spin kaplama yöntemi ile aynı metal oksit içeren çözelti kaplanmıştır.

3.3.1 Elektrokimyasal Yöntem ile Hazırlanması

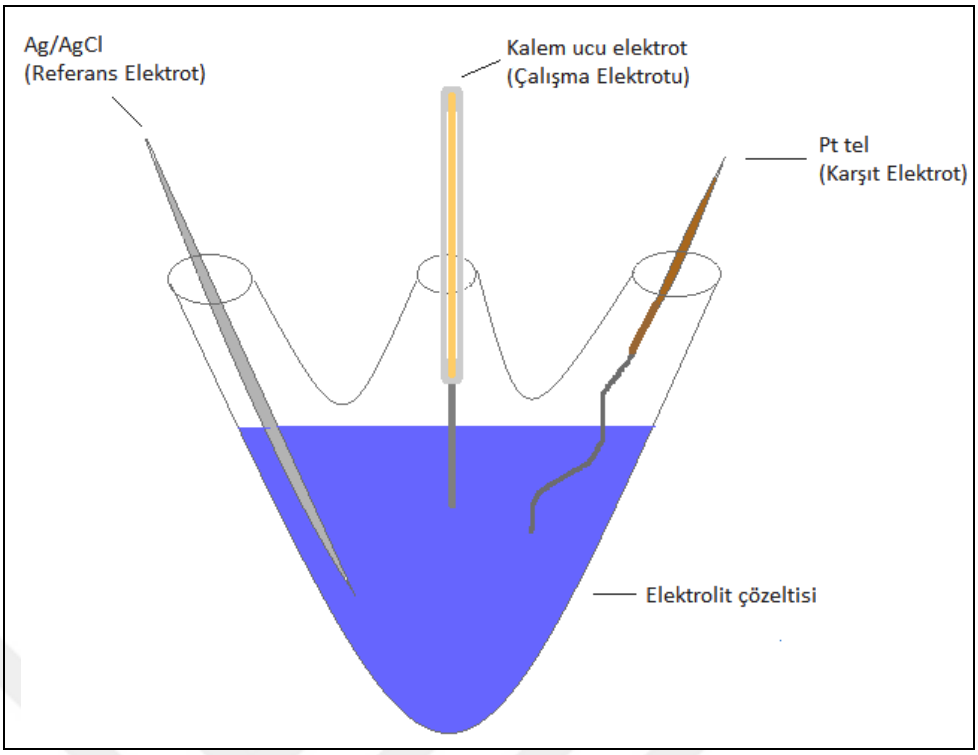
TiO_2 maddesi oldukça kolay, ucuz ve çevreci bir yöntem olan dönüşümlü voltametri yöntemiyle oda sıcaklığında sentezlenmiştir. Bu tez çalışmasında, kullanılan substratın oluşan TiO_2 filmlerinin kristal yapılarına olan etkilerini incelemek için grafit ve ITO olmak üzere iki farklı substrat ile çalışılmıştır. İlk olarak grafit kalem ucu yüzeyinde dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle XRD sonuçları ile rutil kristal formunda TiO_2 elde edilmiştir. Literatürde rutil formun, bütün poliformik dönüşümlerinin 600–700 °C'nin üzerinde dönüşebildiği rapor

edilmiştir [96]. Daha sonra ikinci substrat olarak ise güneş pillerinde kullanılması için ITO-cam üzerine yine oda sıcaklığında, kolay uygulanabilir ve kısa sürede gerçekleştirilen bir yöntem olan dönüşümlü voltametri yöntemi ile anataz kristal yapıda TiO_2 elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir (Şekil 3.4). Bunun sonucunda farklı yüzeylerde krsital yapıları elde edilmiştir.

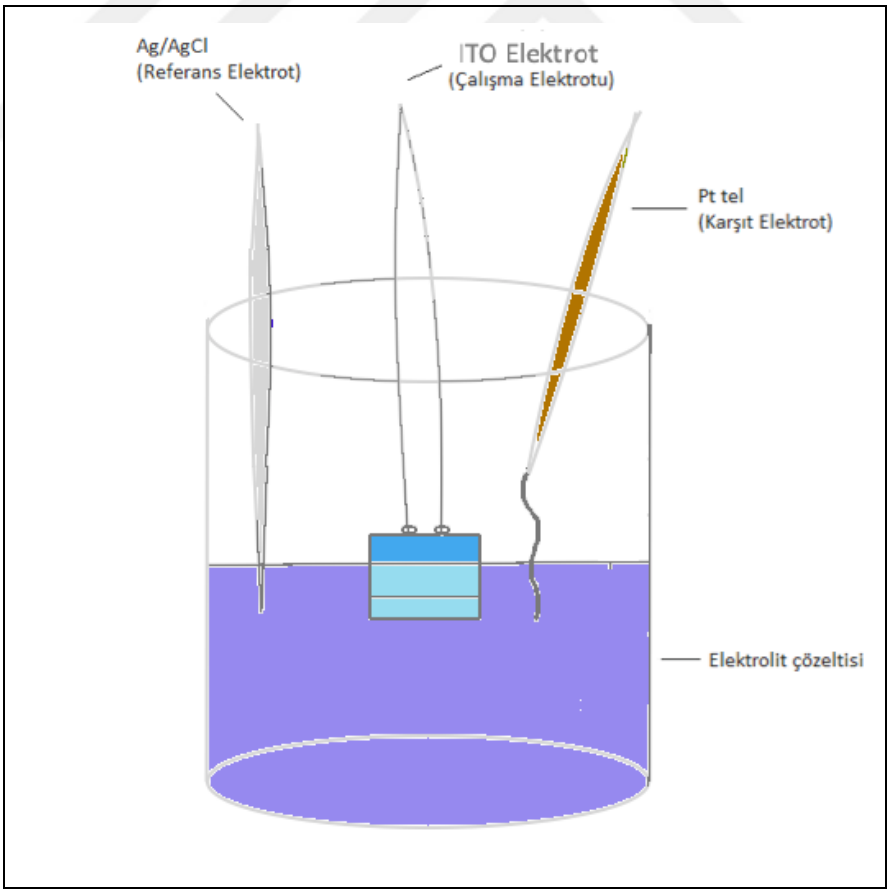


Şekil 3.4 TiO_2 çözeltisi içinde ITO çalışma elektrotu kullanılan elektrokimyasal düzenek

Deney aşamasında öncelikle sülfirik asit (H_2SO_4, 95%, Aldrich) derişimi (0,1 M) sabit tutularak 3 farklı derişimde titanyumoksosülfat ($TiOSO_4$), H_2SO_4 elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. TiO_2 kristalleri -1 V ve +1,9 V potansiyel aralığında 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Daha sonra farklı potansiyel aralıklarındada sabit tarama hızında ve optimum olarak belirlenen derişimde sentezler yapılmıştır. Sonrasında titanyum öncü maddesi sabit tutularak asit derişim optimizasyonu yapılmıştır. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'de gösterildiği gibi referans elektrot, karşıt elektrot, çalışma elektrodu olmak üzere 3 elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma eletrotu olarak kullanılan kalem ucu grafit elektrot yüzeyine (Şekil 3.5) ve ITO elektrot yüzeyine (Şekil 3.6) elektrokimyasal olarak metal oksitlerin birikimi gerçekleştrilmiştir.

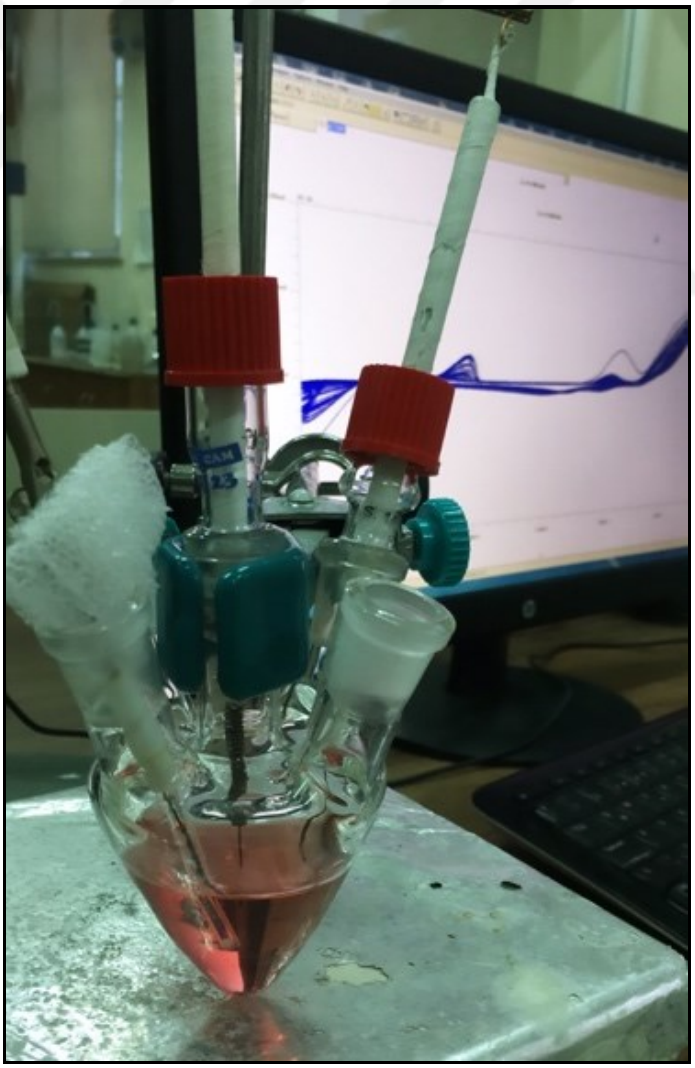


Şekil 3.5 Elektrokimyasal hücre, elektrolit ve grafit elektrot bileşenleri



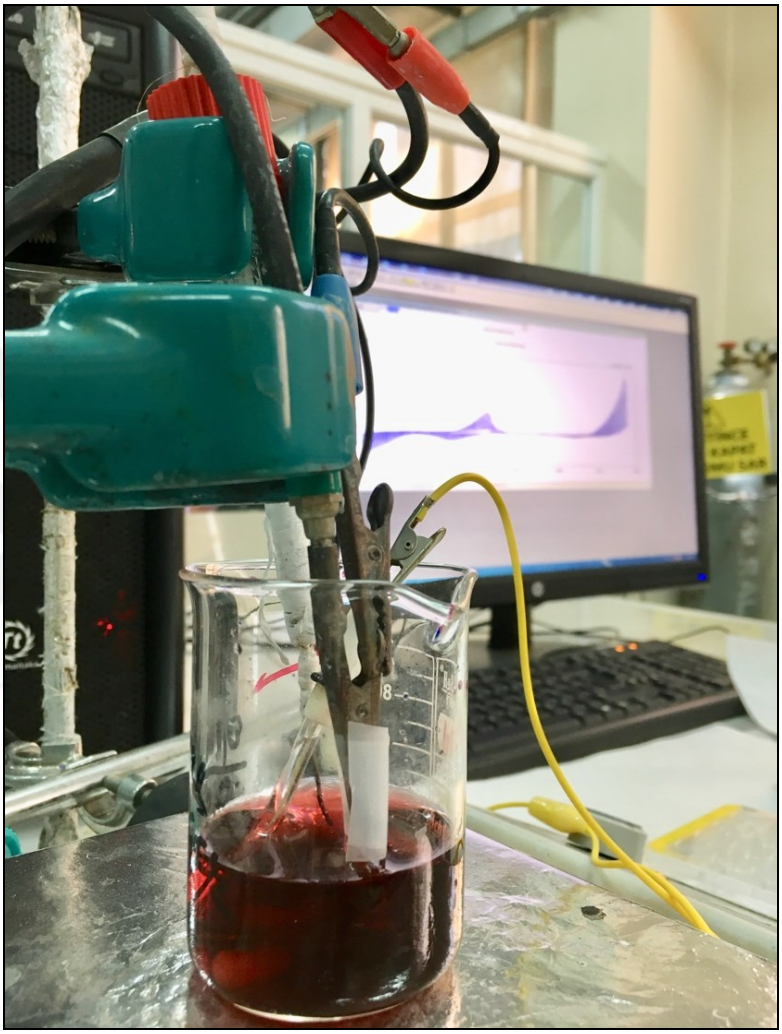
Şekil 3.6 Elektrolit ve elektrot bileşenleri, ITO elektrot

Kobalt oksit (CoO, Co_3O_4) üretimi de TiO_2'de olduğu gibi elektrokimyasal olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yine bu tez çalışmasında, kobalt oksit filmlerin kristal yapısında meydana gelen değişimi incelemek için farklı substratlar olan grafit ve ITO yüzeyine depozisyon yapılmıştır. PGE yüzeyinde XRD ile spinel kristal yapıda Co_3O_4 oluşumu gözlenirken, ITO-cam yüzeyinde ise CoO_2 formu oluşumu gözlenmiştir. Deney aşamasında öncelikle PGE yüzeyinde 0,01 molar KCl derişimi sabit tutularak 3 farklı derişimde (0,5 M, 0,03 M, 0,05 M) kobalt(II) klorür ($CoCl_2$), elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. $CoCl_2$ derişimi optimizasyonu ardından $CoCl_2$ derişimi (0,5 M) sabit tutularak, 1,0 M KCl ve 0,1 M KCl içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. (-1,0 V)-(+1,9 V) potansiyel aralığında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızı ve döngü sayısı 50 seçilerek Şekil 3.7'de görüldüğü gibi PGE yüzeyinde sentez yapılmıştır.



Şekil 3.7 Elektrokimyasal hücre içinde kobalt oksit çözeltisi

Optimum çözelti seçilerek ITO yüzeyinde de dönüşümlü voltametri yöntemiyle sentez yapılmıştır (Şekil 3.8). Daha sonra 0,5 M $CoCl_2$ ve 0,01 M KCl derişimindeki çözeltilerde farklı potansiyel aralıklarında (-1,0 V – 1,2 V, 1,2 V – 2,0 V ve -1,0 V – 1,9 V) sabit tarama hızlarında ve optimum olarak belirlenen derişimde sentezler yapılmıştır.

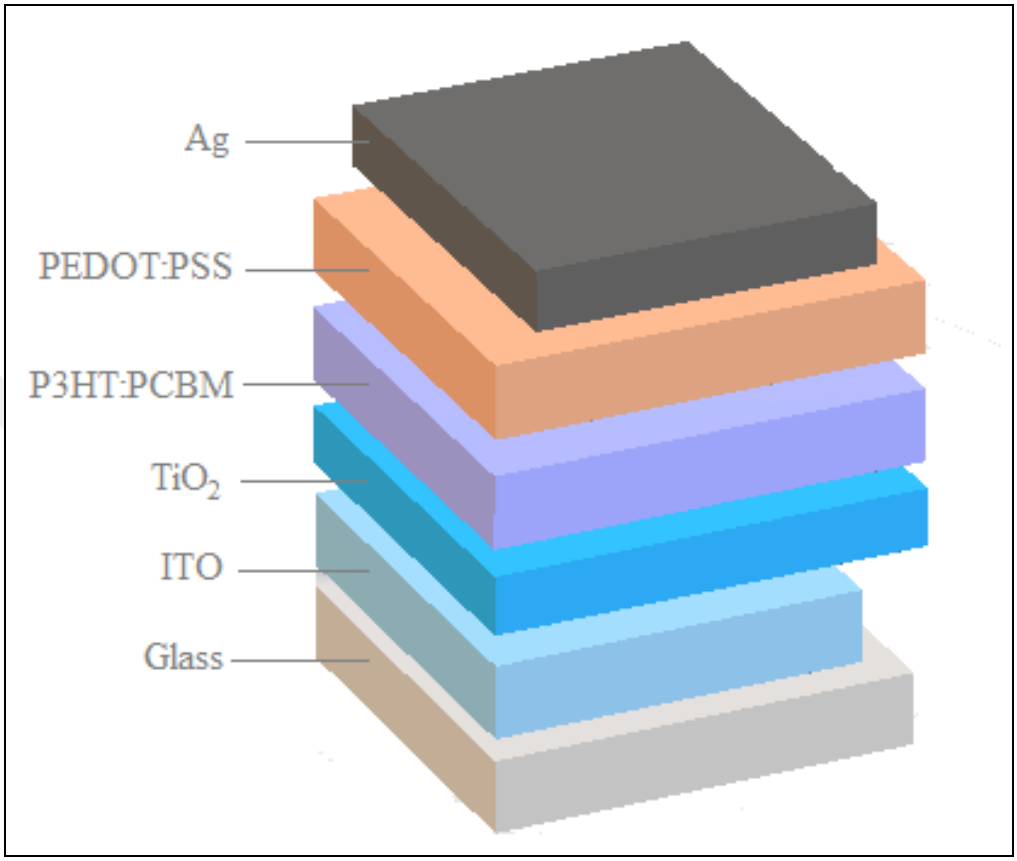


Şekil 3.8 Co_3O_4 çözeltisi içinde ITO çalışma elektrotu kullanılan elektrokimyasal düzenek

3.3.2 Spin Kaplama Yöntemi ile Hazırlanması

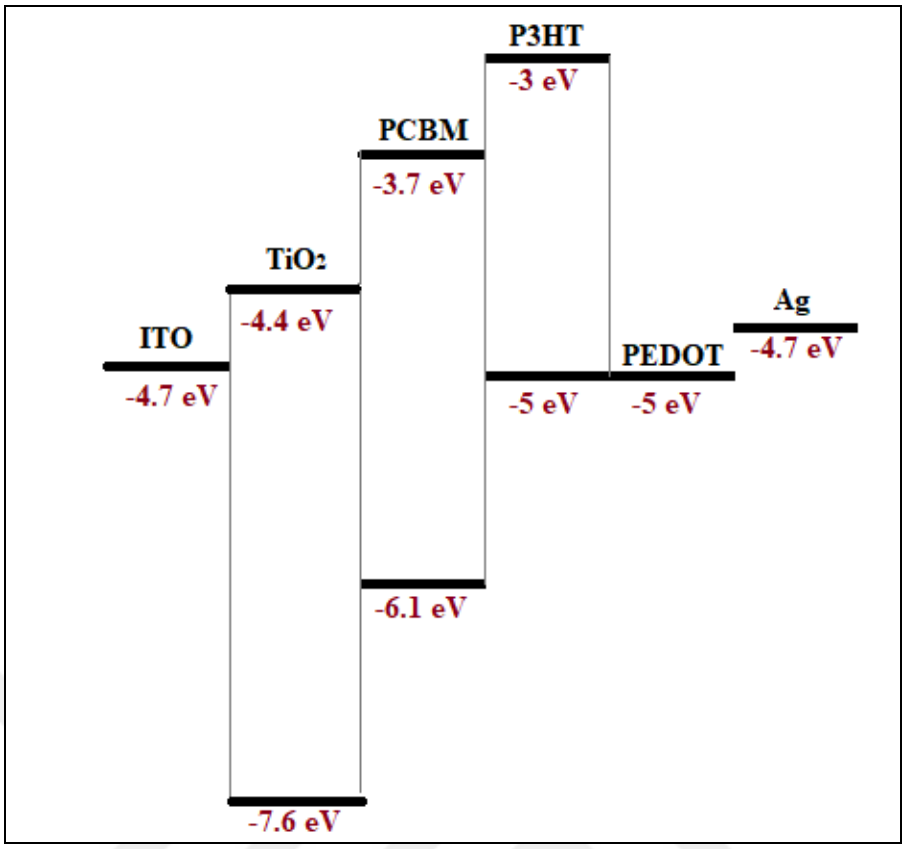
TiO_2, birinci yöntem olarak, oldukça kolay bir yöntem olan dönüşümlü voltametri yöntemiyle oda sıcaklığında ITO yüzeyi üzerinde bir anataz kristal yapısında 50-80 nm kalınlığında sentezlenmiştir. İkinci aşama yöntemi olarak, 8000 rpm'de 30 sn. boyunca spin kaplama yöntemi ile TiO_2 kaplanmış ve film kalınlıkları istenen değere ve homojenliğe ulaştırılmıştır. Bu çalışmada tamamlanmış cihaz modeli, Şekil 3.9'e benzer konfigürasyona sahip tampon tabakası olarak TiO_2 ince filmin

kullanıldığı, ters çevrilmiş organik güneş hücre mimarisinde cam subsrat üzerine sırasıyla ITO, TiO_2, P3HT:PCBM, ve son olarak PEDOT:PSS üzerine gümüş metal elektrot buharlaştırılarak oluşturulmuştur. Ters çevrilmiş organik güneş pili yapısı son halinde Cam/ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag şeklinde dizilmiştir.



Şekil 3.9 TiO_2 filmi ile organik güneş pilinin ters mimari yapısı için şema

Bileşenleri enerji seviyeleri Şekil 3.10'de gösterildiği gibidir. Bu çalışmada elektronlar TiO_2 alt elektrodunda, ITO'ya ve holler PEDOT:PSS'e gider Ag üst kontakta toplanır. Eksitonlar, foto-aktif materyaller olan P3HT:PCBM karışımlarından üretilmiştir ve eksitonlar, P3HT ve PCBM'nin arayüzünde elektron ve delikler olarak ayrılmıştır. Bundan sonra, elektronlar TiO_2 aracılığı ile ITO' ya gelir ve delikler Schottky bariyeri tarafından ve p-n yapısı ile üst elektroda gider [97].

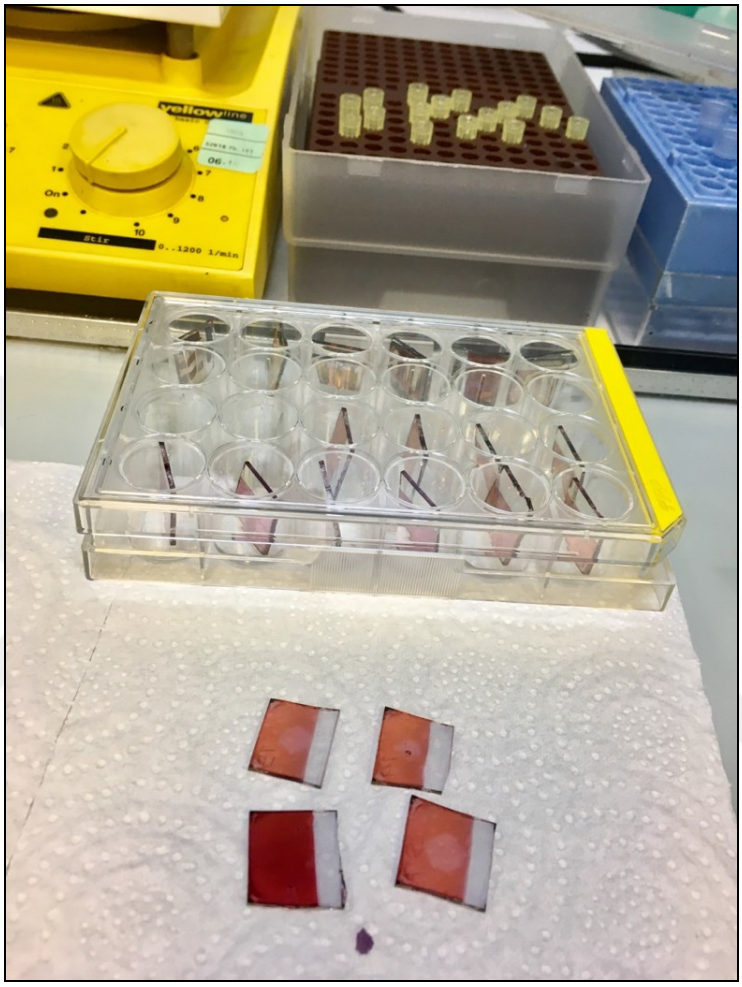


Şekil 3.10 Ters çevrilmiş bir organik güneş pili için enerji seviyeleri

3.4 Güneş Pilinin Diğer Katmanlarının Hazırlanması

Tersine çevrilmiş organik güneş pillerinin üretilmesinde altlık olarak ITO kaplı 1.5x1.5 cm oranında kesilmiş camlar hazırlanmıştır. Daha sonra, bu altlıklara temizlik işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada ITO kullanılmıştır. Çünkü FTO' ya göre daha az pürüzlü yüzeydir ve yüksek sıcaklıklara çıkılmayacaktır. ITO kaplı camın üçte biri $HCl:HNO_3:H_2O$ (4.6:0.4:5) oranlarında asit çözeltisi kullanılarak kaldırılmıştır. Daha sonra ITO kaplı cam örnekler; destile su, aseton, izopropanol alkol kullanılarak temizlenmiştir [98]. ITO altlıklar üzerine TiO_2 filmler, önce elektrokimyasal yöntemi kullanılarak TiO_2 ile kaplanmıştır. Daha sonra istenilen film kalınlığına ulaşılamadığı için ikinci basamak olarak spin kaplama ile TiO_2 ile kaplanmıştır. Kalan katmanlar, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış olup kaplama işlemi tamamlandıktan sonra 450 °C'de 30 dk tavlama işlemi yapılmıştır. Aktif tabaka olarak P3HT:PCBM kullanılmış ve 1 ml klorobenzen içindeki P3HT:PCBM miktarı 2:1 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan çözelti, TiO_2 kaplı filmler üzerine 1000 rpm'de 30 sn. spin kaplama yöntemi ile kaplanmış ve 120 °C'de 3 dk sıcaklık

uygulanmıştır. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi HTL olarak PEDOT:PSS, izopropanol ile 1:20 oranında seyreltilmiş ve 8000 rpm'de dönel kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Numunelere üst kontak olarak Ag (gümüş) buharlaştırılmıştır ve böylece IOSC yapısı tamamlanmıştır [99].



Şekil 3.11 Hol taşıyan tabaka olarak da PEDOT:PSS tabakasının kaplanmış hali

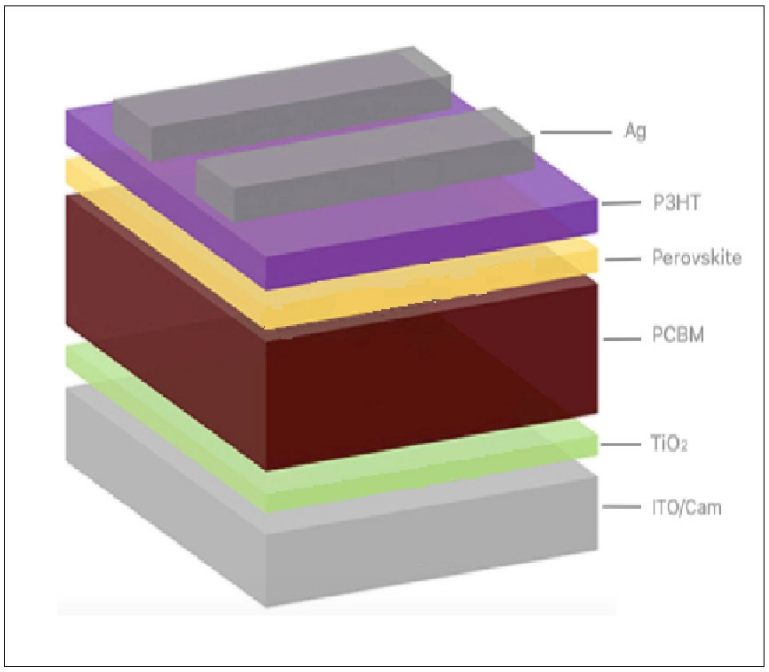
3.5 Perovskite Güneş Pilinin Hazırlanması

İndiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar, 40 dakika $HCl:HNO_3:H_2O$ (4.6:0.4:5) asit çözeltisine maruz bırakılarak, yaklaşık 0.5 cm' lik kısmı yüzeyden kaldırılmıştır. Bu işlemden sonra ITO camlar ultrasonik banyoda aseton ve isopropanol kullanılarak 20 dakika temizlenmiştir. TiO_2 sol-jel çözeltisi hazırlamak için manyetik karıştırıcı üzerinde 1.4 g titanium tetra isopropoksit (TTIP), 1 g asetilaseton ile karıştırılmıştır. 15 dakika bekledikten sonra bu karışım çözeltisi kütlece 1:10 oranında etanol ile seyreltilmiştir. Hazırlanan çözelti temizlenmiş ITO camlar üzerine 8000 rpm'de 30 s kaplandı. Daha sonra fırında 450 ^{0}C'de ısıl işlem

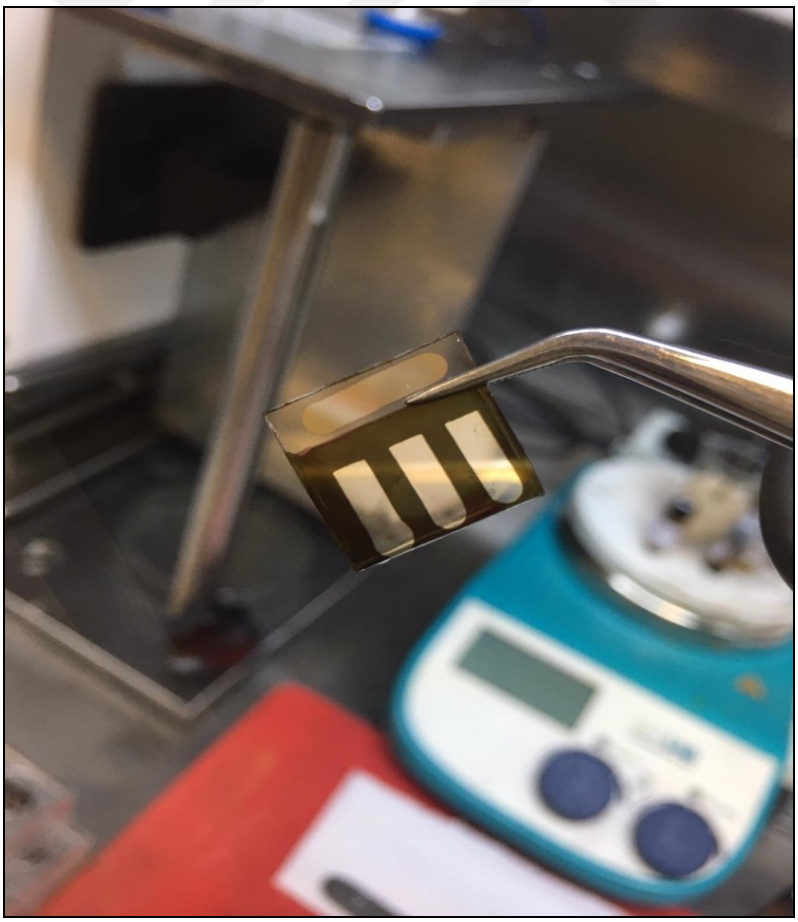
uygulanmıştır. 10 mg [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methylester (PCBM) 1 ml klorobenzen içerisinde hazırlandı ve TiO_2 örnekler üzerine dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Perovskit filmler iki basamaklı hazırlama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. 1,0 M Kurşun iyodür (PbI_2) dimetilformamid (DMF) içinde 70-80 ^{0}C'de bir gece karıştırılmıştır. 60 mg metil amonyum iyodür (MAI) 1 ml isopropanol (IPA) içinde karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti 3000 rpm'de 30 s dönel kaplama yöntemiyle kaplandıktan sonra 20 dk 150°C'de tavlandı. Camlar soğuduktan sonra MAI kaplanırken, MAI 50-55°C'de tutulup, PbI_2 üzerine MAI damlatıp 7s bekledikten sonra 4000 rpm 30s'de kaplandı ve 100^{0}C'de 10 dk tavlama işlemi yapılmıştır. Poli (3-hekzil tiyofen) (P3HT) 1 ml klorobenzen içerisinde hazırlanmıştır ve perovskit filmler üzerine dönel kaplama yöntemiyle kaplandı. 100 nm gümüş (Ag) üst metal kontak olarak kaplanmıştır. Akım-gerilim (I-V) eğrileri Keithley 2400 cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Abet marka güneş simulatörü (solar simulator) kullanılarak hazırlanan güneş pilleri (Şekil 3.13), AM 1.5 ve 100 mW/cm^2 ışık altında karakterize edilmiştir. Hazırlanan güneş pillerinin dolgu faktörleri ve verimleri aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$FF = \frac{V_m * I_m}{V_{oc} * I_{sc}} \tag{3.1}$$

$$\eta_{AM1.5}(\%) = \left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right) x100 = \frac{FFxV_{oc}xJ_{sc}}{P_{in}} x100 \tag{3.2}$$



Şekil 3.12 Hazırlanan perovskit güneş pili aygırtı

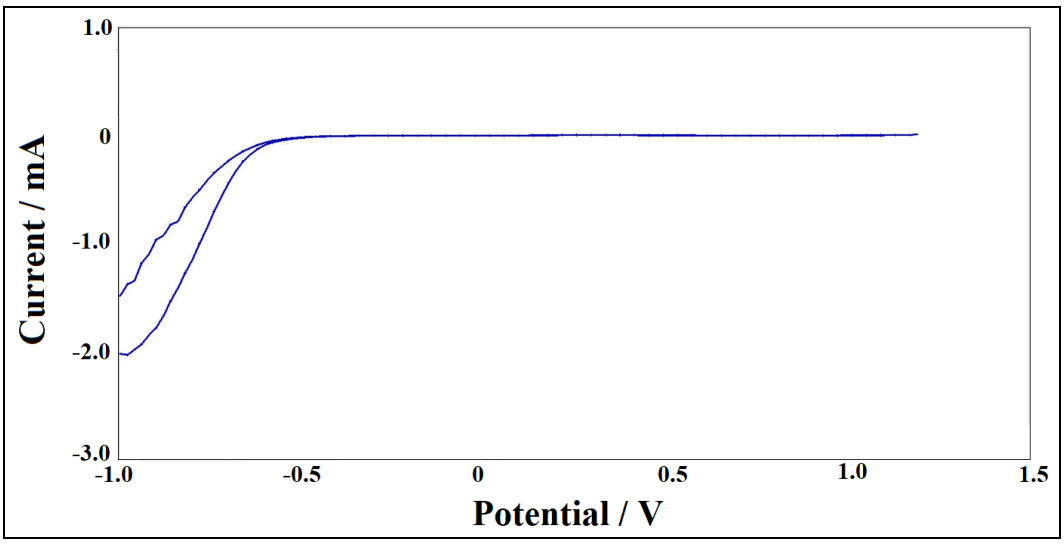


Şekil 3.13 Hazırlanan perovskit güneş pillerinin fotoğrafı

4
Sonuç ve Öneriler

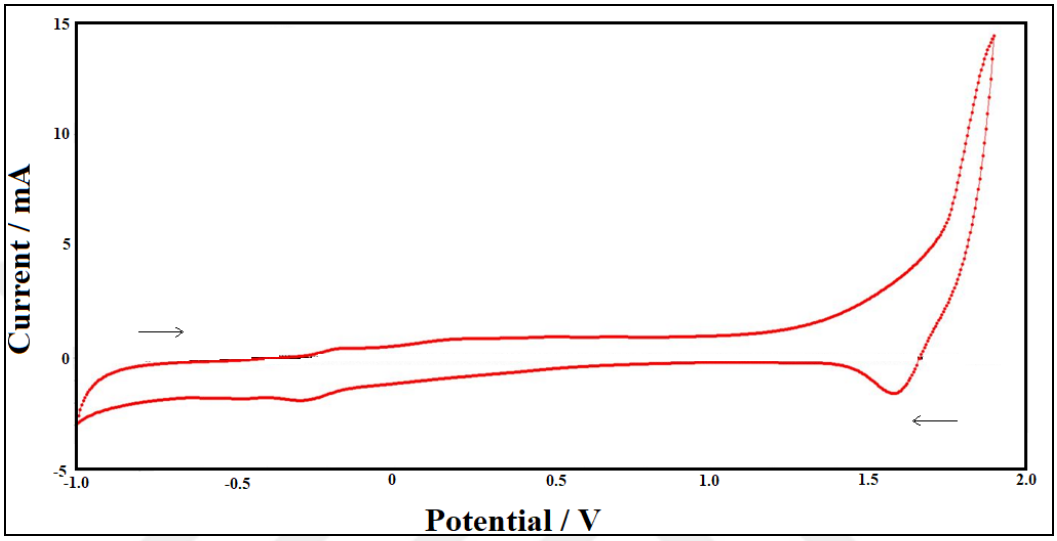
4.1 ETL için TiO_2'nin Elektrokimyasal Olarak Sentezi ve Karakterizasyonu

Farklı kristal yapılarda TiO_2'in elektrodeposizyonu dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TiO_2 çalışmasının ilk aşamasında, ince rutil TiO_2 filmleri PGE yüzeyi üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. (PGE/r-TiO_2) Elektrot biriktirme işlemi için dönüşümlü voltametri yöntemlerinin optimizasyon parametrelerinden sonra, ITO yüzeyi üzerinde anataz form TiO_2 bazlı ince filmler oluşturulmuştur (ITO/a-TiO_2). Şekil 4.1'de 0,04 M $TiOSO_4$ ve 1,0 M H_2SO_4 içeren çözeltide PGE'nin dönüşümlü voltamogramlarını gösterilmiştir. PGE elektrot ile -1,0 V ve 1,2 V dönüşümlü voltametri yöntemi çalışıldığında, herhangi bir TiO_2 formu PGE yüzeyi üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilmemiştir (Şekil 4.1). Daha sonrasında, potansiyel tarama aralığı -1,0 V ila 1,9 V arasında yapıldığında, XRD analizine göre rutil form TiO_2 oluşumu gözlenmiştir.



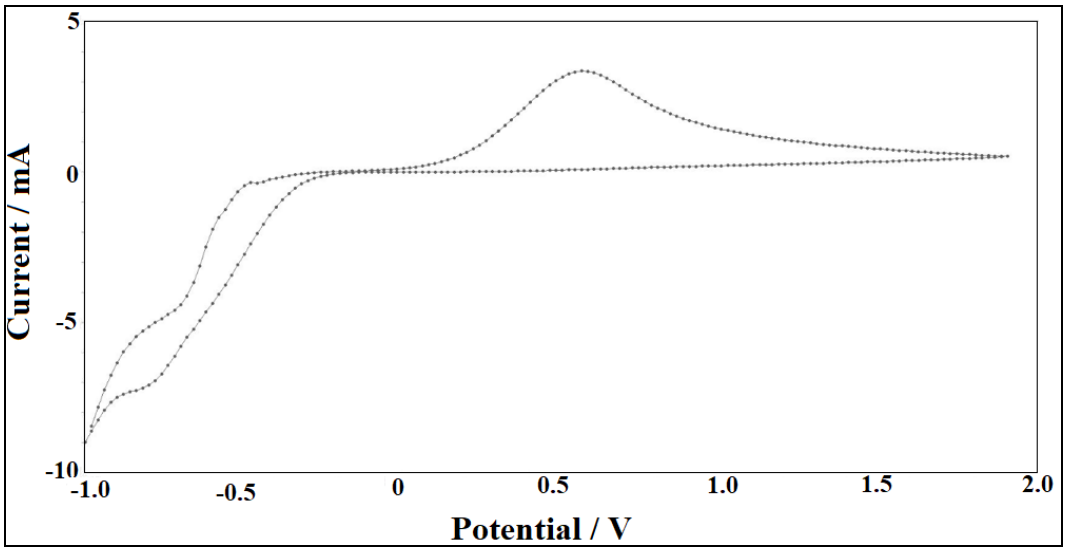
Şekil 4.1 0,04 M $TiOSO_4$ ve 1 M H_2SO_4'ten oluşan çözeltide Ag/AgCl karşı -1.0 V ve 1.2 V aralığında, 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında PGE'nin dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.2'de verilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, 1,8 V civarında belirli oksidasyon piki ve -0,2 V ile 0,4 V civarında zayıf oksidasyon pikleri gözlenebilir. Geri dönüş taramasında, yaklaşık 1,6 V civarında keskin ve 0 V ve -0,3 V civarında iki hafif pik kolaylıkla görülmektedir (Şekil 4.2). Bununla birlikte, bu belirli oksidasyon ve indirgeme pikleri, daha dar taranmış potansiyel aralığında 1,0 V ve 1,2 V olarak gözlenememiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.2 0,04 M $TiOSO_4$ ve 1 M H_2SO_4'ten oluşan çözeltide Ag/AgCl karşı -1,0 V ve 1,9 V aralığında, 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında PGE'nin dönüşümlü voltamogramları

Ayrıca XRD analizi, bu dar potansiyel aralığında PGE yüzeyi üzerinde elektrokimyasal olarak TiO_2'in birikmediğini ispat etmiştir. Bunun sonucunda elde edilen belirli yükseltgenme/indirgeme pikleri ile TiO_2'nin elektrodeposizyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Bu nedenle TiO_2'in PGE yüzeyi üzerinde elektrodepozisyonu için -1,0 V ve 1,9 V olarak optimum tarama potansiyeli olarak seçilmiştir (Şekil 4.2). Asidik çözeltideki titanyum türlerinin ($TiOSO_4$'ten) formu – Ti^{2+}-O-Ti^{2+}-O- şeklindedir ve titanyum türlerinin bu formda +2 oksidasyon basamağında bulunduğu görülmektedir. Oksidasyon işlemi sırasında bu tür $TiO(OH)_2$'yi oluşturmuştur ve titanyumun oksidasyon basamağı +4 olmuştur (Denklem 4.1). Daha sonra $TiO(OH)_2$ formu, H^+ ile H_2 gazının azaltılmasıyla TiO_2'ye indirgenmiştir (Denklem 4.2). PGE yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle elde edilen TiO_2 formu, karakterizasyon kısmında verilen XRD analizine göre rutil olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 1,0 V ve 1,9 V aralığında, 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında Ag/AgCl karşı ITO elektrotunun dönüşümlü voltammogramları

Elektrodepozitlenmiş yüzeyin etkilerini belirlemek için, çalışma elektrodu olarak ITO elektrot kullanılmıştır. Şekil 4.3, 0,04 M $TiOSO_4$ ve 1,0 M H_2SO_4 içeren çözeltideki ITO elektrotunun dönüşümlü voltammogramları gösterilmiştir. Şekil 4.3'te -0,5 V civarında bir oksidasyon piki ve -0,5 V ve -0,7 V civarında iki hafif oksidasyon piki gözlenmiştir. Ters taramada, yaklaşık 0,2 V, -0,6 V ve -0,9 V'de üç indirgeme piki elde edilmiştir (Şekil 4.3). Oksidasyon ve indirgeme piklerinin pozisyonu, PGE'ninki ile kaşılaştırmak için ITO elektrodu üzerinde kaydırımıştır. Verilen voltammogramda elde edilen oksidasyon pikleri (Şekil 4.3) esas olarak titanyum türlerinin +2 oksidasyon durumlarından + 4'e oksidasyonu ile ilişkili olmuştur (Denk. 4.1). Daha sonra $TiO(OH)_2$'nin (Denk. 4.2) indirgeme işleminde hidrojen gazı oluşmuşur. XRD analizi yapıldığında TiO_2'nin anataz formu gözlenmiştir. ITO yüzeyi kristal yapıya sahip olduğundan, yüzeyi anataz TiO_2 formu ile modifiye edilmiştir. Bu gözlem bize sadece dönüşümlü voltametri kullanarak, çalışma elektrodunu değiştirerek, rutil veya anataz TiO_2 formunun üretilmesini sağlamıştır. Bu yöntem, kolay, çevre dostu ve oda sıcaklığında TiO_2'nin anataz formunu üretmemizi sağlamıştır [100].

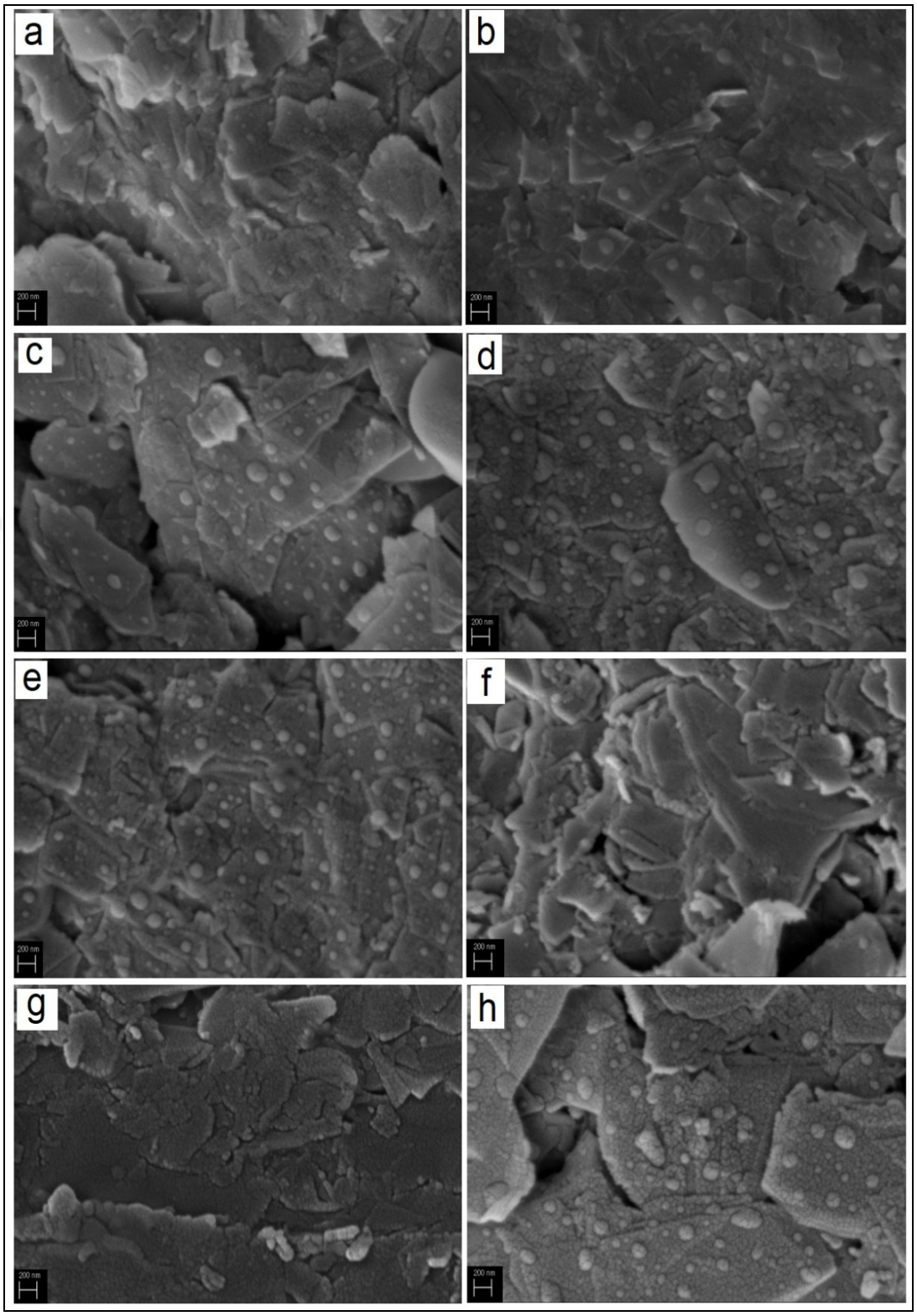
$$TiOSO_4 + 2H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2SO_4 + 2e^- \quad (4.1)$$

$$TiO(OH)_2 + e^- \rightarrow TiO_2 + \tfrac{1}{2}H_2 + OH^- \quad (4.2)$$

4.2 ETL için TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

4.2.1 Farklı Döngü Sayılarında Hazırlanan TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

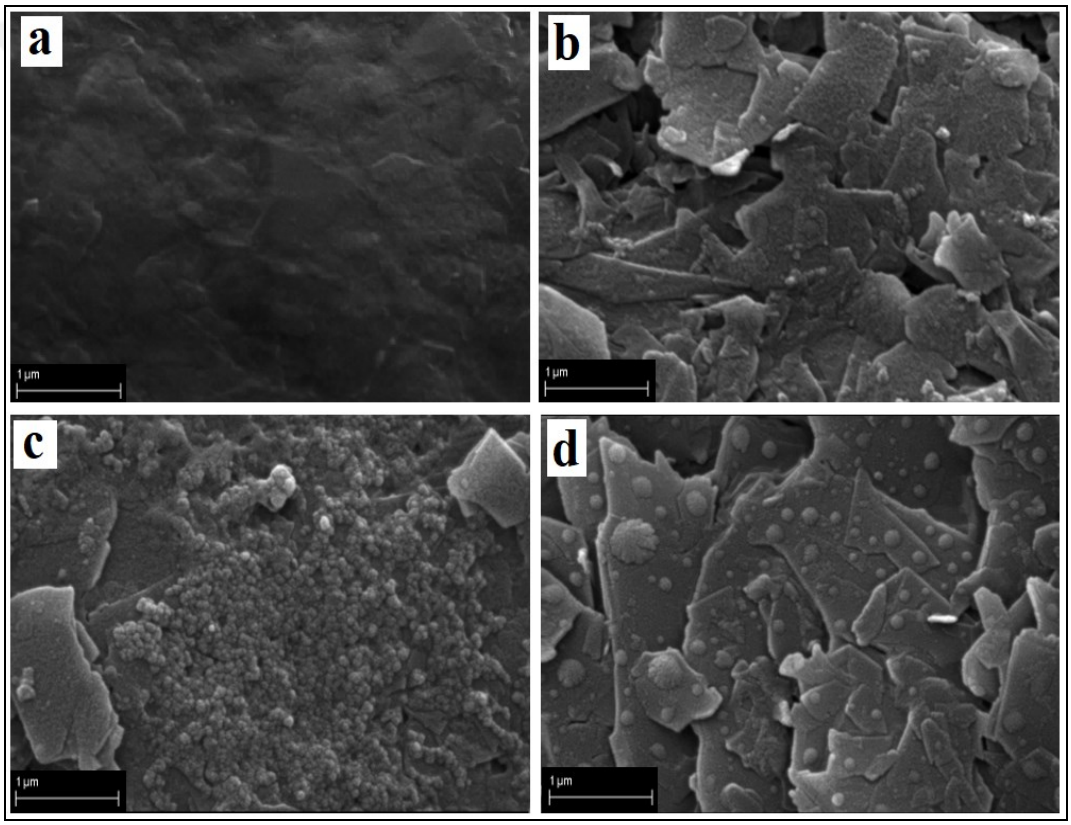
TiO_2 filmlerin morfolojisi hakkında bilgi edinmek için SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) görüntüleri alınmıştır. Ayrıca voltametri döngülerinin etkisi, destek elektrolit konsantrasyonu (H_2SO_4) ve tuz konsantrasyonunun ($TiOSO_4$) PGE yüzeyi üzerinde r-TiO_2 tabakası oluşumu üzerindeki etkileri SEM analizi ile araştırılmıştır. Şekil 4.4, 10, 20, 30, 40, 50, 120 ve 200 voltametrik döngü boyunca hazırlanan boş PGE ve PGE / r-TiO_2'nin SEM resimlerini göstermektedir. Boş PGE'den 200 voltametrik döngü boyunca hazırlanan PGE/r-TiO_2'de, TiO_2 katmanlarının oluşumu Şekil 4.4a'dan Şekil 4.4h'ye kadar kolayca görülebilir. Voltametrik döngüyü artırmanın bir fonksiyonu olarak, TiO_2 tabakasının kalınlığı artmıştır (Şekil 4.4) [101]. R-TiO_2'nin film kalınlıkları, mekanik profilometre kullanılarak sırasıyla 10, 30, 50 ve 200 voltametrik döngü boyunca hazırlanan PGE/r-TiO_2 için 29 nm, 50 nm, 70 nm ve 106 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca, r-TiO_2 kristallerinin boyutu, artan döngü fonksiyonu olarak artmıştır (Şekil 4.4c ve 4.4h).



Şekil 4.4 a PGE ve PGE/r-TiO_2' nin b 10, c 20, d 30, e 40, f 50, g 120 ve h 200 voltametrik döngülerde hazırlanan 50000× SEM görüntüleri

4.2.2 Farklı Asit Derişim Optimizasyonunda Oluşan TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

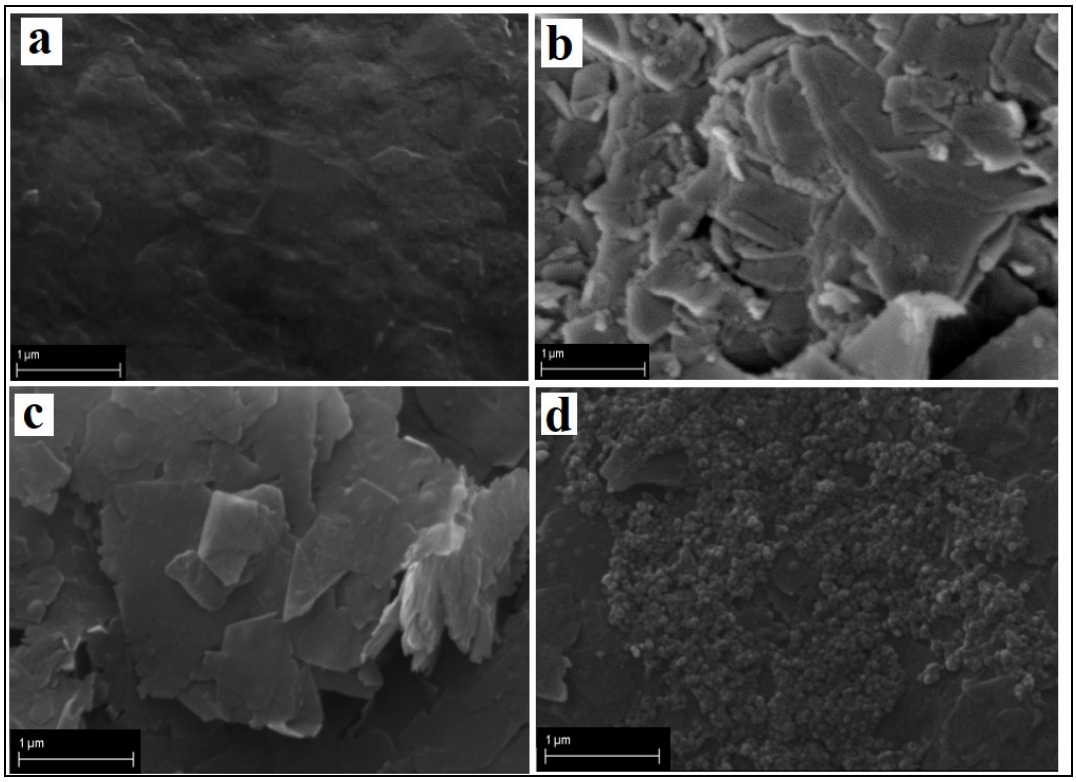
Şekil 4.5, 0,04 M $TiOSO_4$ ve farklı konsantrasyonda (0,1 M, 0,5 M ve 1,0 M) sülfürik asitten oluşan çözelti içinde 50 voltametrik döngüden hazırlanan PGE/r-TiO_2'nin ve boş PGE'nin SEM resimlerini göstermektedir. Sülfürik asit konsantrasyonu 0,1 M'den (Şekil 4.5b) 1,0 M'ye (Şekil 4.5c) yükseldiğinde, TiO_2 tabakasının rutil formunun homojenliği azalmıştır. Bu durum Denklem 4.1'e gösterildiği üzere $TiOSO_4$'ün çözünürlüğünün azalmasına bağlanabilir. $TiOSO_4$'ün çözünürlüğünün azalması, TiO_2'in lokal elektrodepozisyonuna yol açmıştır (Şekil 4.5c ve Şekil 4.5d). Böylece, optimum sülfürik asit konsantrasyonu 0,1 M olarak seçilmiştir.



Şekil 4.5 a PGE ve PGE/r-TiO_2' nin 0.04 M $TiOSO_4$ b 0,1 M c 0,5 M ve d 1,0 M H_2SO_4 içeren çözeltide 50 voltametrik döngüde hazırlanan 50000× büyütmede SEM görüntüleri

4.2.3 Farklı $TiOSO_4$ Tuzunun Derişim Optimizasyonunda Oluşan TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

İnce tabakanın yapısını etkileyen bir başka önemli parametre, aktif maddenin ($TiOSO_4$) konsantrasyonudur. 0,1 M H_2SO_4 ve farklı konsantrasyonlarda (0,02 M, 0,04 M ve 0,05 M) $TiOSO_4$ içeren çözeltide 50 voltametrik döngüde hazırlanan PGE ve PGE/r-TiO_2'nin SEM görüntüleri Şekil 4.6'da görülebilir. Sabit asit derişiminde öncü maddenin ($TiOSO_4$) konsantrasyonunun artmasıyla kalınlık artışı olmuştur ve böylece yapıda r-TiO_2 nanopartikül miktarı artmıştır. Şekil 4.6a ile şekil 4.6d arasında birikimin fazla olduğu yapıda net bir şekilde görüntülenmiştir.

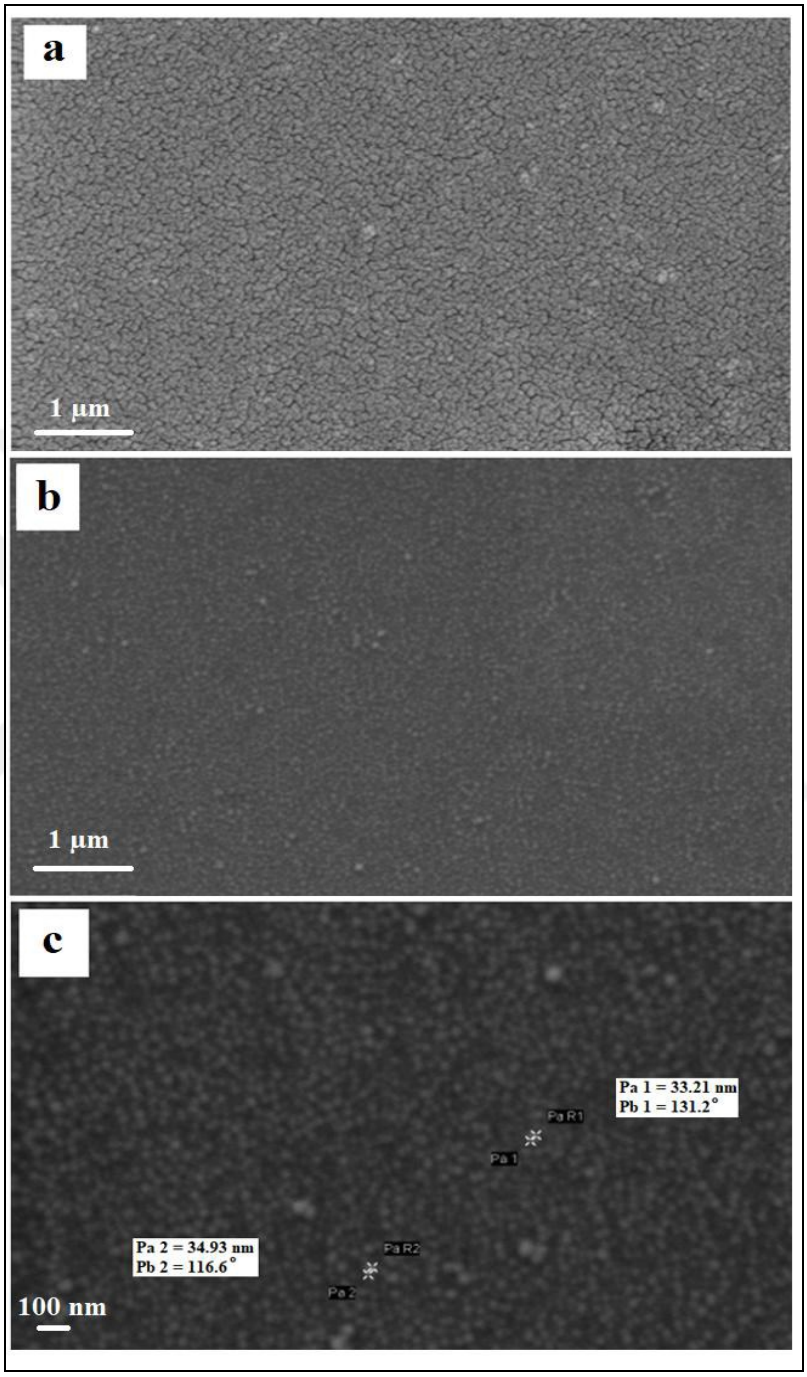


Şekil 4.6 a PGE ve PGE/r-TiO_2' nin 0,1 M H_2SO_4 ve b 0,02 M c 0,04 M ve 0,05 M $TiOSO_4$ içeren çözeltide 50 voltametrik döngüde hazırlanan 50000× büyütmede SEM görüntüleri

4.2.4. Farklı Elektrotlarda Farklı Kristal Yapı TiO_2 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

Substratın dönüşümlü voltametri yöntemiyle TiO_2 tabakası oluşumu üzerindeki etkilerini belirlemek için, ince TiO_2 tabakasının elektrodepozisyonu için ITO elektrodu kullanılmıştır. Şekil 4.7, dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektrodepozitlenmiş ITO ve anataz formu TiO_2'nin SEM görüntülerini

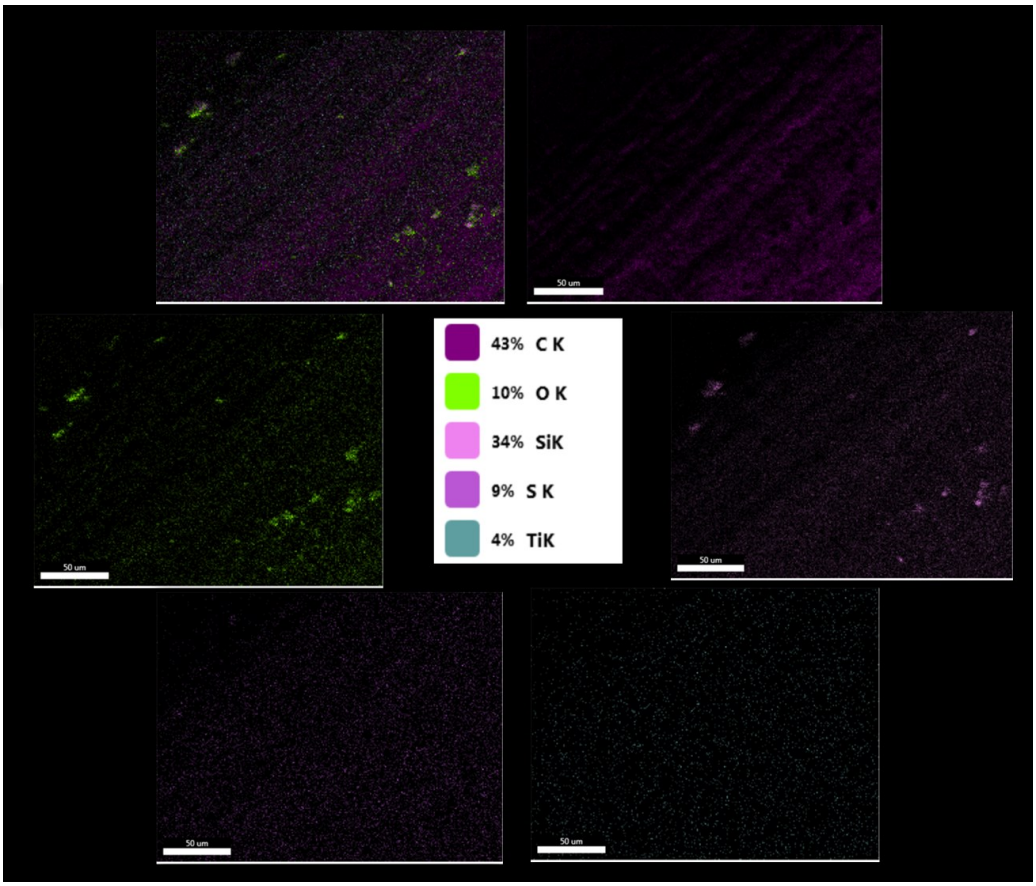
göstermektedir. ITO ve ITO/a-TiO_2'nin SEM görüntüleri arasındaki belirli bir fark, sırasıyla Şekil 4.7a ve Şekil 4.7b'de kolayca görülebilir. ITO'da nanoboyutta (30-40 nm) bir TiO_2 oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.7c) [102].



Şekil 4.7 a ITO' nun 30000× büyütmede b ITO/a-TiO_2 100 voltametrik döngüde 30000× büyütmede c ITO/a-TiO_2 100 voltametrik döngüde 0,04 M $TiOSO_4$ ve 0.1 M H_2SO_4 içeren çözeltide 10000× büyütmede SEM görüntüleri

4.3 PGE/r-TiO_2'nin EDS Elemental Analiz Parçacık Büyüklüğü Dağılımı

Şekil 4.8'de 0,5 M $TiOSO_4$ ve 0.01 M H_2SO_4 içeren çözeltide PGE'nin 50 $mV.s^{-1}$ sabit tarama hızında, 200 döngü sayısında -1,0 V ve 1,9 V potansiyel aralığında çalışılmıştır.



Şekil 4.8 Sentezlenen r-TiO_2 parçacık büyüklüğü dağılımı ve parçacıkların yüzde değerleri

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de 0,1 M sabit H_2SO_4 derişminde ve 0,04 M ve 0,05 M $TiOSO_4$ içeren çözeltide 50 voltametrik döngüde 50 $mV.s^{-1}$ sabit tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarda çalışılmıştır. EDS elemental analizi ile yüksek $TiOSO_4$ derişiminde (0,05 M) çalışıldığında (Tablo 4.1), 0,04 M çalışıldığındaki element oranına (Tablo 4.2) kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca kalınlık artışı daha fazla $TiOSO_4$ derişiminde daha fazla gözlemlenmiştir ve daha fazla titanyum elementine rastlanmıştır. Böylece en fazla r-TiO_2 formu PGE yüzeyi üzerinde elektrokimyasal olarak birikim olmuştur. Bu da SEM görüntülerini desteklemiştir

(Şekil 4.6). Ayrıca, iki farklı derişimde çalışıldığında, PGE yüzeyi üzerinde XRD analizine göre rutil kristal form TiO_2 oluşumu gözlenmiştir. (Şekil 4.24)

Tablo 4.1 R-TiO_2 0,05 M $TiOSO_4$ ve 0,1 M sabit H_2SO_4 içeren çözeltide çalışılan Ti, S ve O'ya ait element ve atomik yüzdeler

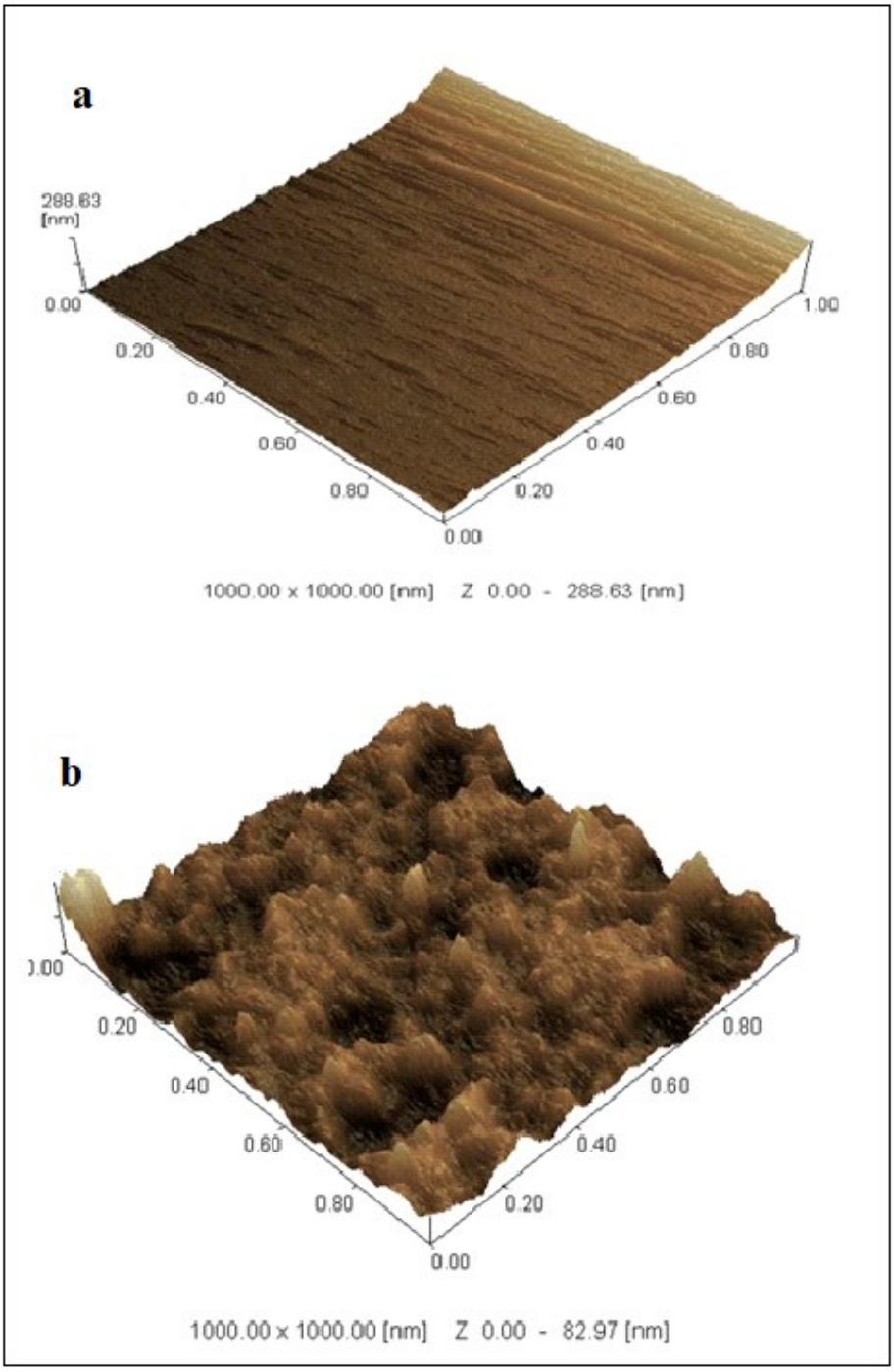
Elementler	Ağırlık %	Atomik %
C	84.07	90.70
O	7.16	5.80
Si	3.26	1.50
S	3.82	1.54
Ti	1.69	0.46

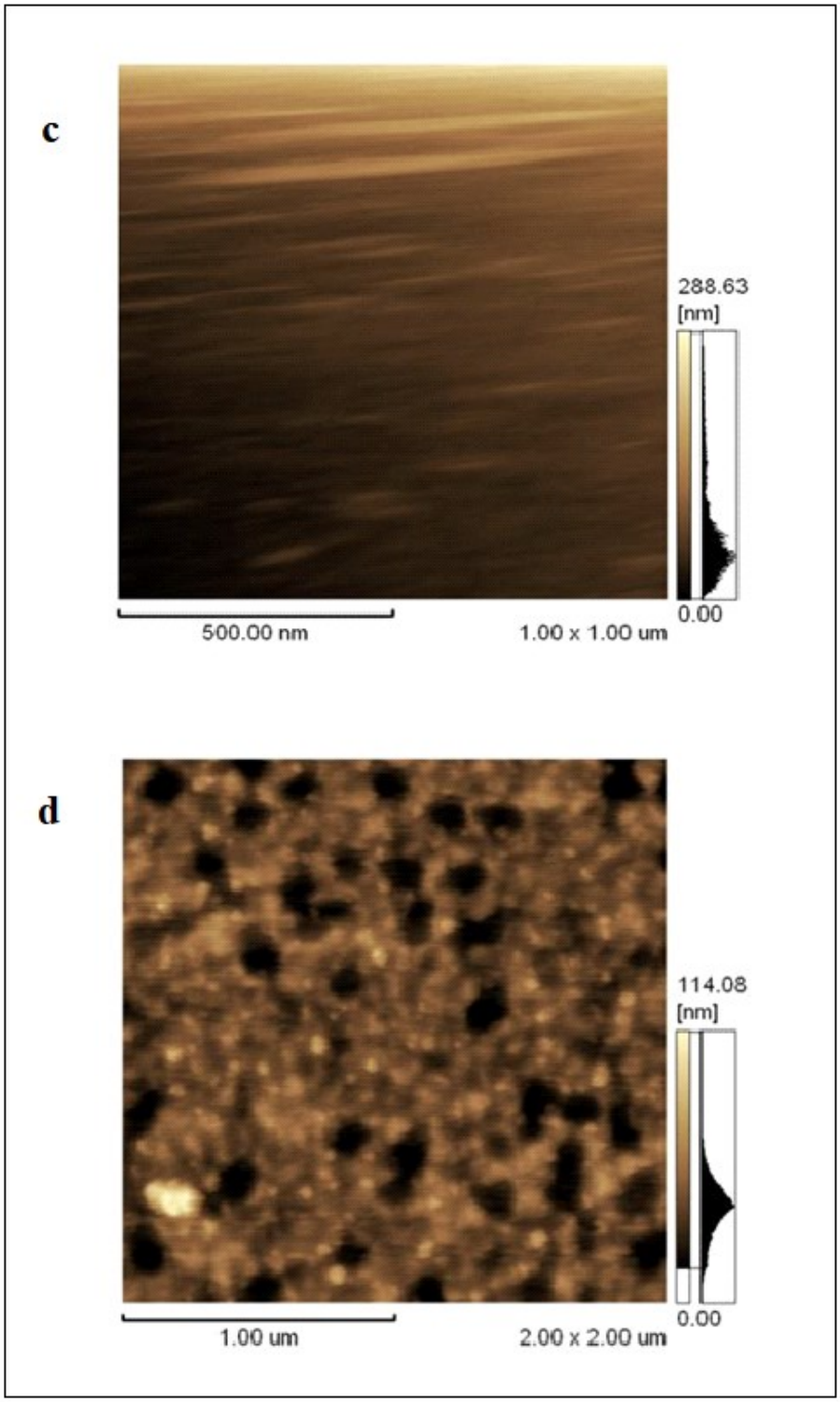
Tablo 4.2 R-TiO_2 0,04 M $TiOSO_4$ ve 0,1 M sabit H_2SO_4 içeren çözeltide çalışılan Ti, S ve O'ya ait element ve atomik yüzdeler

Elementler	Ağırlık %	Atomik %
C	84.14	90.74
O	6.58	5.33
Si	4.86	2.24
S	3.74	1.51
Ti	0.67	0.18

4.4 TiO_2 Kaplanmış ve Kaplanmamış ITO Elektrotun Topografik Karakterizasyonu

ITO üzerindeki a-TiO_2'in kalınlığı, mekanik profilometre kullanılarak 67 nm olarak belirlenmiştir. AFM görüntüleri ayrıca ince TiO_2 tabakasının ITO'ya başarılı bir şekilde biriktiğini de doğrulamıştır. ITO'nun (Şekil 4.9a) ve ITO/a-TiO_2'nin (Şekil 4.9c) 3D AFM resimleri, nanoboyutlu TiO_2 parçacıklarının oluşumunu açıkça göstermektedir. Genel topografik görüntülerde ITO yüzeyi (Şekil 10b) ve TiO_2 kaplı ITO yüzeyi (Şekil 4.9d) arasındaki farklılıklar net olarak görülmektedir.

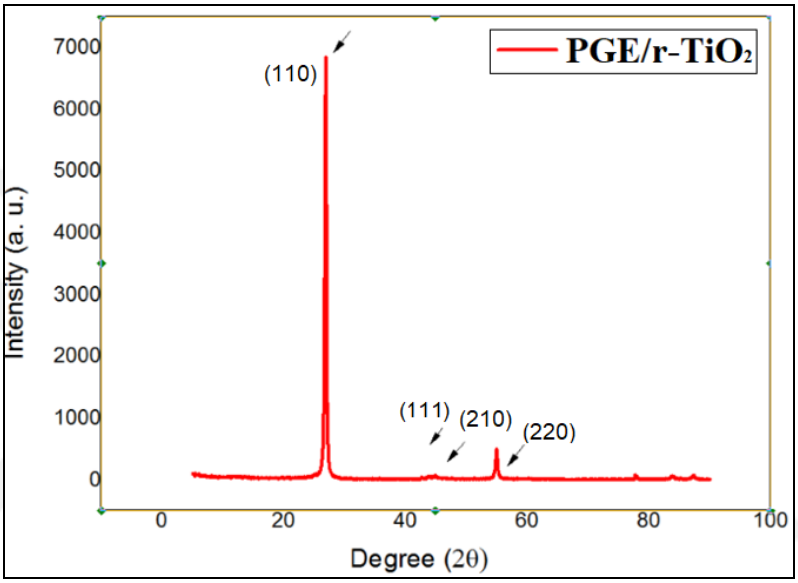

a
288.63
[nm]
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
1000.00 x 1000.00 [nm] Z 0.00 - 288.63 [nm]
b
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
1000.00 x 1000.00 [nm] Z 0.00 - 82.97 [nm]



Şekil 4.9 a Kaplanmamış ITO'nun AFM görüntüsü, **b** ITO/a-TiO_2'in AFM görüntüsü, **c** kaplanmamış ITO'nun 3D topografik AFM görüntüsü ve **d** ITO/a-TiO_2'in 3D topografik AFM görüntüsü

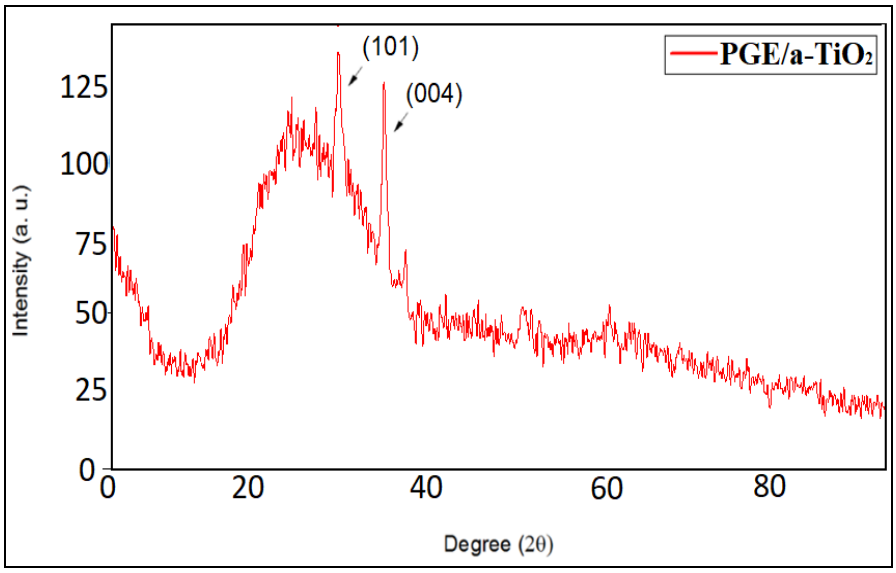
4.5 Farklı Elektrotlarda Farklı Kristal Yapı TiO_2 Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

TiO_2 elektrodepozisyonlu elektrotların kimyasal ve morfolojik yapısını belirlemek için PGE/r-TiO_2 ve ITO/a-TiO_2 için XRD ve SEM analizleri yapıldı. PGE kullanılarak hazırlanan TiO_2 filmlerin XRD kırınım desenleri Şekil 4.10'da verilmiştir. 27.3˚, 41.1˚, 44˚ ve 56.6˚ civarında belirlenen 2θ kırınım zirveleri, rutil fazın (110), (111), (210) ve (220) retiküler düzlemlerine karşılık gelmektedir [103].



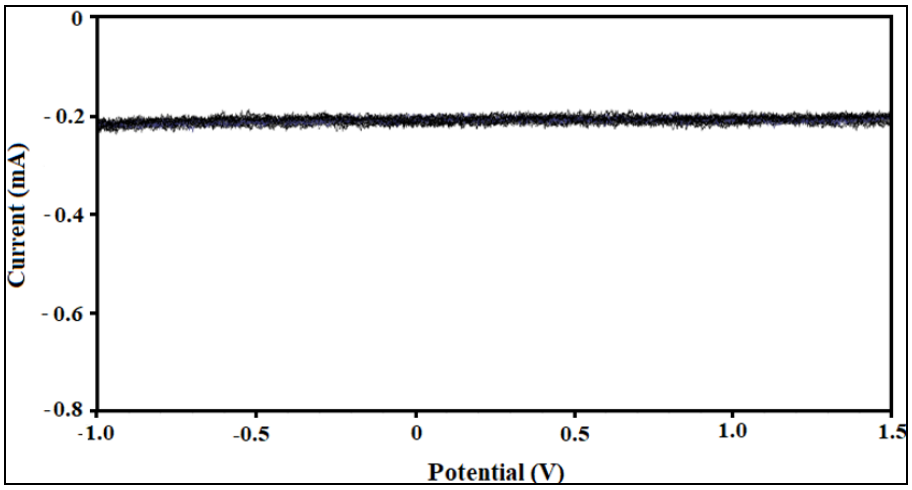
Şekil 4.10 PGE/r-TiO_2'nin XRD desenleri

Elektrodepozisyon işleminden sonra, ITO'nun yüzey kimyası XRD analizi ile karakterize edildi. Şekil 4.11, ITO/a-TiO_2'nin XRD patternini göstermektedir. 25˚ ve 38˚'de elde edilen 2θ kırınım zirveleri, anataz TiO_2'nin retiküler düzlemleri ile ilişkilidir (Şekil 4.11) [103], [104]. TiO_2'in rutil fazı PGE yüzeyi üzerinde oluşmasına rağmen, ITO üzerinde TiO_2 anataz formu oluşturulmuştur. Bu sonuç, substratın kristal yapısının TiO_2'in faz oluşumu üzerinde kritik bir rolü olduğunu göstermiştir. PGE, ana yapısında düşük kaliteli amorf grafite sahiptir. Ancak, ITO kübik kristal bir yapıya sahiptir. ITO bir kristal yapıya sahip olduğundan ve amorf grafitten daha düzenli bir substrat yüzeyine sahip olduğundan, oluşan ince TiO_2 tabakasının fazı ITO'da anatazdır.



Şekil 4.11 ITO/a-TiO_2'nin XRD desenleri

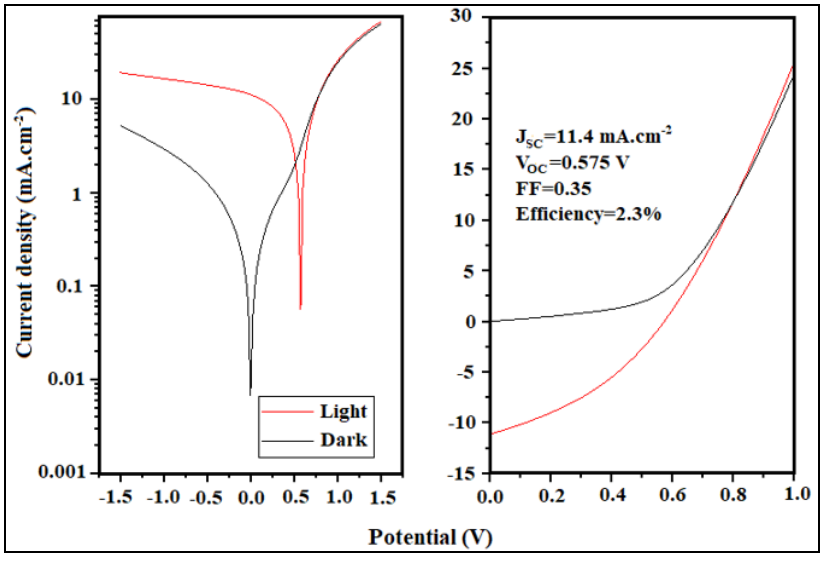
Literatürde TiO_2'nin anataz fazının metastabil olduğu bilinmektedir ve bu nedenle rutil fazdakinden daha düşük kimyasal stabiliteye sahiptir [105], [106]. Bununla birlikte, Şekil 4.12'de TiO_2 filmlerinin anataz formunun iyi kimyasal stabilite gösterdiğini gösteren elektrokimyasal karakterizasyon görülmektedir. 50 voltametrik döngü sırasında ITO/a-TiO_2 elektrotunun dönüşümlü voltamogramlarında herhangi bir anodik veya katodik pik gözlenmemiştir. Bu durum, hazırlanan ITO/a-TiO_2 yapısının yüksek kimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir [107].



Şekil 4.12 50 döngü boyunca 1 M $LiClO_4$' da 1,0 V ve 1,5 V arasında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında Ag/AgCl karşı (3 M KCl'de) ITO/a-TiO_2'in dönüşümlü voltamogramları

4.6 Ters Çevrilmiş Güneş Hücrelerinde TiO_2'in Fotovoltaik Sonucu

Normal organik güneş pilleri ITO/PEDOT:PSS/Aktif Tabaka/Al yapıdadır ayrıca en büyük dezavantajları, üst metal kontağın neme ve oksijene karşı duyarlı oldukları için uzun vadeli kararlı olmamasıdır. Bu cihazdaki bozulma sorunu, cihaz yapısı ITO/ETL (elektron taşıyan tabaka)/Aktif Tabaka/HTL/Au veya Ag şeklinde olarak metal kontak için daha kararlı metaller kullanılarak önlenebilir. Böylece yapı ters çevrilmiş güneş pili olur ve normal yapıdaki güneş pillerine göre daha yüksek verim elde edilmiş olur. Bu tez çalışmasında ters çevrilmiş organik güneş pillerini elektrodepozitlenmiş (ilave olarak spinkaplanmış TiO_2 filmleri kullanarak) ters tip organik güneş pilleri üretilmiştir. I-V eğrileri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Şekilde görülebileceği gibi 11.4 mA/cm^2 kısa devre akım yoğunluğu (Jsc) ve 0.575 V açık devre voltajı (Voc) ve 0.35'lik bir dolum faktörü (FF) hesaplanmış literatürle karşılaştırıldığında % 2.3'lük dönüşüm verimliliği (PCE) elde edilmiştir ve bu da Tablo 4.3'de görüldüğü gibi ortalama bir verime yol açmıştır. Bununla birlikte, TiO_2'nin anataz formunun üretimi oda sıcaklığında elektrokimyasal yöntemle yapıldığı için, literatürde yayınlanan diğer çalışmalara göre bu çalışmanın önemli bir avantajı vardır [101]. TiO_2 tabakalarının anataz ve rutil formlarının fotovoltaik performans üzerindeki etkisi daha önce literatürde geniş çapta incelenmiştir. Orta düzeyde PCE'ler elde etsek de, sonuçlarımız literatürle uyumludur.



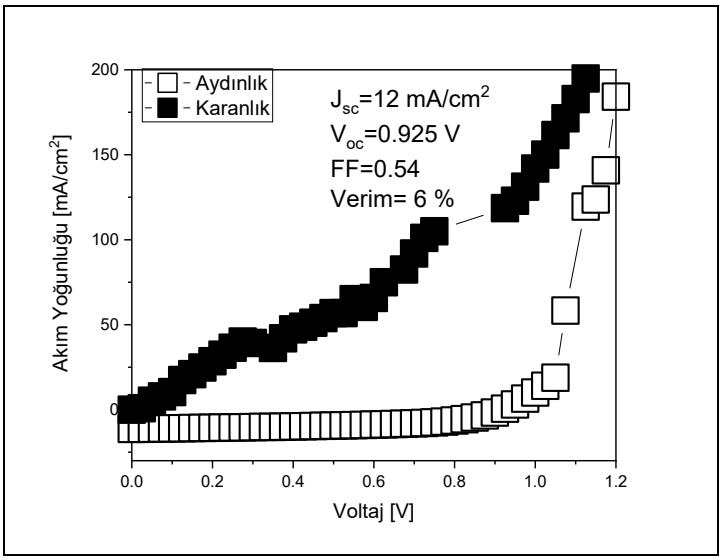
Şekil 4.13 IV (akım-voltaj) grafiği

Tablo 4.3 Ters çevrilmiş organik güneş pillerinde PCE (%) değerlerinin literatürle karşılaştırılması

ETL Tipi	ETL' nin Üretim Yöntemi	PCE (%)	Güneş Hücresi Tipi	Proses Sıcaklığı	Ref
N-doplanmış TiO_2	Atomik tabaka deposizyonu	2.27	Ters çevrilmiş organik güneş hücreleri	175 °C'nin üzerinde	[108]
Anataz TiO_2	Kimyasal buhar deposizyonu	3.70	Ters çevrilmiş organik güneş hücreleri	240 °C'nin üzerinde	[109]
Rutil TiO_2	Sol–jel ve spin kaplama metod	1.59	Ters çevrilmiş organik güneş hücreleri	600 °C'nin üzerinde	[110]
Nanotüp diziliş TiO_2	Elektrokimyasal işlem	2.70	Ters çevrilmiş organik güneş hücresi	Sonrasında 500 ° C'de havada tavlama	[111]
Anataz TiO_2	Elektrokimyasal deposizyon ve ardından spin kaplama yöntemi	2.30	Ters çevrilmiş organik güneş hücresi	Oda sıcaklığında ve 450 °C' de spin kaplamadan sonra	Bu çalışma [101]

4.7 Sol-jel Yöntemle Hazırlanan TiO_2 Kullanılarak Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Fotovoltaik Sonucu

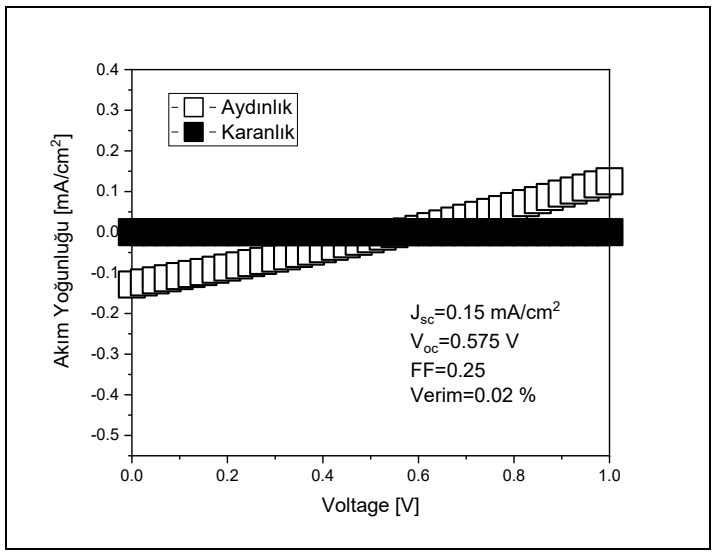
Şekil 4.14'de ise sol-jel yöntemiyle hazırlanmış TiO_2 içeren perovskit güneş pillerinin J-V grafikleri görülmektedir. Bu tür güneş pilleri için J_{sc}=12 mA/cm^2 ve V_{oc}=925 mV olarak kaydedilmiş ve FF=0.54 olarak hesaplanmıştır. Bu da % 6'lık bir verime karşılık gelmektedir. Yapılan bu çalışmadan sol-jel yöntemiyle hazırlanan perovskit güneş pillerinin verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, iki basamaklı olarak hazırlanan perovskit güneş pilleri için literatürle kıyaslanabilir düzeydedir.



Şekil 4.14 Sol-jel yöntemle hazırlanan TiO_2 kullanılarak üretilen perovskit güneş pillerinin J-V eğrisi

4.8 Elektrokimyasal Yöntemle Hazırlanan TiO_2 Kullanılarak Üretilen Perovskit Güneş Pillerinin Fotovoltaik Sonucu

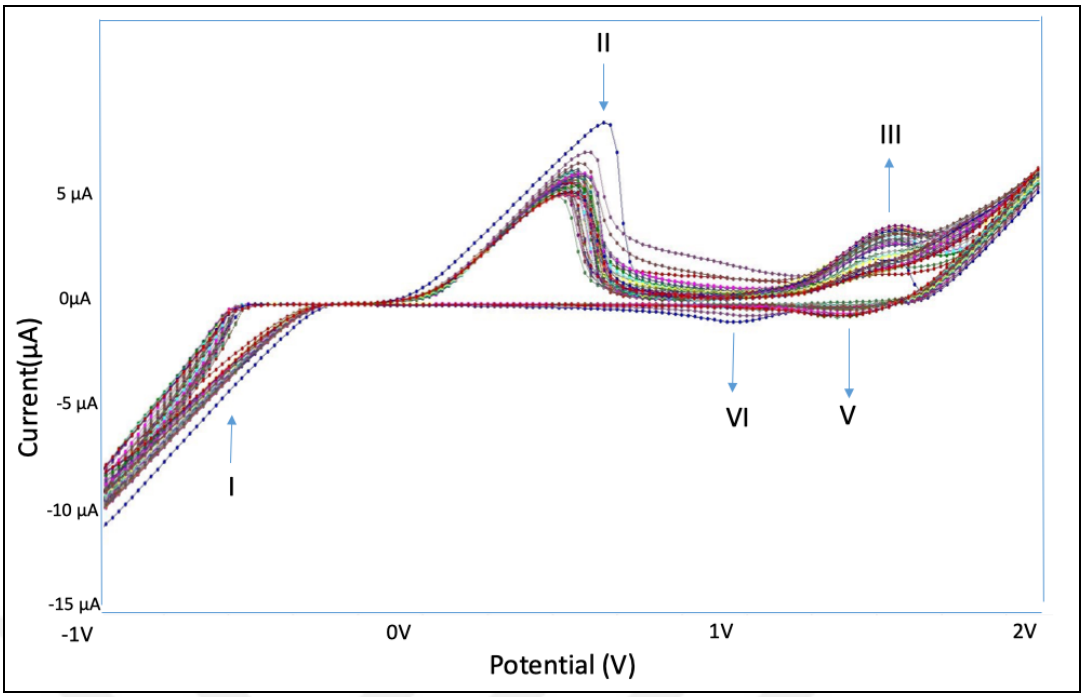
Şekil 4.15'de ki grafikte, elektrokimyasal yöntemle hazırlanan TiO_2 tabakası üzerine hazırlanan güneş pilerinin akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrilerini karanlık ve ışık altında göstermektedir. Bu şekilde hazırlanan güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc})=0.1 mA/cm^2, açık devre gerilimi (V_{oc})= 0.575 V olarak kaydedilmiş ve FF=0.25 olarak hesaplanmıştır. Bu da yaklaşık % 0.02'lik bir verim değerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.15 Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan TiO_2 kullanılarak üretilen perovskit güneş pillerinin J-V eğrisi

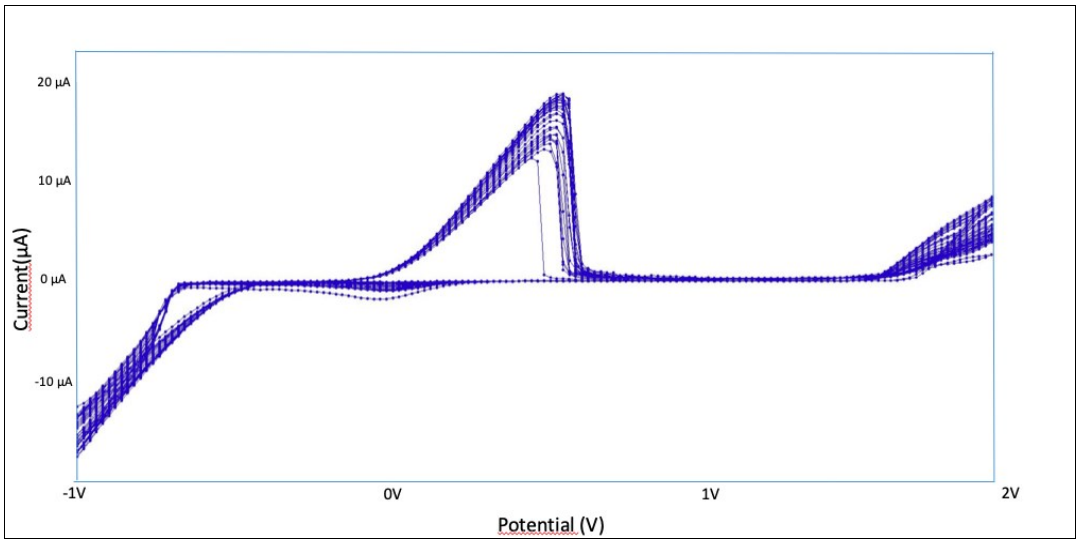
4.9 ETL için Kobalt Oksitin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu kısımda perovskite güneş pillerinde ve ters çevrilmiş organik güneş pillerde kullanmak üzere oksokobalt esaslı oksit bileşikler oluşturulmuştur. Çalışmada yine substrat etkisini incelemek amacıyla elektrodepozisyon işlemi ITO ve PGE yüzeyler üzerinde yapılmıştır. Bu noktada farklı substratlarda farklı kristal yapılarda kobalt oksitin elektrodeposizyonu dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamasında, spinel kristal yapıda Co_3O_4 filmleri PGE yüzeyine elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir (PGE/Co_3O_4). Elektrot biriktirme işlemi için dönüşümlü voltametri yönteminin optimizasyon parametrelerinden sonra, ITO yüzeyi üzerinde CoO_2 ince filmler oluşturulmuştur (ITO/CoO_2). Şekil 4.16'da 0,5 M $CoCl_2$ ve 0,01 M KCl içeren çözeltide PGE'nin dönüşümlü voltamogramlarını gösterilmiştir. PGE elektrot ile -1,0 V ve 1,2 V potansiyel aralığında çalışıldığında, herhangi bir kobalt oksit formu PGE yüzeyi üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilmemiştir. Daha sonra, potansiyel tarama aralığı -1,0 V ila 2 V arasında yapıldığında, XRD analizine göre elektrot yüzeyinde spinel kristal form Co_3O_4 oluşumunun gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 4.24). Spinel kristal form Co_3O_4 oluşumu sırasında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.16'da gösterilmiştir. -1,0 V'dan 2,0 V'a doğru gerçekleşen gerilim taraması sırasında 0,5 V ve 1,6 V civarında iki keskin yükseltgenme piki gözlenirken tersi yönde taramada 1,4 V ile -0,5 V civarında iki indirgenme piki gözlenmiştir. Elde edilen yükseltgenme pikleri temel olarak Co^{2+}'nın Co^{3+}'a yükseltgenmesi ile ilgili olmalıdır. İndirgenme sırasında ilgili yapılardaki meydana gelen indirgenme spinel formda Co_3O_4 oluşumuna olanak tanımıştır. Spinel form yapısı $CoO.Co_2O_3$ kristal yapılarının bir arada bulunduğu kobalt oksit yapısıdır. Elektrot yüzeyinde meydana gelen birikmeye paralel olarak artan döngünün bir fonksiyonu olarak pik akımları azalmıştır. Bu durum elektrot yüzeyinde oluşan yapının sistemin elektriksel iletkiliğini azalttığını göstermekte ve spinel formda Co_3O_4 oluşumunu desteklemektedir [112].



Şekil 4.16 Seçilen -1,0 V ve 2 V potansiyel aralığında PGE yüzeyinde Co_3O_4 sentezi

ITO elektrot, kobalt oksitin oluşumuna substratın etkisini göstermek amacıyla çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Şekil 4.17'de, 0,5 M $CoCl_2$ ve 0,01 M KCl içeren çözeltideki ITO elektrotunun dönüşümlü voltammogramları gösterilmiştir. Şekil 4.17'de 0,4 V civarında keskin bir oksidasyon piki gözlenmiştir. Tersi yönde tarmada gözlenen zayıf indirgenme pikin reaksiyonun tersinmez olma isteğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bu noktada XRD analizlerinde belirlenen CoO_2 kristal yapısı içindeki Co^{3+}'nın oluşumu ilgili voltamogram ile desteklenmektedir. Bu noktada kullanılan substratın kristal formdaki maddelerin birikimindeki önemi ortaya çıkarılmıştır.



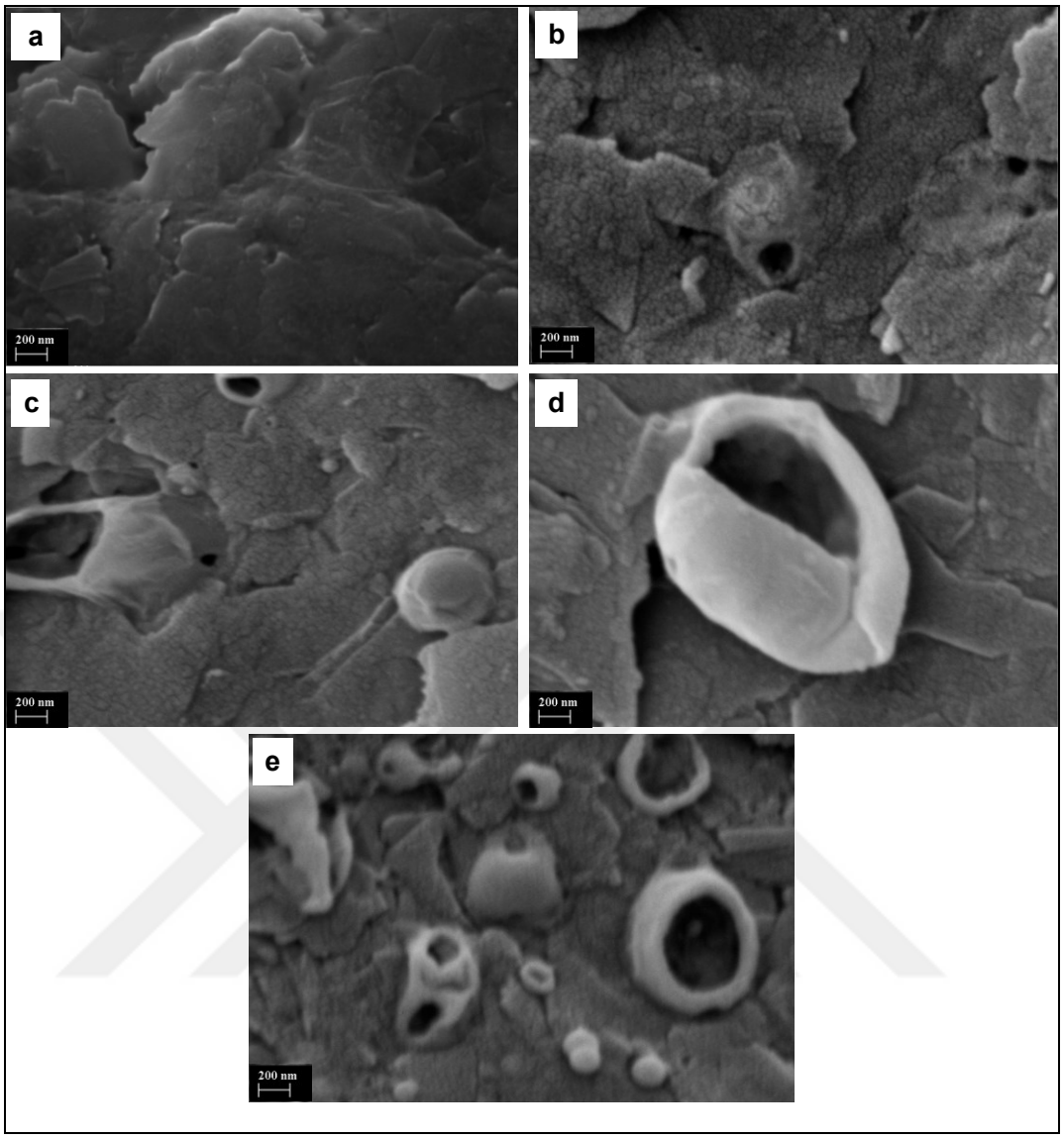
Şekil 4.17 Seçilen -1,0 V ve 2 V potansiyel aralığında ITO yüzeyinde CoO_2 elektrokimyasal sentezi

Bu tez çalışması ile spinel Co_3O_4 veya CoO_2 formunun, yalnızca dönüşümlü voltametri kullanarak, çalışma elektrodunu değiştirerek, kolay, oda sıcaklığında ve düşük maliyetle üretilmesini sağlanmıştır. Böylece elektrokimyasal yöntem ile literatüre fark olarak kobalt oksit dönüşümünün farklı termal işlem koşullarda ve farklı atmosfer koşullarda üretilmesine gerek olmaksızın kobalt oksit faz dönüşümü yapılmıştır [113]. Ayrıca zararlı hidrojen peroksit (H_2O_2) ve asit kullanılmadan çevre dostu bir üretim gerçekleşmiştir [114].

4.10 ETL için Kobalt Oksit Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

4.10.1 Farklı Döngü Sayılarında Hazırlanan Co_3O_4 Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

Kobalt oksit filmlerin morfolojisi hakkında bilgiler SEM görüntüleri ile elde edilmiştir. Aynı zamanda voltametri döngülerinin etkisi ve tuz konsantrasyonlarının (KCl ve $CoCl_2$), PGE yüzeyi üzerinde Co_3O_4 tabakası oluşumu üzerindeki etkileri SEM analizi ile araştırılmıştır. Şekil 4.18'de 10, 30, 50 ve 100 voltametrik döngü boyunca hazırlanan PGE/Co_3O_4'in ve boş PGE'nin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Boş PGE'den (Şekil 4.18a) 100 voltametrik döngü boyunca hazırlanan PGE/Co_3O_4'e (Şekil 4.18e) doğru oluşan Co_3O_4 tabakalarının net bir biçimde gösterilmiştir. Voltametrik döngü sayısının artması ile Co_3O_4 tabakasının kalınlığı artmıştır (Şekil 4.18). Ayrıca, Co_3O_4 kristallerinin tane boyutu, artan döngü fonksiyonu olarak artmıştır (Şekil 4.18b ve 4.18e).

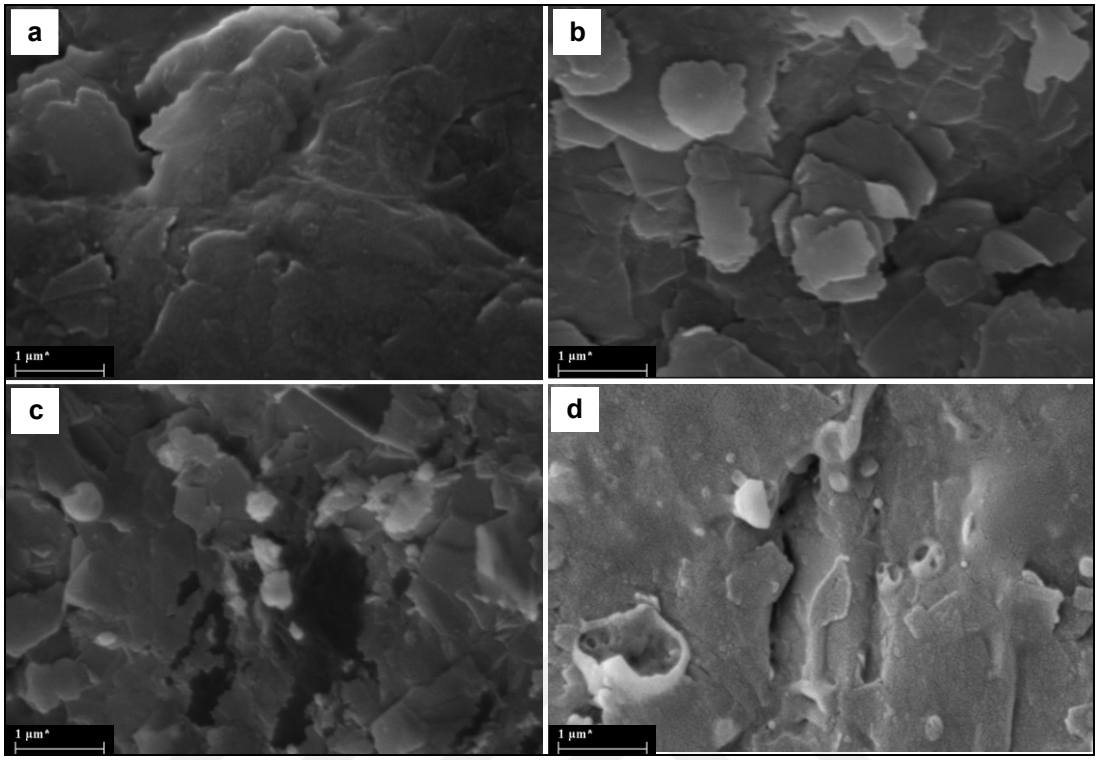


Şekil 4.18 Farklı döngü sayılarına sahip **a** boş kalem ucu elektrot (PGE), **b** 10, **c** 30, **d** 50 ve **e** 100 voltametrik döngülerde hazırlanan PGE ve PGE/Co_3O_4'in 50000× SEM görüntüleri

4.10.2 Farklı Potansiyel Aralıklarda hazırlanan Co_3O_4 Filmlerin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüleri ve EDS (Elemental Analiz Parçacık Büyüklüğü Dağılımı) Analizi

Şekil 4.19'da 0,5 M $CoCl_2$ ve 0,01 M KCl içeren çözeltide PGE'nin sabit tarama hızında (50 $mV.s^{-1}$), 50 döngü sayısında 3 farklı potansiyel aralıkta dönüşümlü voltamogramları alınmış ve elektrot yüzeylerindeki oluşumlar mikroskobik yöntemler ile incelenmiştir. -1,0 V'dan ve 1,9 V'a aralığında hazırlanan elektrotlarda kalınlık artışı diğer çalışılan potansiyel aralıklılarına göre daha fazla olmuştur. Böylece PGE yüzeyi üzerinde en fazla Co_3O_4 formu oluşumunun

gerçekleştiği aralık olan -1,0 V ile 1,9 V aralığı optimum aralık olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.19 Farklı potansiyel aralıklarına sahip Co_3O_4 filmlerin morfolojik karakterizasyonu **a** boş kalem ucu **b** -1,0 V ve 1,2 V **c** 1,2 V ve 1,9 V **d** -1,0 V ve 1,9 V

Ayrıca EDS elemental analizi ile -1,0 V ve 1,2 V potansiyel aralığında çalışıldığında, kobalt element oranının (Tablo 4.5), 1,2 V ve 1,9 V potansiyel aralığında çalışıldığındaki element oranına (Tablo 4.6) kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca potansiyel tarama aralığı -1,0 V ve 1,9 V arasında yapıldığında (Tablo 4.4), en fazla oranda kobalt elementine rastlanmıştır. Bu bulgu SEM görüntülerini destekler niteliktedir (Tablo 4.4). Ayrıca, üç farklı potansiyel tarama aralığında çalışıldığında, PGE yüzeyi üzerinde XRD analizine göre spinel kristal form Co_3O_4 oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.24). Tablolardaki (Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7) Co, Cl ve K'ya ait element ve atomik yüzdelerden de görüldüğü gibi her iki oksitten gelen oksijen yapıdaki oksijen miktarının artmasını sağlamıştır. Karbon piki grafit PGE'den gelmiştir. Tablo 4.4'de elektrokimyasal olarak PGE yüzeyi üzerine Co_3O_4 sentezlenmek amacıyla hazırlanan elektrolit çözeltisi 0,05 M $CoCl_2$ 0,01 M KCl'dır. Ayrıca -1,0 V ve 1,9 V potansiyel tarama aralığında, 50 döngü sayısında ve 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında çalışma gerçekleşmiştir.

Tablo 4.4 -1.0 V ve 1.9 V potansiyel aralığında çalışıldığında Co, Cl, K ve O' ya ait element ve atomik yüzdeler

Elementler	Ağırlık %	Atomik %
C	74.71	89.64
O	7.13	6.42
Si	3.92	2.01
Co	5.15	1.26
K	9.08	0.66

Tablo 4.5'de Tablo 4.4 ile aynı çözeltide ve sabit parametrelerde (tarama hızı, döngü sayısı) elektrokimyasal olarak PGE yüzeyi üzerine Co_3O_4 biriktirilmiştir. Ayrıca -1,0 V ve 1,9 V potansiyel tarama aralığında çalışılmıştır.

Tablo 4.5 -1,0 V ve 1,2 V potansiyel aralığında çalışıldığında Co, Cl, K ve O' ya ait element ve atomik yüzdeler

Elementler	Ağırlık %	Atomik%
C	84.34	91.86
O	4.03	3.30
Si	4.25	1.98
K	5.00	2.04
Cl	2.06	0.76
Co	0.32	0.07

Tablo 4.6'de, Tablo 4.4 ve Tablo 4.5 ile aynı derişimde çözeltide ve sabit parametrelerde (tarama hızı, döngü sayısı), 1,2 V ve 1,9 V potansiyel tarama aralığında çalışılmıştır.

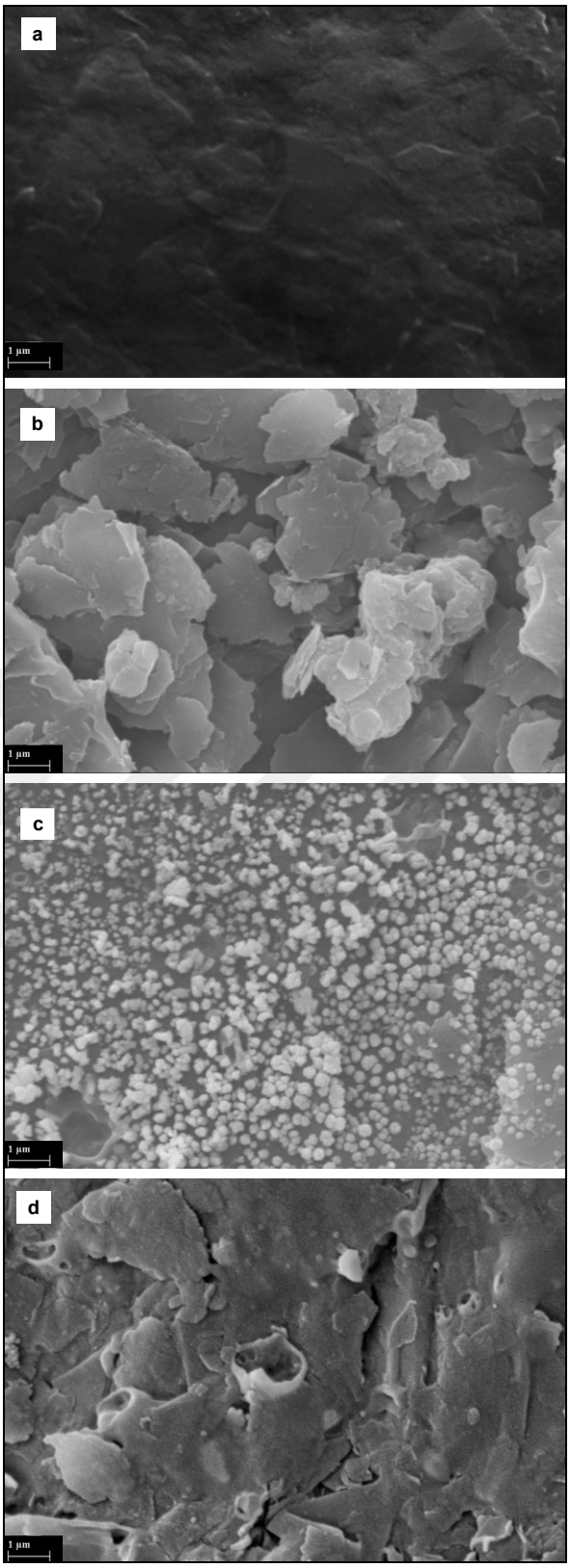
Tablo 4.6 1,2 V ve 1,9 V potansiyel aralığında çalışıldığında Co, Cl, K ve O' ya ait element ve atomik yüzdeler

Elementler	Ağırlık %	Atomik %
C	85.35	93.29
O	1.13	0.93
Si	5.19	2.43
Cl	8.02	3.29
Co	0.31	0.07

4.10.3 Co_3O_4 Filmlerin Oluşumunda $CoCl_2$ Tuzunun Derişim Optimizasyonu

İnce film tabakasının yapısını etkileyen bir başka temel değişken, aktif maddenin ($CoCl_2$) konsantrasyonudur. KCl derişimi 0,01 M olarak sabit tutularak 0,03 M, 0,5 M ve 0,05 M konsantrasyonlarda $CoCl_2$ olan çözeltide 50 voltametrik döngüde elektrotlar hazırlanmıştır. Şekil 4.6'da PGE ve PGE/Co_3O_4 'nin SEM görüntüleri

gösterilmiştir. Sabit KCl tuzu derişiminde öncü maddenin ($CoCl_2$) konsantrasyonunun artmasıyla elektrot yüzeyindeki filmlerde kalınlık artışı olmuştur ve böylece yapıda Co_3O_4 nanopartiküllerin arttığı belirlenmiştir. Şekil 4.6d'deki madde birikiminin Şekil 4.6b'ye fazla olduğu SEM görüntülerinde net bir şekilde görüntülenmiştir.



Şekil 4.20 0,01 M KCl ve a boş PGE b 0,03 M ve c 0,05 M d 0,5 M $CoCl_2$ içeren çözeltide 50 voltametrik döngü sayısında, 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında hazırlanan PGE/Co_3O_4'nin 30000× büyüklüğünde SEM görüntüsü

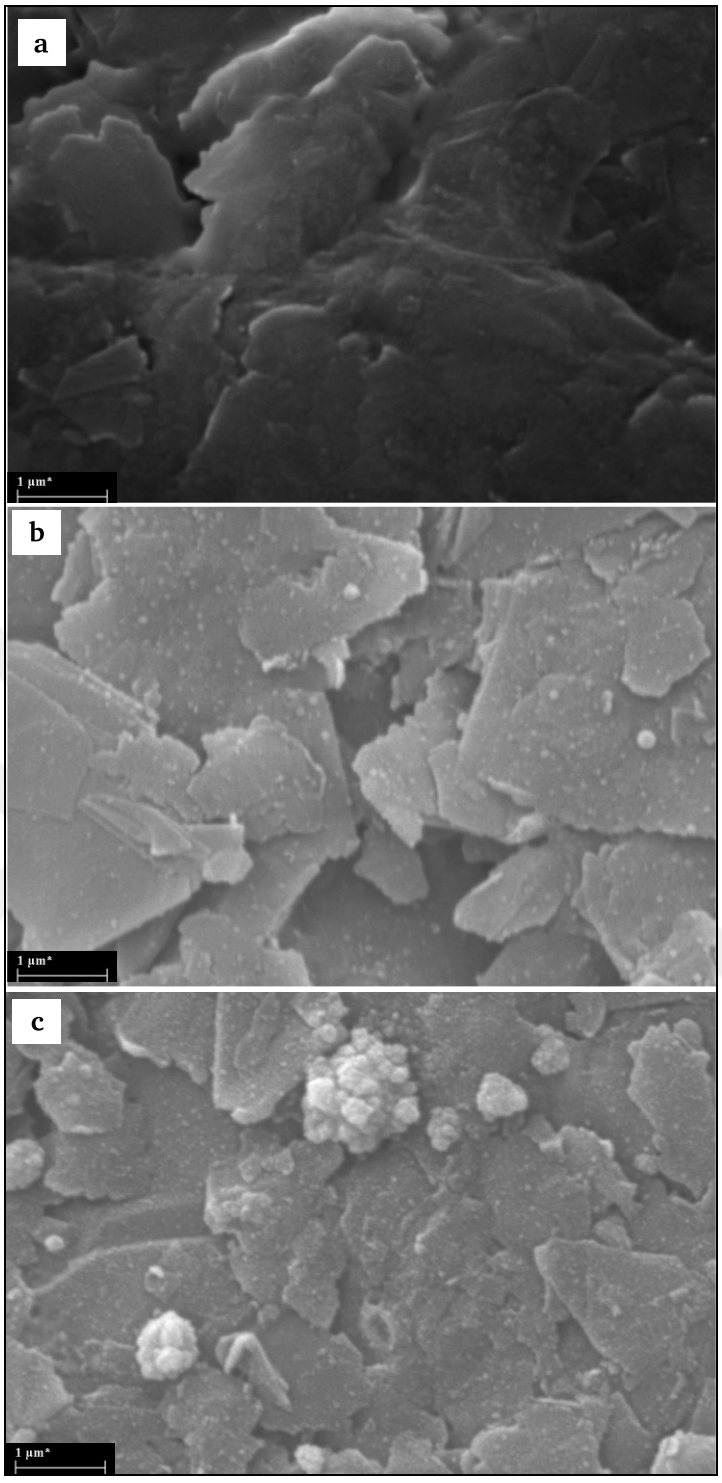
Tablo 4.4'de 0,05 M $CoCl_2$ ve KCl (0,01 M) derişimi sabit tutularak çalışıldığında Co element yüzdesinin, Tablo 4.7'ye göre çok daha fazla olduğu EDS elemental analizi ile belirlenmiştir. Buna göre $CoCl_2$ öncü maddesinin derşimi arttıkça Co element yüzdesinin arttığı görülmüştür.

Tablo 4.7 0.03 M $CoCl_2$ 0,01 M KCl'de hazırlanan çözeltide Co, Cl ve O'ya ait element ve atomik yüzdeler

Elementler	Ağırlık %	Atomik %
C	87.58	92.18
O	7.00	5.53
Si	4.08	1.84
Cl	0.92	0.33
K	0.30	0.10
Co	0.12	0.03

4.10.4 Co_3O_4 Olşumunda Destek Elektrolitin Derişim Optimizasyonu

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile Co_3O_4 oluşumu sırasında destek elektrolitin (KCl) etkisini incelemek amacıyla farklı derşimlerde destek elektrolit içeren sistemlerde elektrotlar hazırlanmıştır. Bu noktada destek elektrolitin konsantrasyonu 0,1 M'den (Şekil 4.21b) 1,0 M'ye (Şekil 4.21c) yükseldiğinde, CV'lerde ve SEM görüntülerinde çok radikal bir değişim görülmemiştir. Şekil 4.2'de, 0,5 M $CoCl_2$ ve farklı konsantrasyonda (0,1 M ve 1,0 M) KCl'den oluşan çözeltide 50 voltametrik döngüde çalışılan PGE/Co_3O_4'nin ve boş PGE'nin SEM resimleri gösterilmiştir.

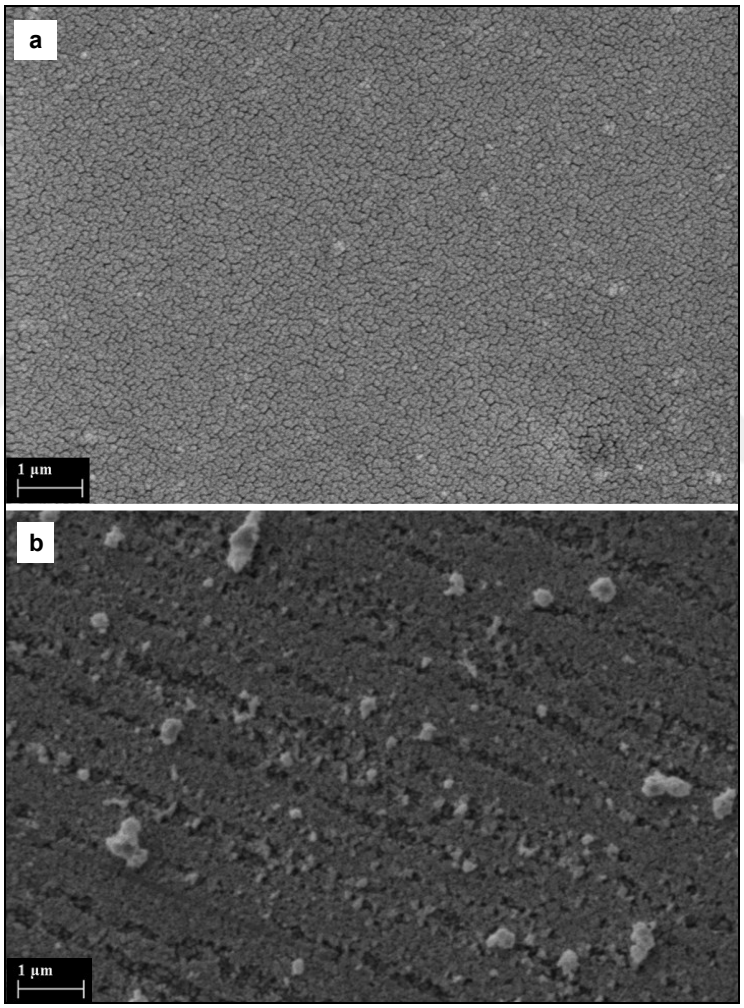


Şekil 4.21 0,5 M $CoCl_2$ ve a boş PGE b 0,1 M ve c 1,0 M KCl içeren çözeltide 50 voltametrik döngüde, 50 $mV.s^{-1}$ hazırlanan PGE/Co_3O_4 'nin 50000× büyüklüğünde SEM görüntüsü

4.10.5 ITO ve ITO/CoO_2 Elektrotun Morfolojik Karakterizasyonu

Substratın dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak kobalt oksitin elektrodepozisyonuna olan etkilerini incelemek amacıyla optimize edilen

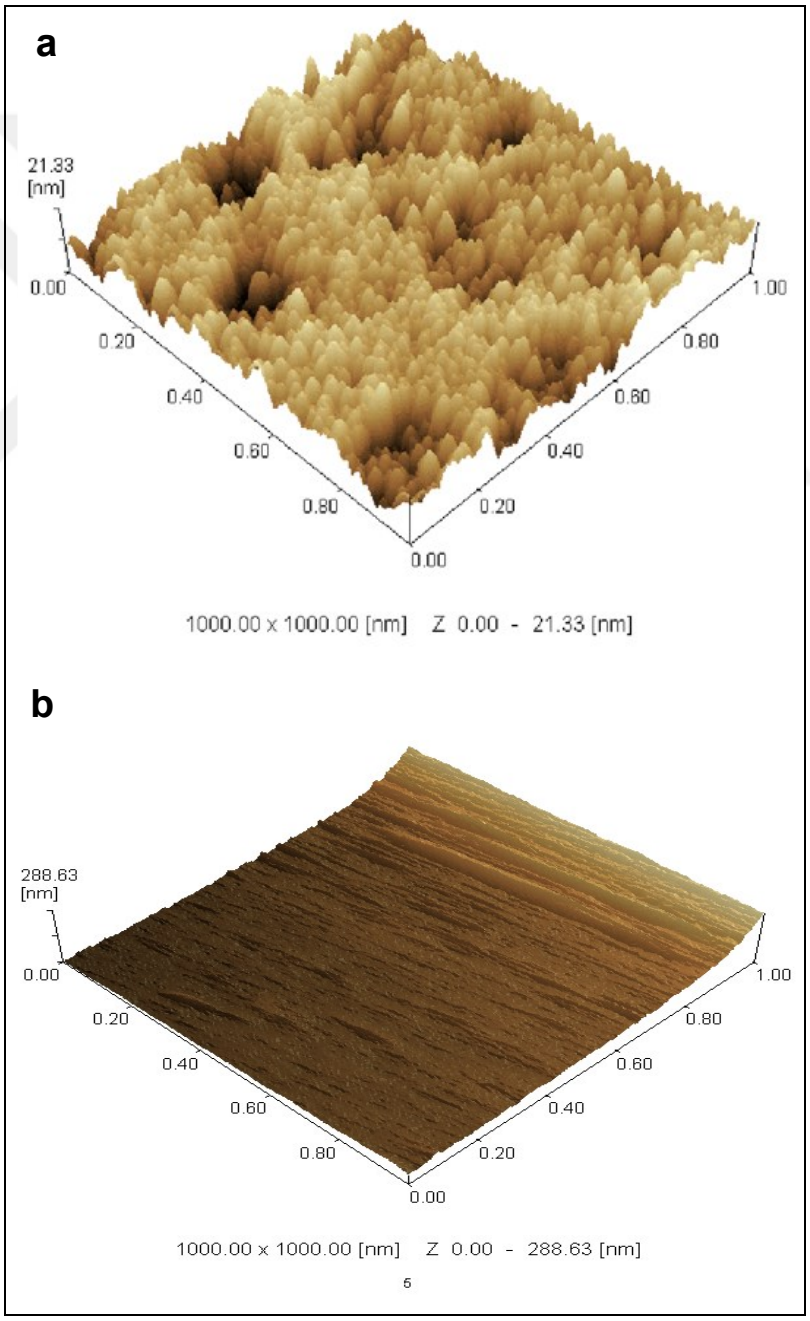
parametreler üzerinden ITO elekrot yüzeyinde kobalt oksit biriktirilmiştir. ITO elektrot yüzeyi üzerine kobalt oksitin elektrodepozisyonu işlemi PGE için optimum olarak belirlenen derişimde çözelti (0,5 M $CoCl_2$ ve 0,01 M KCl) içeren sistemde gerçekleştirilmiştir. Elektrodepozisyon işleminde potansiyel tarama aralığı -1,0 V ve 1,9 V olarak 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızı 100 voltametrik döngüde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'de elektrodepozitlenmiş ITO ve ITO/CoO_2'nin SEM görüntüleri gösterilmiştir. ITO ve ITO/CoO_2'nin SEM görüntüleri arasındaki farklılık Şekil 4.22a ve Şekil 4.22b arasında net bir biçimde görülebilmektedir [115]. Elde edilen görüntülere göre yüzeydeki birikim kolayca seçilebilmektedir.

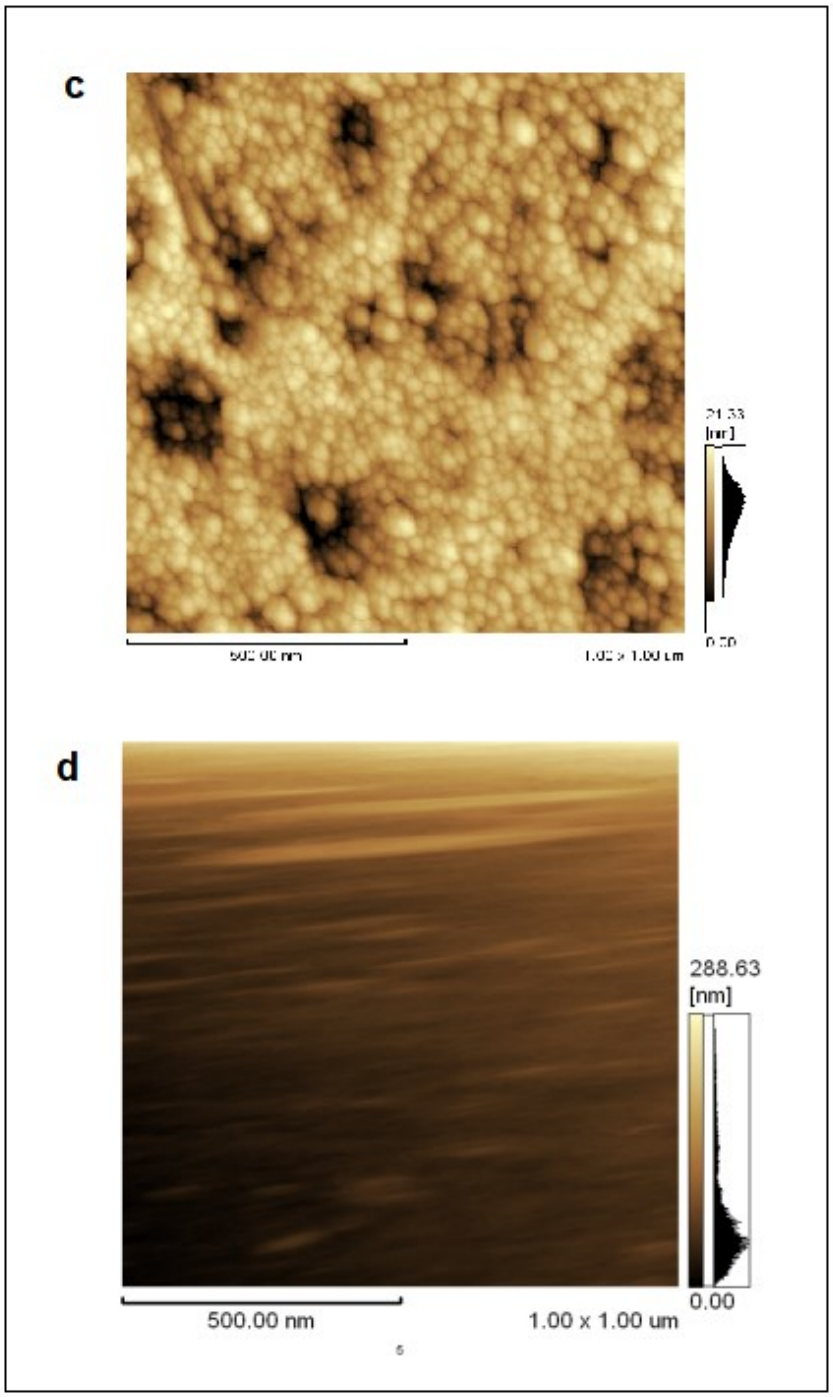


Şekil 4.22 a 30000× 'de bir kaplanmamış ITO ve 30000×' de 100 voltametrik döngü sayısında hazırlanan b ITO/CoO_2'in SEM görüntüleri

4.11 CoO_2 Kaplanmış ve Kaplanmamış ITO Elektrotun Topografik Karakterizasyonu

AFM görüntüleri ince CoO_2 tabakasının ITO'ya başarılı bir şekilde biriktiğini de doğrulamıştır. ITO'nun (Şekil 4.23a) ve ITO/CoO_2'nin (Şekil 4.23c) nanoboyutlu ITO yüzeyinde CoO_2 parçacıklarının oluşumu, 3D AFM görüntülerinde bulunmaktadır. ITO yüzeyi (Şekil 4.23b) ve elektrodepozitlenmiş CoO_2 kaplı ITO yüzeyi (Şekil 4.23d) arasındaki ayrım genel topografik görüntülerde de açıkça görülmektedir.

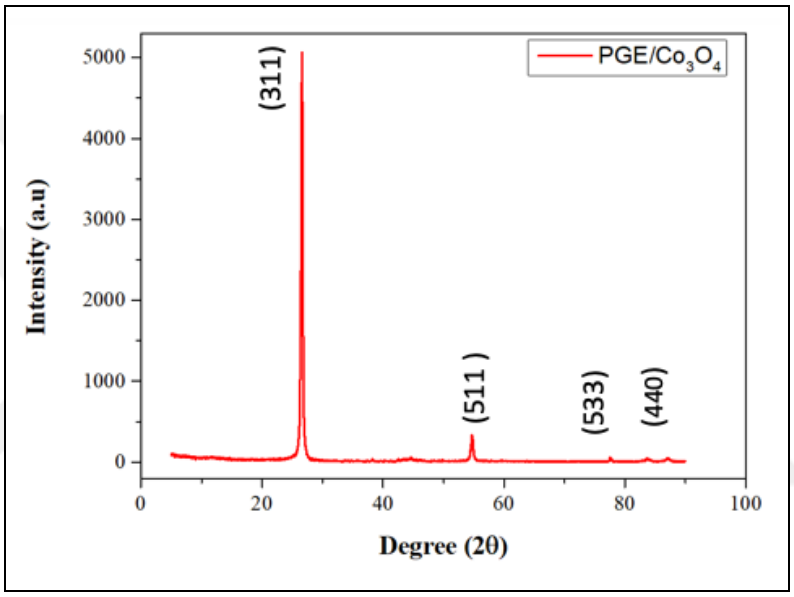




Şekil 4.23 a ITO/CoO_2 'in 3D topografik AFM görüntüleri ve **b** Boş ITO'nun 3D topografik AFM görüntüleri **c** ITO/CoO_2 'in AFM görüntüleri ve **d** Boş ITO'nun AFM görüntüleri

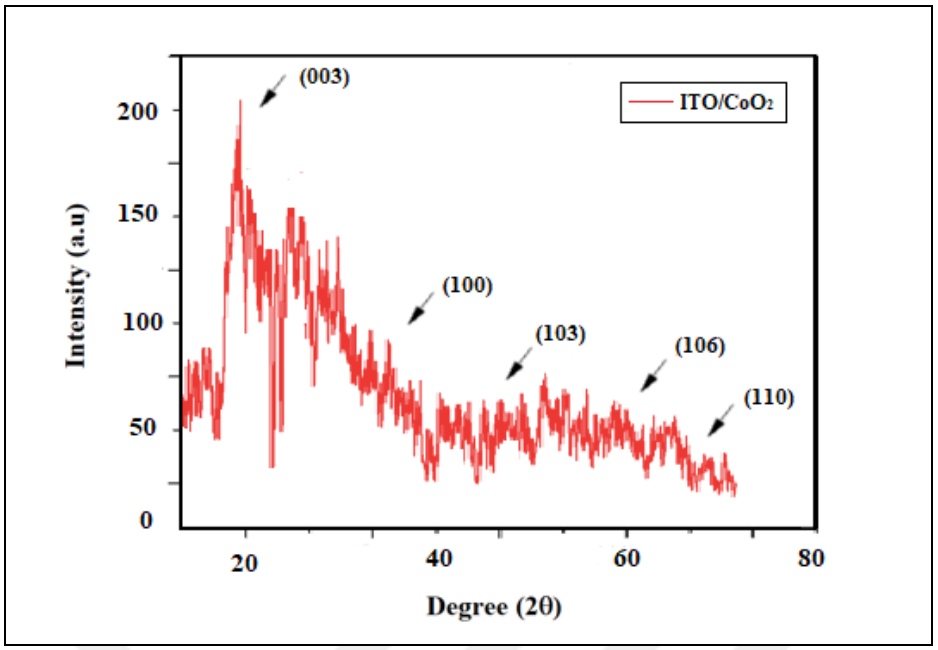
4.12 Farklı Elektrotlarda Farklı Kristal Yapı Kobalt Oksit Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş kobalt oksit (Co_3O_4 ve CoO_2) elektrotların (PGE/Co_3O_4 ve ITO/CoO_2) kimyasal ve morfolojik yapısının anlaşılması için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.24'de, PGE ile hazırlanan Co_3O_4 filmlerin XRD patterni gösterilmiştir. Co_3O_4'in 2θ kırınım pikleri 36.9, 59.3, 65.2 ve 77.3 civarında belirlenen, sırasıyla standart spinel kübik yapı Co_3O_4'ün düzlemleri olan (311), (511), (440) ve (533)'a karşılık gelmektedir [112].



Şekil 4.24 PGE / Co_3O_4 elektrotun XRD desenleri

Devamında ITO'nun yüzey kimyası XRD analizi ile analiz edilmiştir. Şekil 4.25, ITO/CoO_2'nin XRD kırınım desenlerini göstermektedir. Yaklaşık 22°, 36° 45° ve 62° civarında elde edilen 2θ kırınım zirveleri, CoO_2'nin yansıma düzlemleri ile ilişkilidir (Şekil 4.25) [116], [117], [118]. PGE yüzeyi üzerinde spinel yapı oluşmasına rağmen, ITO üzerinde CoO_2 formu oluşturulmuştur. Bu sonuç, TiO_2'deki gibi substratın kristal yapısının kobalt oksitin faz oluşumu üzerinde kritik bir rolü olduğunu göstermiştir. PGE, ana yapısında amorf grafit, ITO ise kübik kristal bir yapıdadır. ITO bir kristal yapıya sahip olduğundan ve amorf grafitten daha düzenli bir substrat yüzeyine sahiptir. Bundan dolayı, oluşan ince kobalt oksit tabakasının yapısı ITO'da kararsız olan CoO_2'dir.

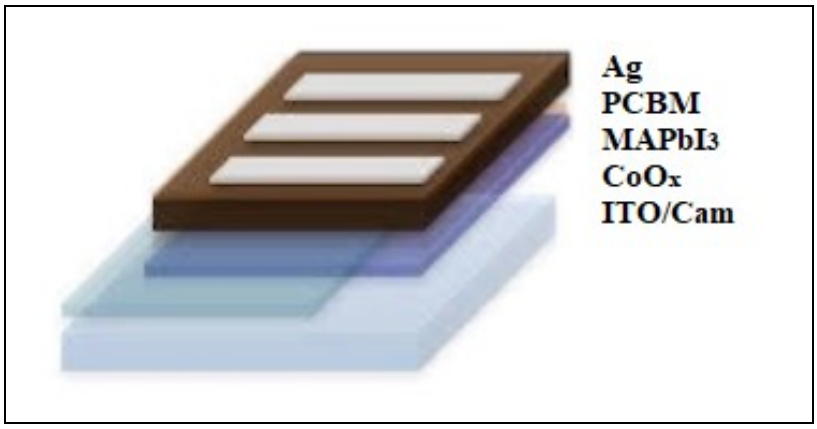


Şekil 4.25 ITO/CoO_2 filmlerinin XRD desenleri

Literatürde tek başına üç değerlikli CoO_2'nin termodinamik olarak oldukça kararsız bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir [118], [119]. Manyetik bir yarı iletken ve termodinamik olarak daha kararlı yapıda olan Co_3O_4 sıkı paket yüzey merkezli kübik (fcc) kristal kafese sahiptir [88], [120]. Bu noktada spinel yapı Co_3O_4, CoO_2'ye göre daha düşük kimyasal kararlılıktadır [119], [121].

4.13 Kobalt Oksit (CoO_2) Film ile Hazırlanan Perovskite Güneş Pili

Şekil 4.26'da ITO/HTL/perovskite ($MAPbI_3$)/PCBM/BCP/Ag mimariye sahip aygırtın, elektrokimyasal yöntemle hazırlanan CoO_X tabakası üzerine hazırlanan güneş pilini göstermektedir. Bu şekilde hazırlanan güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc})=11 mA/cm^2, açık devre gerilimi (V_{oc})= 625 mV olarak kaydedilmiş ve FF=29.08 olarak hesaplanmıştır. Bu da yaklaşık % 2.02'lik bir verim değerine karşılık gelmektedir. Elde edilen sonuçlar CoO_2 kullanılarak hazırlanan perovskit güneş pilleri için literatürde nadir rastlanmıştır.



Şekil 4.26 CoO_x kullanarak hazırlanan PSC

4.14 Kristal Yapı Oluşumunda Substrat Etkisi

Elektrokimyasal yöntemle elde edilen TiO_x ve CoO_x filmlerinin kristal yapısı substrata bağlı olarak değişmiştir. TiO_2'nin kristal yapıları olan anataz ve rutil için faz stabilitesi nano ölçekte yüzey enerjisine güçlü bir şekilde bağlı olduğu bilinmektedir [122], [123], [124], [125]. TiO_2 rutil yapısı, daha düşük serbest enerjisiyle tüm sıcaklıklarda ve basınçlarda termodinamik olarak TiO_2 anataz yapısından daha kararlıdır [126], [127]. Bununla birlikte rutile göre anataz düzlemleri daha düşük yüzey enerjisine sahiptir ve son derece küçük boyutlarda kristalit yapısındadır. Bu küçük kristalit yapısı, rutilin geniş yüzey alanları için daha kararlı olmasına neden olmuştur [128], [129]. Bu noktada bu çalışmada PGE substratın yapısındaki grafitin geniş yüzey alanına sahip olmasından kaynaklı olarak PGE yüzeyinde daha kararlı yapı olan nano kristalit rutil TiO_2 oluşmuştur. Ayrıca literatürde, nanokristalitenin malzemenin fotokatalitik aktivitesini arttırdığı gösterilmiştir [130]. Bundan dolayı metal oksitler için yaygın bir amaç, daha yüksek bir yüzey alanı ve dolayısıyla daha iyi bir performans sağladığı için oluşum sırasında titanya'nın tane büyümesini engellemek olmuştur [126]. Bu bağlamda daha küçük kristaliteye sahip rutil, termodinamik olarak kararlı fazdır ve anataz, ortam basıncı ve sıcaklığında metastabil bir faz olduğu bilinmektedir [131], [132]. Sonuç olarak, bu çalışmada kristalin ITO yüzeyinde anataz fazın oluşması daha düşük yüzey enerjisi ve rutilin çekirdekleşebileceği daha küçük bir arayüz olmasından kaynaklanmıştır. Bu önemli bulgu ile aynı durum CoO_x yapıları içinde gerçekleşmiş olup amorf olan PGE yüzeyinde kararlı yapı olan Co_3O_4 yapısı oluşmuştur [88], [119], [133], [134]. Kristalin yüzeyde ise kararsız yapı olan CoO_2

yapısı oluşmuştur [118], [119]. Bu durum TiO_2'de olduğu gibi elektrokimyasal biriktirmenin yapıldığı yüzey enerjileriyle ilişkili olmuştur. Anataz ve rutil yapıları, TiO_6 oktahedral zincirlerinin etrafında her bir Ti^{+4} iyonunun 6 tane O^{-2} iyon oktahedrondan oluşmuştur [135], [136]. Bu iki faz arasındaki temel ayrım, oktahedronun şekil bozulmalarından (distorsiyon) kaynaklanmıştır [122], [137]. Anataz da, Ti-Ti bağ uzunlukları rutile oranla daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O uzunluğu, rutile göre daha kısadır. Bundan kaynaklı farklılıklar anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarında da olmuştur [138], [139]. Ayrıca anatazın yasak bant aralığı 3,2 eV iken rutilin yasak bant 3,0 eV'tur [140]. Genellikle anataz formundaki TiO_2, diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliğine sahiptir [125], [141]. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bu bant enerji yapılarındaki farklılıklarından kaynaklanmıştır [142]. Rutil kristal fazın, 413 nm'ye karşılık gelen görünür olan bölgede fotokatalitik olarak etkinlik göstermesi olumlu gibi görünse de, kristal yapıdaki distorsiyon anataz fazda çok fazla olmasından kaynaklı ve iletkenlik bandında uyarılan elektronun durma süresinin az olmasından dolayı, etkin bir fotokatalizör malzeme olarak kullanılamamıştır [143], [144]. Sonuç olarak bu tez çalışmasında, ITO yüzeyinde daha yüksek fotoaktivite özelliği taşıması anataz fazın oluşması güneş pili uygulması için istenilen bir özellik olmuştur [145], [146], [147], [148]. Ayrıca görünür bölgede absorpsiyon yapabilen yarı iletken rutil TiO_x kaplı filmlerle oluşturulan ters çevrilmiş ve perovskite güneş hücrelerindeki açık devre potansiyelinin yeterince yüksek çıkması fotovoltaik sistemin çalıştığını göstermiştir. Bununla birlikte verimin çok düşük çıkmasına rağmen elektrokimyasal yöntemle CoO_2 tabakası kullanılmasıyla perovskite güneş pili hücrelerinin oluşturulabileceği gösterilmiştir. Oluşturulan perovskite güneş pili hücrelerinin doluluk faktörünün ve veriminin beklenenden düşük değerde kalması hücrelerin iç direncinin yüksek olması ile ilgilidir ve sonraki çalışmalarla iyileştirilebilir nitelikte olmuştur.

4.15 Genel Değerlendirme ve Öneriler

PSC'nin mükemmel olması için perovskite temas eden tabaka kararlı olmalıdır. Bu noktada iyi kalite ve kristallik önemlidir [68]. Bundan dolayı metal oksitler üstün termal ve kimyasal kararlılıklarından dolayı PSC'lerde ETL tabakası olarak tercih

edilmiştir. HTL tabakası kolay bozulan tabaka olduğundan dolayı TiO_2'nin üretiminde çok yüksek sıcaklıklara çıkarsak yapı bozulmaktadır. Literatürde perovskit güneş pillerinde kullanılan TiO_2'nin hem yüksek sıcaklıklarda üretiliyor olması hem de fazının ve homojenliğinin istenildiği gibi ayarlanılamıyor olması büyük bir dezavantajıdır. TiO_2'nin yeni yöntemlerle oda koşullarında basit prosedür ile üretilmesi bizim için önem arz etmektedir. Ayrıca TiO_2'e ek olarak yeni alternatif metal oksitlerin geliştirilmesi önemlidir. CoO_2 daha önceki güneş pili çalışmaları için çok az rastlanmıştır. Bu noktada CoO_2 farklı önemli bir alternatif olduğunu düşünülmüştür. Yüksek sıcaklıkta üretimi engelleyerek maliyeti düşürerek yerli ve milli olarak üretim bu tez çalışması ile gerçekleştirilmiştir. İlk defa uygulaması olan CoO_2'lerin güneş pilleri uygulamaları için geliştirilmesi sağlanmıştır. İnce filmin kalınlığının CV ile döngü sayısının fonksiyonu olarak elektrokimyasal yöntem ile oda sıcaklığında ayarlanabilir olması uygulanabilir, Bu noktada CoO_2 ve TiO_2 gibi diğer metal oksitler için uygulanabilir bir yöntem olması kolay ve basit bir prosedürde farklı tip güneş pilleri üretimi yapılabilir olduğu öngörülmektedir.

Kaynakça

[1] A. A. Ojo, W. M. Cranton, and I. M. Dharmadasa, ''Next Generation Multilayer Graded Bandgap Solar Cells.'' 2019.

[2] J. S. Shaikh, N. Shaikh, A. Sheikh and Arif D, "Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability," 2017.

[3] Y. Zhang and H. Liu, "Nanowires for high-efficiency, low-cost solar photovoltaics," 2019.

[4] J. M. C. Michelle, R. C. Kylie, J. W. Klaus, and W. B. Andrew, "A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 1: Native substrates," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 68, no. 2, pp. 135–171, 2001.

[5] Outlook, B. E., ''BP Energy Outlook 2019 edition The Energy Outlook explores the forces shaping the global energy transition out to 2040 and the key uncertainties surrounding that,'' 2019.

[6] M. H. Nehrir, C. Wang, K. Strunz, "A review of hybrid renewable/alternative energy systems for electric power generation: Configurations, control, and applications," IEEE Transactions on Sustainable Energy, vol. 2, no. 4. pp. 392–403, 2011.

[7] R. K. Singh, "Renewable Energy: technology, economics and environment," 2019.

[8] L. Gibson, E. N. Wilman, and W. F. Laurance, "How Green is 'Green' Energy?," Trends in Ecology and Evolution, vol. 32, no. 12. Elsevier Ltd, pp. 922–935, 2017.

[9] S. Foster and D. Elzinga, ''The Role of Fossil Fuels in a Sustainable Energy System,'' 2018.

[10] C. W. Forsberg, "Sustainability by combining nuclear, fossil, and renewable energy sources," Prog. Nucl. Energy, 2009.

[11] S. R. Sinsel, R. L. Riemke, and V. H. Hoffmann, "Challenges and solution technologies for the integration of variable renewable energy sources—a review," Renewable Energy, vol. 145. Elsevier Ltd, pp. 2271–2285, 01-Jan-2020.

[12] P. A. Owusu and S. Asumadu-Sarkodie, "A review of renewable energy

sources, sustainability issues and climate change mitigation," Cogent Eng., vol. 3, no. 1, Apr. 2016.

[13] D. G. Nocera and M. P. Nash, "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization," Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2006.

[14] N. A. and S. Administration, "Marshall Solar Physics," National Aeronautics and Space Administration, 2015. .

[15] D. D. Chiras, R. Aram, and K. Nelsoon, Solar electricity basics : a green energy guide. New Society, 2010.

[16] Müdürlüğü, M. G., "Küresel İklim Modelleri ve Küresel İklim Projeksiyonları," 2014.

[17] A. Yadav, A. Pawan Kumar, and M. Tech, "ENHANCEMENT IN EFFICIENCY OF PV CELL THROUGH P&O ALGORITHM," 2015.

[18] M. Mahmuduzzaman Tawhid, "Fabrication and Identification of the Efficiency of a Si-Based Solar Cell," Ind. Eng., vol. 2, no. 1, p. 12, 2018.

[19] A. Kumar Bansal, D. Kumar, and M. Kumar, "A Review Paper on Development in Material Used in Solar Pannel as Solar Cell Material," 2019.

[20] S. Sharma, K. K. Jain, and A. Sharma, "Solar Cells: In Research and Applications—A Review," Mater. Sci. Appl., 2015.

[21] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," J. Am. Chem. Soc., 2009.

[22] P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, "Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates," Nat. Commun., 2013.

[23] M. A. Green et al., "Solar cell efficiency tables (version 49)," Prog. Photovoltaics Res. Appl., 2017.

[24] S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. F. A. M. Van Hest, and D. S. Ginley, "Low-cost inorganic solar cells: From ink to printed device," Chem. Rev., vol. 110, no. 11, pp. 6571–6594, 2010.

[25] A. Mohammad Bagher, "Comparison of Organic Solar Cells and Inorganic Solar Cells," Int. J. Renew. Sustain. Energy, vol. 3, no. 3, p. 53, 2014.

[26] J. Nelson, "Polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells," Materials

Today, 2011.

[27] J. Nelson, “Organic photovoltaic films,” Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2002.

[28] S. Günes and N. S. Sariciftci, “Hybrid solar cells,” Inorganica Chimica Acta, vol. 361, no. 3. pp. 581–588, 2008.

[29] M. Wright and A. Uddin, “Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review,” Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012.

[30] W. Xu et al., “Efficient Organic/Inorganic Hybrid Solar Cell Integrating Polymer Nanowires and Inorganic Nanotetrapods,” Nanoscale Res. Lett., vol. 12, no. 1, pp. 11–11, 2017.

[31] P. L. Ong and I. A. Levitsky, “Organic / IV, III-V semiconductor hybrid solar cells,” Energies. 2010.

[32] Park, N. G. ''Perovskite solar cell: research direction for next 10 years,'' 2019.

[33] I. M. Dharmadasa, “Third generation multi-layer tandem solar cells for achieving high conversion efficiencies,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2005.

[34] O. Ergen, S. Gilbert, T. Pham “Graded bandgap perovskite solar cells,” Nature Materials, 2017.

[35] I. M. Dharmadasa, A. A. Ojo, H. I. Salim, and R. Dharmadasa, “Next generation solar cells based on graded bandgap device structures utilising rod-type nano-materials,” Energies, 2015.

[36] I. M. Dharmadasa, J. S. Roberts, and G. Hill, “Third generation multi-layer graded band gap solar cells for achieving high conversion efficiencies - II: Experimental results,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2005.

[37] J. Tauc, “Generation of an emf in semiconductors with nonequilibrium current carrier Concentrations,” Rev. Mod. Phys., 1957.

[38] M. Wolf, “Limitations and Possibilities for Improvement of Photovoltaic Solar Energy Converters: Part I: Considerations for Earth’s Surface Operation,” Proc. IRE, 1960.

[39] P. R. Emtage, “Electrical conduction and the photovoltaic effect in semiconductors with position-dependent band gaps,” J. Appl. Phys., 1962.

[40] M. Konagai and K. Takahashi, “Graded-band-gap pGa1-xAlxAs-nGaAs

heterojunction solar cells," J. Appl. Phys., 1975.

[41] H. J. Hovel and J. M. Woodall, "Ga[sub 1−x]Al[sub x]As-GaAs P-P-N Heterojunction Solar Cells," J. Electrochem. Soc., 1973.

[42] I. M. Dharmadasa, A. P. Samantilleke, N. B. Chaure, and J. Young, "New ways of developing glass/conducting glass/CdS/CdTe/metal thin-film solar cells based on a new model," Semicond. Sci. Technol., 2002.

[43] O. Ergen, "Graded bandgap perovskite solar cells," Nature Materials, vol. 16, no. 5. Nature Publishing Group, pp. 522–525, 2017.

[44] R. Frerichs, "The photo-conductivity of 'incomplete phosphors," Phys. Rev., 1947.

[45] J. J. Loferski, "Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion," J. Appl. Phys., 1956.

[46] K. W. J. Barnham and G. Duggan, "A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cells," J. Appl. Phys., 1990.

[47] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons," J. Appl. Phys., 2002.

[48] Y. Y. Lee, W. J. Ho, and Y. T. Chen, "Performance of plasmonic silicon solar cells using indium nanoparticles deposited on a patterned TiO2 matrix," Thin Solid Films, 2014.

[49] Y. Takeda and T. Motohiro, "Highly efficient solar cells using hot carriers generated by two-step excitation," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2011.

[50] J. F. Geisz et al., "40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions," Appl. Phys. Lett., 2008.

[51] A. B. F. Martinson, M. S. Goes, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, M. J. Pellin, and J. T. Hupp, "Electron transport in dye-sensitized solar cells based on zno nanotubes: Evidence for highly efficient charge collection and exceptionally rapid dynamics," J. Phys. Chem. A, 2009.

[52] T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, and S. Christiansen, "Silicon nanowire-based solar cells," Nanotechnology, 2008.

[53] H. Baig, H. Kanda, A. M. Asiri, M. K. Nazeeruddin, and T. Mallick, "Increasing efficiency of perovskite solar cells using low concentrating photovoltaic

systems," Sustain. Energy Fuels, vol. 4, no. 2, pp. 528–537, 2020.

[54] C. M. Wolff . L. Canil, C. Rehermann and N. Ngoc, "Perfluorinated Self-Assembled Monolayers Enhance the Stability and Efficiency of Inverted Perovskite Solar Cells," ACS Nano, vol. 14, no. 2, pp. 1445–1456, 2020.

[55] L. Bertoluzzi ,C. Caleb, N. Rolston and J. Xu, "Mobile Ion Concentration Measurement and Open-Access Band Diagram Simulation Platform for Halide Perovskite Solar Cells," Joule, vol. 4, no. 1, pp. 109–127, Jan. 2020.

[56] T. Oku, Solar Cells and Energy Materials, 2016.

[57] T. M. Brenner, "Conversion of single crystalline PbI2 to CH3NH3PbI3: Structural relations and transformation dynamics," Chem. Mater., vol. 28, no. 18, pp. 6501–6510, 2016.

[58] J. H. Im, H. S. Kim, and N. G. Park, "Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH3NH3PbI 3," APL Mater., vol. 2, no. 8, p. 081510, 2014.

[59] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z. K. Wang, J. Xue, and Y. Yang, "A Review of Perovskites Solar Cell Stability," Advanced Functional Materials. 2019.

[60] T. Matsui, J. Y. Seo, M. Saliba, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Room-Temperature Formation of Highly Crystalline Multication Perovskites for Efficient, Low-Cost Solar Cells," Adv. Mater., 2017.

[61] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells," Nat. Mater., 2014.

[62] Y. Yang, "Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility," ACS Nano, 2014.

[63] B. J. Kim, S. Lee, and H. S. Jung, "Recent progressive efforts in perovskite solar cells toward commercialization," Journal of Materials Chemistry A. 2018.

[64] G. Xing, "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH3NH3PbI3," Science (80-.), 2013.

[65] J. S. Manser and P. V. Kamat, "Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites," Nat. Photonics, 2014.

[66] S. S. Shin, S. J. Lee, and S. I. Seok, "Exploring wide bandgap metal oxides for perovskite solar cells," APL Mater., 2019, doi: 10.1063/1.5055607.

[67] Q. Wali, Y. Iqbal, B. Pal, A. Lowe, and R. Jose, “Tin oxide as an emerging electron transport medium in perovskite solar cells,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2018.

[68] S. S. Shin, S. J. Lee, and S. Il Seok, “Metal Oxide Charge Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells,” Advanced Functional Materials. 2019.

[69] S. Di Mo and W. Y. Ching, “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite,” Phys. Rev. B, 1995.

[70] M. Kaur and K. Singh, “Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications,” Materials Science and Engineering C. 2019.

[71] H. Lu, “Efficient perovskite solar cells based on novel three-dimensional TiO2 network architectures,” Sci. Bull., 2016.

[72] K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate, and H. J. Snaith, “Sub-150 °c processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency,” Energy Environ. Sci., 2014.

[73] H. Tan, A. Jain and O. Voznyy “Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation,” Science (80)., 2017.

[74] C. Liang, Z. Wu, P. Li, J. Fan, Y. Zhang, and G. Shao, “Chemical bath deposited rutile TiO 2 compact layer toward efficient planar heterojunction perovskite solar cells,” Appl. Surf. Sci., 2017.

[75] A. El Haimeur, “Enhanced performance of planar perovskite solar cells using dip-coated TiO2 as electron transporting layer,” Sol. Energy, 2020.

[76] A. Lewkowicz A. Synak and B. Grobelna, “Thickness and structure change of titanium(IV) oxide thin films synthesized by the sol-gel spin coating method,” Opt. Mater. (Amst)., 2014.

[77] V. Keskin, A. Gupta, and G. Szulczewski, “Solution processed TiO2/BiFeO3/poly(3-hexylthiophene) solar cells,” Mater. Lett., 2015.

[78] T. Kuwabara, H. Sugiyama, T. Yamaguchi, and K. Takahashi, “Inverted type bulk-heterojunction organic solar cell using electrodeposited titanium oxide thin films as electron collector electrode,” Thin Solid Films, 2009.

[79] B. E. Watt, A. T. Proudfoot, and J. A. Vale, “Hydrogen peroxide poisoning,”

Toxicological Reviews. 2004.

[80] F. Jiao and H. Frei, “Nanostructured cobalt oxide clusters in mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts,” Angew. Chemie - Int. Ed., 2009.

[81] W. Y. Li, L. N. Xu, and J. Chen, “Co3O4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors,” Adv. Funct. Mater., 2005.

[82] T. C. Liu, W. G. Pell, and B. E. Conway, “Stages in the development of thick cobalt oxide films exhibiting reversible redox behavior and pseudocapacitance,” Electrochim. Acta, 1999.

[83] Y. Shan and L. Gao, “Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co3O4 nanocomposites for supercapacitors,” Mater. Chem. Phys., vol. 103, no. 2–3, pp. 206–210, Jun. 2007.

[84] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” Chemical Society Reviews. 2012.

[85] R. Hallaj, K. Akhtari, A. Salimi, and S. Soltanian, “Controlling of morphology and electrocatalytic properties of cobalt oxide nanostructures prepared by potentiodynamic deposition method,” Appl. Surf. Sci., 2013.

[86] H. Karami and E. Mohammadzadeh, “Synthesis of cobalt nanorods by the pulsed current electrochemical method,” Int. J. Electrochem. Sci., 2010.

[87] P. Paunović, O. Popovski, A. Dimitrov, D. Slavkov, E. Lefterova, and S. H. Jordanov, “Study of structural and electrochemical characteristics of Co-based hypo-hyper d-electrocatalysts for hydrogen evolution,” Electrochim. Acta, 2007.

[88] J. Chen, X. Wu, and A. Selloni, “Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure,” Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., 2011.

[89] M. Zhang, M. De Respinis, and H. Frei, “Time-resolved observations of water oxidation intermediates on a cobalt oxide nanoparticle catalyst,” Nat. Chem., 2014.

[90] W. Cao, J. Li, H. Chen, and J. Xue, “Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review,” J. Photonics Energy, 2014.

[91] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, and J. Xu, “Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review,” Adv. Electron. Mater.,

2015.

[92] M. A. Ansari, S. Mohiuddin, F. Kandemirli, and M. I. Malik, “Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): Improvement of regioregularity and energy band gap,” RSC Adv., 2018.

[93] S. H. Yoo, J. M. Kum, and S. O. Cho, “Tuning the electronic band structure of pcbm by electron irradiation,” Nanoscale Res. Lett., 2011.

[94] F. Wudl, “The Chemical Properties of Buckminsterfullerene (C60) and the Birth and Infancy of Fulleroids,” Acc. Chem. Res., 1992.

[95] E. L. Lim, C. C. Yap, M. H. H. Jumali, M. A. M. Teridi, and C. H. Teh, “A Mini Review: Can Graphene Be a Novel Material for Perovskite Solar Cell Applications?,” Nano-Micro Letters. 2018.

[96] J. E. S. Haggerty, “High-fraction brookite films from amorphous precursors,” Sci. Rep., 2017.

[97] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, “Organic solar cells: An overview,” J. Mater. Res., 2004.

[98] N. Yavuz, S. A. Yuksel, A. Karsli, and S. Gunes, “Inverted structure hybrid solar cells using CdS thin films,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2013.

[99] Ö. Yagci et al., “Effect of boric acid doped PEDOT:PSS layer on the performance of P3HT:PCBM based organic solar cells,” Synth. Met., 2016.

[100] P. I. Gouma and M. J. Mills, “Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 84, no. 3, pp. 619–622, Mar. 2001.

[101] A. V Keskin, M. Gençten, S. Bozar, M. B. Arvas, S. Güneş, and Y. Sahin, “Preparation of Anatase Form of TiO2 Thin Film at Room Temperature by Electrochemical Method as an Alternative Electron Transport Layer for Inverted Type Organic Solar Cells,” Thin Solid Films, p. 138093, 2020.

[102] “The Photocatalytic Activity and Compact Layer Characteristics of TiO2 Films Prepared Using Radio Frequency Magnetron Sputtering,” 2014.

[103] J. Du and H. Sun, “Polymer/TiO2 hybrid vesicles for excellent UV screening and effective encapsulation of antioxidant agents,” ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, no. 16, pp. 13535–13541, 2014.

[104] A. Ali Umar, “Poriferous microtablet of anatase TiO2 growth on an ITO surface for high-efficiency dye-sensitized solar cells,” Sol. Energy Mater. Sol.

Cells, vol. 122, pp. 174–182, 2014.

[105] J. Pan, G. Liu, G. Q. M. Lu, and H.-M. Cheng, “On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO2 Crystals,” Angew. Chemie Int. Ed., vol. 50, no. 9, pp. 2133–2137, Feb. 2011.

[106] J. N. Wilson and H. Idriss, “Effect of surface reconstruction of TiO2(001) single crystal on the photoreaction of acetic acid,” J. Catal., vol. 214, no. 1, pp. 46–52, Feb. 2003.

[107] K. M, C. S, M. CTT, G. JF, and J. JP, “Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium,” Thin Solid Films, vol. 451–52, pp. 86–92, 2004.

[108] M. Zafar, J.-Y. Yun, and D.-H. Kim, “Performance of inverted organic photovoltaic cells with nitrogen doped TiO2 films by atomic layer deposition,” Korean J. Chem. Eng., vol. 35, no. 2, pp. 567–573, 2018.

[109] K. L. Ou, “Titanium dioxide electron-selective interlayers created by chemical vapor deposition for inverted configuration organic solar cells,” J. Mater. Chem. A, 2013.

[110] M. K. Al-hashimi, B. Y. Kadem, and A. K. Hassan, “Rutile TiO2 films as electron transport layer in inverted organic solar cell,” J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2018.

[111] B. Y. Yu, “Efficient inverted solar cells using TiO2 nanotube arrays,” Nanotechnology, 2008.

[112] “Synthesis and Microwave Absorption Properties of Core-Shell Structured Co3O4-PANI Nanocomposites,” 2015.

[113] M. F. Gazulla, M. J. Ventura, and C. Andreu, “Characterization of Cobalt Oxides Transformations with Temperature at Different Atmospheres,” 2019.

[114] A. Salimi, R. Hallaj, S. Soltanian, and H. Mamkhezri, “Nanomolar detection of hydrogen peroxide on glassy carbon electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles,” Anal. Chim. Acta, vol. 594, no. 1, pp. 24–31, 2007.

[115] D. Gallant, M. Pézolet, and S. Simard, “Optical and physical properties of cobalt oxide films electrogenerated in bicarbonate aqueous media,” J. Phys. Chem. B, vol. 110, no. 13, pp. 6871–6880, 2006.

[116] C. J. Liu, S. Y. Chen, L. J. Shih, and H. J. Huang, “Fabrication of nanotubules of thermoelectric γ-Na0.7CoO2 using porous aluminum oxide membrane as supporting template,” Mater. Chem. Phys., vol. 119, no. 3, pp. 424–427, 2010.

[117] E. Aboelazm “Cobalt Oxide Supercapacitor Electrode Recovered from Spent Lithium-Ion Battery,” 2018.

[118] G. G. Amatucci, “CoO[sub 2], The End Member of the Li[sub x]CoO[sub 2] Solid Solution,” J. Electrochem. Soc., vol. 143, no. 3, p. 1114, 1996.

[119] E. A. Medina, I. Aleksandrova, and M. Karppinen, “Proton intercalation into different CoO2 layer matrices,” J. Solid State Chem., vol. 278, p. 120899, 2019.

[120] G. M. Kale, S. S. Pandit, and K. T. Jacob, “THERMODYNAMICS OF COBALT(II, III) OXIDE (Co3O4): EVIDENCE OF PHASE TRANSITION.,” Trans. Japan Inst. Met., vol. 29, no. 2, pp. 125–132, 1988.

[121] M. F. Gazulla, M. J. Ventura, and C. Andreu, “Characterization of Cobalt Oxides Transformations with Temperature at Different Atmospheres,” 2019.

[122] K. Bourikas, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, “Titanium dioxide (Anatase and Rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts,” Chemical Reviews, vol. 114, no. 19. American Chemical Society, pp. 9754–9823, 2014.

[123] A. L. da Silva, D. Hotza, and R. H. R. Castro, “Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for Nb 2 O 5 -doped-TiO2,” Appl. Surf. Sci., vol. 393, pp. 103–109, 2017.

[124] J. Xu, L.-F. Xu, J.-T. Wang, and A. Selloni, “The Reactivity of Anatase TiO2 (211) Surface and the Bond- Charge Counting Model,” in Titanium Dioxide, InTech, 2017.

[125] D.-P. Song, M.-J. Chen, Y.-C. Liang, C.-Y. Wu, Z.-J. Xie, and Q.-S. Bai, “Molecular dynamics simulation study on surface structure and surface energy of anatase,” Model. Simul. Mater. Sci. Eng., vol. 18, no. 7, p. 075002, 2010.

[126] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” Journal of Materials Science, vol. 46, no. 4. Springer, pp. 855–874, 2011.

[127] S. J. Smith, “Heat capacities and thermodynamic functions of TiO2 anatase

and rutile: Analysis of phase stability," Am. Mineral., vol. 94, no. 2–3, pp. 236–243, 2009.

[128] J. Muscat, V. Swamy, and N. M. Harrison, "First-principles calculations of the phase stability of TiO2," Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 65, no. 22, pp. 2241121–22411215, 2002.

[129] A. A. Gribb and J. F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO2," Am. Mineral., vol. 82, no. 7–8, pp. 717–728, 1997.

[130] S. Bauer, A. Pittrof, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, "Size-effects in TiO2 nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization," Electrochem. commun., vol. 13, no. 6, pp. 538–541, 2011.

[131] A. NAVROTSKY and O. J. KLEPPA, "Enthalpy of the Anatase-Rutile Transformation," J. Am. Ceram. Soc., vol. 50, no. 11, pp. 626–626, Nov. 1967.

[132] H. Zhang and J. F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," J. Mater. Chem., vol. 8, no. 9, pp. 2073–2076, 1998.

[133] Y. Xie, Y. Deng, C. Yang, Z. Zeng, Y. Li, and G. Chen, "CoOxfunctionalized IrO2-Sb2O5-SnO2anode with an enhanced activity and stability for electrocatalytic oxygen evolution," J. Alloys Compd., vol. 696, pp. 257–265, 2017.

[134] L. Tao and J. Zai, "Co 3O 4 nanorods/graphene nanosheets nanocomposites for lithium ion batteries with improved reversible capacity and cycle stability," J. Power Sources, vol. 202, pp. 230–235, 2012.

[135] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," Chem. Rev., vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.

[136] G. Lu, A. Linsebigler, and J. T. Yates, "The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO2(HO) surface," J. Chem. Phys., vol. 102, no. 11, pp. 4657–4662, 1995.

[137] D. Padayachee, A. S. Mahomed, S. Singh, and H. B. Friedrich, "Effect of the TiO2 Anatase/Rutile Ratio and Interface for the Oxidative Activation of n-Octane," ACS Catal., vol. 10, no. 3, pp. 2211–2220, 2020.

[138] N. Mazzeo, "Chemistry, Emission Control, Radioactive Pollution and Indoor

Air Quality, ” 2011.

[139] G. Laukaitis “Recent Advances in Technology Research and Education,'' 2018.

[140] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,” Chem. Rev., vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.

[141] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 1, no. 1. Elsevier, pp. 1–21, 2000.

[142] T. Watanabe, “Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass,” Thin Solid Films, vol. 351, no. 1–2, pp. 260–263, 1999.

[143] D. O. Scanlon, C. D. Charles and D. J. Buckeridge, “Band alignment of rutile and anatase TiO2,” Nat. Mater., vol. 12, no. 9, pp. 798–801, Sep. 2013.

[144] C. J. Howard, T. M. Sabine, and F. Dickson, “Structural and thermal parameters for rutile and anatase,” Acta Crystallogr. Sect. B, vol. 47, no. 4, pp. 462–468, 1991.

[145] S. Pavasupree, J. Jitputti, S. Ngamsinlapasathian, and S. Yoshikawa, “Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO2 nanopowders,” Mater. Res. Bull., vol. 43, no. 1, pp. 149–157, 2008.

[146] A. Ali Umar, S. N. Khatijah and Md Saad., “Poriferous microtablet of anatase TiO2 growth on an ITO surface for high-efficiency dye-sensitized solar cells,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 122, pp. 174–182, 2014.

[147] Y. Zhang, Y. Zhao, N. Cai, and S. Z. Xiong, “Preparation of anatase TiO2 nanotubes and their dye-sensitized solar cells,” Wuli Xuebao/Acta Phys. Sin., vol. 57, no. 9, pp. 5806–5809, 2008.

[148] E. Tsuji, N. Hirata, Y. Aoki, and H. Habazaki, “Preparation of non-annealed anatase TiO2 film on ITO substrate by anodizing in hot phosphate/glycerol electrolyte for dye-sensitized solar cells,” Mater. Lett., vol. 91, pp. 39–41, 2013.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: aysevidatkeskin@gmail.com

Makaleler

1. A. V. Keskin, M. Gençten, S. Bozar, M. B. Arvas, S. Güneş, and Y. Sahin, "Preparation of Anatase Form of TiO2 Thin Film at Room Temperature by Electrochemical Method as an Alternative Electron Transport Layer for Inverted Type Organic Solar Cells," Thin Solid Films, p. 138093, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138093.

Konferans Bildirileri

1. A. V. KESKİN, M. GENÇTEN, S. GÜNEŞ ve Y. ŞAHİN (2019). "Titanyum(IV)oksitin Elektrokimyasal Olarak Üretilmesi ve Bazı Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", İstanbul, Türkiye, 31.Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül 2019

Projeler

1. "Perovskit Güneş Pilleri İçin Farklı Elektron Transfer Katmanları Üretimi", BAP Yüksek Lisans Tez Projesi, FYL-2019-3740, Araştırmacı, 2019, Devam Ediyor

Ödüller

1. Tübitak 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursiyerliği, Mart 2018