T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOŞLUK AKTARIM MOLEKÜLLERİN TASARIMI VE UYGULAMALARI

Ceylan DOYRANLI

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Nevim SAN

Ocak, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOŞLUK AKTARIM MOLEKÜLLERİN TASARIMI VE UYGULAMALARI

Ceylan DOYRANLI tarafından hazırlanan tez çalışması 30.01.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nevim SAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Serap GÜNEŞ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Demet KARACA BALTA, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU, Üye
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emine Hilal MERT, Üye
Yalova Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Nevim SAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Yeni Nesil Perovskit Güneş Hücreleri için Boşluk Aktarım Moleküllerin Tasarımı ve Uygulamaları 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.

Ceylan DOYRANLI

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FCD-2021-4503 numaralı projesi, TÜBİTAK 2211-C Öncelikli alanlara yönelik yurt içi doktora burs programı (proje numarası 1649B031901099), TÜBİTAK 2214-A Yurt dışı doktora sırası araştırma burs programı (doktora öğrencileri için) (proje numarası 1059B142100318) ve YÖK 100/2000 doktora burs programı tarafından desteklenmiştir.

Anne

ve

Babama

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca çalışmamın danışmanlığını yürüten ve bilimsel tecrübelerinden yararlandığım, süreç boyunca bilimsel olarak katkılarının yanı sıra manevi olarak da desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Nevim San'a, tez çalışmamada organik moleküllerin tasarımı ve sentezi konusunda verdiği fikirlerin ve desteğin yanı sıra, bazı kimyasalların temini ve süreç boyunca laboratuvar altyapısını kullanmama olanak sağlamasından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Sermet Koyuncu'ya, perovskit güneş hücrelerinin bütün üretim aşamalarının yapılması konusunda laboratuvar altyapısını kullanıldığım ve süreç boyunca konuyla ilgili bilimsel bilgileriyle destek olan ve sürecin daha verimli ilerlemesine katkı sunan sayın hocam Prof. Dr. Serap Güneş'e çok teşekkür ederim.

Tez içeriğinde yer alan organik moleküllerin sentez aşamasında laboratuvar altyapısını kullandığım sevgili hocam Prof. Dr. Fatma Baycan'a teşekkür ederim.

Organik moleküllerin sentezi sırasında bazı kimyasalların temini, süreçte bilimsel ve motivasyon desteğinden dolayı merhum hocam Dr. Hakan Bilgiliye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım kapsamında yurtdışında geçirdiğim sürede laboratuvar altyapısını kullanımıma izin veren Prof. Dr. Guido Viscardi ve bu süreçte danışmanlığımı yürüten bilimsel tecrübelerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. Pierluigi Quagliotto'a ve MOF-Functional Organic Materials grubuna desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tezimin son aşamasında çalıştığım kalay temelli perovskit güneş hücreleri konusunda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve çalışma heyecanından etkilendiğim bilimsel çalışmalarıyla örnek aldığım sayın hocam Prof. Dr. Antonio Abate'ye ve bu süreçte laboratuvarda tecrübelerini paylaşan ve her zaman destek olan sevgili arkadaşım Dr. Giuseppe Nasti'ye ve süreçte mentorluğumu yürüten bilimsel bilgisinden ve tecrübelerinden yararlandığım, her zaman çalışma motivasyonuyla örnek aldığım sevgili arkadaşım Dr. Ece Aktaş'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın perovskite hücre üretimi sürecinde ve çalışmaların yayına hazırlanması sürecinde birlikte çalıştığım ve birlikte çalışmaktan keyif aldığım, bilimsel tecrübelerinden yararlandığım, her zaman çalışma motivasyonumu artıran sevgili çalışma arkadaşlarım Doç. Dr. Fatma Pınar Gökdemir Choi ve Dr. Hamed Moeini Alishah'a, laboratuvar çalışmalarında destek olan Dr. Sinem Bozar ve Cihangir Kahveci'ye ve bütün Organik Elektronik grubuna teşekkür ederim.

Doktora sürecim boyunca özellikle motivasyon konusunda sürekli desteklerini hissettiğim sevgili arkadaşlarım Cansu Kök, Selin Gümrükçü ve Burcu Tan'a çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan ve beni her zaman rahatlatan sevgili kardeşim Meyrem Doyranlı İnalbay'a, maddi, manevi her daim desteklerini hissettiğim değerli anne, babama ve bütün aileme çok teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FCD-2021-4503 numaralı Projesi'ne, YÖK 100/2000 doktora burs Programı'na, TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı'na, TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı'na desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ceylan DOYRANLI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ xi
KISALTMA LİSTESİ xii
ŞEKİL LİSTESİ xiii
TABLO LİSTESİ xvi
ÖZET xvii
ABSTRACT xix
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 9
1.3 Hipotez 10
2 PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ 11
2.1 Perovskit Kristal Yapısı 11
2.2 Perovskit Güneş Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensibi 11
2.2.1 Güneş Hücresi Parametreleri 14
2.3 Perovskit Güneş Hücrelerin Üretim Yöntemleri 15
2.3.1 Çözünür Süreç: Tek Basamaklı Metot 16
2.3.2 Çözünür Süreç: İki Basamaklı Metot 17
2.3.3 Buhar Destekli Çözünür Süreç 18
2.3.4 Termal Buharlaştırma Yöntemi 18
2.4 Perovskit Güneş Hücrelerinde Arayüzeyler 19
2.4.1 Elektron Taşıma Tabakası (ETL) 19
2.4.2 Boşluk Aktarım (Taşıma) Tabakası (HTL) 23
2.4.3 Aktif (Soğurucu) Tabaka 29
3 MATERYAL 33
3.1 Kullanılan Malzemeler 33
3.2 Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri 34
3.2.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) 34
3.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) 34
3.2.3 Kütle Spektroskopisi (MALDI-TOF MS) 34
3.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemleri 34
3.2.5 UV-Vis Spektrofotometresi 34

3.2.6 Floresans Spektrofotometresi 35
3.2.7 Döngüsel Voltametri Tekniği (CV) 35
3.2.8 Atomik Kuvvet ve Kelvin Prob Mikroskobu (AFM, KPFM) 35
3.2.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 35
3.2.10 Temas Açısı Analizi 35
3.2.11 Fotovoltaik Karaketrizasyon 35
4 BTBT MOLEKÜLÜN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULANMASI 36
4.1 Özet 36
4.2 Sonuç ve Tartışma 36
4.2.1 BTBT Küçük Molekülün Tasarımı ve Sentezi 36
4.2.2 Termal, Optik ve Elektrokimyasal Özellikler 37
4.2.3 BTBT Organik Küçük Molekülün DFT Hesaplamaları 41
4.2.4 Perovskit Güneş Hücrelerin Hazırlanması 42
4.2.5 Perovskit Güneş Hücrelerin Karakterizasyonu 43
4.2.6 Sentetik Yöntemler ve Prosedürler 51
5 QC-TPA ve QC-TPAOMe MOLEKÜLLERİN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULANMASI 54
5.1 Özet 54
5.2 Sonuç ve Tartışma 54
5.2.1 QC-TPA ve QC-TPAOMe Moleküllerin Tasarımı ve Sentezi 54
5.2.2 Termal, Optik ve Elektrokimyasal Özellikler 55
5.2.3 QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerin DFT hesaplamaları 58
5.2.4 Öncü Çözeltilerin ve Perovskit Güneş Hücrelerin Hazırlanması 62
5.2.5 Perovskit Güneş Hücrelerin Karakterizasyonu 63
5.2.6 Sentetik Yöntemler ve Prosedürler 73
5.2.6.5 3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-hegzil-9H- 76
6 QC-HBT MOLEKÜLÜN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULANMASI 79
6.1 Özet 79
6.2 Sonuç ve Tartışma 79
6.2.1 QC-HBT Molekülün Tasarımı ve Sentezi 79
6.2.2 Termal, Optik ve Elektrokimyasal Özellikler 80
6.2.3 QC-HBT molekülün DFT hesaplamaları 83
6.2.4 Sn-Temelli Perovskit Güneş Hücrelerin Hazırlanması 85
6.2.5 Perovskit Güneş Hücrelerin Fotovoltaik Karakterizasyonları 86
6.2.6 Sentetik Yöntem ve Prosedür 92

7 SONUÇ VE ÖNERİLER **93**
KAYNAKÇA **99**
A FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS (MALDI-TOF) GRAFİKLERİ **115**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **126**

SİMGE LİSTESİ

V_{oc}	Açık Devre Gerilimi
Eg	Bant Boşluğu
R_s	Çözelti Direnci
λ	Dalgaboyu
FF	Dolgu Faktörü
C_{dl}	Film Kapasitansı
P_{in}	Gelen Işığın Şiddeti
η	Hücre Güç Dönünmüşüm Verimi
J_{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
V_{mpp}	Maksimum Gerilim Güç Noktası
R_{ct}	Yük Transfer Direnci
W	Warburg Empedansı

KISALTMA LİSTESİ

ACN	Asetonitril
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CV	Döngüsel Voltametri
DMF	Dimetilformamid
DMSO	*N,N*-dimetil sülfoksit
DKM	Diklorometan
ETL	Elektron Taşıyıcı Tabaka
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GBL	γ-Butyrolactone
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
HTL	Boşluk taşıyıcı tabaka
HTM	Boşluk Aktarım Malzemesi
IPCE	Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi
IPA	2-propanol
ITO	İndiyum Kalay Oksit
KPFM	Kelvin prob mikroskobu
LUMO	En Düşük Dolu Olmayan Moleküler Orbital
MAI	Metilamonyum iyodür
MPP	Maksimum Güç Noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
SCLC	Boşluk-yük-sınırı Akımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 ABD Enerji Bilgi İdaresi verilerine göre dünya enerji tüketimi [4] 1

Şekil 1.2 Sürdürülebilir enerji kaynakları [7] 2

Şekil 1.3 Cihaz yapısı a) çift katmanlı heteroeklem b) hacim heteroeklem c) çalışma prensibi [25] 5

Şekil 1.4 Organik boya duyarlı nano-kristal yapılı TiO_2 güneş hücresinin yapısı [27] 6

Şekil 1.5 Perovskit güneş hücreleri ile ilgili yayınların yıllara göre değişimi (2022 yılı verileri kasım ayına kadar olan süreci içermektedir) [33] 8

Şekil 1.6 Üçüncü nesil güneş hücre teknolojisinden elde edilen en yüksek verim değerleri [34] 9

Şekil 2.1 Perovskit kristal yapısı [36] 11

Şekil 2.2 Perovskit güneş hücrelerin farklı mimari yapıları. a) n-i-p tipi gözenekli yapı, b) n-i-p tipi düzlemsel yapı, c) p-i-n tipi düzlemsel yapı, d) p-i-n tipi gözenekli yapı [39] 12

Şekil 2.3 Perovskit güneş hücrelerinde enerji seviyeleri ve elektron transfer süreçlerinin şematik gösterimi [37] 13

Şekil 2.4 Fotovoltaik güneş hücrelerinde akım-gerilim (I-V) grafiği [41] 14

Şekil 2.5 Işık altında bir güneş hücresinin elektriksel devre şeması [43] 15

Şekil 2.6 Tek basamaklı metot ile perovskit filmin elde edilmesinin şematik gösterimi [47] 17

Şekil 2.7 İki basamaklı metot ile perovskit filmin elde edilmesinin şematik gösterimi a) dönü kaplama b) daldırma ile kaplama [47] 18

Şekil 2.8 Buhar destekli çözünür süreç yöntemi ile perovskit filmin elde edilmesinin şematik gösterimi [47] 18

Şekil 2.9 Termal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi [47] 19

Şekil 2.10 Perovskit güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan elektron taşıma malzemeleri [56] 20

Şekil 2.11 İnorganik boşluk taşıyıcı malzemelerin enerji seviyeleri [76] 24

Şekil 2.11 a) Spiro-OMeTAD'ın molekül yapısı b) tBP, LiTFSI, F4TCNQ ve FK209'un molekül yapıları [73] 26

Şekil 2.12 Organik küçük molekül HTM örnekleri [90] 28

Şekil 2.13 Polimer HTM örnekleri [90] 29

Şekil 2.14 Sn-temelli perovskit güneş hücrelerin gelişimi [109] 31

Şekil 4.1 BTBT molekülün sentezinde izlenen sentetik yol (i) $C_6H_{13}Br$, t-BuOK, MeOH (ii) HBr, Br_2 (iii) K_2CO_3(sulu), Toluen, $Pd(PPh_3)_4$, TEAH 37

Şekil 4.2 BTBT'nin termal analizi 38

Şekil 4.3 BTBT'nin DSC analizi 38

Şekil 4.4 BTBT'nin UV-Vis ve Floresans Spektrumu [117] 39

Şekil 4.5 BTBT'nin GCE üzerinde 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı [117] 41

Şekil 4.6 BTBT elektroaktif molekülün teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleri değerleri [117] 42

Şekil 4.7 Perovskit güneş hücreleri üretim süreci ve cihaz konfigürasyonu 43

Şekil 4.8 PEDOT:PSS/Perovskit ve BTBT/PEDOT:PSS/Perovskit tabakaların SEM görüntüleri [117] 44

Şekil 4.9 Sırasıyla ITO/PEDOT:PSS ve ITO/BTBT/PEDOT:PSS filmlerin temas açıları analizleri 45

Şekil 4.10 a) PEDOT:PSS ve b) BTBT/PEDOT:PSS AFM sonuçları [117] 45

Şekil 4.11 a) Aydınlık ve b) karanlık akım yoğunluğu-voltaj eğrileri [117] 46

Şekil 4.12 a) 54 hücrelik bir grup hücre için fotovoltaik parametrelerin dağılımı b) verim değerlerinin Gaussian eğrisi ile dağılımı c) en iyi hücrelerin kararlılık değerleri [117] 47

Şekil 4.13 EIS analizi için kullanılan devre modeli [117] 48

Şekil 4.14 EIS ve Fitted EIS spektrum a)ITO/PEDOT:PSS b) ITO/BTBT/PEDOT:PSS [117] 49

Şekil 4.15 a) ITO, b) ITO/PEDOT:PSS, c) ITO/BTBT/PEDOT:PSS numunelerin KPFM görüntüleri [117] 50

Şekil 4.16 B-1 Sentez Reaksiyonu 51

Şekil 4.17 B-2 sentez reaksiyonu 51

Şekil 4.18 BTBT molekülün sentez reaksiyonu 52

Şekil 5.1 QC monomerin sentezinde izlenen sentetik yol (i) HBr, Br_2 (ii) $NaBH_4$, $CoCl_2$, THF, EtOH (iii) $C_6H_{13}Br$, KOH, 18-Crown-6, Toluen (iv) $AlCl_3$, $C_2O_2Cl_2$, CH_2Cl_2 (v) PTSA, Toluen 55

Şekil 5.2 QC-TPA ve QC-TPAOMe sentezinde izlenen sentetik yol (vi) K_2CO_3(2M), Toluen, $Pd(PPh_3)_4$, TEAH 55

Şekil 5.3 QC-TPA ve QC-TPAOMe için N_2 atmosferinde termal analiz eğrileri a) TGA ve b)DSC [131] 56

Şekil 5.4 QC-TPA ve QC-TPAOMe için kloroform içersinde UV-Vis absorpsiyon ve Floresans spektrumları [131] 57

Şekil 5.5 QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerinin GCE ile 0,1 M $TBAPF_6$/DKM elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı [131] 58

Şekil 5.6 a) QC-TPA b) QC-TPAOMe elektroaktif moleküllerin teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleri değerleri [131] 61

Şekil 5.7 Perovskit güneş hücreleri üretim süreci 63

Şekil 5.8 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe tabakları için a) atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri b) temas açısı analiz görüntüleri [131] 64

Şekil 5.9 a) Kullanılan eşdeğer devre modeli (R(Q(RW)) b) 0,1 M TBAPF6/ACN çözeltisinde ITO/NiO_x, ITO/ NiO_x/QC-TPA ve ITO/ NiO_x/QC-TPAOMe için ölçülen ve hesaplanan Nyquist eğrileri [131] 65

Şekil 5.10 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe üzerinde geliştirilen perovskit tabakaların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri [131] 66

Şekil 5.11 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe tabakaların a) sadece boşluk taşıyıcı cihazların karanlık SCLC eğrileri b) absorbans eğrileri ve Urbach grafikleri [131] 67

Şekil 5.12 a) KPFM analizi b) tabakların enerji seviyeleri diyagramı, kesikli çizgiler WF değerlerini ifade etmektedir [131] 68

Şekil 5.13 Perovskit güneş hücrelerin J-V grafikleri a) aydınlık b) karanlık c) 15 hücrenin PV parametreleri dağılımı [131] 69

Şekil 5.14 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe'nin a) karalı hal b) zamana bağlı fotolüminesans spektrumları [131] 71

Şekil 5.15 NiOx, NiOx/QC-TPA ve QC-TPAOMe tabakalrından oluşan perovskit güneş hücrelerin kararlılıkları [131] 72

Şekil 5.16 A-1 sentez reaksiyonu 73

Şekil 5.17 A-2 sentez reaksiyonu 74

Şekil 5.18 C-1 sentez reaksiyonu 74

Şekil 5.19 C-2 sentez reaksiyonu 75

Şekil 5.20 QC sentez reaksiyonu 76

Şekil 5.21 QC-TPA ve QC-TPAOMe sentez reaksiyonu 77

Şekil 6.1 QC-HBT molekülün sentezinde izlenen sentetik yol (i) K_2CO_3(2M), Toluen, $Pd(PPh_3)_4$, TEAH 80

Şekil 6.2 QC-HBT molekülün termal karakterizasyonu 80

Şekil 6.3 QC-HBT molekülün DSC analizi 81

Şekil 6.4 QC-HBT molekülün kloroform içerisinde UV-Vis absorpsiyon ve Floresans spektrumu 82

Şekil 6.5 QC-HBT molekülün GCE ile elektrot 0,1 M TBAPF6/DKM elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı 83

Şekil 6.6 QC-HBT molekülün DFT hesaplamaları 84

Şekil 6.7 Perovskit güneş hücresi yapısı 86

Şekil 6.8 a) Aydınlık b) karanlık akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrileri c) 22 hücreden oluşan ileri (İ)-geri (G) tarama PV parametreleri dağılımı 87

Şekil 6.9 PEDOT ve QC-HBT için ileri-geri akım yoğunluğu- voltaj eğrileri 89

Şekil 6.10 PEDOT ve QC-HBT için a) IPCE b) MPP eğrileri 91

Şekil 6.11 QC-HBT'nin sentez reaksiyonu 92

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 BTBT molekülün termal özellikleri 39
Tablo 4.2 BTBT Molekülün Optik ve Elektrokimyasal verileri 41
Tablo 4.3 Perovskit güneş hücrelerin fotovoltaik performansları 46
Tablo 4.4 ITO/PEDOT:PSS ve ITO/BTBT/PEDOT:PSS EIS değerleri 49
Tablo 5.1 QC-TPA ve QC-TPAOMe için termal, optik ve elektrokimyasal veriler 58
Tablo 5.2 ITO/NiO_x, ITO/NiO_x/QC-TPA ve ITO/NiO_x/QC-TPAOMe için EIS verileri 65
Tablo 5.3 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe perovskit güneş hücrelerin fotovoltaik parametreleri 70
Tablo 6.1 QC-HBT molekülü için termal, optik ve elektrokimyasal değerler 83
Tablo 6.2 QC-HBT için fotovoltaik parametreler 88
Tablo 6.3 QC-HBT ve PEDOT için fotovoltaik parametreler 90

ÖZET

Yeni Nesil Perovskit Güneş Hücreleri İçin Boşluk Aktarım Moleküllerin Tasarımı ve Uygulamaları

Ceylan DOYRANLI

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nevim SAN

Donör-akseptör-donör (D-A-D) tipi küçük organik moleküller kolay sentezlenmeleri ve elektronik enerji seviyelerinin (HOMO-LUMO) kolay ayarlanabilir olması gibi özelliklerinden dolayı perovskit güneş hücrelerinde arayüzey veya boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılmaktadırlar.

Tez kapsamında dört farklı D-A-D tipi küçük organik molekül (BTBT, QC-TPA, QC-TPAOMe ve QC-HBT) sentezi gerçekleştirilerek yapısal, termal, optik, elektrokimyasal karakterizasyonları ve teorik (DFT) hesaplamaları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, DSC, TGA, UV-Vis ve CV teknikleriyle gerçekleştirildi. Sentezlenen ve karakterizasyonu gerçekleştirilen organik moleküllerin uygulamaları ters çevrilmiş perovskit güneş hücrelerinde arayüzey ve boşluk taşıyıcı tabaka olarak cihaz uygulamaları başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. BTBT molekülü ITO/BTBT/PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$/PCBM/Al cihaz yapısında arayüzey malzemesi olarak kullanılarak cihaz güç dönüşüm verimini %9,65 değerinden %11,6 değerine geliştirilmiştir. QC-TPA ve QC-TPAOMe organik küçük moleküller ise ITO/NiO_x/QC-TPA veya QC-TPAOMe/$CH_3NH_3PbI_3$/PCBM/BCP/Ag cihaz yapısında NiOx/perovskit arayüzeyinde kullanılmıştır. Arayüzey olarak organik moleküllerin kullanılmasıyla elde edilen cihazlarda J_{sc} ve FF değerleri geliştiği ayrıca

elde edilen cihazların güç dönüşüm verimi referans cihaz olan NiO_x ve QC-TPA, QC-TPAOMe cihazları için sırasıyla %10,03; %14,46 ve %13,21 olarak kaydedildi. Perovskit güneş hücrelerinin yüzey morfolojileri SEM analizleri ile boşluk taşıyıcı tabakaların ise AFM analizleri ile incelendi. Her iki çalışmada da perovskit güneş hücrelerin üretim süreçleri metal kontağın termal olarak buharlaştırılması hariç glovebox dışında yüksek bağıl nemli ortamda gerçekleştirildi. Son aşamada QC-HBT molekülü kurşun içermeyen (kalay-temelli) perovksit yapısında boşluk taşıyıcı tabaka olarak uygulaması yapıldı. ITO/QC-HBT/$FA_{0.94}Cs_{0.01}EDA_{0.05}SnI_3$/C60/BCP/Ag cihaz yapısında elde edilen cihazların fotovoltaik karakterizasyonları gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Perovskit güneş hücreleri, Fotovoltaik, Boşluk aktarım malzemesi, Organik küçük molekül

ABSTRACT

Design and Application of Hole Transfer Materials for New Generation Perovskite Solar Cells

Ceylan DOYRANLI

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nevim San

Donor-acceptor-donor (D-A-D) type small organic molecules are used as an interface or hole transport layer in perovskite solar cells due to their easy synthesis and tunable of electronic energy levels (HOMO-LUMO). In this thesis, four novel D-A-D type small organic molecules (BTBT, QC-TPA, QC-TPMOMe, and QC-HBT) were synthesized. Then their structural, thermal, optical, and electrochemical characterization and theoretical (DFT) calculations were performed by ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, DSC, TGA, UV-Vis, and CV techniques. Device application of synthesized and characterized organic molecules were successfully employed as an interface and hole transport layers in inverted perovskite solar cells. The BTBT molecule was used as the interface material in the ITO/BTBT/PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$/PCBM/Al device configuration and the device power conversion efficiency was improved from 9.65% to 11.6%. QC-TPA and QC-TPAOMe organic small molecules were performed in the device configuration of ITO/NiO_x/QC-TPA or QC-TPAOMe/$CH_3NH_3PbI_3$/PCBM/BCP/Ag in the NiO_x/perovskite interface. Modification as an interlayer of organic molecules improved Jsc and FF values, and the power conversion efficiency of the devices boosted from 10.03% to 14.46% and 13.21% with NiO_x, QC-TPA, and QC-TPAOMe, respectively. The surface morphologies of the perovskite layers were analyzed by SEM analysis, and the hole

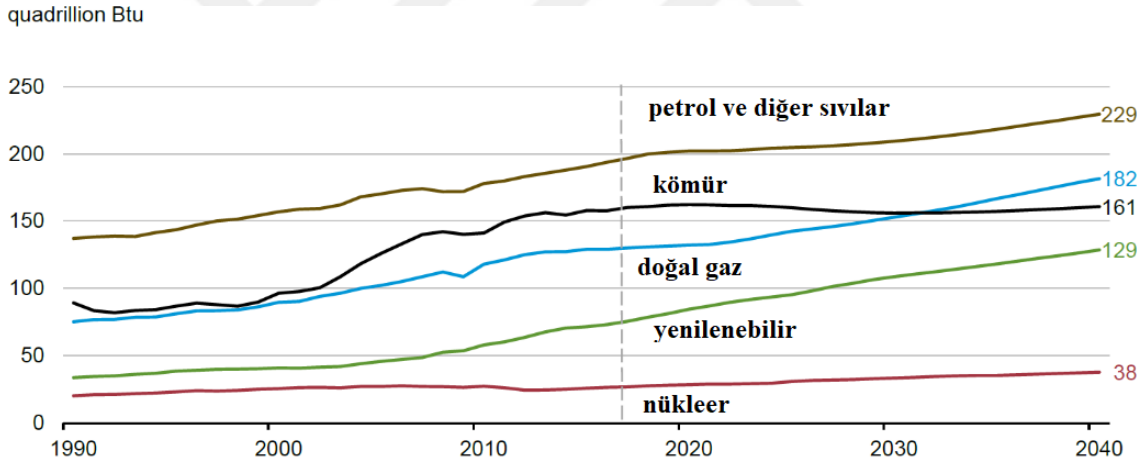
transport layers were analyzed by AFM technique. In both studies, the fabrication of perovskite solar cells were carried out in a high relative humidity environment outside the glovebox, except for the thermal evaporation of metal contacts. In the last step, the QC-HBT small organic molecule was applied as a hole transport layer in lead-free (tin-based) perovskite solar cells. Photovoltaic characterization of the devices (ITO/QC-HBT/ $FA_{0.94}Cs_{0.01}EDA_{0.05}SnI_3$/C60/BCP/Ag) were performed.

Keywords: perovskite solar cells, photovoltaic, hole transport layer, organic small molecules

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

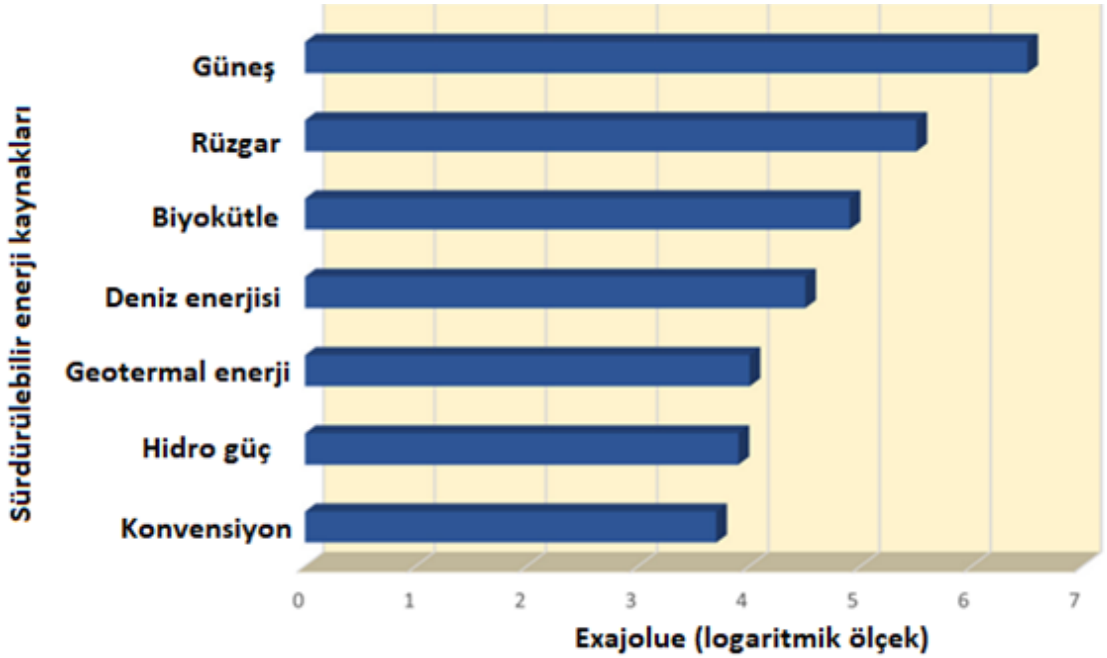
Dünyada artan insan nüfusuna paralel olarak gıda, su ve enerjiye olan talep de artmaktadır. Enerji taleplerini karşılamak için enerji üretim süreçlerinin sürdürülebilir, düşük maliyetli, çevre dostu gibi birçok özelliği taşıması gerekmektedir [1]. Günümüzde dünya, enerji ihtiyacını daha çok kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan karşılamaktadır [2] ve bu durumun 2040 yılına kadar devam etmesi beklenmektedir (Şekil 1.1). Artan enerji ihtiyacıyla birlikte fosil yakıtlarının aşırı tüketilmesi çevreyi olumsuz etkileyen asit yağmurlarına, hava kirliliğine ve küresel ısınmaya neden olmaktadır [3].



Şekil 1.1 ABD Enerji Bilgi İdaresi verilerine göre dünya enerji tüketimi [4]

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre iklim değişikliği insan yaşamını ve sağlığını çeşitli şekillerde etkilemektedir. Bunlar yaşam için temel ihtiyaç olan temiz hava, güvenli içme suyu ve besleyici gıda temini gibi ihtiyaçları doğrudan etkilemektedir. İklim değişikliğinin 2030 ve 2050 yılları arasında yetersiz beslenme, çeşitli hastalıklar ve ısı kaynaklı yıllık yaklaşık 250 000 ölümün olabileceği tahmin edilmektedir [5]. Küresel ısınma ve iklim değişikliğine etkisi olan geleneksel enerji kaynaklarının kullanımının sınırlandırılması ve sera gazı salınımının azaltılması hedefi Paris Anlaşması ile birçok ülke tarafından kabul edilmiştir. Fosil kaynaklı

enerji kullanımını azaltmayı hedefleyen ülkeler çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına yatırımlarını artırmakta ve bu alanda bilim insanları etkin çalışmalar sürdürmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak genellikle güneş, rüzgâr, biyokütle, hidroelektrik ve gelgit enerji kaynakları kullanılmaktadır. Yenilenebilir enerjinin avantajları bilinmesine rağmen bu alan 2006 yılında enerji ihtiyacının sadece %1,5'i sağlamıştır ancak 2030 yılında bu oranın %1,8'e çıkması beklenmektedir [6]. Şekil 1.2'de günümüzde kullanılan yenilenebilir enerji kaynaklarına yer verilmiştir [7].



Şekil 1.2 Sürdürülebilir enerji kaynakları [7]

Güneş enerjisi elektromanyetik spektrumda kızılötesinden ultraviyole bölge boyunca radyasyon olarak dünyaya ulaşır. Güneşten gelen bu radyasyonu kullanarak elektrik enerjisine çeviren sistemlere fotovoltaik sistemler denir [8].

İlk silisyum fotovoltaik güneş hücresi 1954 yılında Gerald Pearson ve Calvin Fuller tarafından Bell Laboratuvarlarında yaklaşık %6 verim ile geliştirilmiştir [9]. Gerçekleştirilen bu çalışmadan günümüze silisyum inorganik tabanlı güneş hücreleri haricinde birçok yeni nesil hücre geliştirilmiştir fakat bu alanda ticarileşme imkanını sadece silisyum tabanlı güneş hücreleri bulabilmiştir. İnorganik silisyum fotovoltaik hücreler birinci nesil hücre olarak adlandırılırken, kadmiyum tellür (CdTe) güneş hücreleri, bakır indiyum galyum disellenür (CIGS) güneş hücreleri ikinci nesil, organik güneş hücreleri, boya duyarlı güneş hücreleri

(DSSCs), organik-inorganik hibrit perovskit güneş hücreleri (PSCs) üçüncü nesil olarak bilinmektedir [10].

Günümüzde silisyum tabanlı laboratuvar güneş hücrelerinde güç dönüşüm verimliliği tek kristal yapılı hücrelerde yaklaşık %27,6, çok kristal yapılı hücrelerde %23,3 [11] ve amorf yapılı silisyum hücrelerinde ise yaklaşık %14 seviyelerine ulaşılmıştır ancak ticari olarak kullanılan tek kristal silisyum yapılı güneş hücrelerinin verimi ancak %13-19 civarına ulaşabilmiştir [12]. 1961 yılında William Shockley ve Hans Queisser tarafından teorik bir hesaplama ile tek p-n bağlantılı 1,34 eV band boşluğuna sahip bir cihazın maksimum güç dönüşüm veriminin yaklaşık %33,7 olabileceği hesaplanmıştır [13] bu hesaba da Shockley-Queisser (SQ) limiti denmektedir.

Silisyum malzemesi ideal bir güneş hücresi için oldukça dar bir bant boşluğuna (1.12 eV) sahiptir bu yüzden yeterince güneş ışığını soğurabilmesi için nispeten daha kalın silisyum tabakasına ihtiyaç duymaktadır. Ancak soğurucu tabakanın kalınlığı elde edilen güneş hücrelerinin maliyetini artırmasının yanı sıra katı ve daha kırılgan hale getirir dolayısıyla pazar arayışını da olumsuz etkilemektedir. Silisyum yeryüzünde en bol bulanan elementlerden biri olmasına rağmen, silisyum tabanlı güneş hücrelerinin üretimi için silisyumun saflaştırma ve kristallendirme süreçleri oldukça maliyetlidir [14][15][16]. Bu dezavantajlarından dolayı araştırmacılar ikinci nesil güneş hücresi olarak bilinen ince film güneş hücreleri üzerine çalışmalar yapmaya başlamışlardır.

İkinci nesil güneş hücreleri maliyet açısından daha ucuz olan bir substrat üzerine 10 μm veya daha az kalınlıkta ince filmlerin hazırlanmasıyla elde edilir. Bu nedenle üretim açısından silisyum temelli hücre muadillerine göre maliyeti oldukça düşüktür. İkinci nesil güneş hücresi üretiminde bugüne kadar amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum disellenür (CIGS) yapıları kullanılmıştır [17].

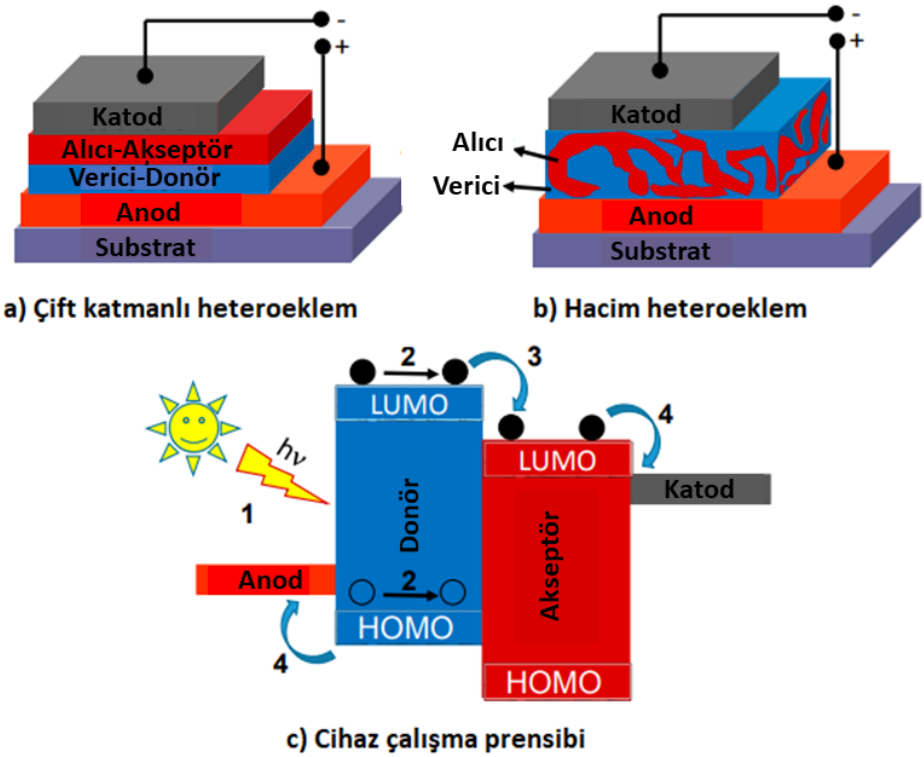
Silisyumdan daha yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olan CdT ve CIGS ince film güneş hücrelerinde sırasıyla %22,1 ve %23,4 güç dönüşüm performansı elde edilmiştir [18]. Her ne kadar silisyum temelli güneş hücrelerine kıyasla sayısız avantajları olsa da yüksek verimli büyük ölçekli ince film modüllerinin üretilmesinin zor olması ve tellür, indiyum ve selenyumun doğada az bulunması, kadminyumun

toksik olmasından dolayı ticari uygulamaları sınırlanmıştır [18][19][14]. Birinci ve ikinci nesil güneş hücrelerinde uygun verim değerlerine ulaşılsa bile inorganik malzemeler kullanılarak elde edildiklerinden, üretim esnasında yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyarlar bu da üretim maliyetini oldukça yükseltmektedir. Bu durum araştırmacıları daha düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir malzeme arayışına yönlendirmiştir.

1977 yılında Hideki Shirakawa, Alan Heeger ve Alan MacDiarmid tarafından yapılan bir çalışmada trans-poliasetilen polimeri halojen buharına maruz bırakıldığında iletkenliğinin on milyon kat artığı gösterilmiş ve bu çalışma ile yalıtkan plastik olarak görülen organik polimerlere olan bakışı tamamen değiştirmiştir. Çığır açan bu başarılı çalışma sonrasında 2000 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa Nobel Kimya Ödülünü kazanmışlardır [20] [21], bu başarılı keşiften sonra organik güneş hücreleri araştırmacılar tarafından daha çok ilgi görmeye başlamıştır. Tang ve arkadaşlarının önerdiği diğer önemli bir yöntem ise donör ve akseptör özellik gösteren organik moleküllerin bir araya getirilerek kullanılmasıdır, yapılan bu çalışmada yaklaşık %1 verim elde edilmiştir [22]. Diğer bir dönüm noktası olan çalışma ise 1992 yılında Sarıçiftçi ve arkadaşları tarafından yeni bir akseptör grup olarak C60 ([60] Fullerene) molekülünün uygulanması ve farklı cihaz yapısının geliştirilmesi olmuştur. Bu çalışma ile birlikte gelişmeler daha çok cihaz mimarisi, işleme koşulları ve yeni malzemelerin tasarımına odaklanmıştır [23].

Organik fotovoltaikler temelde pi (π)-konjuge yapıda polimer ve küçük moleküllerin aktif tabaka olarak kullanılmasına dayanır. Organik moleküllerin uygun ve ayarlanabilir elektronik özelliklerinin bulunması, üretim maliyetinin düşük olması, çözücü işlemleriyle kolayca işlenebilmesi, büyük ve esnek yapılara uygulanabilmesi [24] gibi birçok özelliği bakımından inorganik türevlerine göre daha avantajlıdır.

Organik fotovoltaik hücrelerin cihaz yapısına bakıldığında Şekil 1.3'te görüldüğü gibi çift katmanlı heteroeklem ve hacim heteroeklem yapılar olarak sınıflandırılabilirler [25].

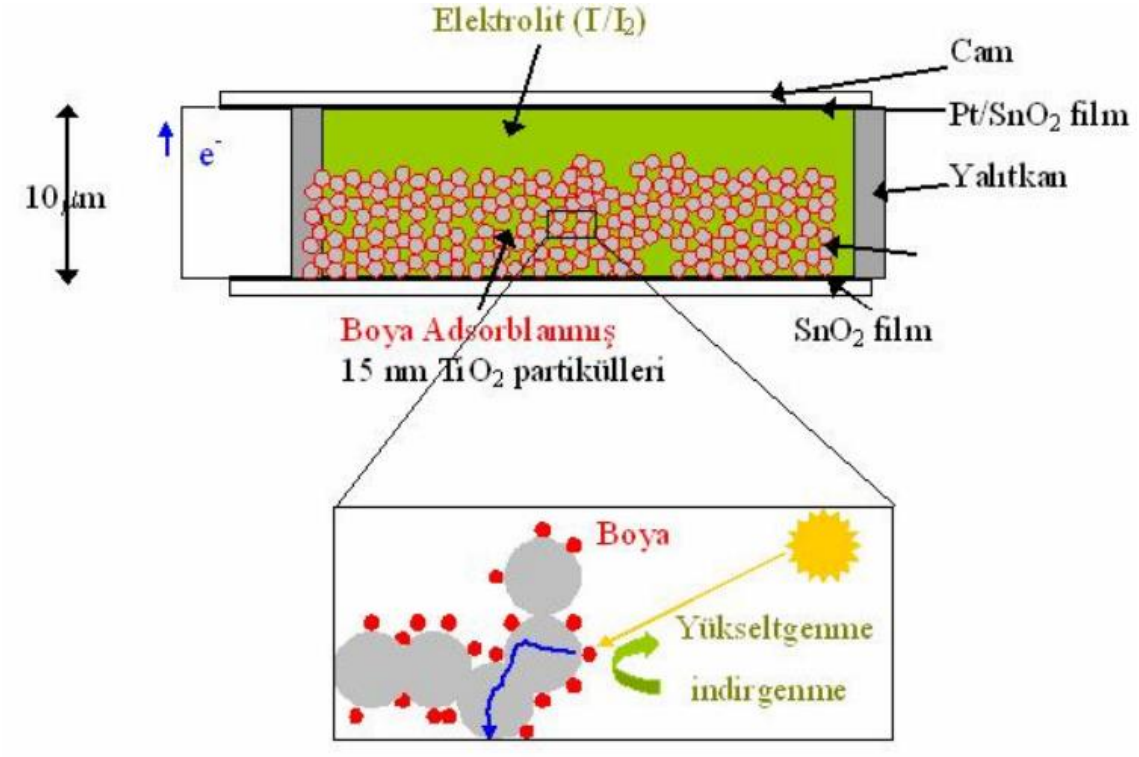


Şekil 1.3 Cihaz yapısı a) çift katmanlı heteroeklem b) hacim heteroeklem c) çalışma prensibi [25]

Organik güneş hücrelerin çalışma prensibi Şekil 1.3'te görüldüğü gibi dört adımda gerçekleşmektedir: (i) donör molekül tarafından ışığın soğurulması ve eksitonun (elektron-boşluk çifti) oluşması; (ii) aktif katman içerisine eksitonun difüzyonu; (iii) eksitonun donörun LUMO'sundan (en düşük boş moleküler orbital) akseptörün LUMO'suna ayrılması; (iv) elektrotlarda serbest yüklerin toplanması [25].

Üçüncü nesil fotovoltaik teknolojinin diğer bir üyesi ise boya duyarlı güneş hücreleridir (DSSCs). İlk yüksek verimli boya duyarlı güneş hücresi 1991 yılında Michael Grätzel and Brian O'Regan tarafından çalışılmıştır [26]. Boya duyarlı güneş hücreleri, katı hal yarı iletken malzemelere dayanan birinci ve ikinci nesil fotovoltaik hücrelerden farklı olarak sıvı ve katı fazların birleşmesiyle oluşur [26].

Boya duyarlı güneş hücrelerinin yapısı: flor katkılı kalay oksit F:SnO_2 (FTO) veya indiyum kalay oksitten (ITO) oluşan şeffaf iletken oksit (TCO) içeren bir cam levha, TiO_2, boya, redoks elektrolit ve karşıt elektrolit olarak platinyum kaplı şeffaf cam yüzeyden sandviç şeklinde oluşmaktadır (Şekil 1.4) [14].

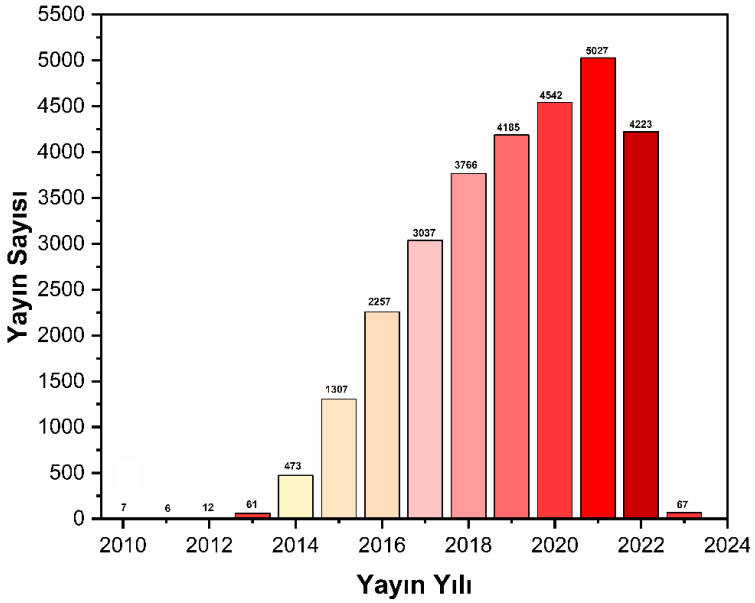


Şekil 1.4 Organik boya duyarlı nano-kristal yapılı TiO_2 güneş hücresinin yapısı [27]

Boya duyarlı güneş hücreleri düşük maliyet, üretim kolaylığı, toksik olmayan malzemelerin kullanılması ve geniş yüzey alanına sahip gözenekli TiO_2 malzemesinin kullanılması gibi birçok avantajı vardır. Tüm bu avantajlarına rağmen yapıda kullanılan sıvı elektrolitin zamanla sızması veya kuruması nedeni ile bu güneş hücrelerinde kararlılık problemlerine neden olmaktadır. Bu problemin çözümlerinden bir tanesi katı hal boşluk taşıyıcı malzeme kullanılmasıdır. Sıvı elektrolitler ile katı boşluk taşıyıcı malzemelerin (inorganik, organik, polimer veya küçük moleküller yapıda) yer değiştirilmesi sonucunda katı hal boya duyarlı güneş hücreleri elde edilmiştir [28]. 2009 yılında Miyasaka ve grubu tarafından boya duyarlı güneş hücrelerinde boya yerine perovskit olarak adlandırılan organik-inorganik metal halojenür ($CH_3NH_3PbBr_3$ ve $CH_3NH_3PbI_3$) malzemelerin kullanılmasıyla ilk defa perovskit güneş hücresi çalışılmış ve bu çalışmada %3,81 verim elde edilmiştir [29]. Ancak bu çalışmanın yapıldığı dönem boya duyarlı güneş hücrelerinden elde edilen verim %10 civarı olduğundan ilk defa soğurucu tabaka olarak kullanılan perovskit malzemesi dikkat çekmemiştir [30]. Bu alanda ilk defa en dikkat çekici çalışmalar 2012 yılında yapılmıştır. Park, Grätzel ve arkadaşları 2012 yılında yaptığı bir çalışmada elektron aktarım tabakası olarak kullanılan mezo-

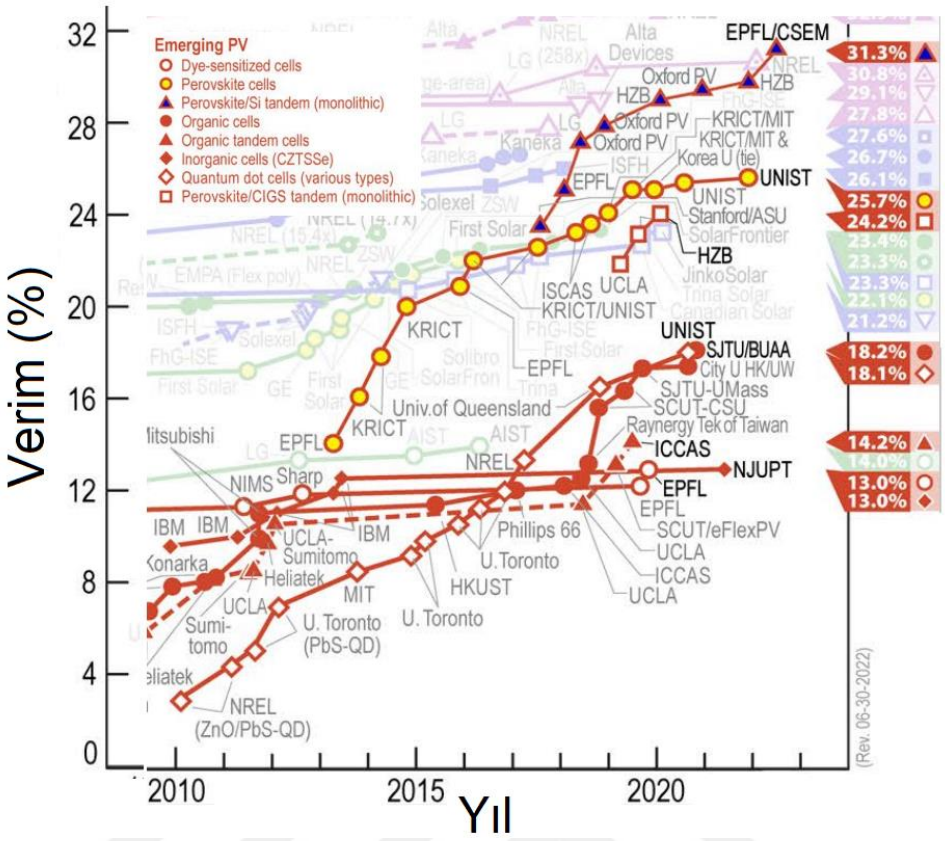
gözenekli TiO_2 tabakası üzerine soğurucu tabaka olarak metilamonyum kurşun iyodür $(CH_3NH_3)PbI_3$ nanopartikülleri (NPs) ve bu tabakanın üzerine ise boşluk aktarım malzemesi olarak sıvı elektrolit yerine spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene) kullanmışlardır. Bu çalışma sonucunda cihaz performansı verileri kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 17 mA/cm^2, açık devre gerilim (V_{OC}) 0,888 V, dolgu faktörü (FF) 0,62 ve %9,7 hücre verimi elde edilmiştir. Bu çalışma ile o tarihe kadar elde edilmiş en yüksek cihaz verimi olmasının yanı sıra sıvı elektrolitlere ile kıyaslandığında daha karalı bir cihaz yapısına sahip olduğu olduğu gösterilmiştir [31].

Aynı yıl Snaith ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise n-tipi cihaz yapısında mezo-gözenekli TiO_2 ve yalıtkan Al_2O_3 varlığında ve yokluğunda üzerine aktif tabaka olarak $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ve boşluk taşıyıcı tabaka olarak katı spiro-OMeTAD kullanılarak elde edilen güneş hücrelerin performansları incelenmiştir. Yalıtkan Al_2O_3 varlığında hücrenin açık devre gerilimi (V_{oc}) artığı ve verimin %10,9 olduğu rapor edilmiştir. Yalıtkan Al_2O_3 varlığında perovskit tabakasında elektron taşınmasının daha hızlı olduğu ve dolayısıyla perovskit tabakasının sadece soğurma yapmadığı aynı zamanda elektronun tabaka boyunca taşınabildiği ifade edilmiştir [32]. Yapılan bu öncü çalışmalardan sonra bu alana olan ilgi oldukça artmıştır. Web of Science üzerinden elde edilen verilere göre (Şekil 1.5) 2012 yılında bu alanda yayımlanan yayın sayısı 12 iken 2020 yılında 4534 olarak ifade edilmiştir, bu süreçte yıllara göre yayımlanan çalışmalara bakıldığında artış olduğu görülmektedir.



Şekil 1.5 Perovskit güneş hücreleri ile ilgili yayınların yıllara göre değişimi (2022 yılı verileri kasım ayına kadar olan süreci içermektedir) [33]

Perovskit güneş hücrelerinin ilk kez çalışıldığı 2009 yılından günümüze oldukça hızlı ilerleyen bir gelişim yaşanmıştır. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) verilerine bakıldığında 10 yıl gibi kısa bir sürede etkili çalışmalar yapılarak laboratuvar koşullarında elde edilen verim değerleri %3,81'den %25,7 değerlerine kadar çıkmıştır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Üçüncü nesil güneş hücre teknolojisinden elde edilen en yüksek verim değerleri [34]

Günümüzde perovskit güneş hücrelerinden elde edilen verim değeri ticari olarak kullanılan Si tabanlı güneş hücreleri ile karşılaştırılabilecek seviyelere gelmiştir [34]. Diğer yandan perovskit güneş hücrelerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engel karasızlık sorunlarıdır ve bilim insanları bu sorunları aşabilecek çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Perovskit güneş hücreleri günümüzde %25.7 güç dönüşüm verimine ulaşarak önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Perovskit güneş hücre yapısı genel olarak ITO/HTM/perovskit/ETL/Metal şekilde bir hücre yapısına sahiptir. Boşluk taşıma tabakası (HTM) olarak ticari malzemelerin kullanılmasının yanı sıra cihaz performansını ve kararlılığını geliştirmek adına yeni tip organik veya inorganik malzemeler geliştirilerek uygulamaları gerçekleştirilmektedir. Tez çalışması kapsamında yeni tip donör-akseptör-donör karakterinde bir dizi organik küçük molekül sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilerek perovskit güneş

hücrelerinde direk HTM olarak veya HTM tabakasının etkinliğini geliştirebilecek yönde uygulamaları gerçekleştirilecektir. Ters çevrilmiş farklı aktif tabakaya sahip perovskit güneş hücreleri kullanılarak, hücre performansının ve kararlılığının geliştirilmesi ve literatüre yeni organik malzemeler ile katkı yapılması hedeflenmiştir.

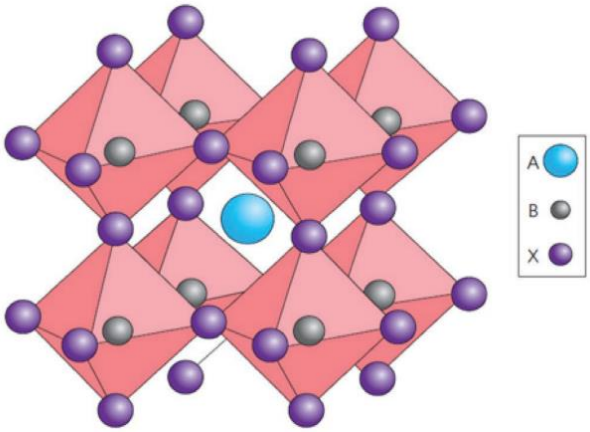
1.3 Hipotez

Tez çalışmasında kullanılacak olan BTBT, QC-TPA, QC-TPAOMe ve QC-HBT donör-akseptör-donör tipi moleküller sentezlenerek yapısal, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilerek perovskit güneş hücrelerinde kullanılabileceği gösterilecektir. Elde edilecek güneş hücreleri referans güneş hücresini fotovoltaik parametreleri açısından iyileştirmesi beklenmektedir.

2
PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ

2.1 Perovskit Kristal Yapısı

Perovskit minerali ilk kez 1839 yılında Gustav Rose tarafından kloritçe zengin bir parça skarnda keşfedilmiştir. $CaTiO_3$'ten oluşan minerale ünlü Rus mineral bilimci Lev A. Perovskiy'nin ismi verilmiştir [35]. Perovskit minerali ilk kez 1839 yılında Gustav Rose tarafından kloritçe zengin bir parça skarnda keşfedilmiştir. $CaTiO_3$'ten oluşan minerale ünlü Rus mineral bilimci Lev A. Perovskiy'nin ismi verilmiştir [35].



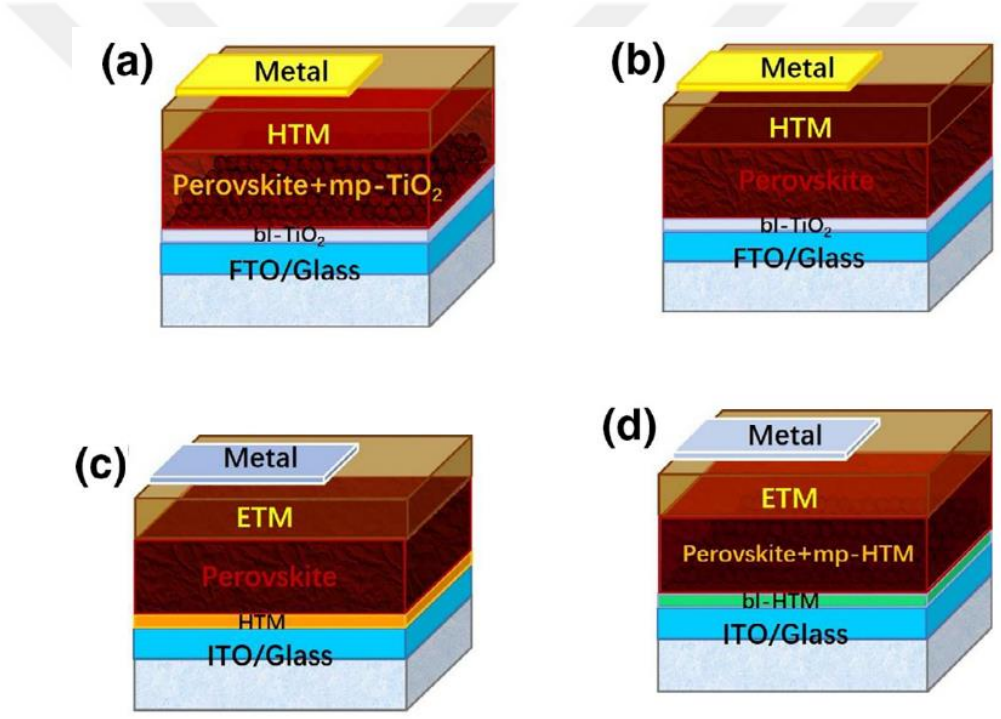
Şekil 2.1 Perovskit kristal yapısı [36]

Organik-inorganik hibrit yapılarda, ABX_3 yapısında; A katyonu $CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$ veya Cs^+ ifade ederken, B katyonu Pb^{2+} veya Sn^{2+} ve X anyonu da Cl^-, Br^-, I^-, F^- veya bu anyonların karışımını ifade etmektedir [36]. Perovskit güneş hücrelerinde ışık soğuran perovskit yapısı olarak en çok çalışılan metilamonyum kurşun iyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) yapısıdır. Burada Pb(II) oktahedral yapıda iken metilamonyum katyonu ise kübik oktahedral yapıdadır [3].

2.2 Perovskit Güneş Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensibi

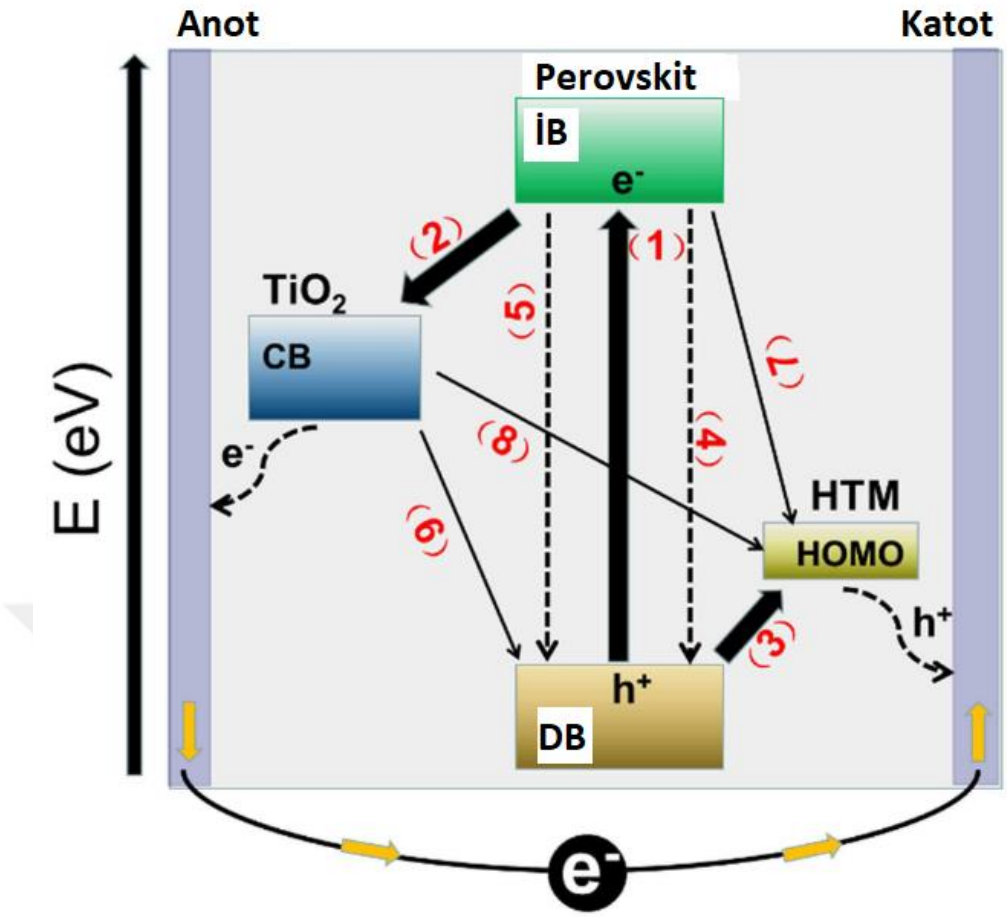
Perovskit güneş hücresinin ilk yapısı boya duyarlı güneş hücrelerine benzer şekilde çalışılmıştır [37]. Standart bir perovskit güneş hücresinin yapısında soğurucu tabaka olarak kullanılan perovskit, elektron ve boşluk taşıyıcı tabakalar arasında sandviç şeklinde oluşturulmaktadır [38]. Hücre yapısı; soğurucu tabaka olarak

perovskit, elektron taşıyıcı tabaka, boşluk taşıyıcı tabaka ve elektrotlardan oluşmaktadır. Bu güneş hücreleri elektron ve boşluk taşıyıcı tabakaların konumuna göre düzlemsel veya gözenekli yapıda dört faklı cihaz mimarisinde geliştirilebilirler. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi n-i-p tipi veya p-i-n tipi hücre mimarisinde üretilebilmektedirler. n-i-p tipi hücre mimarisinde elektron taşıyıcı tabaka saydam iletken oksit tabaka üzerine (ITO veya FTO) üzerine kaplanarak daha sonra soğurucu tabakanın bu tabakanın üzerine kaplanmasıyla oluşur, bu mimari aynı zamanda geleneksel (konvensiyonel) yapı olarak adlandırılmaktadır. p-i-n tipi hücre mimarisinde ise boşluk taşıyıcı tabaka iletken saydam tabakanın üzerine kaplanmasıyla elde edilir bu mimari de aynı zamanda ters (inverted) konfigürasyon olarak adlandırılmaktadır [39][38].



Şekil 2.2 Perovskit güneş hücrelerin farklı mimari yapıları. a) n-i-p tipi gözenekli yapı, b) n-i-p tipi düzlemsel yapı, c) p-i-n tipi düzlemsel yapı, d) p-i-n tipi gözenekli yapı [39]

Perovskit güneş hücrelerin çalışma mekanizması, boya duyarlı güneş hücrelerinden bazı önemli farklılıkları vardır. Işık perovskit tabakası tarafından soğurulur ve serbest elektron ve boşluklar (delikler) oluşur [14]. Şekil 2.3'te tipik bir TiO_2/Perovskit/HTM hücrenin enerji seviyelerini ve yük transfer süreçlerini göstermektedir.

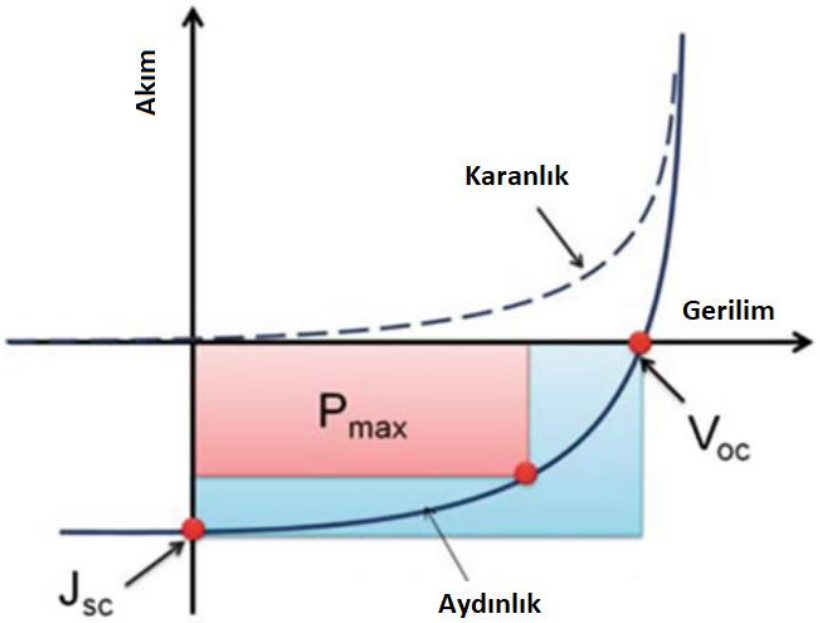


Şekil 2.3 Perovskit güneş hücrelerinde enerji seviyeleri ve elektron transfer süreçlerinin şematik gösterimi [37]

Perovskite güneş hücresinin çalışma mekanizmasına bakıldığında; (1) güneşten gelen fotonlar perovskit tabakası tarafından soğurulur ve elektron boşluk çifti oluşur, değerlik bandındaki elektron uyarılarak iletim bandına geçer, (2) perovskitin iletim bandından elektron TiO_2'e enjekte edilir (ETM tabakasına), (3) oluşan boşluklar (delikler) boşluk taşıyıcı tabakaya (HTM) aktarılır. En sonunda yükler fotoakım oluşturmak üzere anot ve katotta toplanırlar. Bunun yanı sıra enerji kaybı olarak bazı yük rekombinasyonları oluşabilir, eksitonun (elektron-boşluk çifti) yok olmasıyla (4) ışımalı veya (5) ışımasız fotojenlere yük taşıyıcı türlerin deaktivasyonu. TiO_2 tabakasından elektronlar anota başarılı bir şekilde göç etmeden önce (6) perovskit ile rekombinasyon oluşturabilirler. Tüm bunların haricinde (7) perovskit ile HTM ara yüzeyinde geniş enerji boşluğundan dolayı elektron-boşluk rekombinasyonu meydana gelebilir, (8) perovskit tabaksın eksik kapsaması ile ilgili TiO_2/HTM ara yüzeyinde yük rekombinasyonu gerçekleşebilir [37].

2.2.1 Güneş Hücresi Parametreleri

Fotovoltaik sistemlerin karakterize edilmesi, karanlık ve ışık altında uygulanan gerilime bağlı akımın yoğunluğunun ölçülmesiyle ifade edilir. Işık altında elde edilen ölçümlerden açık devre gerilimi (V_{OC}), kısa devre akımı (J_{SC}), dolum faktörü (FF) ve enerji dönüşüm verimliliği (η) değerleri elde edilirken, karanlıkta elde edilen ölçümlerden ise ters doyma akımı, bariyer yüksekliği ve idealite faktör parametreleri elde edilir [40].



Şekil 2.4 Fotovoltaik güneş hücrelerinde akım-gerilim (I-V) grafiği [41]

Açık devre gerilimi (V_{OC}), devre açık olduğunda ve devreden akım geçmediğinde ölçülen gerilim değerini ifade etmektedir, (2.1) denklemi ile hesaplanmaktadır.

$$Voc = \frac{nkT}{q} ln\left(\frac{Jsc}{Io} + 1\right) \tag{2.1}$$

Kısa devre akımı (J_{SC}), aydınlık durumda hücrede gerilimin sıfır olduğu durumda devreden geçen en yüksek akım değerini ifade etmektedir.

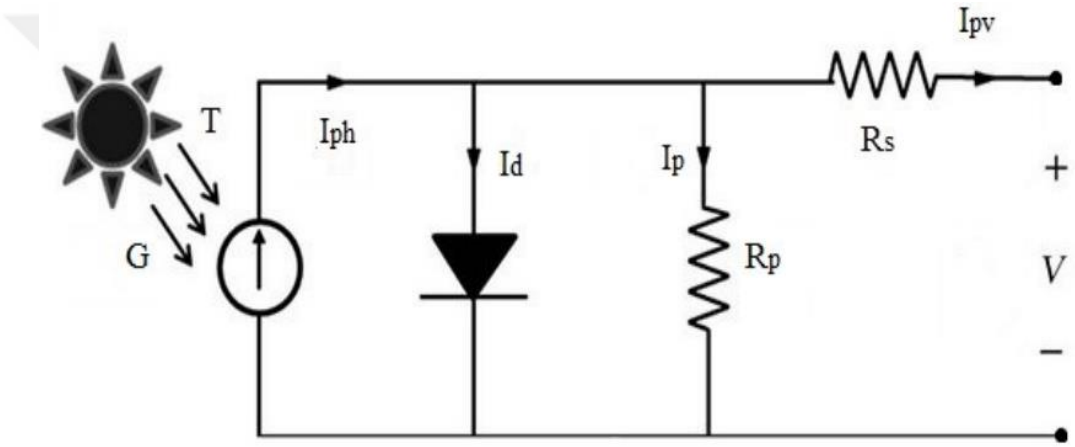
Diğer bir önemli parametre ise dolum faktörüdür (FF). Dolum faktörü, maksimum güç noktasının, açık devre gerilimi ve kısa devre akımına oranıdır ve (2.2.) denklemi ile ifade edilir [42].

$$FF = \frac{Pmax}{Voc \times Jsc} \tag{2.2}$$

Güneş hücresinin enerji dönüşüm verimliliği (η), güneşten hücre üzerine gelen ışık şiddeti (P_{in}) ile elde edilen maksimum (P_{max}) güce oranıdır ve (2.3) denklemi ile ifade edilir.

$$\eta = \frac{Pmax}{Pin} = \frac{Voc \times Jsc \times FF}{Pin} \tag{2.3}$$

Aydınlıkta güneş hücresi bir elektriksel devre gibi değerlendirilmektedir ve Şekil 2.5'te verilen devre modeli ile ifade edilmektedir.



Şekil 2.5 Işık altında bir güneş hücresinin elektriksel devre şeması [43]

Bu elektriksel devrede, akım kaynağına paralel olarak bir diyot, paralel direnç (Rp) ve hücre üretiminde kullanılan malzemelerin tamamından kaynaklanan seri direnç (Rs) bulunmaktadır [27]. Güneş hücrelerinde, yarı iletken malzemenin iç direnci ve yarı iletken malzemeye yapılan metal temastan seri direnç etkisi oluşmaktadır. Paralel direnç etkisi ise kristal kusurlardan ya da yer değiştirme kusurlarından oluşmaktadır. Seri direnç kısa devre akımı ve dolum faktörünü etkiler iken paralel direnç ise açık devre gerilimini ve dolum faktörünü etkilemektedir [44][40].

2.3 Perovskit Güneş Hücrelerin Üretim Yöntemleri

Perovskit güneş hücrelerinin performansının belirlenmesinde en belirleyici faktörlerden biri perovskit filmin kalitesidir. Film kalitesinin iyileştirilmesi için bugüne kadar birçok yöntem geliştirilmiştir. Hücrenin performansı üzerine doğrudan etkisi olan perovskit filminin morfolojisi, kristal yapısı ve faz saflığı gibi

özellikler hücrenin üretim teknikleriyle ilgilidir. Düşük aktivasyon enerjisi perovskitlerin çeşitli düşük sıcaklık süreçleri kullanılarak sentezlenebilir. Üretim tekniği alt tabaka üzerine filmin tamamen kaplanmasını sağlamalıdır aksi halde elektron taşıma tabakası ve boşluk taşıma tabakası arasında direk bir temasa neden olabilir. Bu duruma ek olarak aktif tabakanın tamamen kaplanmaması durumunda herhangi bir soğurma yapmadan ışık doğrudan geçebilir. Çeşitli perovskit filmi kaplama teknikleri bu bölümde tartışılmıştır [45][46].

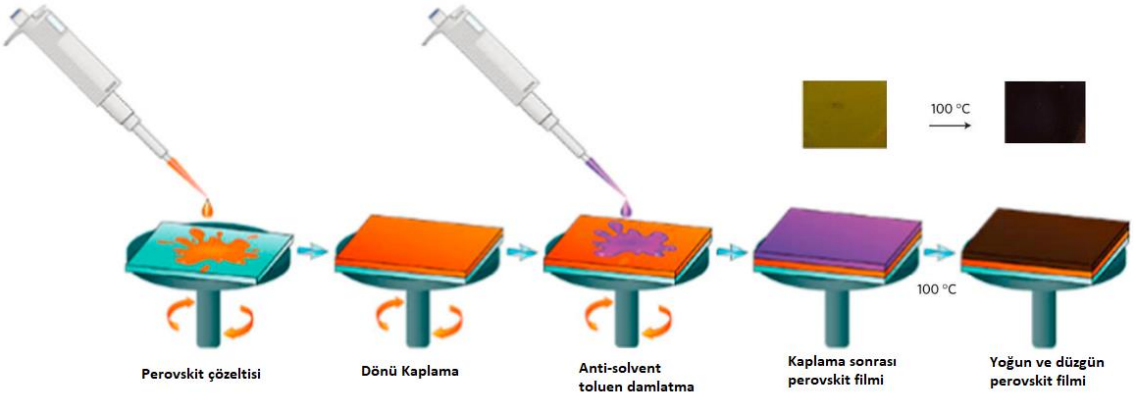
2.3.1 Çözünür Süreç: Tek Basamaklı Metot

Bu metot basit uygulanabilirliği ve düşük maliyeti dolayısıyla perovskit filmin oluşturulmasında en yaygın kullanılmaktadır. Organik halojenür (CH_3NH_3X) ve kurşun halojenür (PbX_2) stokiyometrik olarak birleştirilerek, GBL (γ-Butyrolactone), dimetilformamid (DMF) veya DMSO (*N,N*-dimetil sülfoksit) çözücülerinde çözünerek metilammonyum kurşun halojenür ($CH_3NH_3PbX_3$) çözeltisi hazırlanır [47].

$$PbX_2 + CH_3NH_3X \xrightarrow{organik\ \text{çözücü},sıcaklık,karıştırma,inert\ atmosfer} CH_3NH_3PbX_3$$

Kullanılan aprotik polar çözücüler oda sıcaklığında yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncına sahiptir. Bu yüzden halojen anyonlar ve metal katyonlar arasında güçlü bir iyonik etkileşim oluşturarak perovskit tabakasının düzgün ve kristal olmasını sağlar [46]. Tek basamaklı metot için morfoloji kontrolü çok önemlidir bu yüzden kristal büyüme kinetiğini kontrol etmek için anti-solvent yöntemi geliştirilmiştir [48].

Hazırlanan CH_3NH_3X ve PbX_2 çözeltisi substrat yüzeyine dönü kaplama yöntemi ile önce düşük hızda daha sonra kademeli olarak artan hızla kaplanır ve en son dönü kaplama devam ederken anti-solvent olarak tolüen damlatılarak iyi gelişmiş büyük taneciklere sahip homojen ve düz perovskit filminin oluşması sağlanır (Şekil 2.6) [49][47].



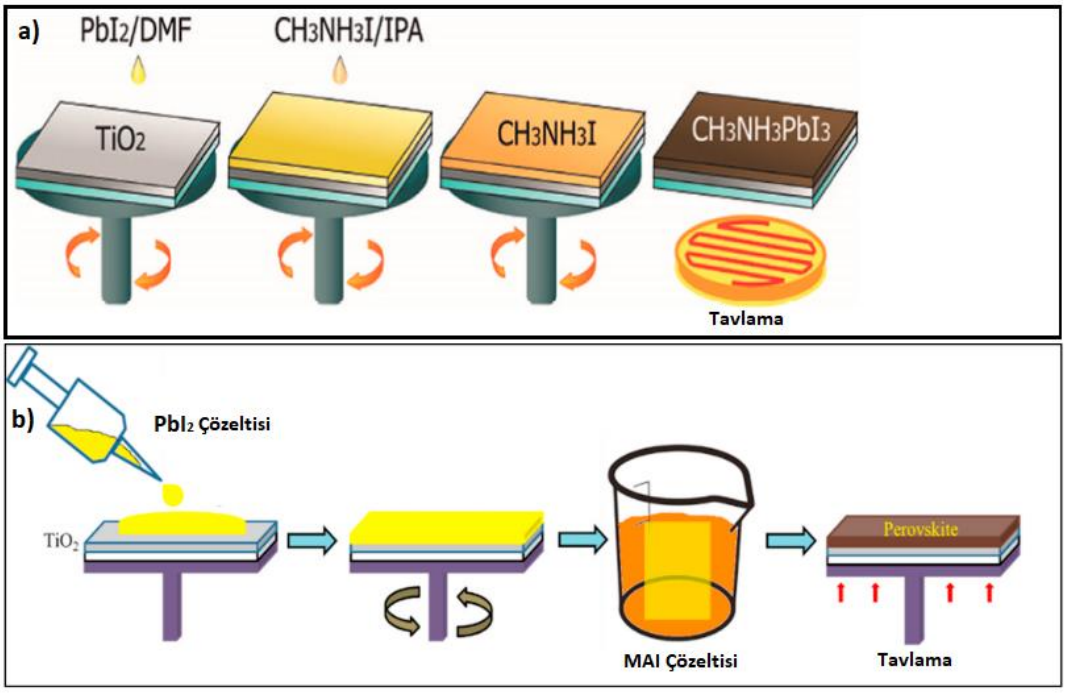
Şekil 2.6 Tek basamaklı metot ile perovskit filmin elde edilmesinin şematik gösterimi [47]

Tek basamaklı üretim metodunun uygulanabilirliği her ne kadar kolay olsa da yavaş kristal oluşumu nedeniyle film yüzeyinde iğne delikleri içeren düzenli olmayan bir katman oluşur. Tek basamaklı yöntemde karşılaşılan bu kusurların üstesinden gelmek için iki basamaklı metot geliştirilmiştir [50].

2.3.2 Çözünür Süreç: İki Basamaklı Metot

İki basamaklı üretim metodunda başlangıç malzemeleri (CH_3NH_3X, PbX_2) ayrı ayrı farklı çözücülerde çözünerek sırasıyla dönü kaplama veya daldırma yöntemiyle yüzeye kaplanır. Bu yöntemde öncelikle PbI_2 katmanı substratın üstüne dönü kaplama yöntemiyle kaplanır ve yüzey kurutulur. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 2-propanol (IPA) içindeki CH_3NH_3I (MAI) çözeltisi dönü kaplama yöntemi ile PbI_2 kaplı substratın üzerine kaplanır ve yüzey kurutulur (Şekil 2.7(a)). Daldırma ile kaplama yönteminde ise dönü kaplama yöntemi ile substrat üzerine kaplanan PbI_2 filmi, CH_3NH_3I çözeltisine daldırılarak yüzeye kaplanması sağlanır (Şekil 2.7(b)) [47][46].

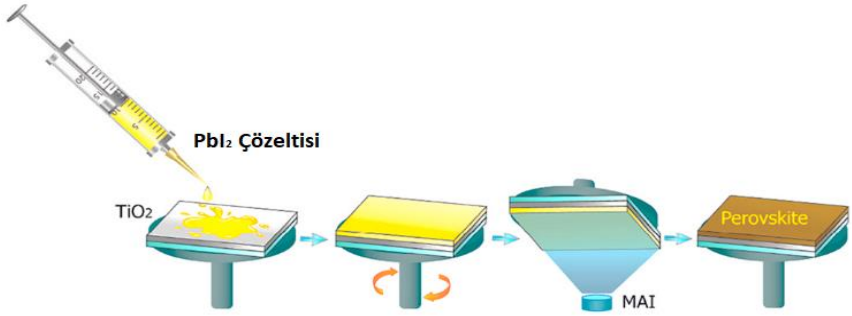
CH_3NH_3I çözeltisi dönü kaplama yöntemi ile kaplandığında, döndürme hızı ve döndürme süresi oluşan perovskit tabakasının kalitesinin belirlenmesinde etkili bir rol oynarken [51] daldırma ile kaplamada ise daldırma süresi ve CH_3NH_3I çözeltisinin derişimi etkilidir [52].



Şekil 2.7 İki basamaklı metot ile perovskit filmin elde edilmesinin şematik gösterimi a) dönü kaplama b) daldırma ile kaplama [47]

2.3.3 Buhar Destekli Çözünür Süreç

Bu yöntem temel olarak iki basamaklı çözünür süreç yöntemin modifiye edilmiş halidir. Dönü kaplama ile substrat yüzeyine PbI_2 kaplandıktan sonra, üzerine inert bir ortamda 150° C'de MAI buharı yüzeye kaplanır (Şekil 2.8). Elde edilen filmin tamamen kaplandığı ve tane boyutunun mikron düzeyinde olduğu görülmüştür [52].

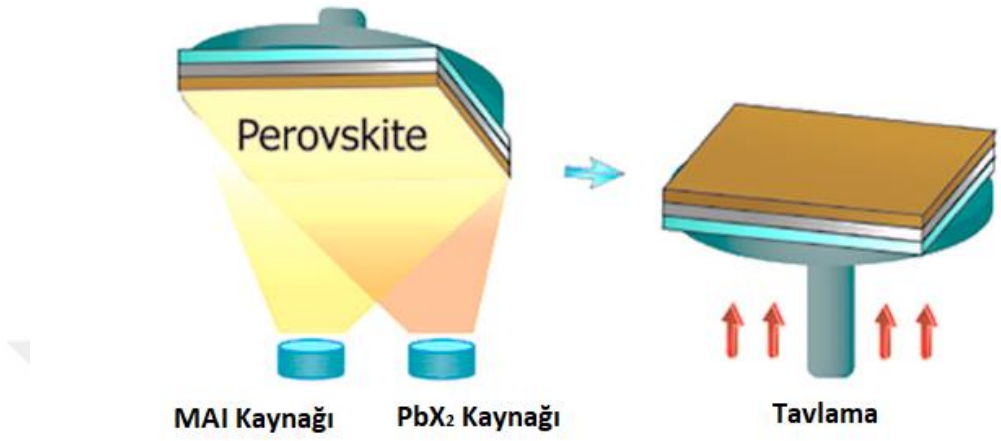


Şekil 2.8 Buhar destekli çözünür süreç yöntemi ile perovskit filmin elde edilmesinin şematik gösterimi [47]

2.3.4 Termal Buharlaştırma Yöntemi

Bu yöntemde öncü MAI ve PbI_2 farklı kaynaklardan aynı anda buharlaştırılarak yüzeye kaplanması sağlanır (Şekil 2.9), buharlaştırma ile kaplama işlemi azot

ortamında güvenlik kabin (golvebox) sisteminde gerçekleştirilir. Kaplama sonrasında oluşan perovskit tabakasının oldukça düzgün olması ve yüzeyi tamamen kaplanması yöntemin en önemli avantajıdır ancak bu yöntemde MAI'nin birikme hızının kontrol edilmesi zordur [52].



Şekil 2.9 Termal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi [47]

2.4 Perovskit Güneş Hücrelerinde Arayüzeyler

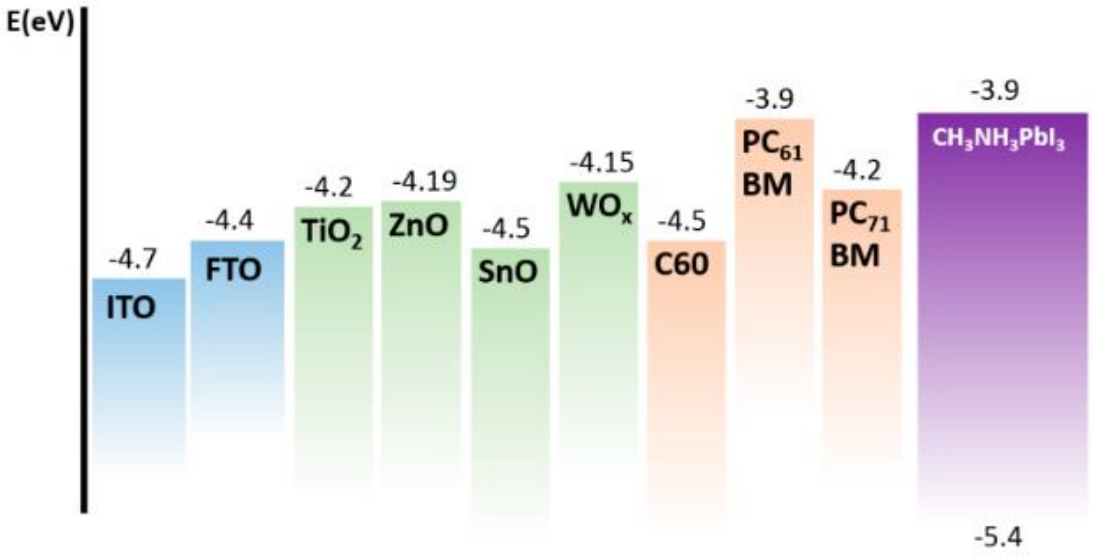
Perovskit güneş hücresi genel olarak, anot elektrot, boşluk taşıma tabakası (HTL), perovskit tabakası, elektron taşıma tabakası (ETL) ve katot olmak üzere beş katmandan oluşur [53]. Bu temel katmanların yanı sıra HTL veya ETL ile elektrotlar arasında da arayüzeyler bulunabilmektedir. Etkili bir hücre güç dönüşüm verimi ve kararlılığı için bu ara yüzeylerin yapısı, enerji seviyeleri, morfolojik yapıları oldukça önemlidir.

2.4.1 Elektron Taşıma Tabakası (ETL)

Elektron taşıma tabakası perovskit güneş hücrelerinin performansı üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. İdeal bir ETL öncelikle perovskit tabakasının iletim ve değerlik bandı ile iyi eşleşmelidir, yani ETL tabakasında kullanılan malzemelerin en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) perovskit tabakasına göre biraz daha aşağıda olmalıdır. Diğer bir özelliği ise kullanılan malzemenin elektron hareketliliğinin yüksek olmasıyla elektronların katoda taşınması ve düşük seri direnç sağlaması tercih edilen bir özelliğidir. Ayrıca katot ve perovskit tabakası arasında doğrudan bir temas akım sızıntısına neden olabileceğinden, ideal bir ETL'nin uygun morfolojide olması hücre verimi ve karalılığı için çok önemli bir

faktördür. Bununla birlikte, büyük Voc ve FF değerlerine sahip yüksek performanslı hücreler elde etmek için film yapısının olabildiğince az kusurlu olması gereklidir. Elektron taşıma malzemesi (ETM) olarak kullanılacak malzemenin, perovskit tabakası ve katot elektrodu herhangi bir kimyasal reaksiyondan kaçınmak için malzemenin kimyasal olarak kararlı olması gereklidir.

Ayrıca ETM'nin hidrofobik özellikte olması hayati önem taşımaktadır böylece nem içinden sızarak perovskit malzemeler ile etkileşemez [54][55][32]. Perovskit güneş hücrelerinde elektron taşıma malzemesi (ETM) olarak inorganik ve organik malzemeler kullanılmaktadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Perovskit güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan elektron taşıma malzemeleri [56]

Düzlemsel yapıda perovskit güneş hücrelerinde ETM olarak en yaygın TiO_2 kullanılmaktadır. TiO_2 filmi düzlemsel hücrelerde kompakt bir katman olarak veya mezogözenekli hücrelerde ek olarak sinterlenmiş nanoparçacık katmanı ile oluşturulabilir. TiO_2, gözenekli bir yapı geniş bant aralığı ve uygun iletim bandı enerjisine sahip olduğundan perovskit güneş hücreleri için ideal bir ETM olmaktadır [55]. TiO_2, ETM olarak kullanıldığında elektron taşıma etkinliğini artırmak için yüksek sıcaklıklarda (400-500°C) sinterleme süreçlerine gereksinim duymaktadır. Ancak bu durum birçok olumsuz etkiyi de beraberinde getirmektedir. Yüksek sinterleme sıcaklıkları cihazların düşük sıcaklıklarda hazırlanma süreçleri için

elverişli değildir [57]. Bu durum esnek substratlara uygulanmasının önüne de geçmektedir.

TiO_2'in anataz, rutil, brookit ve TiO_2-B olmak üzere dört baskın fazı vardır [58] [59] ve anataz TiO_2'in, ETM olarak en iyi performansı sağladığı çalışmalar ile desteklenmiştir [60][57]. Anataz TiO_2 temelli en yüksek performans değerine sahip perovskit güneş hücrelerinin değeri %24 olarak çalışılmıştır [60].

Kompakt TiO_2 katmanı genellikle aerosol sprey pirolizi veya titanyum bazlı çözeltinin dönü kaplama yöntemi kaplanmasıyla elde edilir. Mezogözenekli TiO_2 katmanı ise genellikle ticari olarak temin edilebilen TiO_2 pastanın etanol ile seyreltilerek dönü kaplama yöntemiyle kaplanır [59]. Perovskit güneş hücrelerinde ETL olarak TiO_2 katmanını oluşturmak üzere birçok yöntem geliştirilmiştir, bunlar; dönü kaplama, sprey piroliz, kimyasal banyo ile biriktirme, atomik katman biriktirme, elektrokimyasal biriktirme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Dönü kaplama TiO_2 hazırlamak için kolay bir yöntem olsa da büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir [59]. TiO_2 etkili bir cihaz performansı sunmasına rağmen, düşük hacimli elektron hareketliliği ($<1\ cm^2V^{-1}s^{-1}$), yüksek işlem sıcaklığı ve cihazın uzun vadede kararlılığını azaltan yüksek fotokatalitik aktivite gibi birkaç olumsuz etkiye sahiptir. Bu nedenle, bu sınırlamaların üstesinden gelebilmek için daha fazla optimizasyona ihtiyaç duyulmaktadır [59].

TiO_2'in işlenmesi sırasında yüksek sıcaklık ihtiyacı alternatif ETM arayışını doğurmuştur. Diğer bir inorganik ETM olan SnO_2; uygun bir iletim bandı enerjisine sahip olması, elektron hareketliliğinin yüksek olması, TiO_2 ile kıyaslandığında güneş ışınımı altında daha düşük UV fotokatalitik aktiviteye sahip olması, daha düşük işleme sıcaklığı gereksinimi ve SnO_2 filmlerinin yüksek optik geçirgenliği gibi özelliklerinde dolayı perovskit güneş hücreleri için umut verici bir elektron taşıma malzemesidir [59][61][62]. Tian ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada SnO_2 ince filmi dönü kaplama yöntemiyle SnO_2 nanopartikülleri substrat yüzeyine kaplandıktan sonra 200°C'de tavlanarak elde edilen cihazdan %13 verim elde edilmiştir [63]. Diğer bir çalışmada ise Frang ve arkadaşları FTO yüzeyine $SnCl_2{\cdot}2H_2O$'ın 180°C'de termal ayrışma yöntemini kullanarak SnO_2 filmi elde etmişler ve cihaz verimi %17,21 olarak kaydedilmiştir [64]. Hagfeldt ve arkadaşları 2016 yılında yaptığı bir çalışmada ise SnO_2 tabakası dönü kaplama ve kimyasal

banyo biriktirme yöntemleriyle iki kat olarak uygulanmıştır ve elde edilen cihazın verimi %20,7 olarak rapor edilmiştir [65]. 2017 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise PbI_2'ün yüzey pasivasyon katmanı kontrol edilerek SnO_2 tabanlı perovskit güneş hücrelerinde sertifikalı verim değeri %20,9 olarak kaydedilmiştir [66].

Perovskit güneş hücrelerinde iyi bilinen diğer bir inorganik ETM ise ZnO'dur. Literatürde çok kullanılan malzemelerden biri olan TiO_2 ile karşılaştırıldığında, ZnO herhangi bir sinterleme işlemine ihtiyaç duyulmadan ince film olarak büyük alanlara uygulanabilimektedir [57]. Liu ve Kelly tarafından yapılan ilk çalışmalarda düzlemsel yapıdaki hücrelerde esnek polietilen tereftalat substratlar kullanılarak ETM olarak ZnO kaplanmış ve cihaz verimi %15,7 olarak rapor edilmiştir [67]. Yang ve çalışma grubu tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada ZnO p-i-n tipi hücre mimarisinde kullanılarak cihaz verimi %16,1 olarak rapor edilirken cihaz kararlılığı ortam koşullarında 60 gün sonra performansının %90'ını koruduğu gözlenmiştir [68]. Yapılan tüm çalışmalara rağmen ZnO'nun bazik özelliğinden dolayı kimyasal karasızlığı ve ZnO/perovskit tabakasının belirgin termal karasızlığı yüzünden perovskit güneş hücrelerinde uygulanması hala bir engeldir [55].

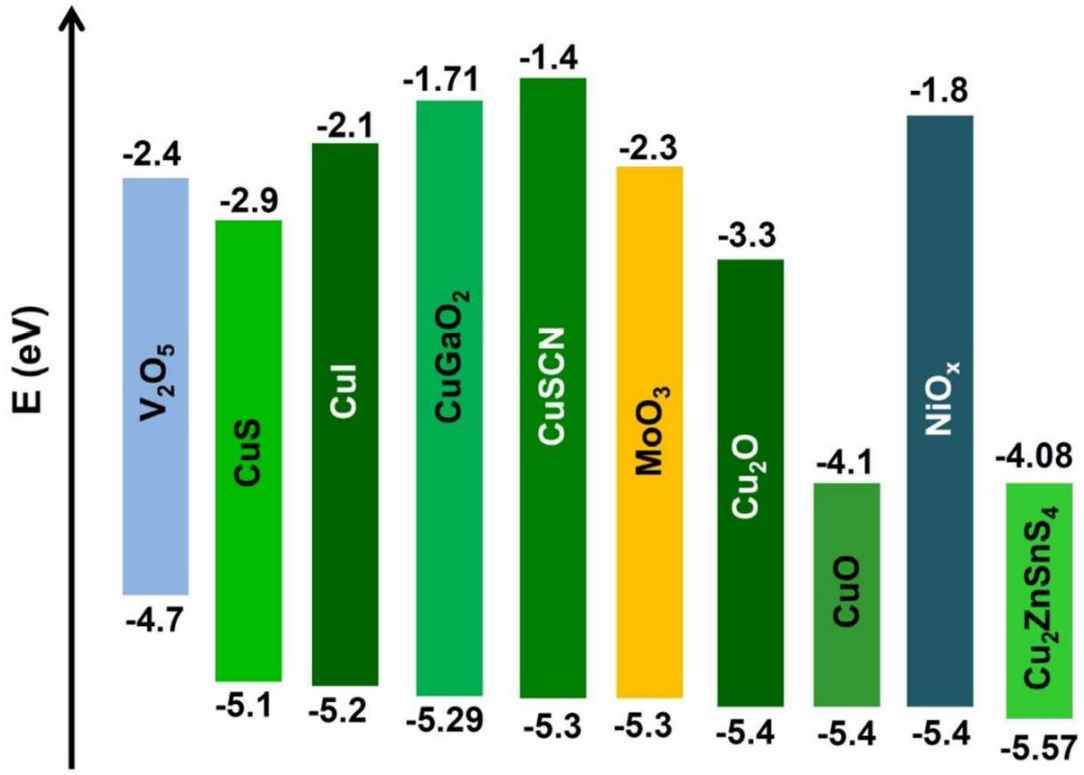
Organik ETM'ler inorganik benzerleriyle karşılaştırıldığında, yapısal değişiklikler ile kolayca uyarlanabilir optoelektronik özellikleri, kolay işlenebilme ve esneklik gibi bazı üstünlüklere sahiptirler [69]. Küçük moleküller, katı hal iyonik sıvılar ve polimerler gibi organik moleküller ETM olarak kullanılmaktadır. Organik moleküller tek başlarına kullanıldığı gibi inorganik ETL yüzeylerini modifiye etmek için de kullanılmaktadır [55]. p-i-n tipi perovskit güneş hücrelerinde ETL olarak fulleren türevleri olan C_{60}, C_{70} ve PCBM (fenil-C61-bütrik asit metil ester) yaygın olarak kullanılmaktadır [54]. 2013 yılında perovskit güneş hücrelerinde ETM olarak PCBM kullanılarak yapılan bir çalışmada cihaz verimi %3,9 olarak rapor edilmiştir [69]. Çalışmanın yapıldığı dönemde henüz perovskit tabakasının üretim teknikleri geliştirilmemiş olmasından dolayı kabul edilebilir bir değer olarak değerlendirilmiştir [54]. 2014 yılında Huang ve arkadaşları $CH_3NH_3PbI_3$ tabakası üzerine biriken PCBM'in perovskit filminin tuzak durumlarını azaltarak cihaz verimini iyileştirdiği (%14,9) yaptıkları çalışma ile gösterilmiştir [70]. Yapılan çalışmalarda PCBM kalınlığının küçük olduğunda kaçak akımı artırdığı ve verimi düşürdüğü görülmüş ve daha sonra bu durum optimize edilerek verim değeri %20,9

değerlerine ulaşmıştır [54]. Zheng ve arkadaşları fullerenin hızlı kristalleşme sorununu C60-C70 (1:1) karışımı kullanarak çözüm önermişlerdir. C60-C70 bazlı cihazın verim değeri sadece PCBM kullanılan cihazın verimine (%13,74) kıyasla %14,04 değerine yükseltmiştir. Bu durumun sebebi olarak C60-C70'in mobilitesinin yüksek olması gösterilmiştir [54][71].

2.4.2 Boşluk Aktarım (Taşıma) Tabakası (HTL)

Boşluk aktarım tabaksının temel işlevi ışığın aktif tabaka tarafından soğurulduktan sonra elektron boşluk çiftinin ayrılmasıyla oluşan boşlukları toplamak ve taşımaktır [72]. Boşluk taşıyıcı malzemelerin sahip olması gereken özellikler sırasıyla; (1) molekülün en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ile perovskit malzemenin değerlik bant (DB) enerjisi ile eşleşmelidir; (2) yüksek boşluk hareketliliği; (3) termal ve fotokimyasal kararlılık; (4) organik çözücülerde iyi çözünürlük ve cihaz üretimi sırasında iyi film oluşturabilme; (5) düşük maliyet; (6) görünür spektrumda yüksek şeffaflık [73][72]. Bu özelliklere ek olarak boşluk taşıyıcı moleküller düzlemsel cihaz yapısında perovskit tabakasını nem ve oksijen gibi çevresel etkilerden korurken, ters çevrilmiş cihaz yapısında boşluk taşıyıcı moleküllerin iyi hidrofobik özelliklere sahip olması perovskit kristalin oluşma sürecini kolaylaştırır ve çekirdeklenme için enerji bariyerini azaltarak cihaz performansını iyileştirmektedir [73]. Perovskit güneş hücrelerinde kullanılan boşluk taşıyıcı malzemeler inorganik ve organik olarak iki ana gruba ayrılmaktadır.

İnorganik boşluk taşıyıcı malzeme olarak bakır(I)iyodür (CuI), bakır(I) tiyosiyanat (CuSCN), bakır oksitler (Cu_2O ve CuO) ve nikel oksit (NiO) gibi inorganik p-tipi yarı iletkenler; uygun enerji seviyeleri (Şekil 2.11), büyük bant aralığı, yüksek boşluk hareketliliği ve iletkenliği, kimyasal karalılıkları gibi birçok özelliklerinden dolayı perovskit güneş hücrelerinde HTM olarak kullanılmaktadır. İnorganik boşluk taşıyıcı malzemeler arasında CuSCN %20,4 değerinde cihaz verimiyle en yüksek performanslı inorganik HTM olduğu kanıtlanmıştır ancak düzlemsel cihaz yapısında CuSCN kullanıldığında ışık radyasyonu altında Au elektrot ile CuSCN arasındaki reaksiyon yapının bozulmasına neden olmaktadır [74]. CuSCN tabanlı cihazların kararlılığını artırmak için indirgenmiş grafen oksit (r-GO) veya Al_2O_3 arayüzey tabakası olarak kullanılmış ve CuSCN/Au temasından kaynaklı bozulmayı azalttığı rapor edilmiştir [75].



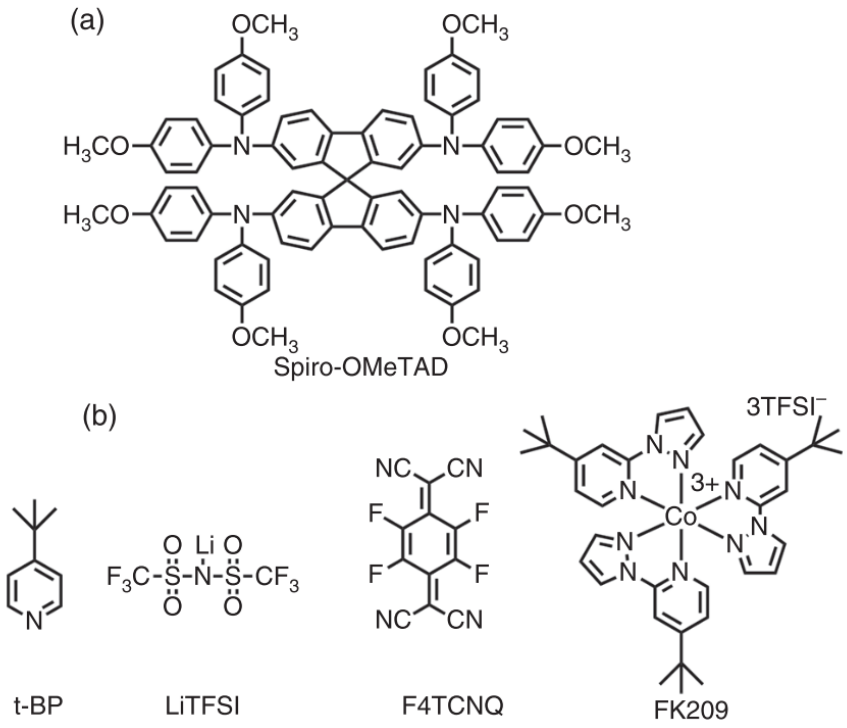
Şekil 2.11 İnorganik boşluk taşıyıcı malzemelerin enerji seviyeleri [76]

Nikel oksit (NiO) yüksek geçirgenliği, geniş bant aralığı (3,6 eV), derin değerlik bant değeri (-5,2 ile -5,4 eV aralığı), yüksek boşluk hareketliliği (0.1 cm^2/Vs), ısıya, ışığa ve neme karşı kararlı olması, çözücü ile işlenebilmesi gibi önemli özelliklerinden dolayı perovskit güneş hücrelerinde için HTM olarak kullanılmaktadır [77][78][75]. Sea ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 6 nm film kalınlığında katkısız NiO kullanılarak cihaz oluşturulmuş sırasıyla 1,04 V ve 0,72 V_{oc} ve FF faktör değerlerinin yanı sıra %16,40 cihaz verimi elde etmişlerdir [79]. NiO düşük iletkenliği nedeniyle HTM olarak kullanıldığında düşük J_{sc} ve FF neden olmaktadır bu sorunun önüne geçebilmek adına katkılı NiO_x kullanılarak cihazlar geliştirilmiştir. Kim ve arkadaşları NiO_x içerisine Cu katkılama ile ters çevrilmiş cihaz yapısında kullanıldığında cihaz veriminin katkısız ve katklı olarak sırasıyla verim değerlerini %8,94 ve %15,4 olarak kaydetmişlerdir [80]. Diğer bir çalışmada ise %2 mol ve %6 mol oranlarında kobalt (Co), NiO_x içerisine katkılanmasıyla NiO_x'in iş fonksiyonunu ve iletkenliğini artırabileceği rapor edilmiş ve çalışma sonrasında %6 mol oranında katkılanan cihazın verimi % 18,6 olarak bildirilmiştir [81].

HTM olarak kullanılan NiO_x'in avantajlarının yanı sıra düşük iletkenliği, istenmeyen ara yüzey kusurları, perovskit tabakasıyla düzensiz teması [82][83] gibi dezavantajlarından dolayı perovskit tabakasının kristal yapısını ve morfolojisini bozarak ara yüzeyde rekombinasyona neden olmaktadır [84][85]. Bu kusurları giderebilmek adına çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri de perovskit ve NiO_x katmanları arasında ara yüz malzemeleri kullanarak NiO_x ara yüz kusurlarını pasifleştirmek ve perovskit kristallerinin büyümesini sağlamaktır [86]. Xia ve arkadaşları NiO_x ve perovskit katmanları arasında poli(triarilamin) (PTAA), polistiren (PS) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) üç farklı polimeri kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada polimerlerin NiO_x tabakasının yüzeyini pürüzsüzleştirebileceğini ve kusur durumlarının giderilmesine katkı sağlayarak cihaz performansını geliştirdiğini bildirmişlerdir [87]. Li ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada metoksi ($-OCH_3$) grubu ile fonksiyonlandırılmış trifenilamin-imidazol türü dört farklı organik küçük molekül NiO_x perovskit tabakaları arasına ara yüzey malzemesi olarak uygulanmıştır. Bu çalışmada moleküllerde bulunan oksijen ve azot moleküllerin Lewis bazı olarak davranarak NiO_x ve perovskit ara yüzeyinde rekombinasyona neden olan koordine olmayan iyonları pasifleştirdiği gösterilmiştir [88]. Lee ve arkadaşları ara yüzey olarak yeni tür organik D-A-D tipi moleküller geliştirerek ITO/NiO_x/organik ara yüzey HTM/perovskit/PCBM/BCP/Ag cihaz yapısında uygulamasını gerçekleştirmişlerdir. Molekülün yapısında bulunan metoksi grubun kusurları pasifleştirmede etkili olduğu ve cihaz verimini %20'e yükselttiği rapor edilmiştir [89]. İnorganik boşluk taşıyıcı malzemeler her ne kadar iyi fotovoltaik performanslara sahip olsalar da cihaz üretimi sırasında yüksek sıcaklık gereksinimleri bulunmaktadır bu yüzden çözünür işlemlerle düşük sıcaklıkta yüksek fotovoltaik performanslı cihazlar elde etmek için organik boşluk taşıyıcı malzemeler geliştirilmektedir.

Organik boşluk taşıyıcı malzemeler genel olarak küçük organik moleküller ve polimerler olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır. Farklı cihaz mimarilerinde olsa da boşluk taşıyıcı malzeme olarak küçük organik molekül yapısında en yaygın Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis((N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene) kullanılırken polimer yapıda ise PTAA (poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine), PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

polystyrene sulfonate) ve P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) kullanılmaktadır [90]. Spiro-OMeTAD %25,2'lik etkileyici bir cihaz performansıyla düzlemsel cihaz yapısında en yaygın kullanılan HTM'dir [91]. Şekil 2.12'de molekül yapısı gösterilen Spiro-OMeTAD'ın düşük boşluk hareketliliğine ($\approx 10^{-5}$ cm^2 $V^{-1}S^{-1}$) ve düşük boşluk iletkenliğine ($\approx 10^{-8}$ S^{-1} cm^2) sahip olmasından dolayı katkı maddelerin eklenmesine ihtiyaç duymaktadır [90]. Katkı maddesi olarak tert-butylpyridine (t-BP), lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), F4TCNQ ve (tris(2-(1H-pyrazol1-yl)-4-tert-butylpyridine)cobalt(III)tri[bis(trifluoromethane)sulfon-imide]) (FK209) kullanılmaktadır (Şekil 2.12) [73].



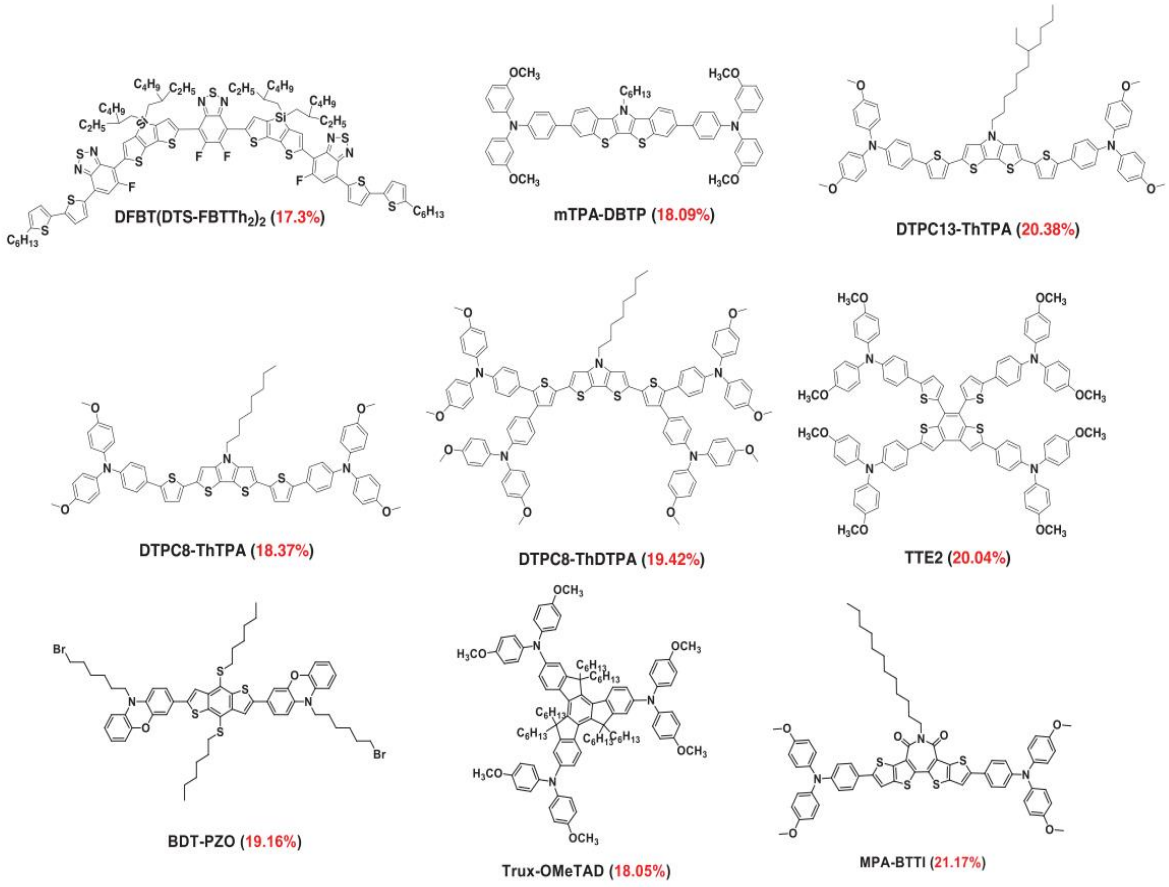
Şekil 2.11 a) Spiro-OMeTAD'ın molekül yapısı b) tBP, LiTFSI, F4TCNQ ve FK209'un molekül yapıları [73]

Spiro-OMeTAD her ne kadar yaygın olarak kullanılsa da katkı maddesine ihtiyacı cihaz performansını geliştirse de higroskopik ve istenmeyen iyon göçü nedeniyle cihaz kararlılığını azaltmaktadır [92]. Ayrıca Spiro-OMeTAD'ın sentez ve saflaştırma sürecinin karmaşık ve maliyetinin yüksek olması (500 USD g^{-1}) büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir [93] bu durumdan dolayı alternatif organik HTM arayışı devam etmektedir. Küçük molekül HTM'ler polimer türevlerine kıyasla iyi film oluşturabilme ve ara yüzey teması, daha fazla çözücüyle işlenebilme gibi

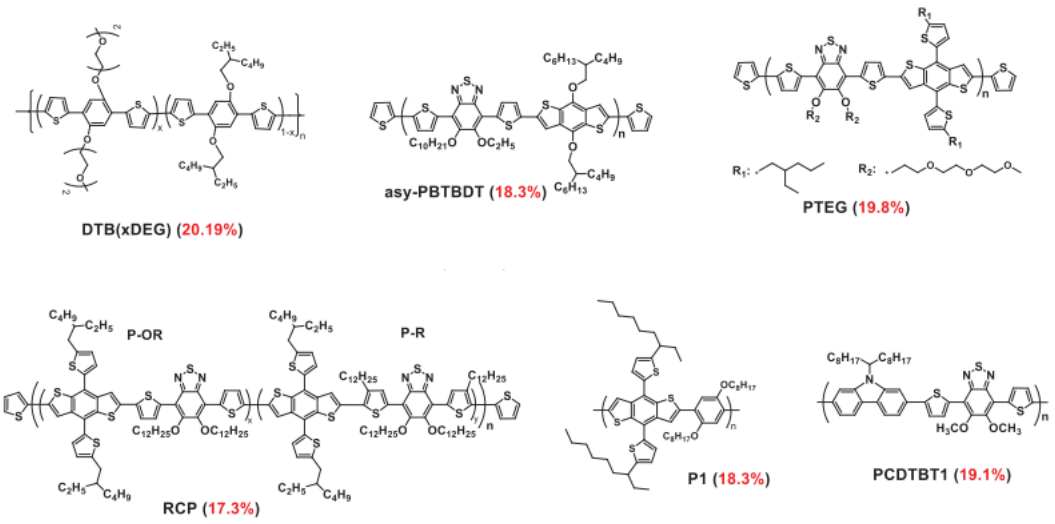
özellikleri olmasına rağmen polimer HTM'ler yüksek iletkenliği, uygun enerji seviyeleri ve yeterli çözünürlüklerinden [72] dolayı perovskit güneş hücrelerinde kullanılmaktadırlar.

Tersine çevrilmiş p-i-n tipi perovskit güneş hücrelerinde poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA) HTM olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. PTAA diğer HTM'lerin çoğuna kıyasla yüksek sıcaklıklarda karalı olmasına rağmen daha yüksek cihaz performansları için katkılara ihtiyaç duyması ve maliyetinin yüksek olması büyük ölçekli üretimler için uygun değildir [90]. p-i-n tipi perovskit güneş hücrelerinde HTM olarak kullanılan bir diğer iletken polimer ise PEDOT:PSS'tir. Spiro-OMeTAD ve bazı durumlarda PTAA gibi bozunmayı hızlandıran katkı maddelerine ihtiyaç duymamaktadır. PEDOT:PSS'in HTM olarak kullanılmasıyla %18,1 değerinde cihaz verimi elde edilmiştir [94]. Ancak PEDOT:PSS'in hidrofilik ve kuvvetli asidik yapısından dolayı uzun süreli cihaz kararlılığını olumsuz etkilerken [95] zayıf elektron engelleme kapasitesi, düşük iş fonksiyonu (WF), PSS grubunun yalıtkan özelliği gibi birçok dezavantajı cihaz performansını sınırlamaktadır [96][97]. Donör-akseptör-donör (D-A-D) tipi konjuge moleküllerin ayarlanabilir optik ve elektronik özelliklerinden dolayı perovskit tabakası ile uyumlu enerji seviyesine sahip moleküller elde edilebilir. Bunun yanında D-A-D sistemi, moleküler paketlenmeyi kolaylaştırabilir ve böylece boşluk taşıma kapasitesini geliştirebilmektedir [98]. Zhang ve arkadaşları raporladıkları çalışmada merkez grup olarak akseptör türü kinoksalin ve donör grup olarak metoksi sübstitüe edilmiş trifenilamin türevi D-A-D tipi iki tür organik molekülü (TQ1 ve TQ2) boşluk taşıyıcı olarak perovskit güneş hücrelerinde uygulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre TQ2 molekülünün cihaz verimi (0,09 cm^2 alanda) %19,62 iken geleneksel olarak kullanılan Spiro-OMeTAD ile %18,54 cihaz performansı elde etmişlerdir. Ayrıca büyük alanda (1,02 cm^2) aynı cihaz hazırlandığında cihaz verimi %18,50 olarak raporlanmıştır [99]. 2018 yılında Xu ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada D-A-D tipi iki organik molekül boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Trifenilamin donör grup olarak kullanılırken, akseptör grup olarak benzotiyadiazol (BT) veya thienopirazin (TP) kullanılarak sırasıyla YN1 ve YN2 molekülleri elde edilerek akseptör grupların cihaz performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. HTM olarak YN1 ve YN2 kullanıldığında cihaz performansı sırasıyla %16,03 ve %19,27 olarak ölçülürken HTM olarak Spiro-

OMeTAD kullanıldığında cihaz performansı %17,80 olarak ölçülmüştür. Fotovoltaik performansın yanı sıra daha kuvvetli akseptör özelliği taşıyan YN2 molekülü YN1 ile kıyaslandığında daha düşük bir HOMO seviyesine, yüksek boşluk hareketliliğine ve cihazın daha kararlı olduğu gösterilmiştir [100]. Literatürde HTM olarak rapor edilmiş organik küçük molekül ve polimer örnekleri Şekil 2.12 ve Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.12 Organik küçük molekül HTM örnekleri [90]

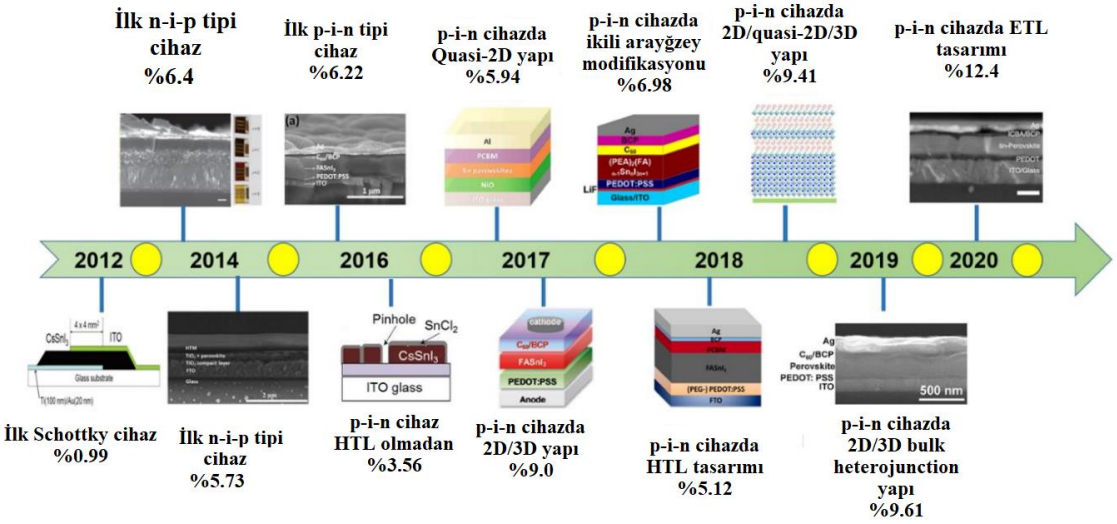


Şekil 2.13 Polimer HTM örnekleri [90]

2.4.3 Aktif (Soğurucu) Tabaka

Literatürde üzerine en çok araştırma yapılmış olan perovskit yapısı $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) olmuştur ancak şimdiden %100 kuantum verimine erişilebildiği için bu tarz bir hücrenin verimliliğini daha da artırmanın sadece soğurucu tabakanın optimizasyonu ile zor olabileceği düşünülmektedir. Hücre verimliğini geliştirmek için MA iyonu FA ve metal iyonlar olan Cs ve Rb ile yer değiştirilebilirler [101]. $MAPbI_3$ aktif tabakanın bant aralığını değiştirmek için ise Br gibi halojenür anyonlar yapıya sübstitüe edilerek $MAPbI_{3-x}Br_x$ yapısı elde edilebilir [102]. Özellikle I ve Br iyonlarının oranını ayarlayarak $MAPbI_{3-x}Br_x$'in bant aralığı 1,5 eV ve 2,3 eV aralığında değiştirilebilir [103]. Eperon tarafından geliştirilen $FAPbI_{3-x}Br_x$'in ayarlanabilir Eg değerinin 1,48 ve 2,23 eV aralığında olduğu belirtilmiştir [104]. ABX_3 yapısında olan perovskit, B katyonu yerine bir dizi iki ve üç değerlikli Pd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Eu^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Sb^{3+} ve Bi^{3+} gibi metaller seçilebilir ancak perovskit güneş hücreleri sadece Pb^{2+} ve Sn^{2+} kullanılarak geliştirilmiştir [104]. Kurşun (Pb) temelli güneş hücrelerinin ticarileşmesi önündeki engellerden biri ise kullanıcıları kaygılandıran toksik etkisidir. Bilindiği gibi Pb ciddi sağlık risklerine neden olabileceği gibi ekosistem üzerinde de olumsuz etkileri vardır [46]. Zararsız fotovoltaik uygulamalar için umut verici olan Sn (kalay) elementi periyodik tabloda Pb'un hemen üstünde yer almasına rağmen kurşun ile kıyaslandığında daha az toksik ve çeşitli katyonlarla perovskit yapısı oluşturabilmektedir [105].

Kalayın (Sn), kurşunla kullanıldığı çalışma Ogomi ve arkadaşları tarafından 2014 yılında duyurulmuştur. Buna göre $MASn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ soğurucu tabakası kullanılarak çalışılan hücrenin verimi %4,18 olarak elde edilmiştir. Elde edilen hücre 1060 nm dalga boyunda ışık topladığı gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Sn/Pb temelli güneş hücrelerinin tandem mimaride verimli bir şekilde alt güneş hücresi olarak kullanılabileceği öne sürülmüştür [106]. Sn-temelli perovskit güneş hücrelerin dar bir bant boşluğu (Eg~1eV) değerine ve Pb-temelli olanlara göre daha yüksek transfer mobilitesine sahiptir [46]. Fan Zuo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada 500 nm büyük kristal tane boyutuna sahip $CH_3NH_3Sn_xPb_{1-x}I_{3-x}Cl_x$ yapısında perovskit tabakası kullanmışlar ve %10,1 değerinde güç dönüşüm verimi elde etmişlerdir [106]. Sn/Pb karışımından oluşan yüksek verimli perovskit güneş hücreleri FA/MA temellidir ve MA oranı daha yüksektir. Ancak MA oranının, büyük perovskit tanecik boyutları elde edilmesini sağlayarak hücre verimini artırsa da uçucu olmasından dolayı elde edilen hücreyi ısıya ve ışığa karşı kararsız hale getirmektedir [107]. Bu duruma alternatif olarak FA/Cs temelli aydınlatma altında yüksek hücre kararlılığına sahip Sn-Pb perovskite yapıları geliştirilmiştir [108]. Literatürde sunulan çalışmalarda $FA_{0.7}MA_{0.3}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ perovskit yapısında hücre ile %21,1 güç dönüşüm verimine ulaşıldığı ifade edilmiştir [107]. Sn-temelli perovskit güneş hücreleri her ne kadar Pb-temelli olanlara göre mükemmel optik bant boşlukları ve yüksek yük transfer mobilitesi gibi özellikler ile avantaj sağlasa da Sn^{+2} kolayca Sn^{+4}'e oksitlenmesiyle kararsızlık sorunlarına neden olduğundan hücre performansının düşmesine sebep olmaktadır [109]. Şekil 2.14'te Sn-temelli perovskit güneş hücrelerin zamanla gelişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Sn-temelli perovskit güneş hücrelerin gelişimi [109]

Zhang ve arkadaşları 2016 yılında ilk defa ters çevrilmiş cihaz yapısında (ITO/PEDOT:PSS/$FASnI_2Br$/C_{60}/Ca/Al) Sn-temelli perovskit güneş hücresi çalışarak belirgin bir şekilde histerezis olmadan %1,72 güç dönüşüm verimi elde etmişlerdir [110]. 2017 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise FA ve MA organik katyonları karıştırarak $(FA)_x(MA)_{1-x}SnI_3$ yapısında perovskit soğurucu tabaka kullanılarak perovskit'in bant hizalanması optimize edilmiştir. $(FA)_{0.75}(MA)_{0.25}SnI_3$ yapısının optimize edilmesiyle maksimum güç dönüşüm verimi %8,12 olarak kaydedilirken açık devre gerilimi ise 0,61 V olarak kaydedilmiş ve bu çalışma ile karışık katyon kullanım yaklaşımı kalay-temelli perovskit güneş hücrelerin verimini artırabileceği ifade edilmiştir [110]. 2020 yılında Nishimura ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada EDA katyonu perovskite ve ETL arasındaki enerji seviyesi hizalanmasına etki etmesiyle GeI_2 katkılı $FA_{0.98}EDA_{0.01}SnI_3$ perovskit çözeltisi ile elde ettikleri cihazın verim değerini %13,24 olarak rapor ederken diğer önemli PV parametreleri olan V_{oc} ve FF değerlerini de sırasıyla 0,84 V ve %78 olarak duyurmuşlardır [111]. 2021 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise $FASnI_3$ yapısının kararlılığını ve performansını geliştirmek için $PhNHNH_3^+$ katyonu ve Cl^- ve Br^- anyonları yapıya eklenerek elde edilen cihazın güç dönüşüm verimi %13,4, V_{oc} değeri ise 0,81 olarak önemli ölçüde geliştirilmiştir [112]. Girolamo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise perovskit çözeltisinde kullanılan dimetil sülfoksitin (DMSO)'in Sn^{2+}'yı Sn^{4+}'e okside ettiği ve buna alternatif olabilecek 12 farklı solventi karışım halinde de olmak üzere incelemişlerdir. Sonuç olarak Sn-temelli perovskit öncü çözelti yapısından DMSO'nun çıkarılmasının ve uygun

alternatif çözücüler önerilerek Sn-temelli perovskit güneş hücreleri üretimi için faydalı olabileceği ifade edilmiştir [113]. 2022 yılında Girolamo ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada ise PEDOT:PSS yerine endüstriyel uygulamalarda kullanımı ilgi konusu olan ve cihaz kararlılığına pozitif etkisi olabileceği düşünülen PEDOT kullanmışlardır. Elde edilen PEDOT üzerine Al_2O_3 eklenmesiyle tabakanın ıslanabilirliğini iyileştirerek üzerine perovskit filmin kolay işlenebileceği ifade edilmiştir. DMSO kullanılmadan optimize edilen kalay temelli perovskite güneş hücresinin güç dönüşüm verimi %7,5 olarak duyurulmuştur [114].

3
MATERYAL

3.1 Kullanılan Malzemeler

Tez çalışması kapsamında kimyasal sentez ve güneş hücresi üretim aşamalarında kullanılan kimyasal malzemeler sırasıyla; 1-bromoheksan ($C_6H_{13}Br$) (Sigma-Aldrich), potasyum tert-butoksit (t-ButOK) (Sigma-Aldrich), hidrobromik asit (HBr) (Merck), Brom (Br_2) (Sigma-Aldrich), metil alkol (Merck), etanol (Merck), potasyum karbonat (K_2CO_3) (Sigma-Aldrich), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (Sigma-Aldrich), toluen (Merck), tetraetilamonyum hidroksit çözeltisi-TEAH (10 %) (Sigma-Aldrich), 5′-Hegzil-2,2′-bitiyofen-5-boronik asit pinakol ester (Sigma-Aldrich), 2,1,3-Benzothiadiazole (Sigma-Aldrich), tetrahidrofuran (THF) (Merck), etanol (Merck), sodyumborhidrür ($NaBH_4$) (Merck), kobat(II) klorür hegza hidrat ($CoCl_2.6H_2O$) (Alfa Aesar), 18-Crown-6 (Sigma-Aldrich), potasyum hidroksit (Sigma-Aldrich), Toluen (Merck), Alüminyum klorür ($AlCl_3$) (Sigma-Aldrich), diklorometan (Merck), okzalil klorür ($(COCl)_2$) (Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (HCl) (Merck), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) (Sigma-Aldrich), magnezyum sülfat ($MaSO_4$) (Sigma-Aldrich), paratoluen sülfonik asit (PTSA) (Sigma-Aldrich), 4-methoxy-N-(4-methoxyphenyl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)aniline (Sigma-Aldrich), 4-(Diphenylamino)phenylboronic acid pinacol ester (Sigma-Aldrich), metilamanyum idorür (CH_3NH_3I) (Lumtec), kurşun (II) iodür (PbI_2) (Sigma-Aldrich), kurşun klorür ($PbCl_2$) (Alfa Aesar), [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) (Solenne), Poly(3,4-ethyl-enedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PH1000, Clevios), nikel (II) asetat tetrahidrat ($Ni(OCOCH_3)_2{\cdot}4H_2O$) (Sigma-Aldrich), etanol amin (Sigma-Aldrich), Formamidium iodür (FAI) (Dyename), Kalay (II) iodür (SnI_3) (Sigma-Aldrich), PEDOT (HTL3, Clevios), N,N-dietilformamid (DEF) (Sigma-Aldrich), N,N-dimetilpropilenüre (DMPU) (Sigma-Aldirch), etilendiammonyumdiiodur ($EDAI_2$) (Sigma-Aldrich).

3.2 Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen ara basamak ve sonuç moleküllerin yapısal, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonlarında ve güneş hücrelerinin karakterizasyonunda kullanılan analiz yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Reaksiyon takipleri için Perkin Elmer marka FT-IR ve Agilent Technologies Cary 630 FT-IR cihazları kullanılmıştır. Sentez süresince ara basamaklarda elde edilen moleküllerin yapısal değişimleri takip edilmiştir.

3.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentez sırasında elde edilen ara basamak ve sonuç ürünlerin yapısal karakterizasyonları JEOL ECX-400, Bruker Avance DPX400 ve VARIAN 400 model cihazlar ile ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR verileri alınmıştır. Analizler iç standart olarak tetrametil silan (TMS) ve çözücü olarak ise $CHCl_3$-d (dötero-kloroform) kullanılarak 25˚C'de alınmıştır.

3.2.3 Kütle Spektroskopisi (MALDI-TOF MS)

Deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen sonuç moleküllerin molekül ağırlıkları Bruker Microflex LT model cihaz kullanılarak tayin edilmiştir.

3.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemleri

DSC analizi için Metter Toledo DSC822e ve Setaram/Labsys, TGA analizi için ise Perkin ELMER TGA 8000, Matter Toledo ve Seiko TG/DTA 6300 cihazları kullanılarak azot atmosferinde 10˚C/dakika ısıtma hızı kullanılarak termal davranışları aydınlatılmıştır.

3.2.5 UV-Vis Spektrofotometresi

Sonuç moleküllerin absorpsiyon spektrumları Analytik Jena Specord S600 tipi UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen spektrumlardan moleküllere ait optik band boşluğu değerleri hesaplanmıştır.

3.2.6 Floresans Spektrofotometresi

Organik moleküllerin çözelti halinde floresans spektrumları PTI QM1 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karalı hal fotolüminesans emisyonu ve uyarma ölçümleri ise FLSP920 Floresans Spektrometresi, Edinburgh Instuments cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.7 Döngüsel Voltametri Tekniği (CV)

Elektrokimyasal karakterizasyonlar CH Instruments 617D potentiostat galvanostat model elektrokimasal çalışma ünitesi kullanılarak aydınlatılmıştır. Çalışma ünitesinde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır, referans elektrot olarak gümüş (Ag), yardımcı elektrot olarak platin (Pt) tel, çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, destek elektrolit olarak 0,1 M $TBAPF_6$ (tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat)/ACN çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.8 Atomik Kuvvet ve Kelvin Prob Mikroskobu (AFM, KPFM)

Elde edilen donör-akseptör türevi moleküllerin ince film yüzey karakterizasyonları NT-MDT/Netgra Solariz cihazı kullanılarak aydınlatılmıştır. KPFM analizinde 87-230 kHz'de yarı kontak mod TipsNano NSG01/Pt prob kullanılarak organik moleküllerin iş fonksiyonları aydınlatılmıştır.

3.2.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan perovskit tabakaların yüzey morfolojileri Zeiss Evo LS10 model taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

3.2.10 Temas Açısı Analizi

Hazırlanan ince filmlerin perovskit tabakası kaplanmadan önce yüzeylerin hidrofobik özelliklerini belirlemek için Dataphysics/OCA 50Micro model cihaz kullanılarak temas açıları ölçülmüştür.

3.2.11 Fotovoltaik Karaketrizasyon

Elde edilen perovskit güneş hücrelerin akım yoğunluğu-voltaj karakterizasyonları govebox içerisinde Keithley 2400 ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Fotoakım yoğunluğu-voltaj verileri, 30 ms gecikme süresi ve 250 mV/s tarama hızıyla 100mW/cm^2 aydınlatma (AM 1.5G) ile ABET solar simülatörü kullanılarak kaydedilmiştir.

4
BTBT MOLEKÜLÜN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULANMASI

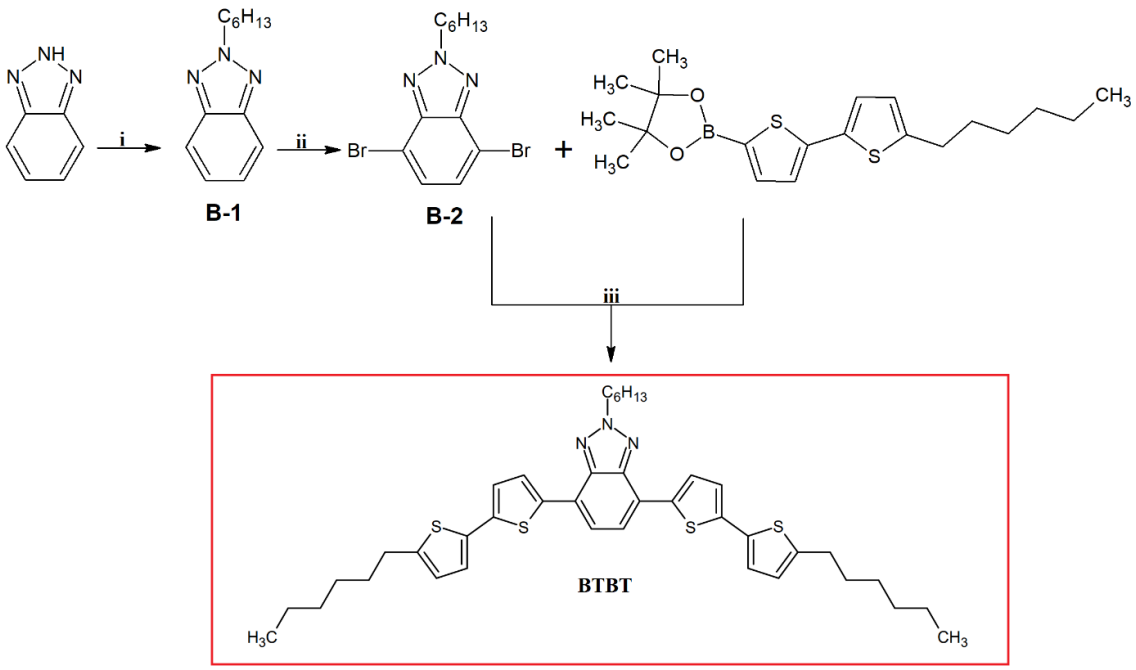
4.1 Özet

Sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen BTBT molekülün, elektron engelleyici boşluk taşıyıcı malzeme olarak p-i-n tipi perovskit güneş hücrelerinde uygulaması çalışılmıştır. Bütün cihaz üretim süreçleri düşük sıcaklık, oda koşullarında ve yüksek nemli (bağıl nem %60) ortamda gerçekleştirilmiştir. Bütün hücre üretim süreçleri dönü kaplama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir, öncelikle ITO yüzeyine boşluk taşıyıcı tabaka kaplanmış ve ardından tek basamaklı üretim yöntemiyle aktif tabaka olarak perovskit tabakası ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$) ve ardından elektron taşıyıcı tabaka olarak PCBM kaplanarak en son aşamada metal kontak, buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır.

4.2 Sonuç ve Tartışma

4.2.1 BTBT Küçük Molekülün Tasarımı ve Sentezi

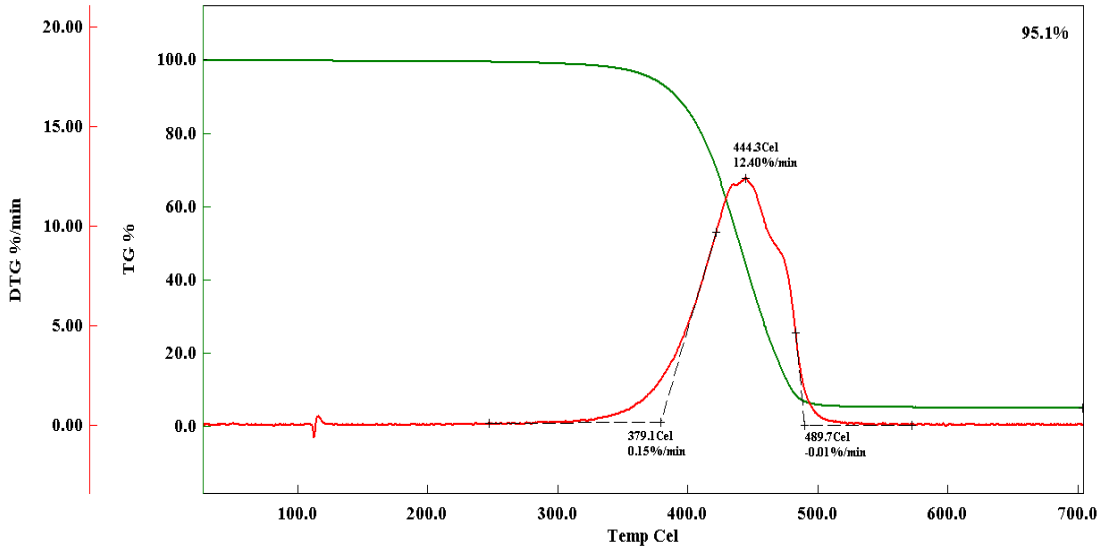
B-1, B-2 ve BTBT moleküllerinin sentezinde izlenen sentetik yol Şekil 4.1'de gösterildiği gibi bilimsel literatür takip edilerek gerçekleştirilmişir [115] [116]. Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonları FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve MALDI-TOf MS verileri ile aydınlatılmıştır. B-1'in N-konumundan 1-bromohegzan ile alkilasyon reaksiyonu sonucunda B-2 molekülü elde edilmiştir. Daha sonra benzotriazol ana yapısı dibrom (Br_2) ile asidik ortamda bromlama reaksiyonu gerçekleştirilerek 4,7-dibromo-2-hegzil-2H-1,2,3-benzotriazol (B-2) monomeri elde edilmiştir. Son basamakta ise ticari olarak temin edilen 5′-Hegzil-2,2′-bitiyofen-5-boronik asit pinakol ester ile B-2'nin Suziki kenetlenme reaksiyonu aracılığıyla BTBT organik küçük molekül elde edilmiştir. Reaksiyon sentez başmakları ayrıntılı bir şekilde bölüm 4.2.6'da açıklanmıştır.



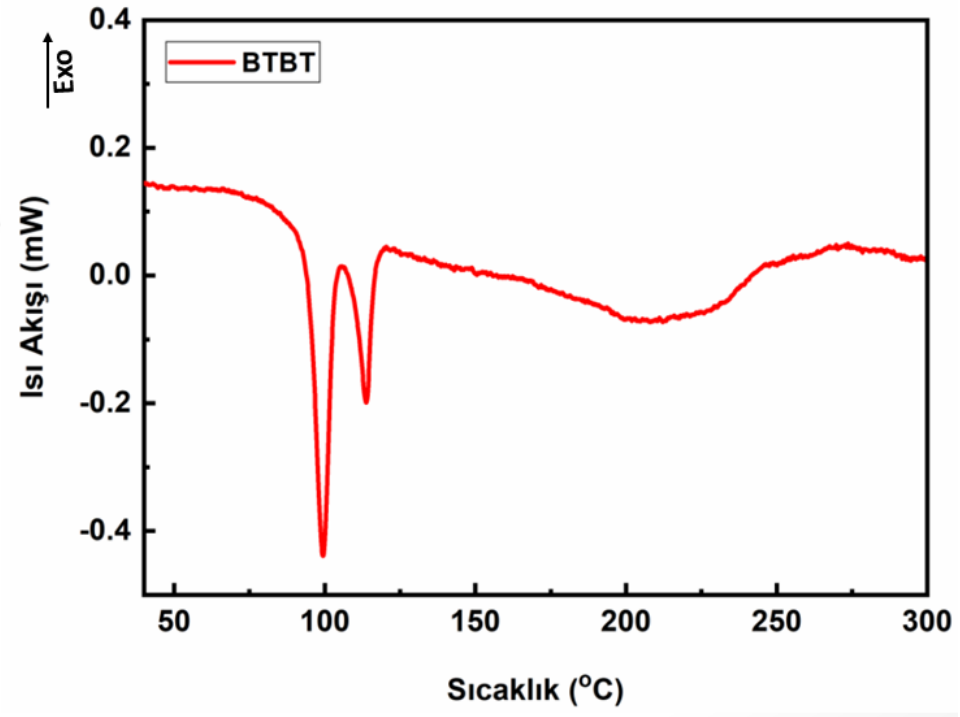
Şekil 4.1 BTBT molekülün sentezinde izlenen sentetik yol (i) $C_6H_{13}Br$, t-BuOK, MeOH (ii) HBr, Br_2 (iii) K_2CO_3(sulu), Toluen, $Pd(PPh_3)_4$, TEAH

4.2.2 Termal, Optik ve Elektrokimyasal Özellikler

Bu bölümde BTBT organik küçük molekülün perovskit güneş hücrelerinde arayüzey malzeme olarak kullanılması için termal, optik ve elektrokimyasal özellikleri açıklanacaktır. Termal karakterizasyon analizleri, TG için Seiko TG/DTA 6300 cihazı ve DSC için Mettler Toledo cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.1'de gösterilmiştir. TG analizlerine göre %5'lik kütle kaybının olduğu bozulma sıcaklığı (Td) 374˚C olarak ölçülmüştür. Fotovoltaik cihazların üretiminde yüksek sıcaklık gereksinimi duyulması halinde kullanılacak malzemelerin bozulma sıcaklıklarının (Td) yüksek olması önemlidir.



Şekil 4.2 BTBT'nin termal analizi



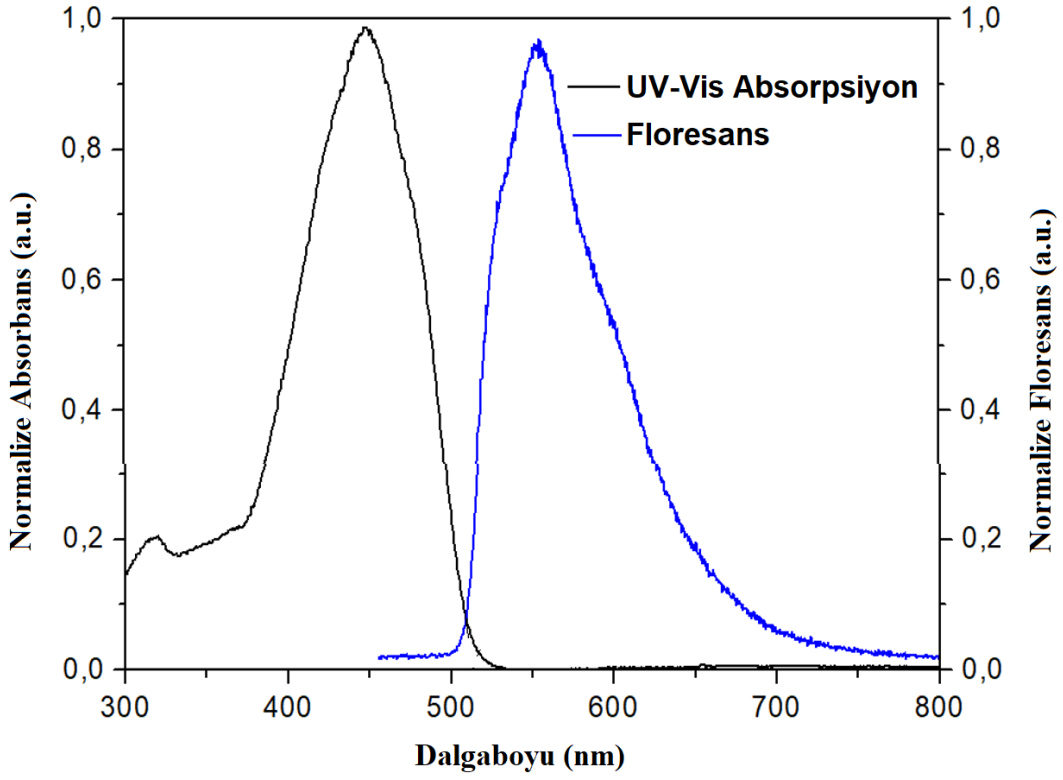
Şekil 4.3 BTBT'nin DSC analizi

DSC analizi ile ise BTBT küçük organik molekülün camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değeri 98 ˚C olarak belirlenmiştir. Her iki analize ait eğriler Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.1 BTBT molekülün termal özellikleri

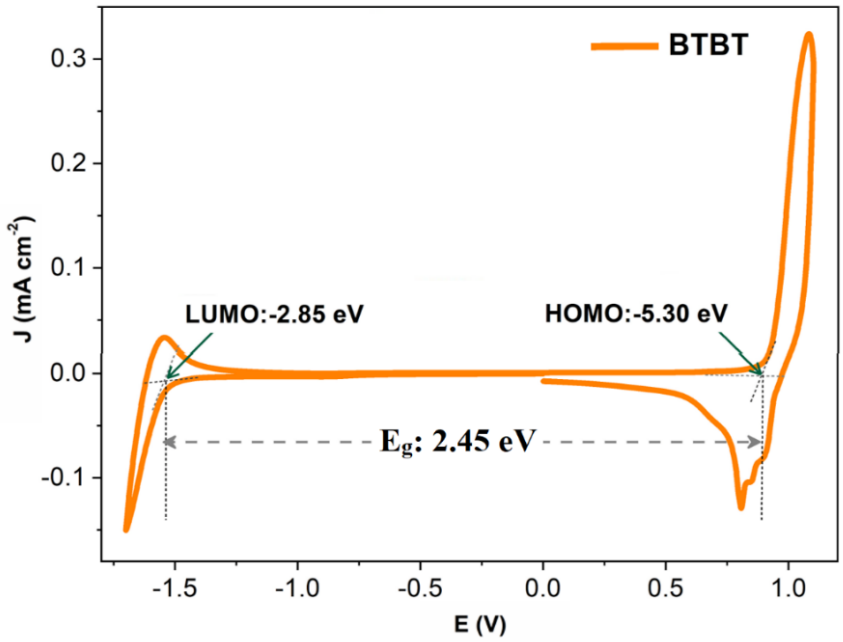
Organik Küçük Molekül	Td (˚C)	Tg (˚C)
BTBT	374	98

BTBT molekülüne ait optik ve elektrokimyasal analizler UV-Vis absorpsiyon ve döngüsel voltametri (CV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Moleküle absorpsiyon spektrumu $2x10^{-4}$ M'lık kloroform çözeltisi hazırlanarak çözelti fazında alınmıştır (Şekil 4.4). Absorpsiyon spektrumuna bakıldığında 450 nm'de görülen şiddetli pik konjuge iskelet yapısına ait π→π* geçişlerine ve donor oligotiyofen ve akseptör benzotriazol grupların arasındaki yük transferinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra BTBT molekülün absorpsiyon onset dalga boyu 514 nm olarak ölçülmüş ve plank eşitliğinden optik band boşluğu 2,41 eV olarak hesaplanmıştır. Floresans spektrumu ise absorpsiyon spektrumunun maksimum dalgaboyundan (450 nm) uyarılarak elde edilmiştir.



Şekil 4.4 BTBT'nin UV-Vis ve Floresans Spektrumu [117]

Donör-akseptör tipi boşluk aktarım moleküllerin elektrokimyasal çalışmaları argon atmosferinde ve referans elektrot olarak gümüş tel (Ag), karşıt elektrot olarak platin tel (Pt), çalışma elektrodu olarak karbon disk elektrot ve destek elektrolit çözeltisi olarak 0,1 M $TBAPF_6$/ACN (asetonitril) bileşenlerinden oluşan elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diklorometan içerisinde çözeltileri hazırlanan moleküller karbon disk elektrot yüzeyine damlatılarak destek elektrolit içerisinde 100 mV/s tarama hızında ölçümleri alınmıştır. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri $E_{HOMO/LUMO} = -(E_{ox/red}^{onset} - E_{(Fc/Fc+)}^{onset}) + (-4.8\ eV)$; $E_{(Fc/Fc+)}^{onset} = +0.41$ eV veya 0,1 M $TBAPF_6$/DKM (diklorometan) $E_{(Fc/Fc+)}^{onset} = +0.47$ eV (Ag teline karşı) eşitliği kullanılarak iç standart olarak ferrosen redoks çiftine göre hesaplanmıştır [118]. BTBT molekülün anodik ve katodik bölgede taranan döngüsel voltomogramı incelendiğinde anodik bölgede gözlemlenen yükseltgenme piki konjuge yapıda bulunan oligotiyofen grubundan kaynaklanırken katodik bölgede ise gözlenen indirgenme piki benzotriazol grubunun elekton-akseptör özelliğinden kaynaklanmaktadır. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyel onset değerlerinden BTBT molekülüne ait HOMO ve LUMO değerleri hesaplanmıştır. Buna göre HOMO değeri -5,30 eV, LUMO değeri ise -2,85 eV olarak hesaplanırken elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değeri ise 2,45 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5). BTBT molekülüne ait optik ve elektrokimyasal özellikler tablo 4.2'de gösterilmiştir.



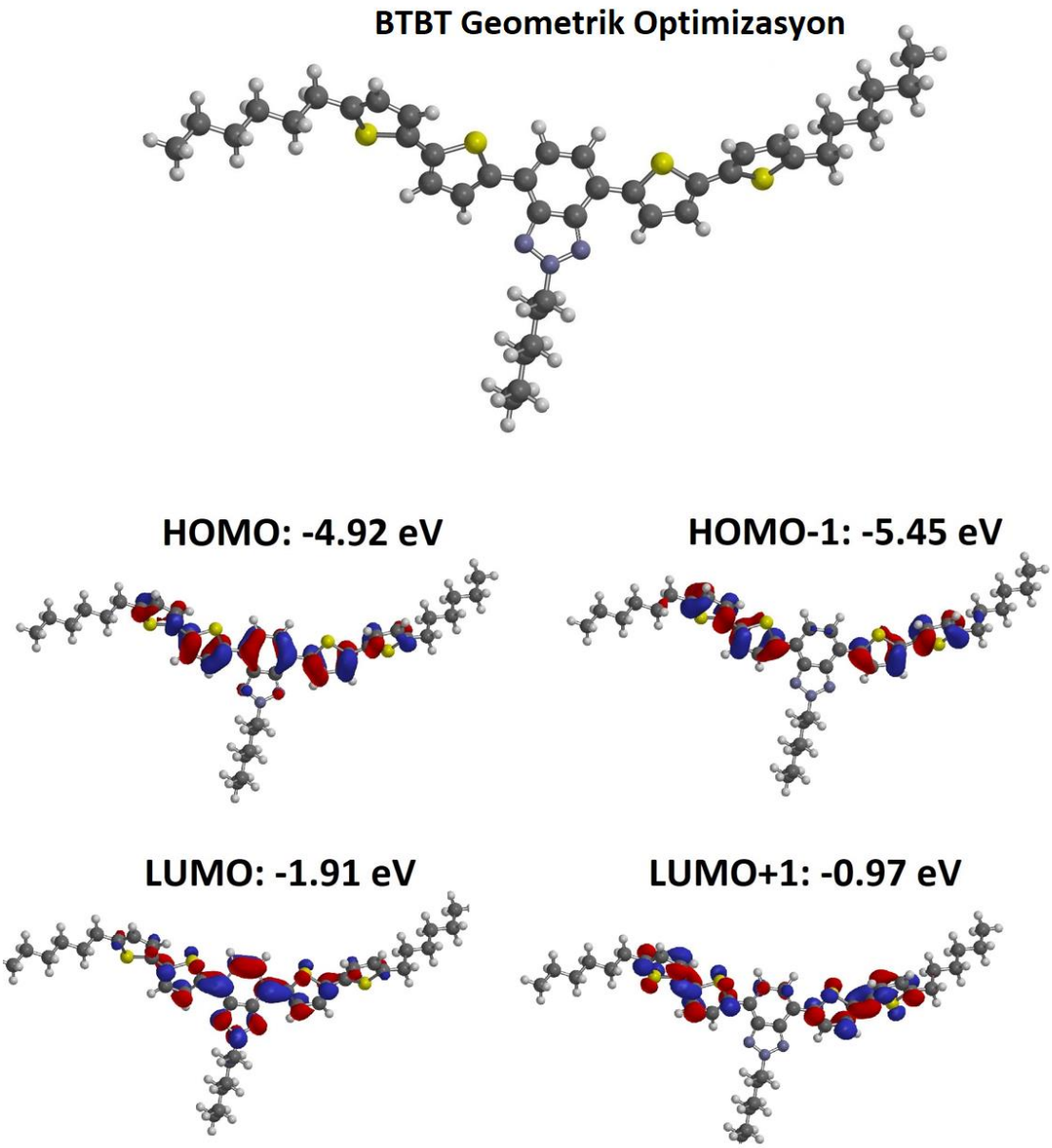
Şekil 4.5 BTBT'nin GCE üzerinde 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı [117]

Tablo 4.2 BTBT Molekülün Optik ve Elektrokimyasal verileri

Organik Küçük Molekül	HOMO/LUMO (eV)	Optik Eg (eV)	Elektrokimyasal Eg (eV)
BTBT	**-5,30/-2.85**	**2,41**	**2,45**

4.2.3 BTBT Organik Küçük Molekülün DFT Hesaplamaları

Moleküller üzerinde yük dağılımı teorik DFT hesaplamalarıyla aydınlatılmıştır. Hesaplamalarda Spartan 18 programı B3LYP parametreleri ve 6-13+G* temel seti kullanılmıştır. BTBT molekülün geometrik optimizasyon sonucunda oldukça düz ve düzlemsel yapıda olduğu görülmüştür. BTBT elektroaktif molekülün düzlemsel yapıda olması cihaz hazırlanması sırasında iyi film oluşturulmasına katkı sağlamaktadır. DFT hesaplamalarına göre HOMO orbitalleri elektron-donör konjuge oligotiyofen üzerinde lokalize olurken, LUMO orbitalleri elekton-akseptör benzotriazol üzerinde kısmen lokalize olmuştur. Benzotriazol grubun zayıf elektron-akseptör özelliğinden dolayı yük tamamen akseptör gruba aktarılmamıştır (Şekil 4.6). Hesaplanan HOMO enerji seviyesi -4,92 eV iken LUMO enerji seviyesi -1,92 eV olarak hesaplanmıştır.



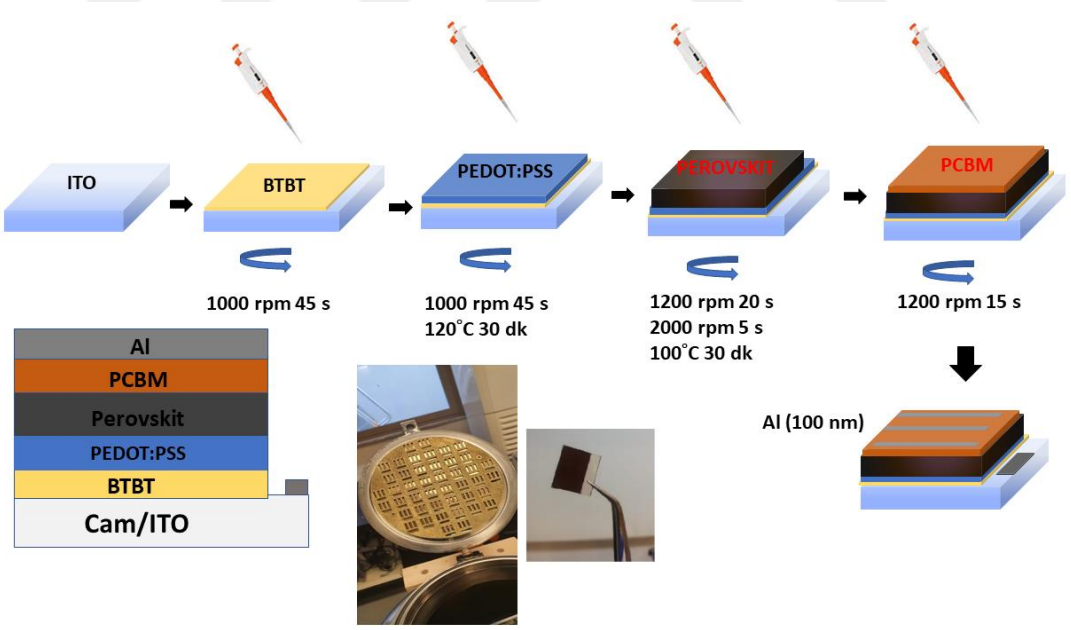
Şekil 4.6 BTBT elektroaktif molekülün teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleri değerleri [117]

4.2.4 Perovskit Güneş Hücrelerin Hazırlanması

PEDOT:PSS çözeltisi %5 DMF ve %0,7 zonly yüzey aktif maddesi ile hazırlanmıştır. BTBT organik küçük molekülü klorobenzende çözünerek 10 mg/ml'lık çözeltisi hazırlanmış ve manyetik karıştırıcıda sıcaklık uygulanmadan 2 saat karıştırılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan her iki çözelti de 0,45 µm PTFE filtre ile filtrelenmiştir. Perovskit çözeltisi sırasıyla MAI:$PbCl_2$:PbI_2 4,2:1:1 molar oranlarında DMF ile çözünerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcıda 60˚C'de 6 saat karıştırılarak kullanımından önce 0,45 µm PVDF filtre ile

filtrelenmiştir. PCBM çözeltisi 20 mg/ml çözeltisi klorobenzen:kloroform (1:1) çözücü karışımında hazırlanmıştır.

ITO kaplı cam substratlar (35 Ω sq^{-1}) ultrasonik banyoda sırasıyla aseton ve isopropil alkol içerisinde 20'şer dakika temizlenmiştir ve ardından 115°C'de 10 dk ısıtıcı üzerinde kurutulmuş ve azot gazı ile temizlenmiştir. Hazırlanan cam/ITO substratlara öncelikle BTBT çözeltisi 1000 rpm'de 45 s'de kaplanmıştır. PEDOT:PSS çözeltisi BTBT kaplanan yüzeylerin üzerinde 1000 rpm'de 45 s'de kaplanarak 120°C'de 15 dk tavlanmış ve IPA ile yıkanarak tekrar 15 dk tavlanmıştır. Hazırlanan PEDOT:PSS tabakası üzerine perovskit çözeltisi oda koşullarında ve yüksek nemli ortamda (bağıl nem %60) iki basamaklı hız ayarlı yöntemle 1200 rpm 20 s ve 2000 rpm 5 s'de kaplanarak hemen ısıtıcı üzerine alınarak 100°C'de 30 dk tavlanmıştır. Perovskit kaplanan filmler PCBM çözeltisi ile 1200 rpm 15 s'de kaplanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve daha sonra örnekler yüksek vakum çemberine alınarak 100 nm kalınlığında Al kontak buharlaştırılmıştır. Elde edilen perovskit güneş hücreleri ITO/BTBT/PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$/PCBM/Al konfigürasyonuna sahiptir (Şekil 4.7).

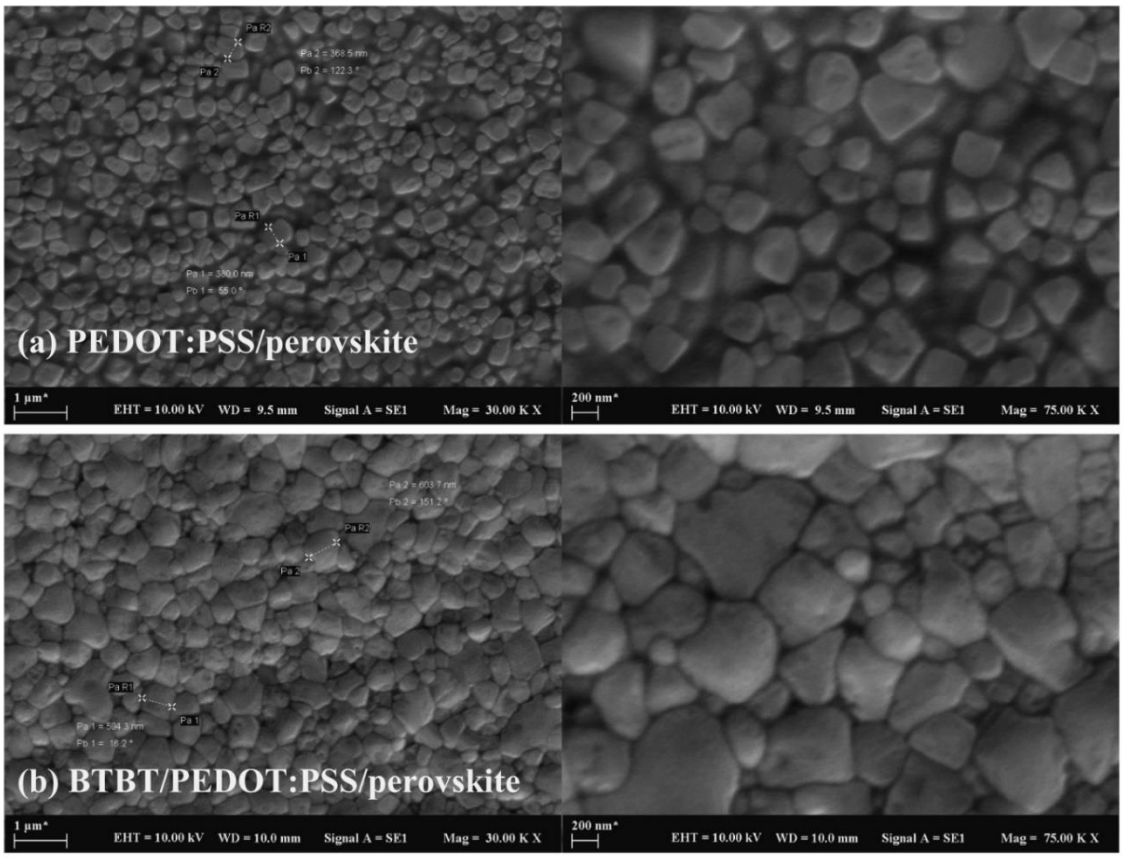


Şekil 4.7 Perovskit güneş hücreleri üretim süreci ve cihaz konfigürasyonu

4.2.5 Perovskit Güneş Hücrelerin Karakterizasyonu

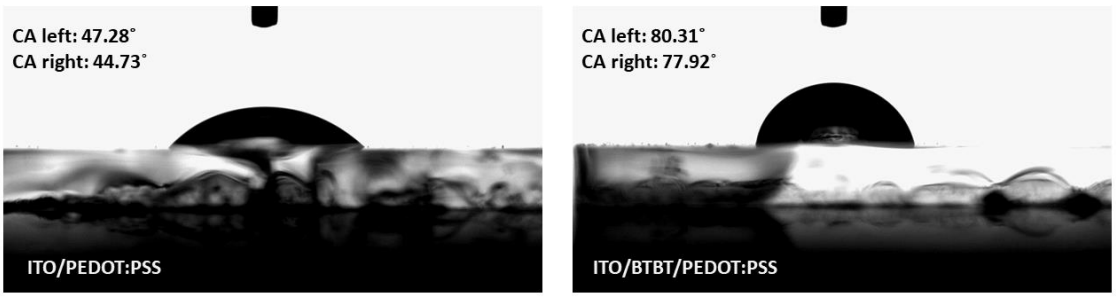
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile perovskit aktif tabakaların yüzeyleri incelenmiştir. Buna göre PEDOT:PSS/Perovskit ve BTBT/PEDOT:PSS/Perovskit

örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Her iki örnek karşılaştırıldığında BTBT molekülün arayüzey olarak kullanıldığı örnekte perovskit tabakasının daha yoğun paketlendiği ve tanecik boyutunun daha büyük olduğu gözlenmiştir. Literatürde yapılan birçok çalışmada yüksek performanslı perovskit güneş hücresi elde etmek için morfoloji kontrolünün önemli olduğu ifade edilmiştir. Perovskit tabakasının kaplandığı yüzeyin tipi elde edilecek olan perovskit tabakasının iğne deliği içermeyen, büyük tanecikli ve kristal bir yapı elde edilmesi açısından çok önemlidir. Büyük tanecikli yapı genellikle daha az tanecik sınırlarının olmasıyla ilişkilendirilmektedir. Perovskit güneş hücrelerinde tanecik sınırları, yük taşıyıcıları için ana tuzak noktaları oluşturmaktadır bu açıdan değerlendirildiğinde BTBT/PEDOT:PSS yapısının kullanıldığı cihazlar tanecik sınırlarının kontrolü nedeniyle rekombinasyonu azalttığı ve dolayısı ile cihaz performansını geliştirdiği görülmüştür.



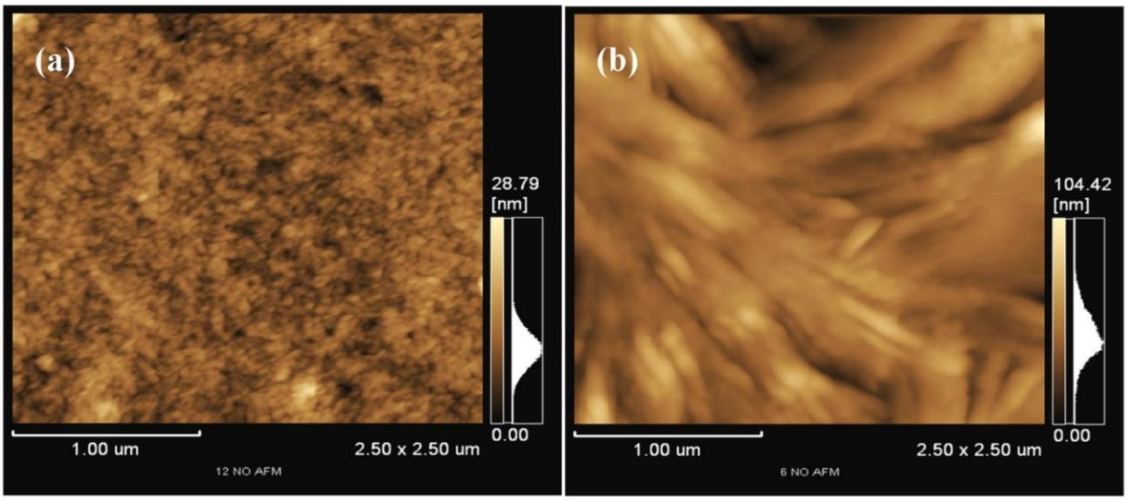
Şekil 4.8 PEDOT:PSS/Perovskit ve BTBT/PEDOT:PSS/Perovskit tabakaların SEM görüntüleri [117]

Diğer yandan literatürde de ifade edildiği gibi büyük taneciklerin elde edilmesinde perovskit tabakasının kaplandığı yüzeyin hidrofobik bir yüzey olması da etkilidir [119]. Şekil 4.9'da elde edilen örneklerin temas açıları analizi gösterilmiştir. Buna göre ITO/BTBT/PEDOT:PSS ve ITO/PEDOT:PSS yüzeylerin temas açıları sırasıyla 80,31˚ ve 47,28˚ olarak ölçülmüştür. Sonuçlara göre ITO/BTBT/PEDOT:PSS yüzeyin daha hidrofobik yapıya sahip olduğu ve üzerine kaplanacak olan perovskit tabakasının tanecik boyutunu etkilediği anlaşılmıştır.



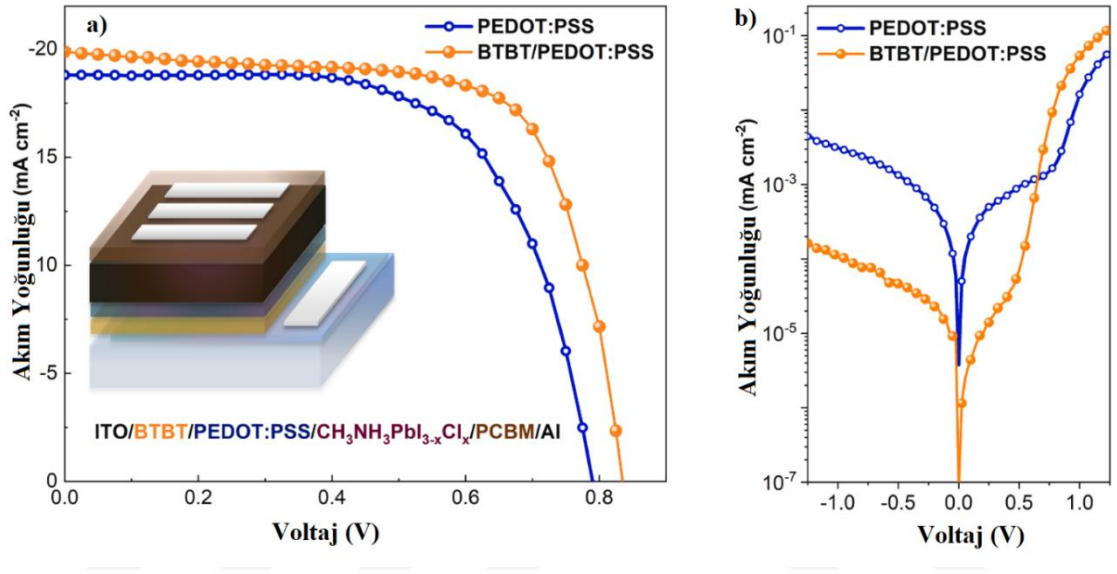
Şekil 4.9 Sırasıyla ITO/PEDOT:PSS ve ITO/BTBT/PEDOT:PSS filmlerin temas açıları analizleri

PEDOT:PSS ve BTBT/PEDOT:PSS yüzeylerin morfolojileri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre PEDOT:PSS tabakası altına BTBT molekülünün kaplanmasıyla elde edilen filmin yüzeyinin sadece PEDOT:PSS kaplı olan filmin yüzeyine göre daha pürüzlü olduğu gösterilmiştir (Şekil 4.10). AFM sonuçlarına göre yüzey pürüzlülük (RSM) değeri PEDOT:PSS ve BTBT/PEDOT:PSS için sırasıyla 2.547 nm ve 12.129 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10 a) PEDOT:PSS ve b) BTBT/PEDOT:PSS AFM sonuçları [117]

Şekil 4.11(a)'da şematik perovskit güneş hücresi cihaz konfigürasyonu ve AM 1.5G-100 mW/cm^2 altında alınan J-V eğrisi görülmektedir. Fotovoltaik karakterizasyon sonuçları ise Tablo 4.3'te gösterilmiştir. HTL olarak sadece PEDOT:PSS kullanılan referans cihazın sonuçları sırasıyla η=%9,65, J_{sc}=19 mA/cm^2, V_{oc}=775 mV, FF=0,66 olarak elde edilmiştir. Ara yüzey olarak BTBT molekülün kullanılmasıyla elde edilen cihazın değerleri ise η =%11,60, J_{sc}=20 mA/cm^2, V_{oc}=825 mV, FF=0,71 olarak analiz edilmiştir.



Şekil 4.11 a) Aydınlık ve b) karanlık akım yoğunluğu-voltaj eğrileri [117]

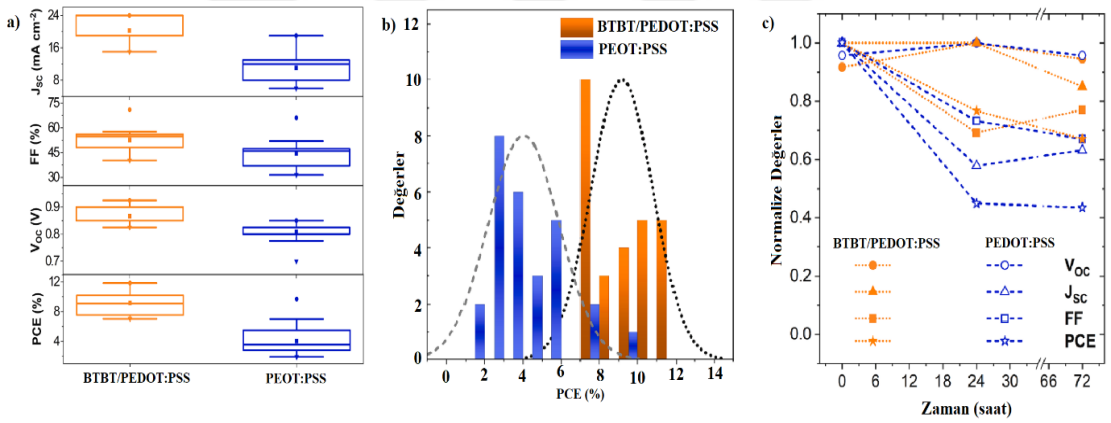
Tablo 4.3 Perovskit güneş hücrelerin fotovoltaik performansları

HTM	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF	η (%)
PEDOT:PSS	**775**	**19**	**0,66**	**9,65**
BTBT/PEDOT:PSS	**825**	**20**	**0,71**	**11,60**

Perovskit güneş hücrelerinde V_{oc} değerinin kaynağı perovskit'in LUMO enerji seviyesi ile HTM'nin HOMO enerji seviyesi arasındaki farkla veya aydınlatma altında anot/elektron çıkaran tabaka arayüzündeki elektronun yarı-Fermi seviyesi (E_{fn}) ve boşluk çıkaran tabaka/katot arayüzündeki boşluğun yarı-Fermi seviyesi (E_{fn}) arasındaki potansiyel fark ile ifade edilebilir [120]. V_{oc} artışı uygun enerji hizalanmasıyla ilişkilendirilirken J_{sc} ve FF artışı ise etkili bir boşluk çıkarma,

elektron bloke etme ve tanecik sınırlarıyla, perovskite/HTL arayüzünde önlenmiş rekombinasyon ile ilişkilendirilmektedir.

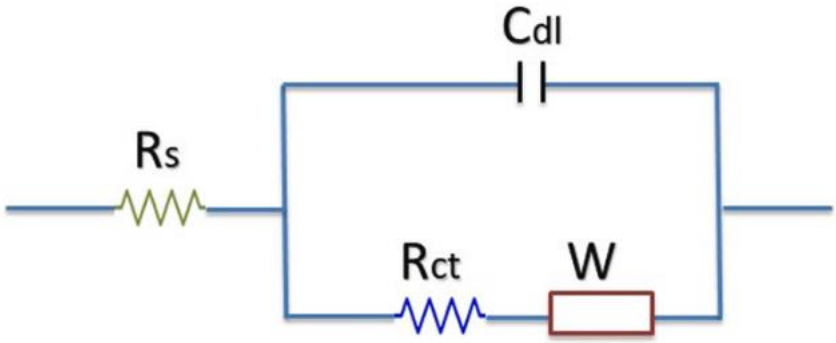
Şekil 4.11(b)'de gösterilen karanlık akım yoğunluğu eğrileriyle BTBT/PEDOT:PSS tabakasının elde edilen hücrede rekombinasyon etkisini araştırmak için incelenmiştir. BTBT/PEDOT:PSS çift tabakanın kullanıldığı hücre ile sadece PEDOT:PSS tabakasının kullanıldığı hücrelerin rekombinasyon durumu incelendiğinde BTBT tabakasının kullanıldığı hücrenin kaçak akım değeri (7,94 10^{-8} mA/cm^2), PEDOT:PSS kullanılan hücrenin kaçak akım değerine göre (3,78 10^{-6} mA/cm^2) kısmen daha düşük değer sergilediği görülmüştür [121][122]. Şekil 4.12'de 54 hücreden oluşan bir grup için fotovoltaik parametrelerin dağılımı, BTBT/PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS boşluk taşıma tabakaların Gaussian eğrileriyle verim değerlerinin istatiksel dağılımı ve elde edilen en yüksek verimli hücrelerin ortam atmosfer koşullarında kararlılık durumlarının incelenmesiyle elde edilen sonuçlar sunulmuştur.



Şekil 4.12 a) 54 hücrelik bir grup hücre için fotovoltaik parametrelerin dağılımı b) verim değerlerinin Gaussian eğrisi ile dağılımı c) en iyi hücrelerin kararlılık değerleri [117]

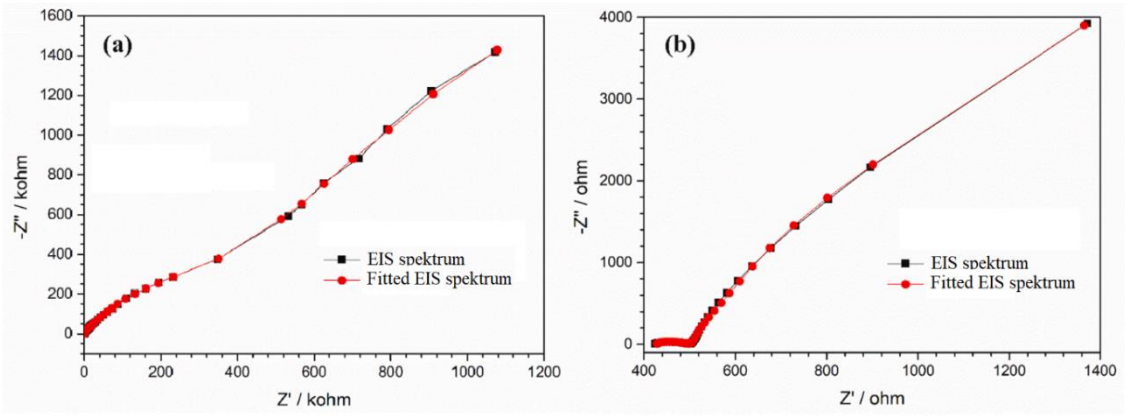
BTBT/PEDOT:PSS hücreleri için tüm fotovoltaik parametrelerin ortalama değerlerinin referans olarak kullanılan PDOT:PSS tabakasına sahip hücrelere göre arttığı gözlenmiştir. BTBT/PEDOT:PSS tabanlı hücrelerin ortalama cihaz verimi değerleri dar bir dağılım göstererek %9,16±1,62 olarak hesaplanırken PEOT:PSS tabanlı hücrelerin ortalama cihaz verimi %4,03±1,86 olarak bir dağılım sergilemişlerdir. Daha sonra BTBT arayüzey tabakası ile elde edilen hücrenin ve referans hücrenin ortam atmosferinde kararlılık durumları incelenmiştir. Buna göre Şekil 4.12(c)'de görüldüğü gibi BTBT tabakası olmayan referans hücrelerin

fotovoltaik parametre değerlerinin daha hızlı azaldığı ve daha kararsız olduğu görülmüştür. ITO/PEDOT:PSS ve ITO/BTBT/PEDOT:PSS numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13'te gösterilen bir devre modeli kullanılmıştır [117].



Şekil 4.13 EIS analizi için kullanılan devre modeli [117]

Çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), film kapasitansı (C_{dl}) ve Warburg empedansı (W) değerleri ITO/PEDOT:PSS ve ITO/BTBT/PEDOT:PSS numuneleri için EIS spektrumları kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.14). R_s değeri elektrot yüzeyindeki korozyon ürünlerin direncinden, elektrolitin direncinden ve elektrotun elektrik bağlantılarının direncinden oluşan çözelti veya omik dirençtir. R_{ct} ise esas olarak hız kontrol eden elektrokimyasal reaksiyon ve transfer elektrotlarının yük transferinin direnci ile ilgilidir. Warburg empedans değeri ise hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyon hızını ifade etmede kullanılmaktadır [123][124][125]. R_s parametreleri elektrolitin iletkenliği ve elektrik bağlantılarının direncinin bir fonksiyonu olarak değişebilmektedir. Her bir analiz aynı elektrolit bileşiminde (0,1 M $LiClO_4$) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14 EIS ve Fitted EIS spektrum a)ITO/PEDOT:PSS b) ITO/BTBT/PEDOT:PSS [117]

Tablo 4.4'te görüldüğü gibi ITO/PEDOT:PSS ve ITO/BTBT/PEDOT:PSS numuneleri için R_s değerleri sırasıyla 533,6 ohm cm^{-2} ve 424,1 ohm cm^{-2} olarak analiz edilmiştir. Bu sonuçlara göre ITO/BTBT/PEDOT:PSS için elektrot sistemin elektriksel iletkenliğinin artığı gözlenmiştir.

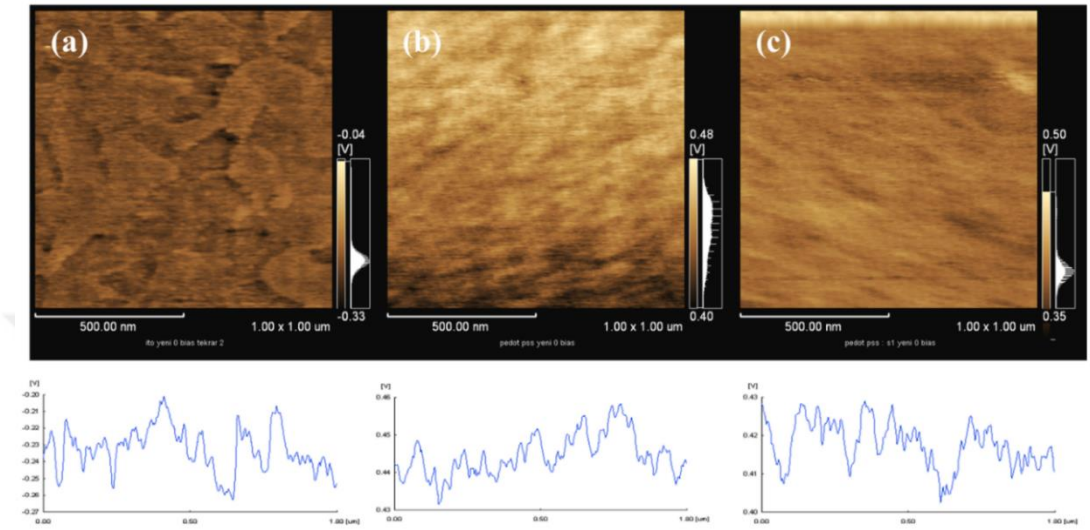
Tablo 4.4 ITO/PEDOT:PSS ve ITO/BTBT/PEDOT:PSS EIS değerleri

Elektrot	**Normalize R_s ($\Omega \cdot cm^{-2}$)**	**Normalize R_{ct} ($\Omega \cdot cm^{-2}$)**	**Normalize W**	**Normalize C_{dl} ($F \cdot cm^{-2}$)**
ITO/PEDOT:PSS	533,6	$253{,}0 \times 10^{3}$	$2{,}4 \times 10^{-6}$	$0{,}45 \times 10^{-6}$
ITO/BTBT/PEDOT:PSS	424,1	77,5	$586{,}9 \times 10^{-6}$	2404×10^{-6}

ITO/BTBT/PEDOT:PSS elektrot sisteminde elektrokatalitik aktivitenin artması ve elektron transfer direncinin azalmasının bir ifadesi olarak R_{ct} değerinin daha düşük olduğu görülmüştür. ITO/BTBT/PEDOT:PSS elektrot sisteminde C_{dl} değerinin artması elektrot yüzeylerinin aktif taraflarının ve yüzey alanının artmasıyla ilgilidir. W empedans değerine göre ise ITO/BTBT/PEDOT:PSS elektrot sisteminin ITO/PEDOT:PSS sistemine göre daha gözenekli bir yüzeye sahip olduğu elde edilen değerler ile anlaşılmıştır. EIS analiz sonuçlarına göre ITO ile PEDOT:PSS yüzeyi arasına BTBT molekülünün yerleştirilmesiyle elektrot sisteminin yük transferini kolaylaştırdığı gösterilmiştir.

BTBT ara katmanın varlığının PEDOT:PSS'in çalışma işlevini etkileyip etkilemediğini daha iyi anlamak için KPFM analizi gerçekleştirilmiştir. Kelvin prob tekniği

yüzeylerin elektriksel özelliklerini araştırmak ve herhangi bir malzemenin elektrik potansiyel dağılımnı ifade etmek için kullanılmaktadır [126]. Şekil 4.15'te ITO, ITO/PEDOT:PSS ve ITO/BTBT/PEDOT:PSS yüzeylerinin KPFM görüntüleri görülmektedir. Her yüzeyin iş fonksiyon değerleri literatür çalışmalarından faydalanılarak hesaplanmıştır [126][127][128].



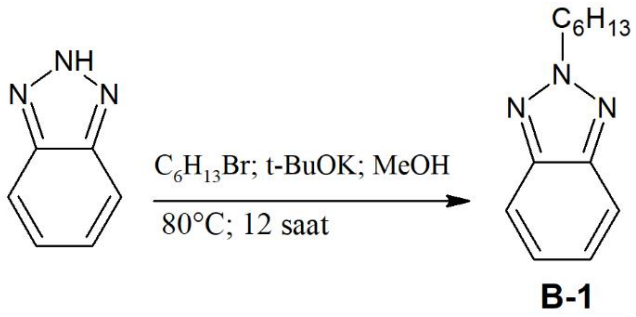
Şekil 4.15 a) ITO, b) ITO/PEDOT:PSS, c) ITO/BTBT/PEDOT:PSS numunelerin KPFM görüntüleri [117]

ITO, ITO/PEDOT:PSS, ITO/BTBT/PEDOT:PSS için iş fonksiyon değerleri sırasıyla 4,64; 5,31 ve 5,29 eV olarak analiz edilmiştir. BTBT molekülün arayüzey olarak kullanılması sonucunda PEDOT:PSS'in iş fonksiyonunu azalttığı ve dolayısıyla BTBT/PEDOT:PSS ve perovskit tabakasının enerji seviyesinin, PEDOT:PSS ve perovskit tabakasına kıyasla daha iyi hizalanmasına yol açtığı görülmüştür.

4.2.6 Sentetik Yöntemler ve Prosedürler

4.2.6.1 2-hegzil-2H-1,2,3-benzotriazol (B-1) Sentezi

($C_{12}H_{17}N_3$; 203,28 g/mol)



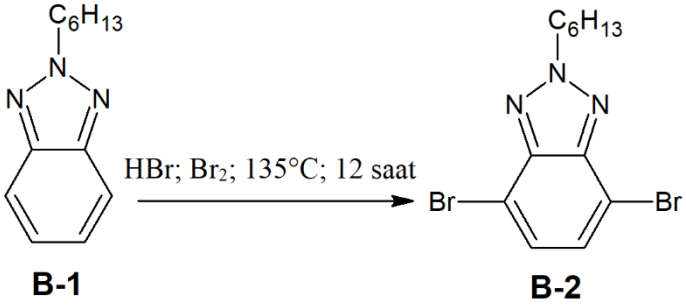
Şekil 4.16 B-1 Sentez Reaksiyonu

İki boyunlu reaksiyon balonuna benzotriazol (5 g, 42 mmol), potasyum tert-bütoksit (7.06 g, 63 mmol), 1-bromohegzan (8,81 ml, 63 mmol) ve 100 ml metil alkol eklenir. Elde edilen reaksiyon karışımı 80˚C'de 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Sonlandırılan reaksiyon karışımında çözücü dönel buharlaştırma yöntemi ile, elde edilen ham ürün su ile yıkanarak diklorometan ile ekstraksiyon yapılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı ile uzaklaştırılır ve elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silika jel; çözücü faz: kloroform/hekzan (1/1)) ile saflaştırılır. Renksiz sıvı olarak B-1 elde edilir (Verim %44,5; 3,8 g; 18,74 mmol) [116].

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 7.90, (d, 2H, Hb); 7.40, (d, 2H, Ha); 4.50, (t, 2H N-CH_2-); 1.86, (m, 2H, -CH_2); 1.18, (m, 6H -CH_2); 0.74, (t, 3H –CH_3)

4.2.6.2 4,7-dibromo-2-hegzil-2H-1,2,3-benzotriazol (B-2) Sentezi

($C_{12}H_{15}Br_2N_3$; 361,07 g/mol)



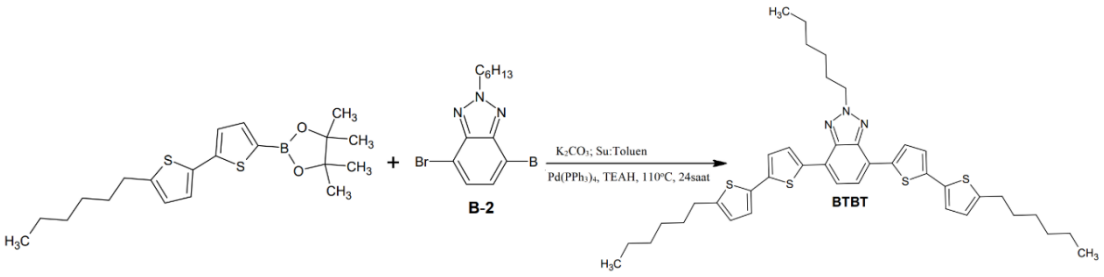
Şekil 4.17 B-2 sentez reaksiyonu

İki boyunlu reaksiyon balonuna alınan B-1 (3 g, 10,9 mmol) molekülü 35 ml %47'lik hidrobromik asit ile çözünür ve 100˚C'de 1 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Daha sonra ortama brom (12,36 g, 77,39 mmol) damla damla eklenir ve sıcaklık 135˚C'ye çıkartılarak 12 saat refluks edilir. Sonlandırılan reaksiyon oda sıcaklığına soğutulur ve sulu $NaHCO_3$ çözeltisi eklenerek diklorometan ile ekstrakte edilir. Organik çözücü dönel buharlaştırıcı ile uzaklaştırılır, ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (silika jel; yürütücü faz hekzan/kloroform). B-2 molekülü açık sarı renkli sıvı olarak elde edilir (Verim %78; 3,82 g; 10,58 mmol) [116].

FTIR [cm^{-1}]: 3071 (C–H aromatik); 2955, 2912, 2851 (C–H alifatik); 812 (C-Br)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 7.41, (s, 2H, Ar-Ha); 4.76, (t, 2H, -N-CH_2-); 2.12-131, (m, 8H, -CH_2-); 0.85, (t, 3H, -CH_3)

4.2.6.3 BTBT küçük molekülün sentezi



Şekil 4.18 BTBT molekülün sentez reaksiyonu

BTBT molekülü Suzuki kenetlenme reaksiyonu aracılığıyla sentezlenmiştir. 50 ml'lik iki boyunlu reaksiyon balonuna B-2 (300 mg, 0,081 mmol) ve 5′-Hegzil-2,2′-bitiyofen-5-boronik asit pinakol ester (650 mg, 1,72 mmol), 5 ml potasyum karbonat çözeltisi (2 M), 20 ml toluen argon gazı atmosferinde 30 dakika karıştırılır. Daha sonra ($Pd(PPh_3)_4$ (19 mg, 0,016 mmol) eklenir ve 5 dk 110˚C'de karıştırılır ve ortama 1 ml Tetraetilammonyum hidroksit çözeltisi-TEAH (10 %) eklenerek reaksiyon karışımı inert atmosferde 24 saat karıştırılır. Sonlandırılan reaksiyon oda sıcaklığına soğutulur ve diklorometan ile ekstraksiyon yapılarak organik faz ayrılır, $MgSO_4$ ile kurutulur. Elde edilen ürün soğuk metil alkolde (500 ml) çöktürülür ve süzülerek kurutulur. BTBT molekülü sarı renkli katı olarak elde edilir (verim: %75; 225 mg)[117].

FTIR [cm^{-1}]: 3065 (C–H aromatik); 2952, 2920, 2852 (C–H alifatik); 1569 (C=N); 1504, 1464 (C=C aromatik); 1440 (C–N).

^{1}H-NMR ($CHCl_3$-d, ppm): 8.0, (d, J=3.8 Hz, 2H, Hb); 7.56, (s, 2H, Ha); 7.15, (d, 2H, Hc); 7.06, (d, 2H, Hd); 6.70 (d, 2H, He); 4.80, (t, J=7.3 Hz, 2H N-CH_2-); 2.80, (t, 2H, -CH_2); 1.69-1.54-1.38-1.31, (m, 16H -CH_2); 0.89, (t, 6H –CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 145.74, 141.97, 138.11, 138.02, 134.87, 127.85 124.9, 124, 123.55, 122.32, 31.59, 31.25, 30.25, 28.79, 26.32, 22.6, 14.10

MS (MALDI-TOF) (m/z): hesaplanan $C_{40}H_{49}N_3S_4$ ([M+1]), 700,0971; bulunan 699,072

5
QC-TPA ve QC-TPAOMe MOLEKÜLLERİN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULANMASI

5.1 Özet

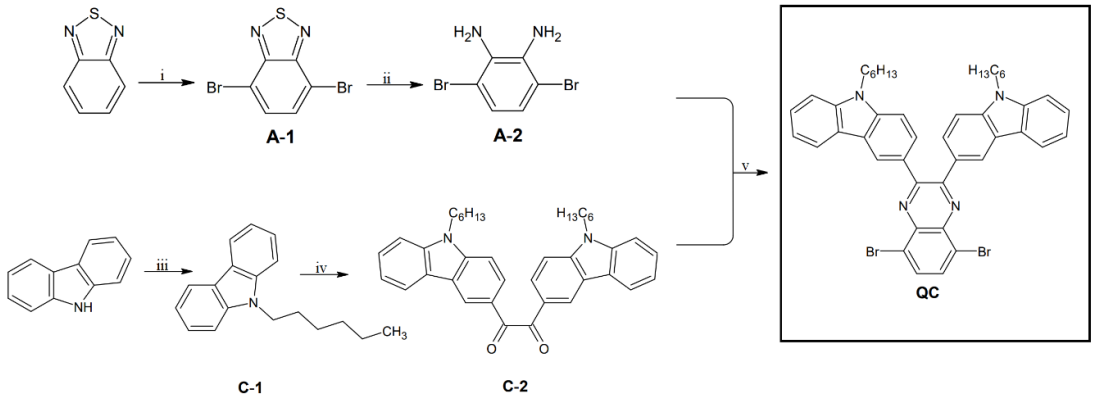
Donör-akseptör-donör tipi trifenilamin-kinoksalin temel yapısında iki tür yeni organik küçük molekülün (QC-TPA ve QC-TPAOMe) sentezi Suzuki kenetlenme reaksiyonu aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yeni tür moleküllerin perovksit güneş hücrelerinde boşluk aktarım malzeme (HTM) olarak NiO_x/Perovskit arayüzeyine uygulanarak fotovoltaik performansları incelenmiştir. Bütün güneş hücresi üretim süreçleri ortam atmosferinde %55 bağıl nem bulunan ortamda ITO/NiO_x/QC-TPA veya QC-TPAOMe/$CH_3NH_3PbI_3$/PCBM/BCP/Ag hücre konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir. Metal kontağın termal buharlaştırılması hariç bütün tabakalar çözelti formunda dönü kaplama yöntemi ile kaplanarak güneş hücreleri elde edilmiştir. Organik küçük moleküllerin arayüzeye modifiye edilesiyle perovskit güneş hücrelerin fotovoltaik parametrelerinde iyileşme gözlenmiştir.

5.2 Sonuç ve Tartışma

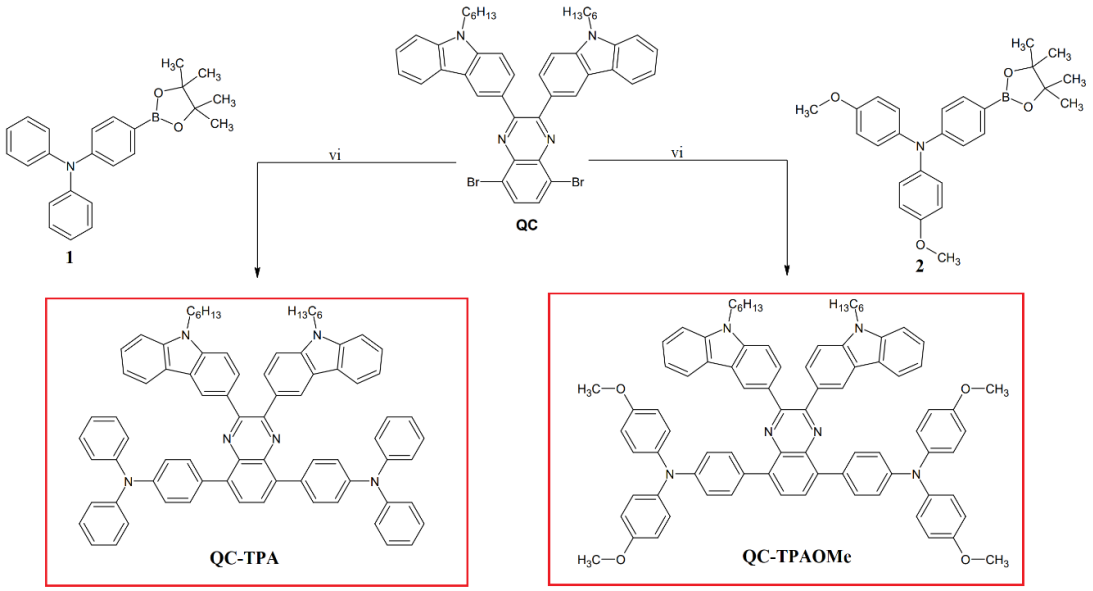
5.2.1 QC-TPA ve QC-TPAOMe Moleküllerin Tasarımı ve Sentezi

Sonuç ürünü olarak hedeflenen QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerin ve ara basamak moleküllerin sentezinde bilimsel literatür takip edilerek Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de gösterilen sentetik yollar izlenmiştir [129][130]. Elde edilen moleküllerin yapısal karakterizasyonları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR (Jeol NMR 400 MHz spektrometre) ve MALDI-Tof MS (Bruker Microflex LT spektrometre) spektroskopilerinden elde edilen veriler ile aydınlatılmıştır. İlk olarak ticari olarak temin edilen 2,1,3-benzothiadiazole bileşiğinden çıkılarak diamin sentezi gerçekleştirilmiştir. Diğer yandan ise karbazol bileşiği öncelikle -N pozisyonundan alkilasyon ile yapının çözünürlüğünü artırmak için yapıya alkil grubu sübstitüe edilmiştir daha sonraki basamakta ise -dion türü elde edilmesiyle kinoksalin yapısı olan QC monomerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Son basamakta ise ticari olarak temin edilen 1 ve 2

numaralı monomerlerin QC ile Suzuki kenetlenme reaksiyonu sonucunda QC-TPA ve QC-TPAOMe molekülleri elde edilmiştir. Her bir sentetik basamağın ayrıntılı sentez yöntemi bölüm 5.2.6'da açıklanmıştır.



Şekil 5.1 QC monomerin sentezinde izlenen sentetik yol (i) HBr, Br_2 (ii) $NaBH_4$, $CoCl_2$, THF, EtOH (iii) $C_6H_{13}Br$, KOH, 18-Crown-6, Toluen (iv) $AlCl_3$, $C_2O_2Cl_2$, CH_2Cl_2 (v) PTSA, Toluen

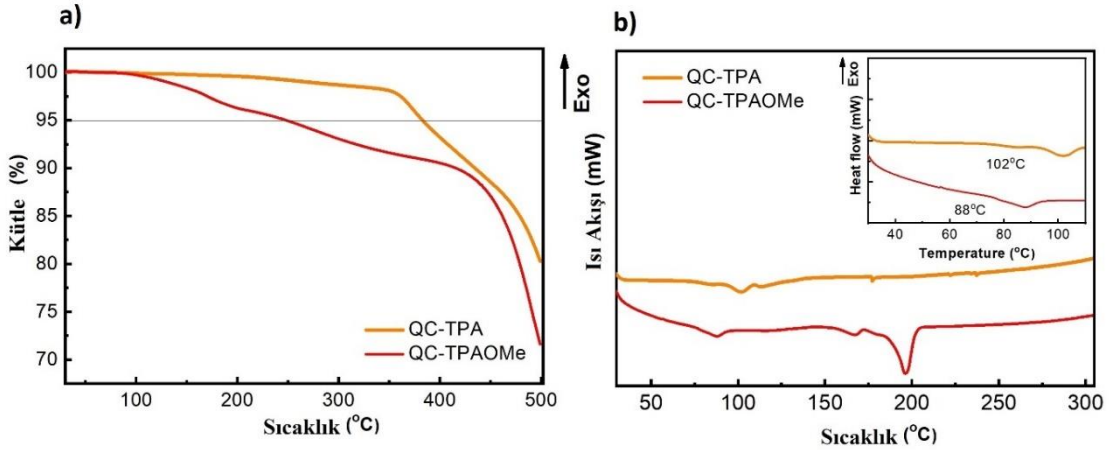


Şekil 5.2 QC-TPA ve QC-TPAOMe sentezinde izlenen sentetik yol (vi) K_2CO_3(2M), Toluen, $Pd(PPh_3)_4$, TEAH

5.2.2 Termal, Optik ve Elektrokimyasal Özellikler

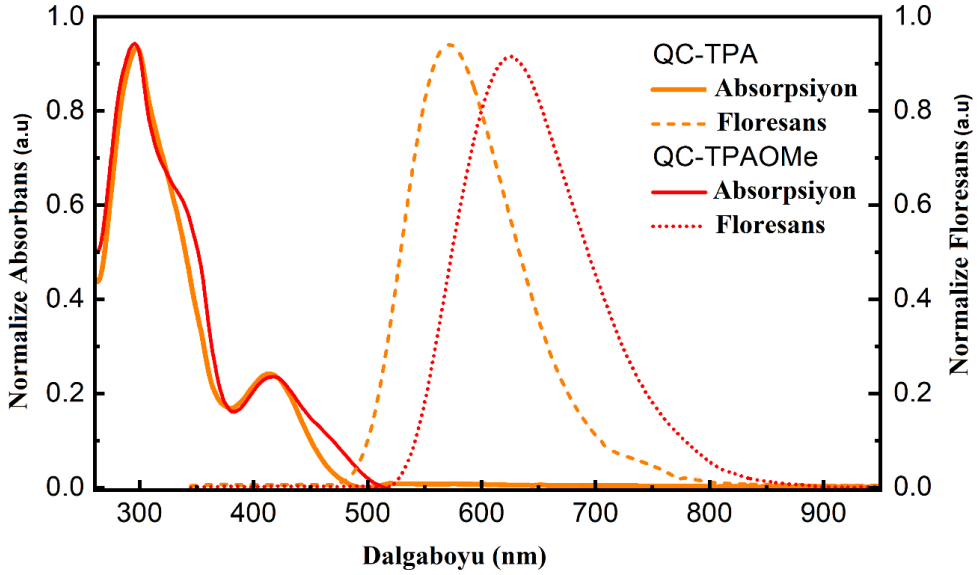
Sonuç ürünü olarak elde edilen QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerin termal analizleri Metler Toledo cihazı kullanılarak azot gazı altında 10°C/dk ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'te ve tablo 5.1'de elde edilen TGA ve DSC analizlerinin

sonuçları gösterilmiştir. Buna göre %5'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık (Td) QC-TPA ve QC-TPAOMe için sırasıyla 382˚C ve 250˚C olarak analiz edilmiştir. Her iki molekülün de Td sıcaklıklarına bakıldığında termal olarak kararlı oldukları görülmüştür. 382˚C bozulma sıcaklığı ile QC-TPA, QC-TPAOMe molekülüyle kıyaslandığında termal olarak daha karalı olduğu görülmektedir. QC-TPA ve QC-TPAOMe için camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) sırasıyla 102˚C ve 88˚C olarak elde edilmiştir. QC-TPAOMe yapısında bulunan -OCH_3 grubun titreşim ve dönme hareketlerinden dolayı daha düşük Tg değeri göstermiş olabilir.



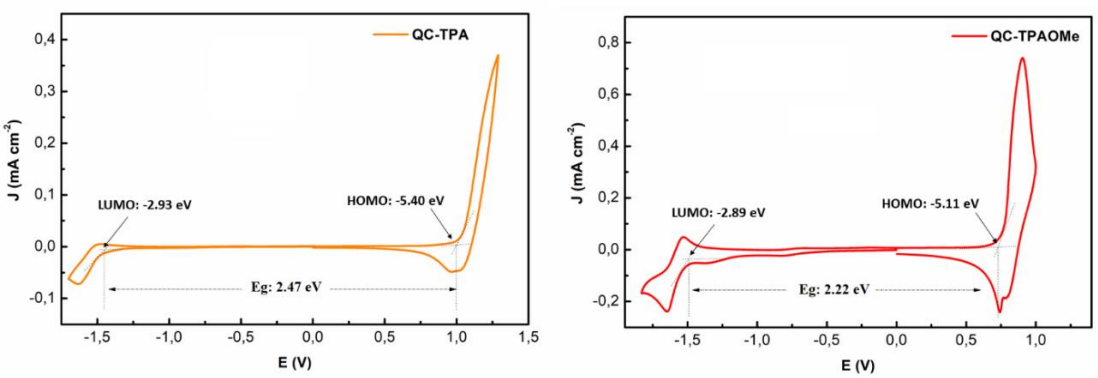
Şekil 5.3 QC-TPA ve QC-TPAOMe için N_2 atmosferinde termal analiz eğrileri a) TGA ve b)DSC [131]

QC-TPA ve QC-TPAOMe'nin UV-Vis absorpsiyon (Analytic Jena Speedcord S-600 diode-array spektrofotometre) ve floresans spektrumları (PTI QM1 Floresans spektrofotometre) $2x10^{-4}$ mol/L konsantrasyonunda kloroform çözeltisinde alınmıştır (Şekil 5.4). Her iki molekülün de absorpsiyon piklerinin benzer olduğu görülmüştür. OC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerin absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında sırasıyla 297 ve 295 nm'de görülen kuvvetli absorpsiyon pikleri konjuge yapının π→π* elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Diğer yandan sırasıyla 415 ve 416 nm'de maksimum absorpsiyon pikleri, konjuge donör gruptan akseptör grup olan kinoksalin grubuna bir yük transfer bandı olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre optik bant boşluğu değerleri absorpsiyon onset değerinden sırasıyla QC-TPA ve QC-TPAOMe için 2,61 ve 2,41 eV olarak hesaplanmıştır. Floresans spektrumlarını elde edilmesi ise maksimum absorbans dalga boyları olarak sırasıyla 297 ve 295 nm değerlerinden uyarılarak elde edilmiştir.



Şekil 5.4 QC-TPA ve QC-TPAOMe için kloroform içersinde UV-Vis absorpsiyon ve Floresans spektrumları [131]

Elektrokimyasal karakterizasyon döngüsel voltametri (CH Instruments 617D potansiostat gavanostat) üçlü elektrot sisteminde ferrosen standart olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri tekniği ile elde edilen veriler ile moleküllere ait yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin onset değerleri aracılığıyla en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital enerji seviyeleri hesaplanmıştır. Şekil 5.5'te de görüldüğü gibi QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerinin HOMO enerji seviyeleri sırasıyla -5,40 ve -5,11 eV olarak hesaplanmıştır. QC-TPA'nın HOMO enerji seviyesi QC-TPAOMe ile kıyaslandığında perovskit tabakasının (-5,43 eV) enerji seviyesine daha yakın olduğu görülmüştür. Diğer yandan LUMO enerji seviyesi değerleri sırasıyla -2,93 ve -2,89 eV olarak hesaplanmıştır. Her iki molekülün de LUMO enerji seviyesi perovskit ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu dolayısıyla elektron bloklama özelliğinin de gösterebileceği öngörülmüştür.



Şekil 5.5 QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerinin GCE ile 0,1 M $TBAPF_6$/DKM elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı [131]

QC-TPA ve QC-TPAOMe molekülleri için hesaplanan elektrokimyasal bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,47 ve 2,22 eV olarak HOMO ve LUMO değerlerine göre hesaplanmıştır (Tablo 5.1).

Tablo 5.1 QC-TPA ve QC-TPAOMe için termal, optik ve elektrokimyasal veriler

HTM	HOMO/LUMO (eV)[a]	Optik Eg (eV)[b]	Elektrokimyasal Eg (eV)	Td/Tg (°C)
QC-TPA	−5.40/-2.93	2.61	2.47	382/102
QC-TPAOMe	−5.11/-2.89	2.41	2.22	250/88

[a] $E_{HOMO/LUMO} = -(E_{ox/red}^{onset} - E_{(Fc/Fc+)}^{onset}) + (-4.8\ eV)$; $E_{(Fc/Fc+)}^{onset} = +0.47$ V [118]

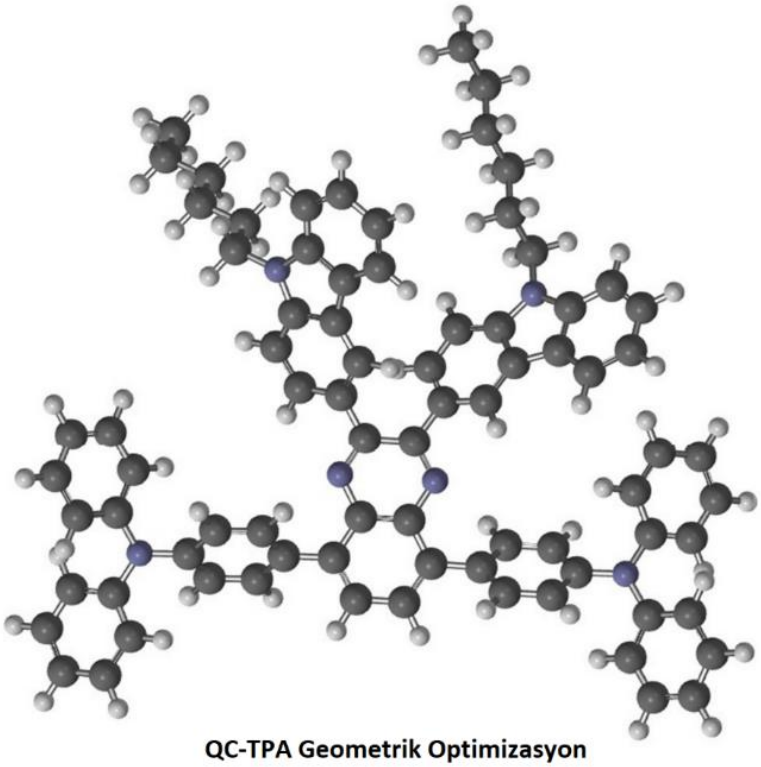
[b] Optik Eg(eV) = $1240/\lambda_{onset}$[132]

5.2.3 QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerin DFT hesaplamaları

Teorik DFT hesaplamaları Spartan 18 programı 6-31+G* temel seti ile B3LYP birlikte kullanılarak gerçekleştirilmiştir. QC-TPA ve QC-TPAOMe elektroaktif moleküllerin DFT hesaplamalarına bakıldığında HOMO orbitalinde yükler her iki molekül için de konjuge trifenilamin-donör grubu üzerinde lokalize olmuştur. LUMO orbitalin yük dağılımında ise yükler esas olarak elektron-akseptör kinoksalin grubu üzerinde lokalize olurken LUMO+1 durumunda ise karbazol grubu üzerinde lokalize olmuştur (Şekil 5.6). Teorik olarak QC-TPA molekülü için hesaplanan HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -4,63 ve -1,69 eV, QC-TPAOMe molekülü için ise

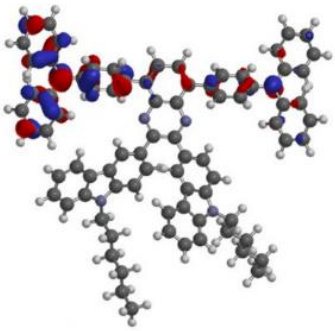
sırasıyla -4,31 ve -1,56 eV olarak hesaplanmamıştır. Diğer yandan her iki molekülün geometrik optimizasyonuna bakıldığında QC-TPA molekülün daha düzlemsel yapıda olduğu görülmüştür.

a)

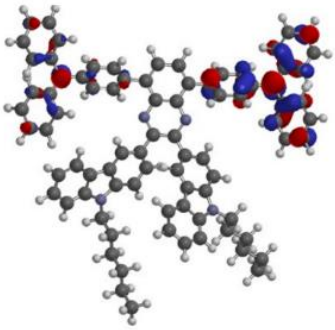


QC-TPA Geometrik Optimizasyon

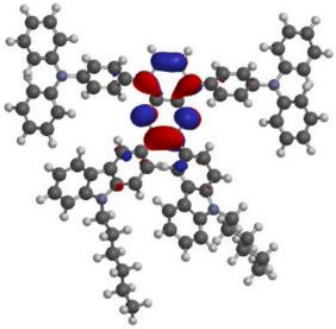
HOMO: -4.63 eV



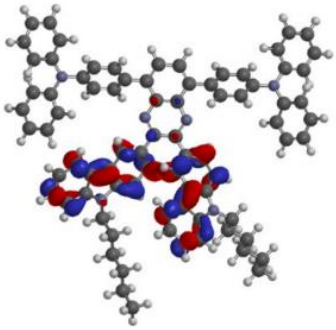
HOMO-1: -4.78 eV

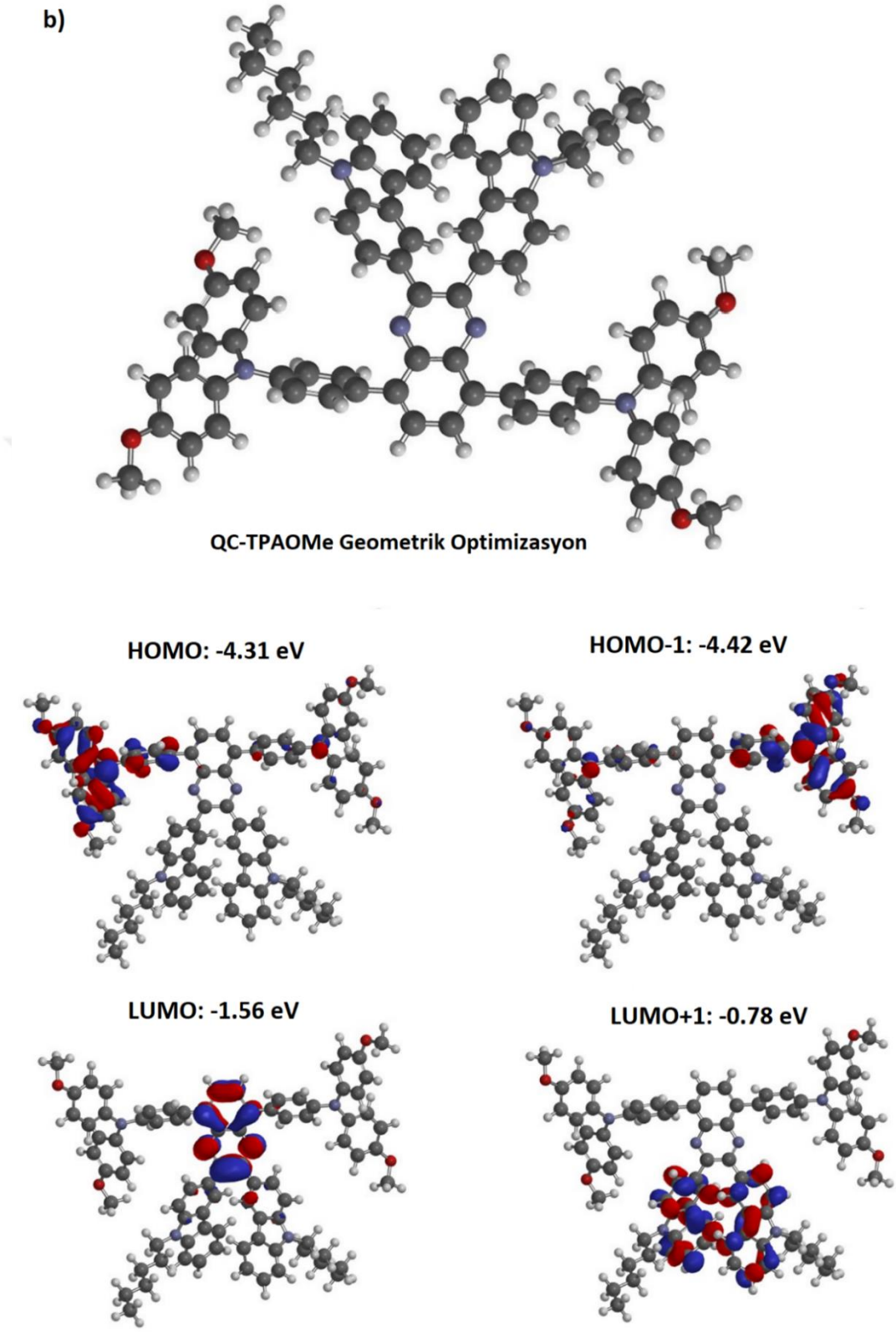


LUMO: -1.69 eV



LUMO+1: -0.85 eV





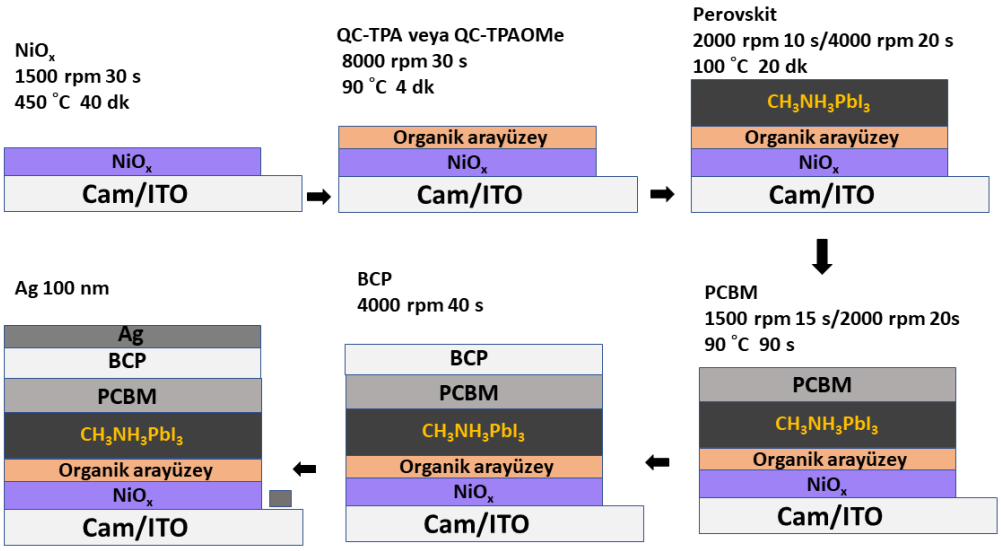
Şekil 5.6 a) QC-TPA **b)** QC-TPAOMe elektroaktif moleküllerin teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleri değerleri [131]

5.2.4 Öncü Çözeltilerin ve Perovskit Güneş Hücrelerin Hazırlanması

NiO_x öncü çözeltisinin hazırlanmasında öncelikle nikel asetattetrahidrat (1,24 g), IPA:MEA (monoetanolamin) (300 µL: 50 mL) karışımında oda sıcaklığında karıştırılarak çözüldü. Çözünen karışım daha sonra 75˚C'de 6 saat karıştırıldı. ITO yüzeyine kaplanmadan önce şeffaf-yeşil renkli olarak elde edilen çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve 0.22 µm PTFE ile filtrelenerek kullanıma hazır hale getirildi. QC-TPA ve QC-TPAOMe organik moleküllerin çözeltilerinin hazırlanması: QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerinden 5 mg/ml konsantrasyonda klorobenzen ile hazırlanan çözeltileri 2 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldı. Perovskit öncü çözeltisinin hazırlanmasında öncelikle 1,936 g PbI_2 ve 0,668 g MAI (CH_3NH_3I) tartıldı ve 3 ml γ-butyrolactone (GBL) eklenerek 60˚C'de 48 saat karıştırılarak homojen bir çözelti oluşması sağlandı. Hazırlanan perovskite çözeltisi sırasıyla 0.45 µm PVDF filtrelendi ile filtrelenir ve kullanıma hazır hale getirildi. PCBM ([6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) ve BCP (bathocuproine) ise sırasıyla PCBM çözeltisi klorobenzen:diklorobenzen (1:1) içerisinde 20 mg/ml olarak, BCP çözeltisi ise 0,5 mg/ml olarak isopropanol ile hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler perovskit güneş hücrelerinin dönü kaplama yöntemi ile üretilmesi için hazır hale getirildikten sonra uygulama kısmına geçildi.

Güneş hücrelerinin fabrikasyonu ITO kaplı cam substratlar (35 Ω sq^{-1}, 1.5x1.5 cm^2) üzerine gerçekleştirilmiştir. ITO cam substratlar ultrasonik banyoda sırasıyla aseton ve IPA kullanılarak her biri için 65-70˚C'de 30 dakikada temizlenmiştir. Bütün hücre üretim adımları ortalama %55 bağıl nem ve 17˚C olan glovebox dışında laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. NiO_x çözeltisi kurutulan ITO substratların üzerine dönü kaplama yöntemi ile 1500 rpm'de 30 saniyede kaplanmış, kaplanan substratlar ısıtıcı üzerinde 135˚C'de 90 saniye tavlanarak ikinci katman kaplanmak üzere soğutulmuştur. Aynı çözelti ve dönme hızında ikinci NiO_x katmanı kaplanmıştır. Kaplanan substratlar fırında 450˚C'de 40 dk tavlanmıştır. QC-TPA ve QC-TPAOMe organik moleküllerin hazırlanan çözeltileri (5 mg/ml) sırasıyla NiO_x kaplı substratlara 8000 rpm 30 s'de dönü kaplama yöntemiyle kaplanmış ve 90˚C'de 4 dk ısıtıcı üzerinde tavlanmıştır. Hazırlanan perovskite çözeltisi 90ºC'de karıştırılarak, ısıtılan (100˚C) substratların üzerine önce 2000 rpm'de 10 s ve daha sonra 4000 rpm'de 20 s'de kaplanmış ve 4000 rpm'in 27'ci saniyede 60 µL toluen

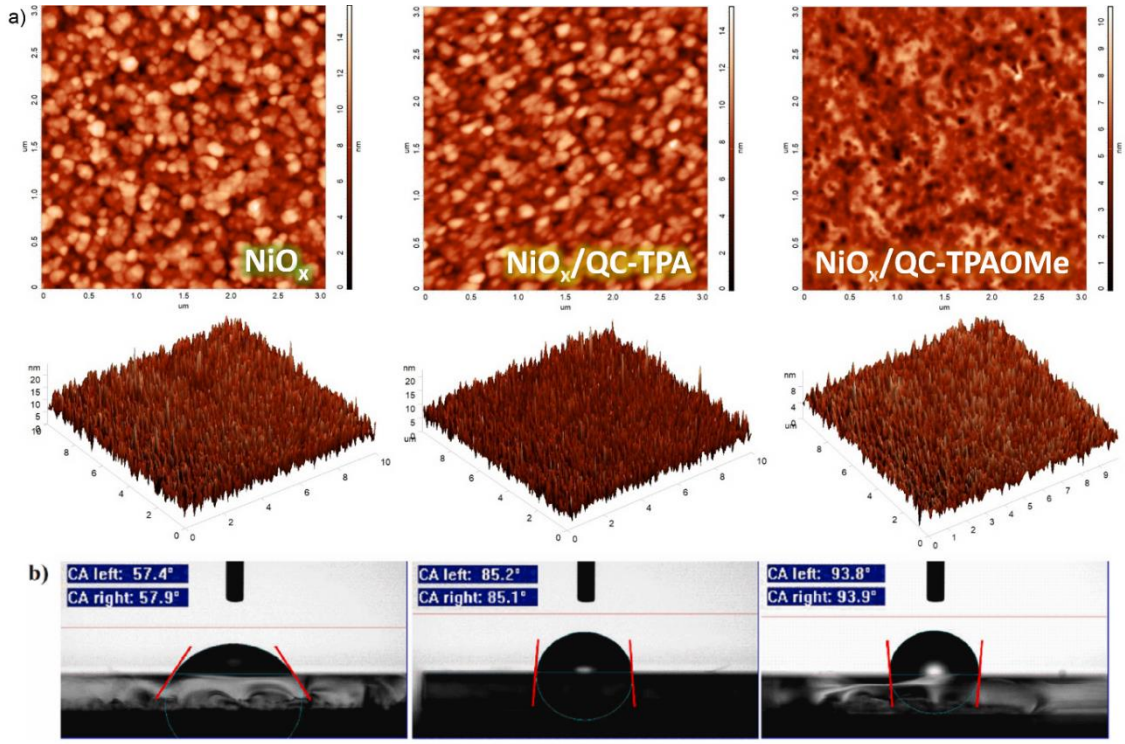
ile substrat yıkanmıştır. Kaplama gerçekleştikten sonra elde edilen filmler 100˚C'de 20 dk tavlanmıştır. Elde edilen filmlerin üzerine elektron aktarım tabakası olarak PCBM çözeltisi sırasıyla 1500 rpm 15 s ve 2000 rpm 20 s'de dönü kaplama yöntemi ile kaplanmış ve 90˚C'de 90 s tavlanmıştır. PCBM tabakası üstüne BCP'in kaplanması 4000 rpm 40 s'de yapılmıştır. En son aşamada substratlar yüksek vakum çemberine (<5x10^{-6} Torr) alınarak metal kontak olarak 100 nm kalınlığında Ag yüzeye buharlaştırılmıştır. Elde edilen hücrelerin aktif alanı 0,1 cm^2. Perovskite güneş hücresi üretim aşamaları Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7 Perovskit güneş hücreleri üretim süreci

5.2.5 Perovskit Güneş Hücrelerin Karakterizasyonu

ITO cam substratlar üzerine kaplanan NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe yüzeylerin morfolojinin aydınlatılması atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) (Hitachi 5100 N model cihaz) ile gerçekleştirilmiştir. Topografik AFM görüntülerine göre organik ara yüzey malzemelerin NiO_x yüzeyinden daha pürüzsüz olduğu görülmüştür (Şekil 5.8 (a)). NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS) değerleri sırasıyla 2,33 nm, 2,07 nm ve 1,13 nm olarak ölçülmüştür. Küçük yüzey pürüzlülük değerleri dönü kaplama yöntemiyle NiO_x üzerine organik moleküllerin kaplanmasıyla tek başına NiO_x filminden daha pürüzsüz ve homojen bir yapı elde edildiğini göstermektedir.

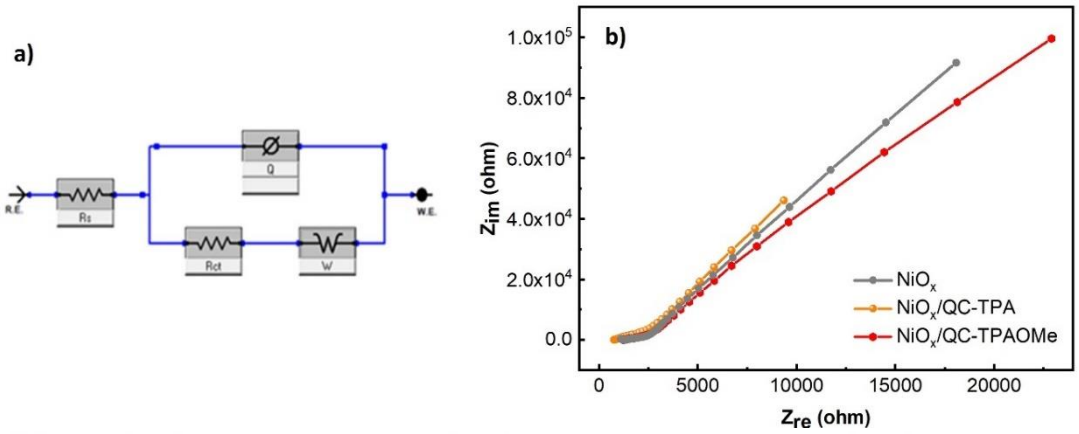


Şekil 5.8 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe tabakları için a) atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri b) temas açısı analiz görüntüleri [131]

Şekil 5.8(b)'de HTL tabakaların temas açısı analizleri görülmektedir. NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe yüzeylerinin su temas açıları sırasıyla 85,2° ve 93,8° olarak ölçülürken sadece NiO_x olan yüzeyin ise 57,9° olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre NiO_x tabakasının üzerine organik moleküllerin kaplanmasıyla yüzeylerin temas açıları dikkate değer bir şekilde artığı görülmüştür. Ters çevrilmiş perovskit güneş hücrelerinde HTL'nin hidrofobik özelliği üzerine perovskit kristallerinin büyümesini etkilediği ve dolayısıyla yapının morfolojisini etkilediği bilinmektedir [133][134]. Hidrofobik yüzey, yüzeydeki perovskite çözeltisinin ıslanmasını sağladığı için perovskit taneciklerin daha kapsamlı büyümesini etkilemektedir [135]. QC-TPA ve QC-TPAOMe organik moleküllerin yapısında bulunan alkil zincirleriyle hidrofobik özellikleri artırılmıştır.

ITO/NiO_x, ITO/ NiO_x/QC-TPA ve ITO/ NiO_x/QC-TPAOMe numunelerinin elektrokimyasal özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile empedans değerlerinin hesaplanması ve ölçülmesinde basit bir devre modeli olan R1(Q(R2W)) modeli kullanılmıştır (Şekil 5.9(a)). ITO/NiO_x, ITO/NiO_x/QC-TPA ve ITO/NiO_x/QC-TPAOMe için Nyquist çizimleri Şekil 5.8(b)'de ve elde R_s (çözücü direnci), R_{ct} (yük

transfer direnci), Q (film kapasitansı) ve W (Warburg empedansı) değerleri olarak edilen verilen Tablo 5.2'de gösterilmiştir.



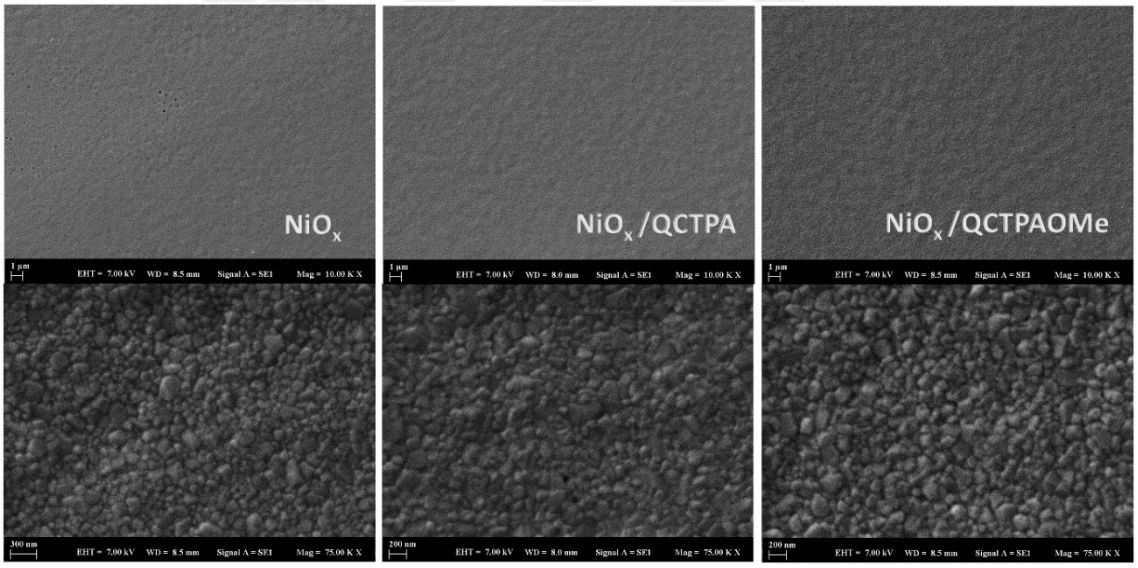
Şekil 5.9 a) Kullanılan eşdeğer devre modeli (R(Q(RW)) b) 0,1 M TBAPF6/ACN çözeltisinde ITO/NiO_x, ITO/ NiO_x/QC-TPA ve ITO/ NiO_x/QC-TPAOMe için ölçülen ve hesaplanan Nyquist eğrileri [131]

Tablo 5.2'de gösterildiği gibi ITO/NiO_x, ITO/NiO_x/QC-TPA ve ITO/NiO_x/QC-TPAOMe için R_s değerleri sırasıyla $1.269x10^3$ Ω, 687,1 Ω ve $1.215x10^3$ Ω olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar elektrot sistemlerinin elektriksel iletkenliklerinin organik arayüzeyler ile iyileştirildiği gösterilmiştir. Yük transfer direnci (R_{ct}) ITO/NiO_x, ITO/NiO_x/QC-TPA ve ITO/NiO_x/QC-TPAOMe için sırasıyla $762.5x10^3$ Ω, $651.3x10^3$ Ω ve $519x10^3$ Ω olarak hesaplanmıştır. ITO/NiO_x/QC-TPA ve ITO/NiO_x/QC-TPAOMe numunelerin yük transfer değerleri ITO/NiO_x'e göre daha düşük olduğu görülmüştür bu durum perovskit tabakasından yük aktarımının daha verimli yük olacağının düşündürmektedir [136].

Tablo 5.2 ITO/NiO_x, ITO/NiO_x/QC-TPA ve ITO/NiO_x/QC-TPAOMe için EIS verileri

Elektrot	**R_s (Ω)**	**R_{ct} (Ω)**	**Q ($S.s^n$)**	**W**
ITO/NiO_x	$1,269x10^3$	$762,5x10^3$	$24,91x10^{-6}$	$103,8x10^{-6}$
ITO/ NiO_x/QC-TPA	687,1	$651,3x10^3$	$10,51x10^{-6}$	$68,06x10e^{-6}$
ITO/ NiO_x/QC-TPAOMe	$1,215x10^3$	$519x10^3$	$21,41x10^{-6}$	$94,61x10^{-6}$

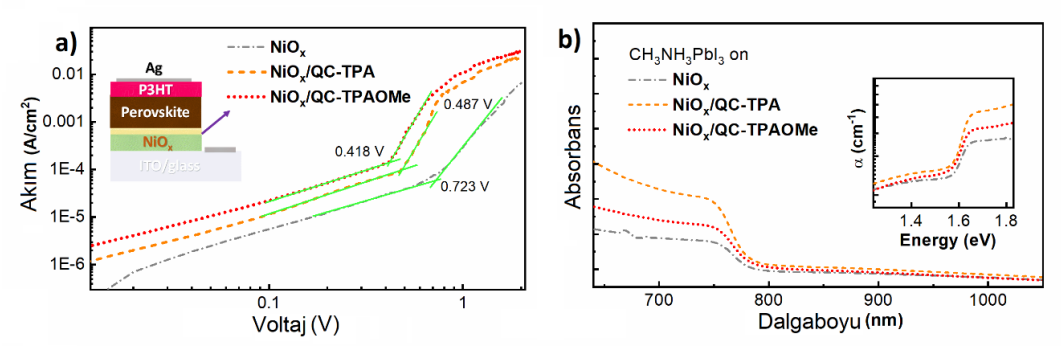
Arayüzey olarak organik moleküllerin kullanılmasından sonra perovskit aktif tabakanın morfolojisine etkisi SEM analizleriyle aydınlatılmıştır. NiO_x tabakası üzerine perovskit filminin yüzeyi tamamen kaplayarak oluştuğu görülmüştür ancak oluşan aktif yüzeyde fotovoltaik cihazlarda düşük dirençli kısa devrelere neden olabilen ve dolayısıyla FF değerini azaltan iğne deliği görülmüştür. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi ara katman olarak yapı organik HTM ile modifiye edildiğinde oluşan aktif tabakanın daha yoğun, pürüzsüz olduğu ve iğne deliği şeklinde olan kusurların iyileştiği görülmüştür. Ara katmanların iyi kaplanması yapıdaki akım sızıntılarını azaltabilmektedir. Elde edilen perovskit aktif tabakaları karşılaştırıldığında, QC-TPA ve QC-TPAOMe ara tabakaları üzerinde geliştirilen aktif tabakada perovskit taneciklerinin, NiO_x üzerinde geliştirilen aktif tabakanın perovskit taneciklerine göre daha büyük olduğu görülmüştür. Perovskit taneciklerinin büyük olması aynı zamanda tane sınırlarını da azalttığı için cihaz performansını doğrudan artıran yönde etki edebilmektedir.



Şekil 5.10 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe üzerinde geliştirilen perovskit tabakaların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri [131]

Perovskit filmlerinde oluşan tuzak durumlarının yoğunluğunu belirlemek için sadece boşluk taşıyıcı tabakalardan oluşan (hole-only) cihazlar üretilmiştir. QC-TPA ve QC-TPAOMe ara katmanları olan ve olmayan hücrelerin karanlık J-V eğrileri Şekil 5.11'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi her iki eğri de akım ve gerilim arasında doğrusal bir ilişkiye sahiptir, her eğride belirtildiği gibi, cihazların düşük gerilimde ve bükülme noktalarında omik geri beslemesini göstermektedir. Gerilim bükülme

noktalarına kadar artırılarak, akım yoğunluğu hızla yükselir ve bu da tuzak durumlarının tamamen işgal edildiğini gösterir. Tuzakla dolu sınır gerilimi (trap-filled limit voltage) bükülme noktasını (V_{TFL}) tanımlamak için kullanılır. Tuzak durum yoğunluğunun V_{TFL} ile önemli ölçüde ilgili olduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak, QC-TPA ve QC-TPAOMe ile sadece boşluk taşıyıcı tabakadan oluşan cihazların V_{TFL} değerleri referans cihaza göre daha düşük değere sahip olduğu görülmüştür. NiO_x/perovskit arayüzünde kullanılan her iki organik molekülün de aktif tabakadaki tuzak durumunu etkili bir şekilde etkisizleştirdiği görülmüştür. Cihaz performansını etkileyen temel durumlardan birinin de tuzak durumlarının yoğunluğunun azalması olduğu bilinmektedir. Tuzak yoğunlukları $V_{TFL}=eN_{trap}L^2/2\varepsilon_o\varepsilon_r$ denklemi ile hesaplanmaktadır. N_{trap}, L (320 nm), ε_r (32), ε_o ($8{,}854\times10^{-12}$ F/m) ve e ($1{,}6\times10^{-19}$ C) sırasıyla tuzak yoğunluğu, aktif tabakanın kalınlığı, $CH_3NH_3PbI_3$'ün bağıl dielektrik sabiti, vakum geçirgenliği ve temel yük olarak ifade edilmektedir[137][138].

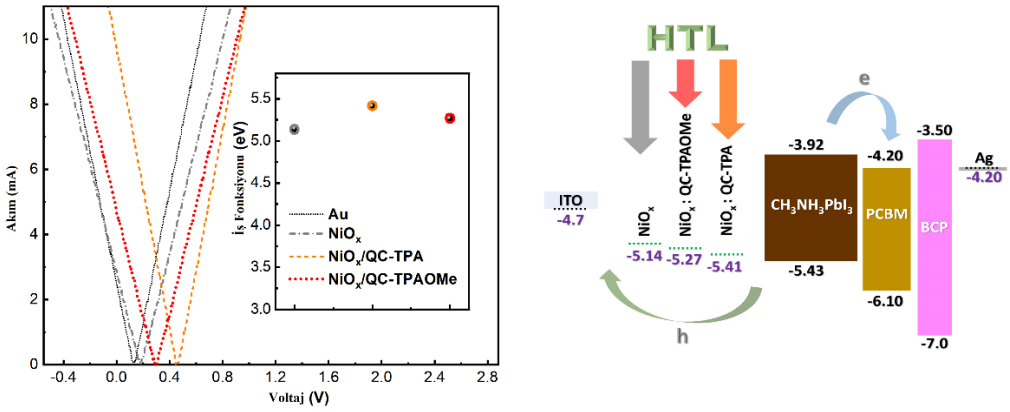


Şekil 5.11 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe tabakaların a) sadece boşluk taşıyıcı cihazların karanlık SCLC eğrileri b) absorbans eğrileri ve Urbach grafikleri [131]

Şekil 5.11(a)'da ifade edildiği gibi sadece boşluk taşıyıcı tabakadan oluşan NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe cihazları için V_{TFL} voltaj değerleri sırasıyla 723 mV, 487 mV ve 418 mV olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen tuzak yoğunluk değerleri de sadece NiO_x'in kullanıldığı cihaz için 2.5×10^{16} cm^{-3} iken QC-TPA ve QC-TPAOMe arayüzey tabakaların kullanılmasıyla tuzak yoğunlukları sırasıyla $1{,}68\times10^{16}$ cm^{-3} ve $1{,}45\times10^{16}$ cm^{-3} değerlerine düşmüştür. Arayüzey tabakası olarak organik moleküllerin kullanılmasıyla elde edilen bu değerler referans cihazına kıyasla önemli ölçüde düşüktür ve moleküllerin etkili bir pasivasyon yaptığını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 5.11(b)'de organik arayüzey olan ve olmayan NiO_x

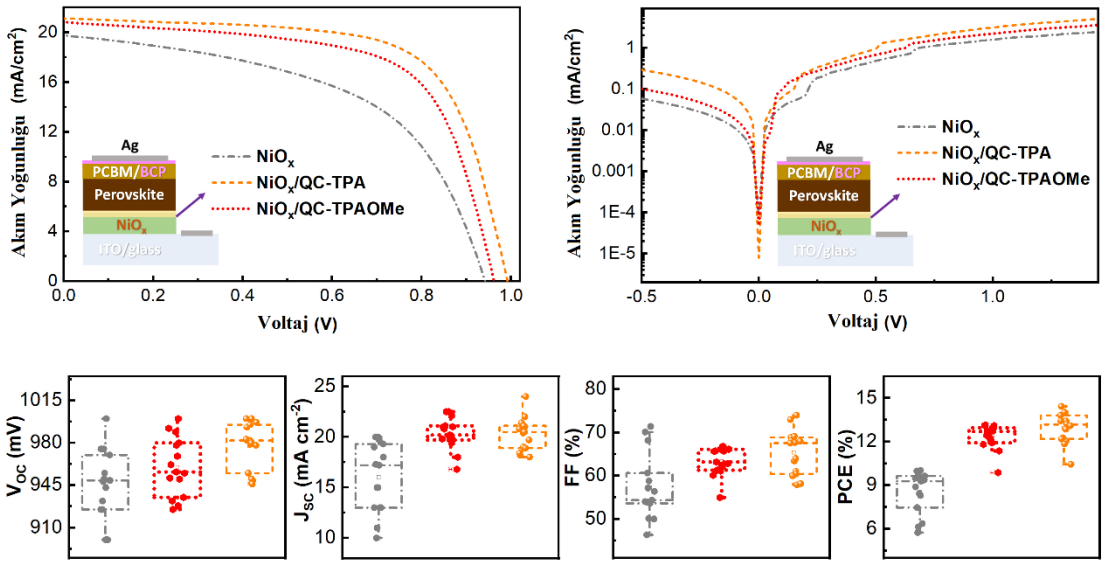
üzerine aktif tabaka olarak $CH_3NH_3PbI_3$ kaplanmasıyla tabakaların absorpsiyon spektrumları ve Urbach eğrileri gösterilmektedir. Urbach eğrileri, kusurlar, tuzaklar ve yapısal bozukluklarla doğrudan ilgili olan ek eğrilerin eğiminden E_{Urbach} enerjilerini belirlemek için kullanılmıştır [139][140]. E_{Urbach} değerleri NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe için sırasıyla 264,9 meV, 168,3 meV ve 227,8 meV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar SCLC analizi ve açık devre voltaj değeri ile tutarlıdır [134].

Kelvin prob mikroskobu, bir Kelvin probu gibi davranan nano ölçekte metalik bir uç ile yüzey potansiyelini gözleyen, yüzey çalışma fonksiyonunu belirleyen temassız bir atomik kuvvet mikroskobu tekniğidir. Boşluk taşıyıcı tabakaların iş fonksiyonları T-MDT model Ntegra-Solaris Kelvin prob mikroskobu (KPFM) kullanılarak elde edilmiştir. Analiz süresince 87000-230000 Hz'de TipsNano NSG01/Pt probu ile yarı temas modu kullanılmıştır. Şekil 5.12(a)'da NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe tabakaları için yüzey potansiyel değişimlerini gösterirken Şekil 5.12(b)'de ise enerji seviyesi diyagramı ile iş fonksiyonu (WF) değerleri gösterilmektedir. NiO_x tabakası üzerine, QC-TPA ve QC-TPAOMe organik moleküllerin kaplanmasıyla elde edilen numunelerin iş fonksiyon değerleri sırasıyla -5,41 eV ve -5,27 eV olarak hesaplanırken sadece NiO_x bulunan numunenin iş fonksiyon değeri -5,14 eV olarak hesaplanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalardan da bilindiği gibi NiO_x/perovskit arayüzlerinde etkili bir boşluk çıkarma NiO_x/perovskit sınırlarında daha uygun bir enerji seviyesi hizalanmasıyla kolaylaşmaktadır. Bu nedenle kombine edilmiş tabakaların açık devre gerilimindeki artış geliştirilmiş bir WF ile ilişkilidir [141].



Şekil 5.12 a) KPFM analizi b) tabakların enerji seviyeleri diyagramı, kesikli çizgiler WF değerlerini ifade etmektedir [131]

QC-TPA ve QC-TPAOMe organik moleküllerin, NiO_x/perovskit arayüzüne modifiye edilmesiyle elde edilen en iyi güç dönüşüm verimi elde edilen hücrelerin aydınlık ve karanlık akım yoğunluk-gerilim eğrileri şekil 5.13'te gösterilmiştir. İncelenen perovksit güneş hücrelerin akım yoğunluğu-voltaj özellikleri Keithley 2400 ölçüm sistemi ile glovebox içinde ölçümleri alınmıştır. Fotoakım yoğunluk-voltaj verileri, 0,250 V/s tarama hızında 30 ms gecikme süresi ile 100 mW/cm² AM 1.5G aydınlatma altında bir güneş simülatörü (ABET) kullanılmıştır.



Şekil 5.13 Perovskit güneş hücrelerin J-V grafikleri a) aydınlık b) karanlık c) 15 hücrenin PV parametreleri dağılımı [131]

Elde edilen en iyi perovskit güneş hücrelerin fotovoltaik parametreleri Tablo 5.3'te verilmiştir. HTM olarak sadece NiO_x'in kullanıldığı referans hücrenin V_{oc} değeri 943 mV, J_{sc} değeri 19,7 mA/cm² ve FF değeri 0,54 olarak kaydedilmiş ve bunlara bağlı olarak güç dönüşüm verim değeri %10,3 olarak hesaplanmıştır. NiO_x/perovskit arayüzünde QC-TPA organik molekülün kullanılmasıyla elde edilen en iyi hücrenin fotovoltaik parametreleri ise; V_{oc} değeri 993 mV, J_{sc} değeri 21,1 mA/cm² ve FF değeri ise 0,69 olarak kaydedilirken güç dönüşüm verim değeri %14,46 olarak hesaplanırken arayüz olarak QC-TPAOMe organik molekülün kullanılmasıyla elde edilen hücrelerin fotovoltaik parametreleri de sırasıyla 962 mV, 20,8 mA/cm² ve 0,66 olarak elde edilirken verim değeri de %13,21 olarak hesaplanmıştır.

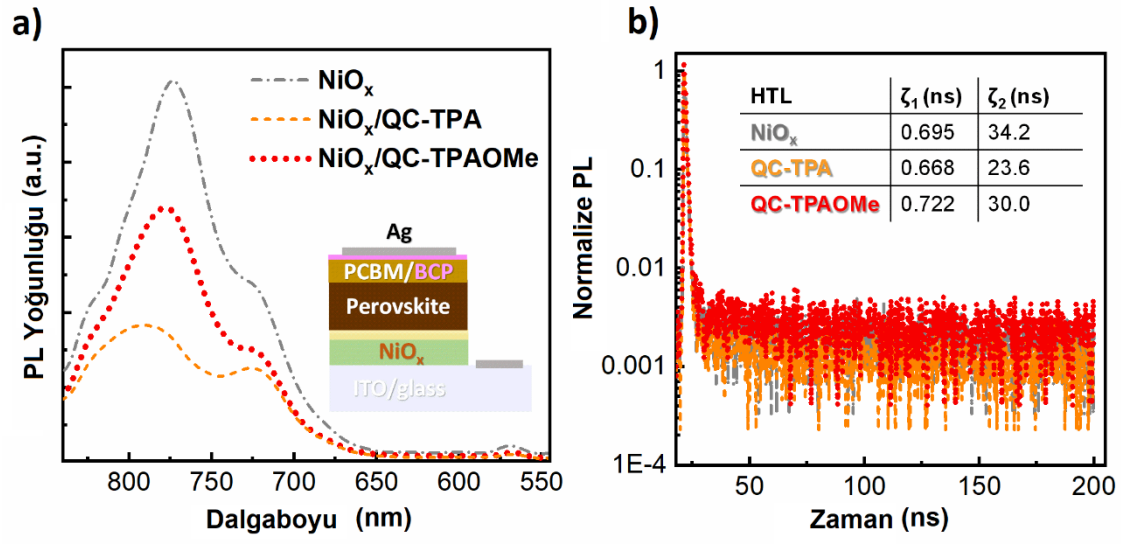
Organik malzemelerin arayüzey olarak kullanılmasıyla elde edilen hücrelerin güç dönüşüm verim değerlerinde artış çoğunlukla FF, V_{oc} ve J_{sc} değerlerinde de dikkate

değer bir artışın olması beklenmiştir. Akım yoğunluğu-gerilim eğrilerinden hücrelerin seri (R_{series}) ve paralel devre (R_{shunt}) direnç değerleri belirlenmiştir. Perovskit, HTL/ETL, elektrotlar ve arayüzlerin dirençleri R_{series} değerine katkıda bulunmaktadır [142]. Arayüzey malzemesi olarak organik moleküllerin kullanılmasıyla NiO_x/perovskit arayüzünden daha iyi boşluk çıkartma ve azaltılmış enerji düşüşleriyle FF ve J_{sc} değerlerini geliştirdiği görülmektedir. Diğer yandan organik arayüzey tabakaların hücreye modifiye edilmesiyle daha düşük R_{series} değeri de bu gelişmeye katkıda bulunmaktadır. Daha düşük R_{shunt} değeri ise, filmin homojensizliği, yetersiz kaplanma, iğne delikleri gibi kusurlara bağlı tuzaklardan doğabilecek kaçak akımlarla ilgili olduğu için istenmeyen bir durumdur [143][144]. QC-TPA ve QC-TPAOMe tabakalarından oluşan her iki hücre için de etkili bir fotoakım toplamaya yol açan ek bir R_{series} olmadan 2-3 kat daha fazla R_{shut} değeri gösterdiği bulunmuştur. Benzer şekilde Şekil 5.13(b)'de gösterildiği gibi karanlık akım-voltaj eğrileri, QC-TPA ve QC-TPAOMe ara katmanı kullanılan hücreler için daha düşük kaçak akımlar göstermiştir. Elde edilen değerler NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe için sırasıyla $9{,}52 \times 10^{-5}$ mA/cm^2, $7{,}65 \times 10^{-6}$ mA/cm^2 ve $4{,}81 \times 10^{-5}$ mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Şekil 5.13(c)'de 15 cihazın fotovoltaik parametreleri verilmiştir. Akım yoğunluğu ve dolum faktörü değerleri gösterildiği gibi ara tabakaların kullanılmasıyla önemli ölçüde geliştirilmiştir. Ayrıca fotovoltaik değerlerin dağılımına bakıldığında arayüzey olarak organik moleküllerin kullanıldığı hücreler daha dar bir dağılım göstermiştir ve bu tekrarlanabilirliğinin olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 5.3 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe perovskit güneş hücrelerin fotovoltaik parametreleri

HTL	**V_{OC}**	**J_{SC}**	**FF**	**η (%)**		**R_{shunt}**	**R_{series}**
	(mV)	**(mA cm^{-2})**		**En iyi**	**Ortalama**	**(kΩ cm^{-2})**	**(Ω cm^{-2})**
NiO_x	943	19,7	0,54	10,03	8,55	207,9	11,00
NiO_x/QC-TPA	993	21,1	0,69	14,46	12,95	781,3	6,61
NiO_x/QC-TPAOMe	962	20,8	0,66	13,21	12,35	442,5	7,54

Kararlı hal fotolüminesans emisyon ve uyarma deneyleri spektroflorometrik sistemden (Edinburgh Instruments, FLSP920 Fluorescene Spectrımeter) sağlanan kırmızıya duyarlı fotomultiplier bir tüp kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bozunma süreleri, zamanla ilişkili foton sayma modunda belirlenmiştir. Nanosaniye sistem çalışmaları için 467 nm'de titreşimli bir lazerin uyarılması altında bozunma sürelerine bağlı ölçümler yapılmıştır. Şekil 5.14(a)'da NiO_x/ara tabakalar üzerindeki fotolüminesans (PL) youğunluğunun, sadece NiO_x bulunan tabaka ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde azaldığı görülmüştür. Bu durum organik moleküller ile arayüzey pasivasyonu yapılması, aktif tabakadan etkili bir şekilde boşlukları taşımak için faydalı olduğunu ifade etmektedir. Organik arayüzey tabakalarında PL söndürülmesi, yüklerin perovskit ($CH_3NH_3PbI_3$) tabakasından NiO_x tabakasına etkili bir şeklide aktarıldığını göstermektedir. Şekil 5.14'te görüldüğü gibi $CH_3NH_3PbI_3$ tabakasından NiO_x tabakasına hızlı boşluk çıkarma, arayüzeyler tarafından PL söndürmenin sadece NiO_x kullanıldığı duruma göre daha hızlı olduğunu göstermektedir.

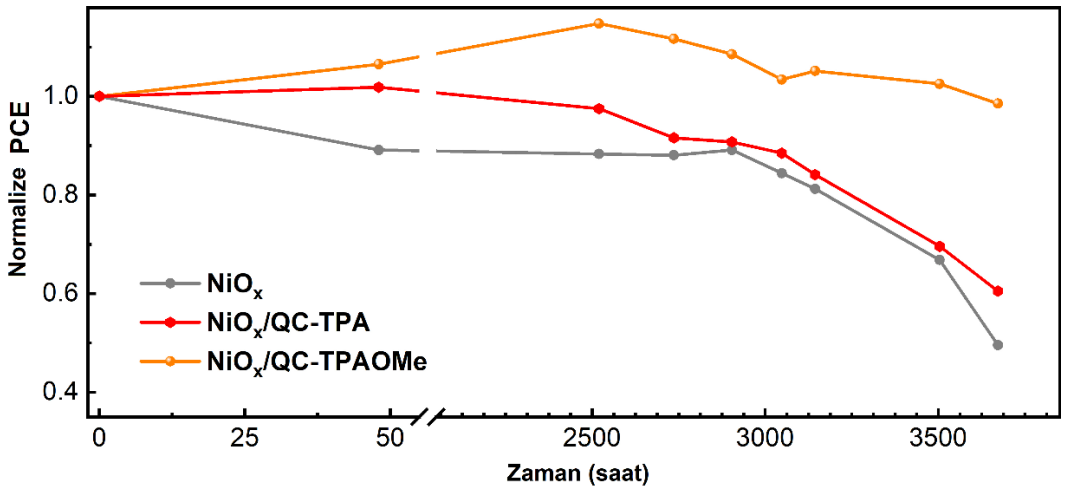


Şekil 5.14 NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe'nin a) karalı hal b) zamana bağlı fotolüminesans spektrumları [131]

ITO/NiO_x/$CH_3NH_3PbI_3$ tabakasının PL spektrumu diğerlerine göre daha yoğun olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar NiO_x/arayüzey tabakalarının aktif tabakadan yük taşıyıcıları daha iyi ayırma yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. PL söndürme sonuçlarına göre, NiO_x ve perovskit arayüzeyinde QC-TPA kullanıldığında QC-TPAOMe arayüzeyine göre perovskit katmanında daha fazla yük çıkarabileceğini

göstermektedir, bu durum akım yoğunluğu-voltaj eğrilerinden elde edilen sonuçlar ile uyumludur [145][68]. Şekil 5.14(b)'de ek tabloda zaman-kararlı (TR)-PL verileri gösterilmiştir [146]. Hızlı bozunma ifadesi olan τ1'in arayüzey veya yüzey kusurlarına bağlı olan ışımasız rekombinasyonlarla ilgili olduğu bilinmektedir. Öte yandan yavaş bozunma ifadesi olan τ2 yığına (bulk) bağlı ışımalı rekombinasyona atfedilmektedir [144]. Şekil 5.14(b)'de görüldüğü gibi yavaş bozunma değeri olan τ2 değerleri NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe için sırasıyla 34,2 ns, 23,6 ns ve 30,0 ns olarak hesaplanırken, τ1 değerleri ise sırasıyla 0,695 ns, 0,668 ns ve 0,722 ns olarak elde edilmiştir. Çoğunlukla bozunma bileşenleri NiOx/ara tabakalar için azalmıştır bu durum da hızlı bir boşluk transfer mekanizması olduğu anlamına gelmektedir. QC-TPA ve QC-TPAOMe tabakaları üzerine oluşturulan perovskit filmleri için, PL yoğunluğu ve TR-PL ömrü azalmıştır bu da fotoindüklenmiş yükün en uygun şekilde boşluk aktarım tabakasına aktarılabileceğini göstermiştir. Perovskit güneş hücrelerinde etkili bir yük çıkarma ve toplama olması istenilen bir durumdur, tüm bu elde edilen bulgular perovskit ve NiO_x katmanları arasında geliştirilmiş bir boşluk aktarımının ortaya çıktığını göstermektedir.

Perovskit güneş hücrelerinde hücre performansına ek olarak endüstriyel uygulamalar için hücre kararlılığı da oldukça önemlidir. Elde ettiğimiz hücrelerin kararlılığı inert atmosfer ve kapsülleme olmadan aynı koşullar altında (20-25°C, %35-60 nem) incelenmiştir (Şekil 5.15). PEDOT:PSS gibi organik HTM'lerin çoğu metal oksit türevi HTM'lere kıyasla daha düşük kararlılık sergileme eğiliminde olduğu bilinmektedir [68].



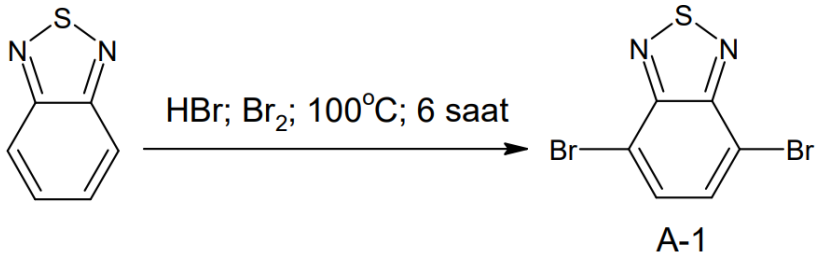
Şekil 5.15 NiOx, NiOx/QC-TPA ve QC-TPAOMe tabakalrından oluşan perovskit güneş hücrelerin kararlılıkları [131]

QC-TPA ve QC-TPAOMe arayüzey organik moleküllerin kullanıldığı hücreler yapıları ve düşük kalınlık tabakaları sayesinde daha yüksek verimlilikle elde edilmişlerdir. Özellikle QC-TPA organik molekülün arayüzey olarak kullanıldığı hücre 3675 saate kadar başlangıç PCE değerinin %98,5 oranında korurken, QC-TPAOMe molekülünün arayüzey olarak kullanılan hücre ise %60,5 oranında korumuş ve sadece HTM olarak NiO_x'in kullanıldığı hücre ise (%49,5) yarı yarıya bozulmuştur.

5.2.6 Sentetik Yöntemler ve Prosedürler

5.2.6.1 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazol (A-1) Sentezi

($C_6H_2Br_2N_2S$; 293,96 g/mol)



Şekil 5.16 A-1 sentez reaksiyonu

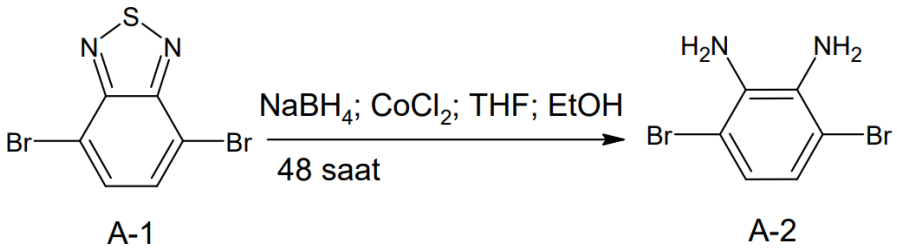
Çift boyunlu reaksiyon balonuna 2,1,3-benzothiadiazol (5 g, 36,72 mmol) ve 125 ml HBr eklenmiş ve karıştırarak çözünmüştür. Karışan reaksiyon ortamına damla damla Br_2 (3,5 ml) ve 25 ml HBr karışımı eklenmiştir. Ekleme bittikten sonra sıcaklık 100˚C'ye ayarlanarak 6 saat boyunca refluks edilmiştir. Reaksiyon sonlandırılarak oda sıcaklığına soğutulmuş ve buzlu suya dökülerek çöktürülmüştür. Çöken A-1 molekülü süzülerek alınmış ve kurutularak sonraki reaksiyon basamağı için hazırlanmıştır (9,3 g, 31,63 mmol, Verim %86).

FT-IR (cm^{-1}): 3080;3050 (C–H, aromatik), 1475 (C=N, imidazol), 822 (C-Br)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 7.72 (s, 2H, aromatik)

5.2.6.2 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (A-2) Sentezi

($C_6H_6Br_2N_2$; 265,93 g/mol)



Şekil 5.17 A-2 sentez reaksiyonu

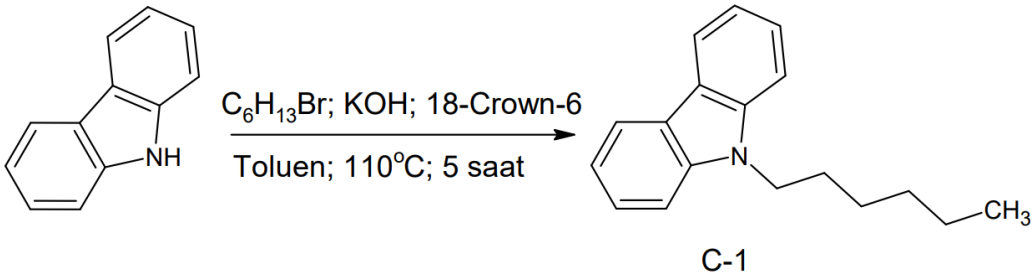
Reaksiyon balonu buz banyosuna alınmış (0˚C'de) ve içerisine A-1 (10 g, 34 mmol) 300 ml THF'te çözünerek eklenmiştir. A-1 molekülü tamamen çözündükten sonra 600 ml etil alkol eklenip ve 30 dk karıştırılmıştır. 3 g kobalt klorür eklenir ve bu halde 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra 15 dakika aralıklarla porsiyonlar halinde $NaBH_4$ (23 g, 607,98 mmol) ilave edilmiş bu işlem bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirilmiş bu halde 48 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra süzülmüş ve süzüntünün dönel buharlaştırıcı aracılığıyla çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ham ürün suya dökülerek çöktürülmüş, süzülmüş bol su ile yıkanarak saf ürün olan A-2 molekülü elde edilmüştir (beyaz katı 6 g, 22,56 mmol, verim %66,37).

FT-IR (cm^{-1}): 3398-3364(-NH_2, amin), 3324 (C-H, aromatik)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 6.84 (s, 2H aromatik); 3.82 (s, 4H, -NH_2)

5.2.6.3 9-hegzil-*9H*-karbazol (C-1) Sentezi

(C18H21N; 251,36 g/mol)



Şekil 5.18 C-1 sentez reaksiyonu

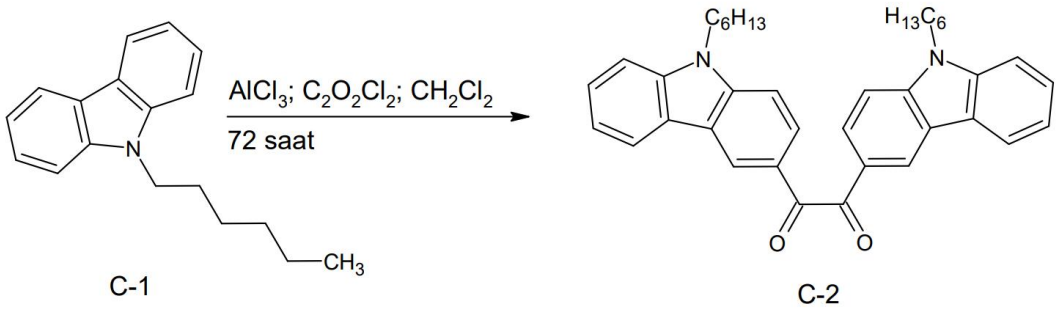
Karbazol (5 g, 60 mmol), KOH (1,61 g, 89 mmol) ve 1-bromohegzan (90 mmol) çift boyunlu balona alınmıştır ve 100 ml toluen ile çözülmüştür. Sıcaklık 70°C' ye ulaştığında 5 mg 18-crown-6 ilave edilmiştir. Daha sonra sıcaklık 110°C' ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 24 saat reaksiyon devam ettirilmiştir. Elde edilen ürün üzerine 100 ml etanol dökülmüş ve dönel buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ham ürün etanolde kristallendirilmiştir (beyaz katı 11.8 g, 46,94 mmol, verim %83) [147].

FT-IR (cm^{-1}): 3056 (C–H aromatik), 2916, 2848 (C-H alifatik)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 7.93 (d, 2H, Ha), 7.32 (t, 2H, Hb), 7.30 (d, 2H, Hc), 7.06 (t, 2H, Hd), 4.13 (t, 2H, -N-CH_2), 1.72-1.14 (m, 8H, -CH_2, alifatik), 0.70 (t, 3H, -CH_3).

5.2.6.4 1,2-bis(9-hegzil-9H-karbazol-3-il)etan-1,2-dion (C-2) Sentezi

($C_{38}H_{40}N_2O_2$; 556,73 g/mol)



Şekil 5.19 C-2 sentez reaksiyonu

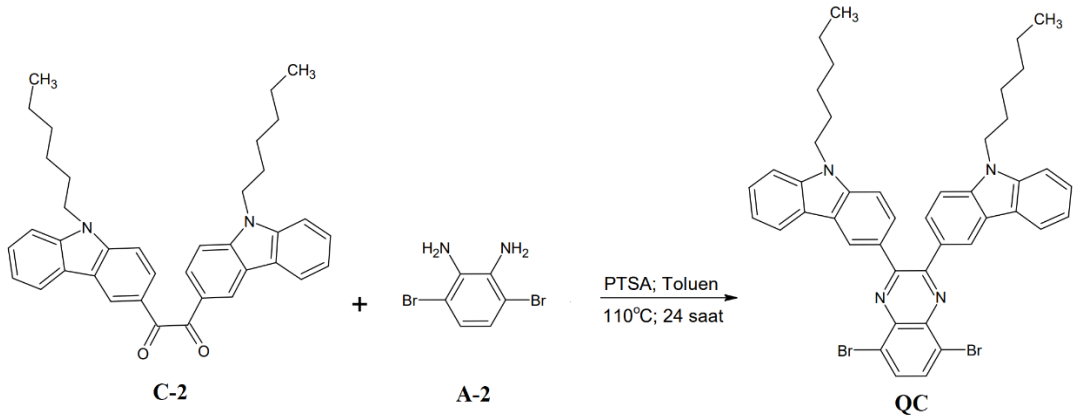
Reaksiyon balonuna $AlCl_3$ (1,32 g, 32 mmol), 100 ml CH_2Cl_2 içerisine, argon atmosferi altında ilave edilmiş ve ortam sıcaklığı 0°C ye soğutulmuştur. Daha sonra C-1 (2,5 g, 32 mmol) ve oksalil klorür'ün (0,42 ml, 15,77 mmol) 20 ml CH_2Cl_2 deki çözeltisi damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Ortamın renginin kırmızıya döndüğü görülmüş ve bu karışım 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 5 ml HCl içeren 100 ml buzlu suya dökülen karışım 2 saat daha karıştırılmış ve çözeltinin renginin yeşile döndüğü gözlenmiştir. Sırasıyla 2 M HCl, H_2O ve $NaHCO_3$ ile yıkanan reaksiyon karışımı $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Katı olarak elde edilen madde hekzanda kristallendirilmiştir (sarı renkli katı 1,8 g, 3,23 mmol, verim %32) [129].

FT-IR (cm^{-1}): 3055 (C-H aromatik), 2927, 2856 (C-H alifatik), 1655 (C=O)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 8.66 (s, 2H, Ha), 8.02 (d, 2H, Hb), 7.90 (d, 2H, Hc), 7.32 (t, 2H, He), 7.27 (t, 2H, Hd), 7.23 (d, 2H, Hf), 7.07 (t, 2H, Hg), 4.12 (t, 2H, -N-CH_2-), 1.68-1.10 (m, 16H, -CH_2-, alifatik), 0.67 (t, 6H, -CH_3).

5.2.6.5 3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-hegzil-9H-karbazol) (QC) Sentezi

($C_{44}H_{42}Br_2N_4$; 786,63 g/mol)



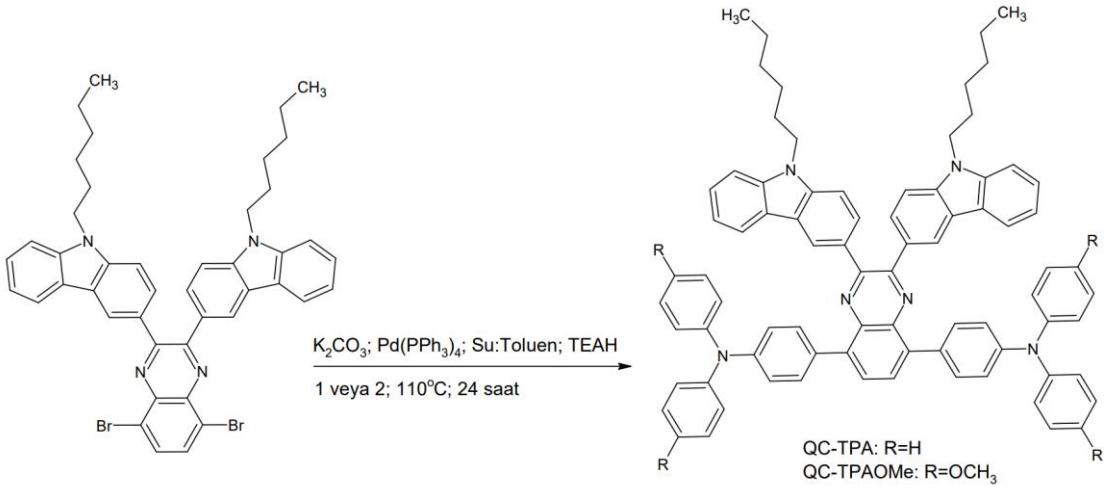
Şekil 5.20 QC sentez reaksiyonu

Çift boyunlu reaksiyon balonunda C-2 (2,5 g, 3,59 mmol), 3,6-dibromo-1,2-diaminobenzen (A-2) (1,78 g, 4,3 mmol) ve p-toluensülfonik asit (PTSA) (60 mg, 0,08 mmol) 60 ml kuru toluen içerisinde "dean stark" tuzağı kullanılarak 135°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. İnce tabaka kromatografisi yöntemi ile takip edilen reaksiyon, 24 saat sonra sonlandırılmıştır. Reaksiyon sonunda ortama 100 ml etil alkol ilave edilerek çözücü karışımı vakum altında ortamdan uzaklaştırılmıştır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, yürütücü faz: $CHCl_3$-Hekzan; 1/1) vakum etüvünde 50°C de kurutularak saklama kabına alınmıştır (sarı renkli ürün 2,71 g, 3,45 mmol verim: %77).

FT-IR (cm^{-1}): 3056 (C-H aromatik), 2925, 2851 (C-H alifatik), 1628 (C=N)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 8.62 (s, J=1.4 Hz, 2H, Ha), 8.01 (d, 2H, Hb), 7.87 (s, 2H, Hi), 7.75 (d, 2H, Hc), 7.40 (d, 2H, Hd), 7.45 (t, 2H, Hf), 7.23 (d, 2H, Hg); 7.17 (t, 2H, He), 4.25 (t, 4H, -N-CH_2-), 1.82-1.25 (m, 16H, -CH_2- alifatik); 0.83 (t, 6H, -CH_3).

5.2.6.6 QC-TPA ve QC-TPAOMe Küçük Moleküllerin Sentezi



Şekil 5.21 QC-TPA ve QC-TPAOMe sentez reaksiyonu

QC-TPA'nın sentezi: 4-(difenilamin)fenilboronik asit pinakol ester (1) (390 mg, 1,06 mmol) ve 3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-hegzil-9H-karbazol) (QC) (420 mg, 0,53 mmol), 5 ml K_2CO_3 (2M), $Pd(PPh_3)_4$ (30 mg, 0,03 mmol) 50 ml'lik reaksiyon balonuna alınmış ve 20 ml toluen ile çözülmüştür. Geri soğutucu altında 30 dk argon gazı atmosferinde karıştırılmış daha sonra 110˚C'ye ısıtılmış ve 1 ml tetraetilammonyum hidroksit çözeltisi-TEAH (%10) eklenmiştir. Reaksiyon bu şartlarda 24 saat karıştırılmıştır. Sonlandırılan reaksiyon oda sıcaklığına soğutulmuş önce diklorometan daha sonra ise su ile yıkanmıştır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulmuş ve çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (silika jel, çözücü faz: kloroform/hekzan (1:1)) (sarı katı, 486 mg, verim %81,6) [131].

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 8.66 (d, 2H), 8.04 (m, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.89-7.80 (m, 8H), 7.45-7.39 (d, 6H), 7.30-7.28 (m, 10H), 7.23 (d, 4H), 7.19 (m, 6H), 7.06 (t, *J*=7.1 Hz, 4H), 4.26 (t, *J*=12.0 Hz, 4H), 1.82-1.25 (m, 16H, C-H aliphatic), 0.83 (t, *J*=7.0 Hz, 6H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 153.61, 153.12, 151.57, 147.93, 140.88, 131.93, 131.86, 129.39, 124.70, 122.99, 119.37, 108.87, 43.27, 31.61, 28.97, 27, 22.61, 14.09. MS (MALDI-TOF)m/z): hesaplanan, $C_{80}H_{70}N_6$ ([M+1]), 1115,4522; bulunan, 1115,368.

QC-TPAOMe'nın sentezi: 4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2- diokaborolan-2-yl) fenil) anili (2) (120 mg, 0,27 mmol), 3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-hegzil-9H-karbazol) (QC) (110 mg, 0,13 mmol), 5 ml K_2CO_3 (2M), $Pd(PPh_3)_4$ (8 mg, 0.007 mmol) 50 ml'lik reaksiyon balonuna alınmış ve 20 ml toluen ile çözülmüştür. Geri soğutucu altında 30 dk argon gazı atmosferinde karıştırılmış, 110˚C'ye ısıtılmış ve 1 ml tetraetilammonyum hidroksit çözeltisi-TEAH (%10) eklenmiştir. Reaksiyon bu şartlarda 24 saat karıştırılmıştır. Sonlandırılan reaksiyon oda sıcaklığına soğutulmuş, diklorometan ve su ile yıkanmıştır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutularak çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (silika jel, çözücü faz: kloroform/hekzan (2:1)) (turuncu katı, 140 mg, verim %82,3) [131].

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 8.66 (s, *J*=1.5 Hz, 2H), 7.92-7.81 (d, 6H, aromatik), 7.64 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.45-7.37 (d, 4H), 7.19-7.12 (m, 20H), 6.87-6.85 (d, 6H), 4.23 (t, 4H), 3.81 (s, 12H), 1.81-1.25 (m, 16H), 0.81 (t, *J*=7.0 Hz, 6H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 155.95, 148.22, 141.18, 140.88, 131. 72, 126.84, 122.87, 122.47, 119.90, 11481, 108.86, 55.60, 33.75, 31.60, 26.99, 22.58, 14.05. MS (MALDI-TOF) (m/z): hesaplanan, $C_{84}H_{78}N_6O_4$ ([M+1]), 1235,5562; bulunan, 1235,365.

6
QC-HBT MOLEKÜLÜN PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNDE UYGULANMASI

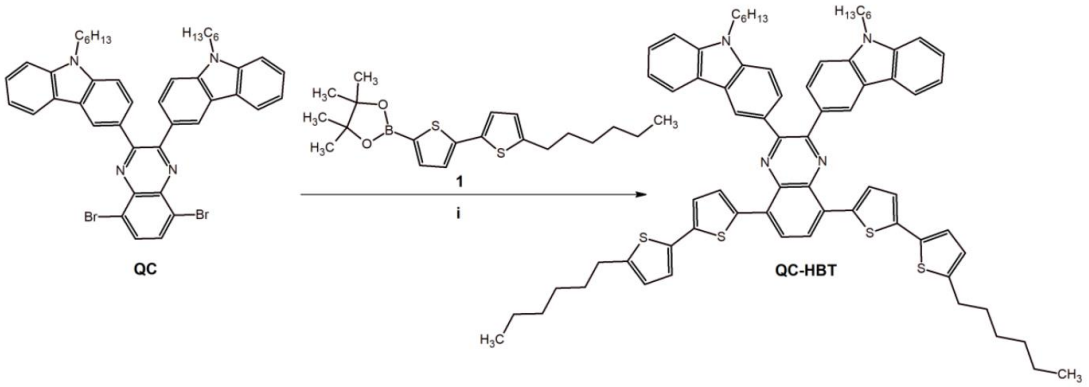
6.1 Özet

Donör-akseptör-donör tipi bihegziltiyofen-kinoksalin temel yapısına sahip (QC-HBT) yeni tür organik küçük molekülün sentezi Suzuki kenetlenme reaksiyonu aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yeni tür D-A-D tipi organik küçük molekül kurşunsuz, kalay temelli perovskite güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak güneş hücrelerinde uygulaması gerçekleştirilerek elde edilen güneş hücrelerinin fotovoltaik özellikleri incelenmiştir. ITO/HTM/Al_2O_3/$FA_{0.94}Cs_{0.01}EDA_{0.05}SnI_3$/C60/BCP/Ag cihaz yapısında perovskit güneş hücreleri üretilerek HTM olarak ticari olarak temin edilen PEDOT ve sentezi gerçekleştirilen QC-HBT malzemeleri kullanılmıştır. Bütün cihaz üretim süreçleri glovebox içerisinde gerçekleştirilmiştir. C60, BCP ve Ag hücrelere termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanırken diğer adımlar çözelti formunda dönü kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Yeni tür organik molekül olarak elde edilen QC-HBT molekülü HTM olarak, kurşunun toksik etkilerine karşı geliştirilen kalay temelli perovskit güneş hücrelerinde geliştirilebilir bir malzeme olduğu görülmüştür.

6.2 Sonuç ve Tartışma

6.2.1 QC-HBT Molekülün Tasarımı ve Sentezi

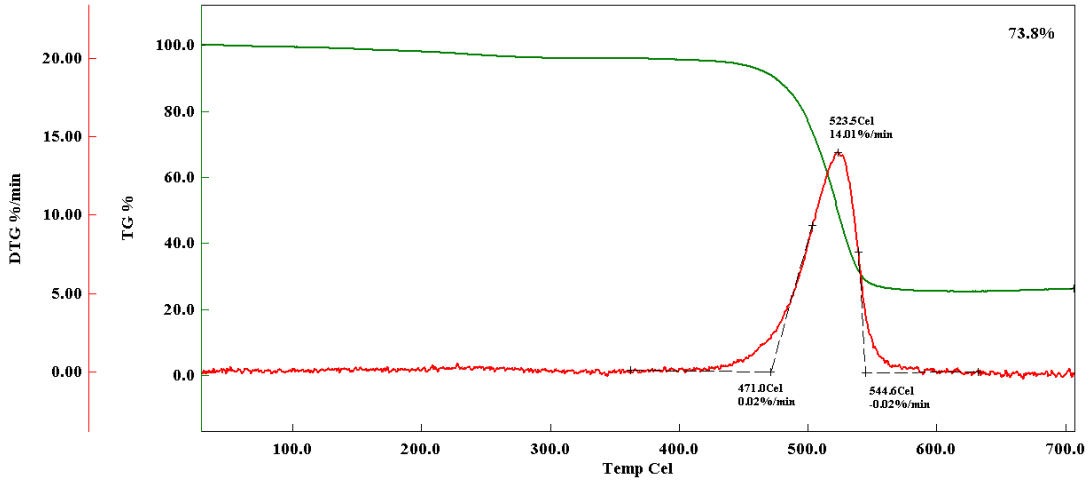
Donör-akseptör-dönör karakterinde organik küçük molekül olarak tasarlanan QC-HBT molekülü daha önceki bölümde sentezi açıklana (Şekil 5.1) QC monomerinden çıkılarak son basamakta 5′-Hegzil-2,2′-bitiyofen-5-boronik asit pinakol ester ile Suzuki kenetlenme reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Şekil 6.1). Elde edilen küçük molekülün yapısal karakterizasyonları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR (Jeol NMR 400 MHz spektrometre) ve MALDI-Tof MS (Bruker Microflex LT spektrometre) spektroskopilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. QC-HBT organik küçük molekülün sentezinde izlenen sentetik yol şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 QC-HBT molekülün sentezinde izlenen sentetik yol (i) K_2CO_3(2M), Toluen, $Pd(PPh_3)_4$, TEAH

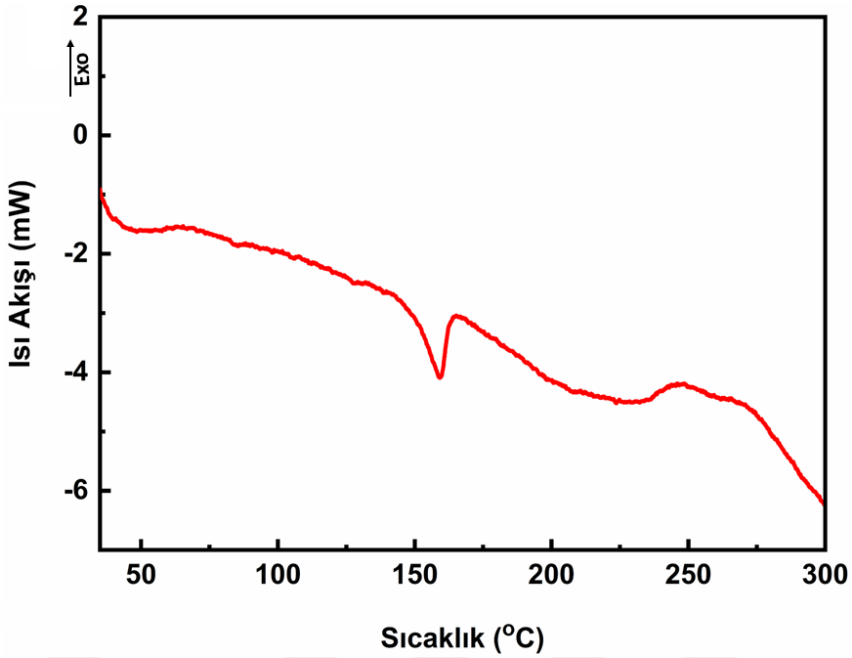
6.2.2 Termal, Optik ve Elektrokimyasal Özellikler

QC-HBT molekülün termal, optik ve elektrokimyasal analizleri yapılmış çalışma sonuçları açıklanmıştır. Termal analizleri Seiko TG/DTA 6300 ve Metler Toledo cihazları aracılığıyla azot gazı altında 10˚C/dk ısıtılarak elde edilen veriler ile aydınlatılmıştır. TG ve DSC analizleri için elde edilen veriler sırasıyla Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te gösterilmiştir. Bun göre %5 kütle kaybının (Td) 440˚C'de gerçekleştiği ve termal olarak kararlı olduğu perovskite güneş hücrelerinde kullanıma uygun olduğu görülmüştür.



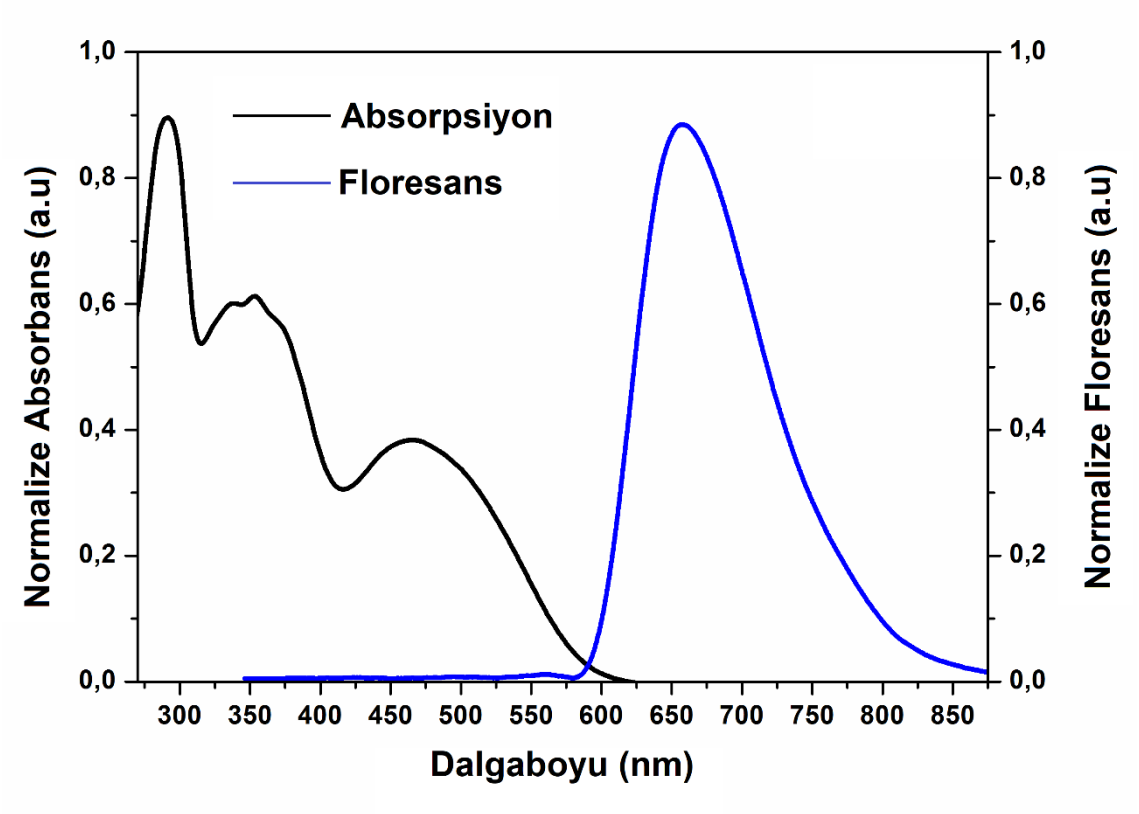
Şekil 6.2 QC-HBT molekülün termal karakterizasyonu

Diğer yandan DSC analizi ile moleküle ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg), 148˚C olarak bulunmuştur. Tablo 6.1'de moleküle ait Td ve Tg değerleri ifade edilmiştir.



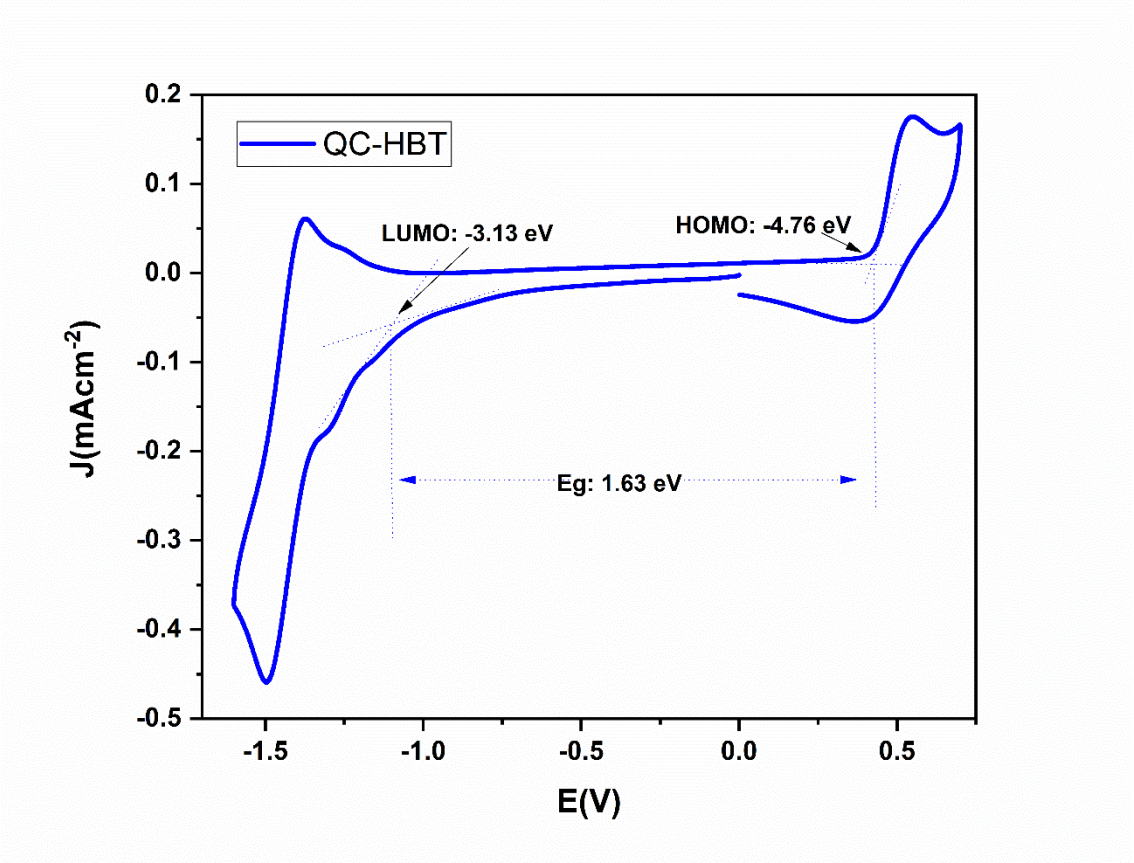
Şekil 6.3 QC-HBT molekülün DSC analizi

QC-HBT organik küçük molekülün optik karakterizasyonu UV-Vis absorpsiyon (Analytic Jena Speedcord S-600 diode-array spektrofotometre) ve floresans spektrumları (PTI QM1 Floresans spektrofotometre) $2x10^{-4}$ mol/L konsantrasyonunda kloroform çözeltisinde ölçümleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4'te gösterilen absorpsiyon spektrumuna bakıldığında 291 nm'de görülen absorpsiyon piki konjuge yapıdan kaynaklan π→π* elektronik geçişlere ait olduğu, 467 nm görülen maksimum absorpsiyon pikin ise konjuge donör gruptan akseptör gruba bir yük transfer bandı olarak gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak optik bant boşluğu değeri 2,12 eV olarak hesaplanmıştır. Floresans spektrum piki ise maksimum absorpsiyon pikinden uyarılarak elde edilmiştir.



Şekil 6.4 QC-HBT molekülün kloroform içerisinde UV-Vis absorpsiyon ve Floresans spektrumu

QC-HBT molekülün elektrokimyasal karakterizasyonu daha önceki bölümlerde (Bölüm 5 ve Bölüm 6) açıklanan yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre QC-HBT molekülün anodik ve katodik bölgede döngüsel voltomogramı incelendiğinde (Şekil 6.5) anodik bölgede 0,43 eV değerinde bir yükseltgenme piki yapıda bulunan tiyofen grubundan kaynaklandığı, -1,2 eV değerinde katodik bölgede gözlenen indirgenme pikinin ise yapıda bulunan kinoksalin grubunun elektron-akseptör karakterinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyel onset değerlerinden moleküle ait HOMO ve LUMO değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO değeri -4,76 eV iken LUMO değeri ise -3,13 eV olarak belirlenmiştir. HOMO ve LUMO değerinden yola çıkılarak elektrokimyasal bant boşluğu değeri 1,63 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.5 QC-HBT molekülün GCE ile elektrot 0,1 M TBAPF6/DKM elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı

QC-HBT molekülüne ait termal, optik ve elektrokimyasal veriler Tablo 6.1'de gösterilmiştir.

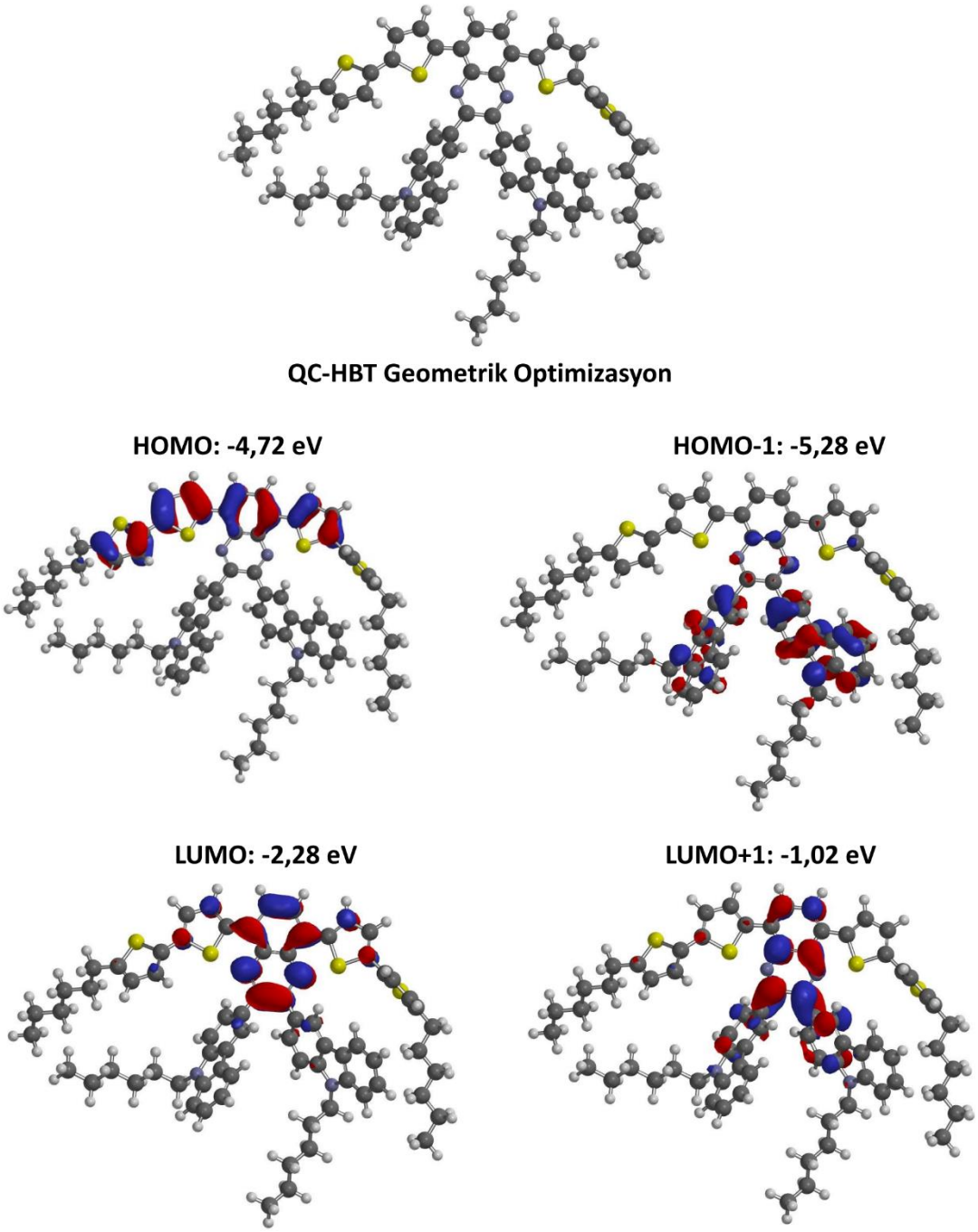
Tablo 6.1 QC-HBT molekülü için termal, optik ve elektrokimyasal değerler

HTM	HOMO/LUMO (eV)	Optik Eg (eV)	Elektrokimyasal Eg (eV)	Td/Tg (˚C)
QC-HBT	−4.76/-3.13	2.12	1.63	440/148

6.2.3 QC-HBT molekülün DFT hesaplamaları

QC-HBT molekülüne ait DFT hesaplamaları Spartan 18 programı B3LYP parametreleri ve 6-13+G* temel seti kullanılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Buna göre HOMO orbitalinde yükler konjuge bitiyofen grubu üzerinde lokalize olurken HOMO-1 durumunda ise diğer elektron-donör grup olan karbazol grubu üzerinde lokalize olmuştur. LUMO orbitalin yük dağılımına

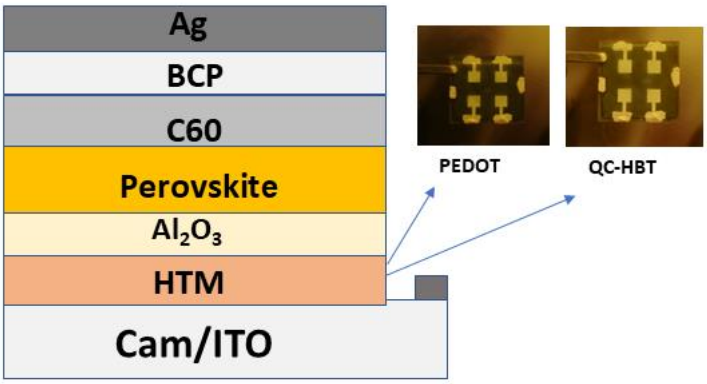
bakıldığında ise yükler öncelikle elektron-akseptör grup olan kinoksalin grubunda lokalize olurken LUMO+1 durumunda ise kinoksalin ve karbazol grubu üzerinde lokalize olmuştur. Teorik olarak molekülün HOMO ve LUMO değeri hesaplandığında ise sırasıyla -4,72 eV ve -2,28 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.6 QC-HBT molekülün DFT hesaplamaları

6.2.4 Sn-Temelli Perovskit Güneş Hücrelerin Hazırlanması

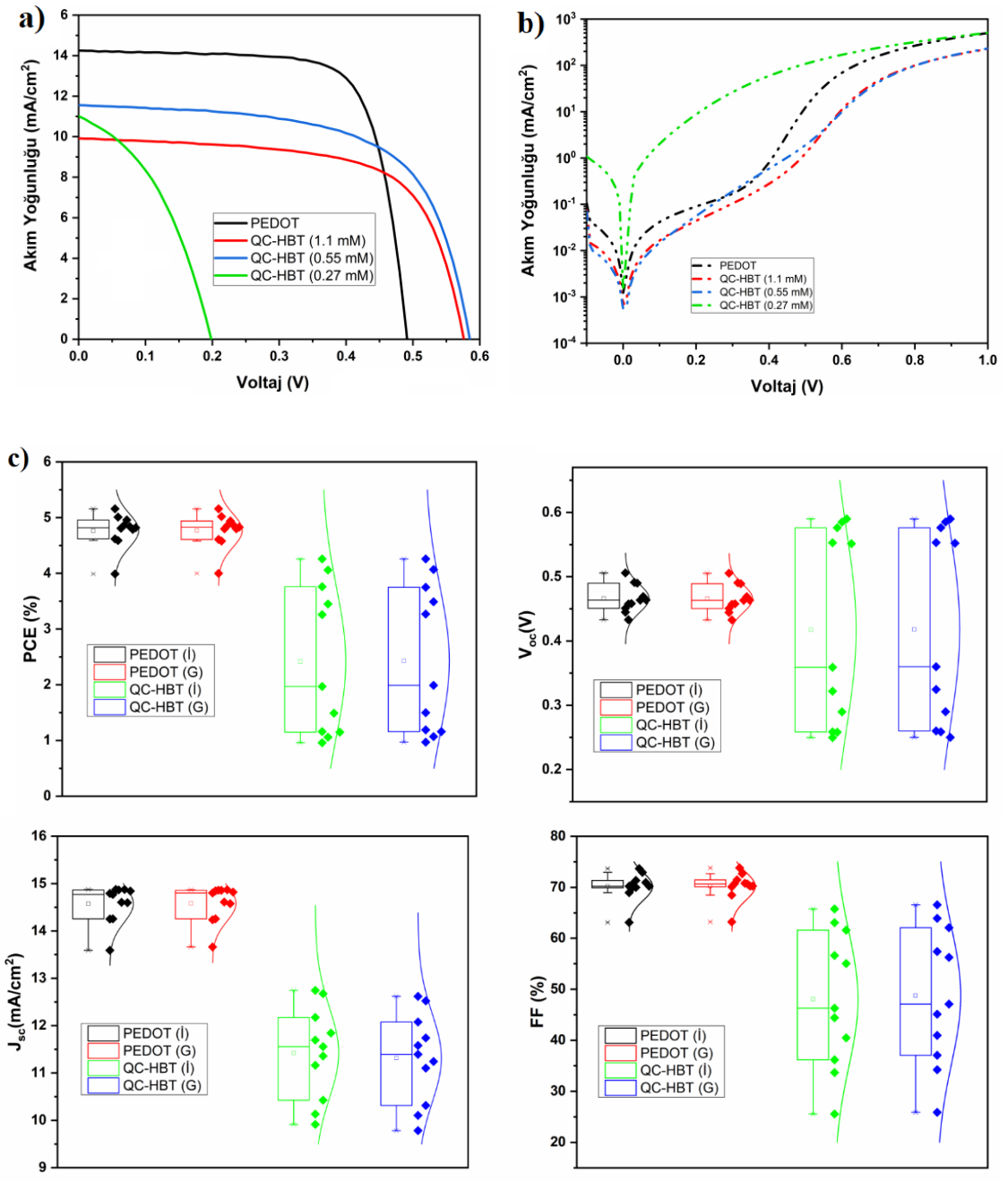
Perovskit güneş hücrelerini hazırlamak için öncelikle ITO substratlar (2,5x2,5 cm^2, 10 ohm sq^{-1}, Kintec) sırasıyla %2'lik Hellmanex çözeltisinde, su, aseton ve etilalkol ile 15'er dakika 40˚C'de utrasonik banyoda temizlenmiştir. Temizlenen ITO substratlar N_2 dolu glovebox'a (O_2<0.1 ppm, H_2O<0.1 ppm, sıcaklık 23 ˚C) alınarak 15 dakika Elecronic Diener plazma temizleyicide plazma ile muamele edilmiştir. HTM olarak PEDOT (HTL3) toluen ile 1:4 oranında seyreltilerek 4000 rpm'de 40 s'de dönü kaplama yöntemiyle kaplanmış ve 150˚C'de 10 dakika tavlanmıştır. HTM olarak kullanılan QC-HBT organik molekülü farklı konsantrasyonlarda (1,1 mM; 0,55 mM; 0,27 mM) toluen çözücüsü içerisinde hazırlanmış ve kullanılmadan bir gece önce karıştırıcıda karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra dönü kaplama yöntemiyle 6000 rpm'de 40 s'de kaplama yapılmıştır. Daha sonra elde edilen boşluk taşıma tabakalarının üzerine yüzeyin ıslanabilirliğini artırmak için seyreltilmiş Al_2O_3 nanoparcacıkları (1:50 oranında etilalkolde) HTM tabakalarının üstüne 4000 rpm 40 s'de kaplama yapılmıştır ve 100˚C'de 3 dakika tavlanmıştır. Perovskit çözeltisinin hazırlanmasında öncelikle 1.2 M'lık SnI_2, DEF:DMPU (1:6) çözücü karışımında hazırlanarak bir gece çözünmesi için karıştırılarak bekletilmiştir. FA:Cs:EDA:SnI_3 yapısında perovskit elde etmek için sırasıyla 0,94:0,01:0,05:1 molar oranında FAI, CsI ve $EDAI_2$ tartılarak $FA_{0.94}Cs_{0.01}EDA_{0.05}SnI_3$ yapısında perovskit çözeltisi hazırlanmış ve tekrar 1 saat karışrıtılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Elde edilen perovskite çözeltisi dönü kaplama yöntemiyle 500 rpm 5s ve 3500 rpm 40 s'de ve 21 s sonra 100 µL dietil eter (DEE) anti solvent olarak yüzeye damlatılmış ve perovskit kristalinin olurşması sağlanmıştır. Oluşan film 100˚C'de 30 dakika tavlanırmıştır. Perovskit filmi elde edildikten sonra ETL tabakası olarak C60 (40 nm) 0,1 ve 0,3 Å s^{-1} arasında biriktirme oranında 10^{-6} mbar vakum seviyesinde film yüzeyine buharlaştırılmıştır. Daha sonra maske kullanılarak sırasıyla BCP (9 nm) ve Ag (120 nm) film yüzeyine buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Elde edilen hücrelerin alanı 0.1 cm^2'dir [114].



Şekil 6.7 Perovskit güneş hücresi yapısı

6.2.5 Perovskit Güneş Hücrelerin Fotovoltaik Karakterizasyonları

Elde edilen Sn-temelli perovskit güneş hücrelerin J-V karakterizasyonları govebox içerisinde 300 nm ve 1000 nm arasında değişsen 12 LED'li bir sistemden oluşan ticari bir cihaz ile (Arkeo-Ariadne, Cicci Research s.r.l.) gerçekleştirilmiştir. ITO/PEDOT veya QC-HBT/Al_2O_3/$FA_{0.94}Cs_{0.01}EDA_{0.05}SnI_3$/C60/BCP/Ag yapısından oluşan hücrelerin J-V eğrileri Şekil 6.8'de gösterilmiştir. PEDOT'a alternatif olarak kullanılması hedeflenen QC-HBT küçük organik molekülün HTM olarak uygulaması aşamasında farklı konsantrasyonlar denenerek optimum konsantrasyon değeri belirlenmiştir. Buna göre toluen içerisinde 1,1 mM, 0,55 mM ve 0,27 mM olarak üç farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak hücre uygulaması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.8 a) Aydınlık b) karanlık akım yoğunluğu-voltaj (J-V) eğrileri c) 22 hücreden oluşan ileri (İ)-geri (G) tarama PV parametreleri dağılımı

Şekil 6.8(a)'da görüldüğü gibi HTM olarak PEDOT kullanılarak hazırlanan referans hücrenin fotovoltaik parametreleri sırasıyla J_{sc} 14,25 mA/cm², V_{oc} 491 mV, FF 0,73 ve güç dönüşüm verimi (η) %5,16 olarak kaydedilmiştir. QC-HBT molekülün 1,1mM konsantrasyonda hazırlanan hücrenin fotovoltaik parametreleri J_{sc} 9,91 mA/cm², V_{oc} 576 mV, FF 0,65 ve η %3,76 olarak kaydedilirken 0,55 mM konsantrasyonda ise sırasıyla J_{sc} 11,55 mA/cm², V_{oc} 585 mV, FF 0,63 ve η %4,26 olarak hesaplanmıştır.

Son olarak 0,27 mM'lık konsantrasyonda ise elde edilen fotovoltaik değerler sırasıyla J_{sc} 11,01 mA/cm^2, V_{oc} 198 mV, FF 0,40 ve η %0,88 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde QC-HBT molekülün boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanıldığında optimum konsantrasyon değerinin 0,55 mM olabileceği bulunmuştur. QC-HBT molekülün konsantrasyonu arttığında kısa devre akım yoğunluğu değerinin düştüğü, 0,27 mM'a kadar seyreltildiğinde ise V_{oc} ve FF değerlerinin dikkatte değer bir şekilde azaldığı görülmüştür. QC-HBT molekülü 0,55 mM konsantrasyonuyla hücre üretildiğinde referans hücreye göre V_{oc} değerini iyileştirdiği fakat J_{sc} ve FF değerlerinde ise düşüşler olduğu görülmüştür. Şekil 6.8(b)'de ise karanlık akım-voltaj eğrileri incelendiğinde QC-HBT (1,1 mM) ve QC-HBT (0,55 mM)'nin daha düşük kaçak akımlar gösterdiği görülmüştür. Elde edilen değerler PEDOT, QC-HBT (1,1 mM), QC-HBT (0,55 mM) ve QC-HBT (0,27 mM) için sırasıyla $1{,}31\times10^{-3}$; $7{,}81\times10^{-4}$; $5{,}49\times10^{-4}$ ve $1{,}2\times10^{-3}$ olarak bulunmuştur. Şekil 6.8(c)'de 22 cihazın fotovoltaik parametre dağılımları gösterilmiştir. İleri ve geri tarama verileri PV parametre dağılımlarının oldukça yakın olduğu görülmüştür.

Tablo 6.2 QC-HBT için fotovoltaik parametreler

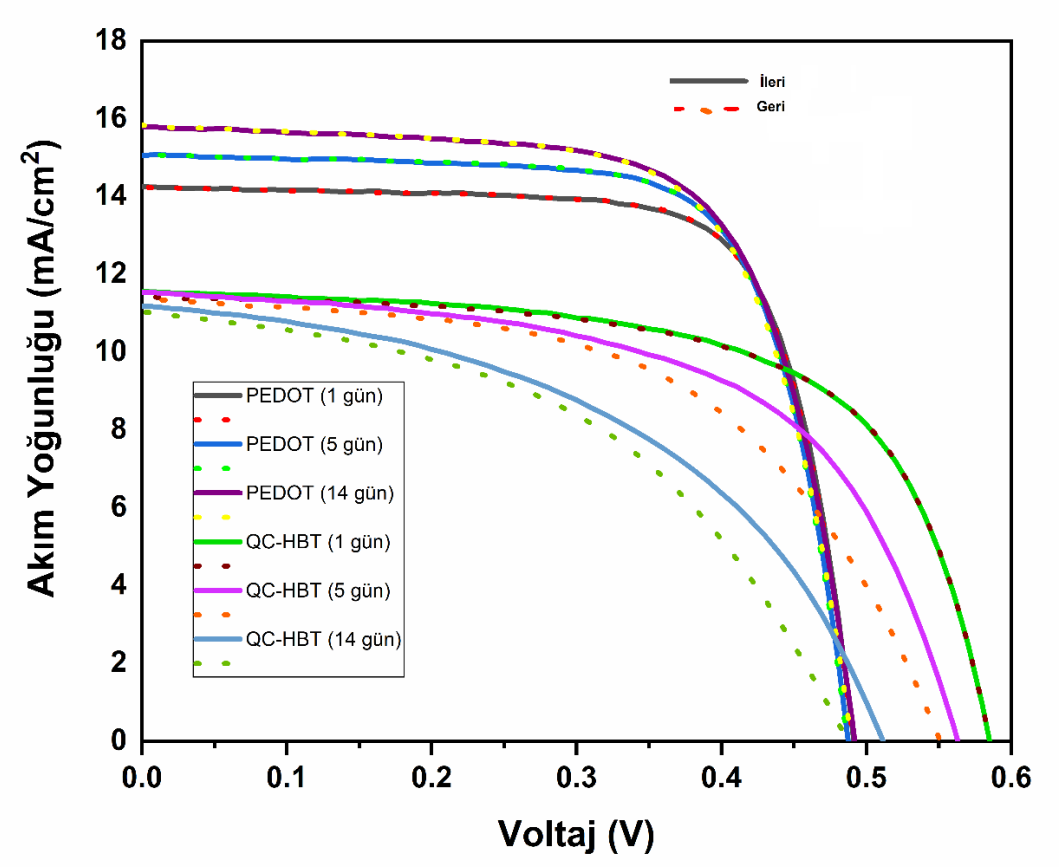
HTM	**V_{OC} (mV)**	**J_{SC} (mA cm^{-2})**	**FF (%)**	**η (%)**
PEDOT	491	14,25	73,66	5,16
QC-HBT (1.1 mM)	576	9.91	65.77	3.76
QC-HBT (0.55 mM)	585	11,55	63,06	4,26
QC-HBT (0.27 mM)	198	11.01	40.25	0.88

QC-HBT için en iyi konsantrasyon belirlendikten sonra referans hücre ile belirli zaman aralıklarıyla J-V eğrileri alınarak fotovoltaik parametrelerdeki değişimler incelenmiştir. Elde edilen fotovoltaik parametreler Tablo 6.3'te gösterilmiştir. Şekil 6.9'da QC-HBT (0,55 mM) ve PEDOT ile hazırlanan peroviskit güneş hücrelerin J-V eğrileri sırasıyla 1;5 ve 14 gün aralıklarla ölçülmüştür. Referans hücrenin fotovoltaik parametrelerinden J_{sc} değeri zamanla artarken ileri (forward) ve geri (revers) tarama eğrilerinde değişim olmadığı görülmüştür. Bu da elde edilen

hücrenin kararlı olduğu ve histerezis indeksinde (HI değeri) dikkatte değer bir değişimin olmadığını göstermiştir. Histerezis indeksi (HI) perovskite güneş hücrelerinde ileri ve geri tarama verilerinde akım-gerilim (J-V) değerleri arasındaki tutarsızlık olarak tanımlanır ve perovskite güneş hücrelerinde verimliliği etkileyen bir faktördür. Hesaplanması ise aşağıda gösterilen (6.1) denklem ile gerçekleştirilir [148].

$$HI = \frac{PCE(reverse) - PCE(forward)}{PCE(reverse)} \tag{6.1}$$

QC-HBT molekülünün HTM olarak uygulanmasıyla elde edilen hücrelerin J-V eğrileri de 1; 5 ve 14 gün aralıklarla ölçümü alınmıştır. Şekil 6.9'da görüldüğü gibi ilk gün alınan ölçümde histerezis gözlenmezken, 5'inci (HI; 0,33) ve 14'cü (HI; 0.17) günlerde alınan eğrilerde histerezis değerinin artığı görülmüştür. Ayrıca referans hücrenin aksine V_{oc} ve FF değerlerinde de düşüşler görülmüştür ancak V_{oc} değeri azalmalara rağmen referans hücreden daha yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar ayrıntılı bir şekilde Tablo 6.3'te gösterilmiştir.



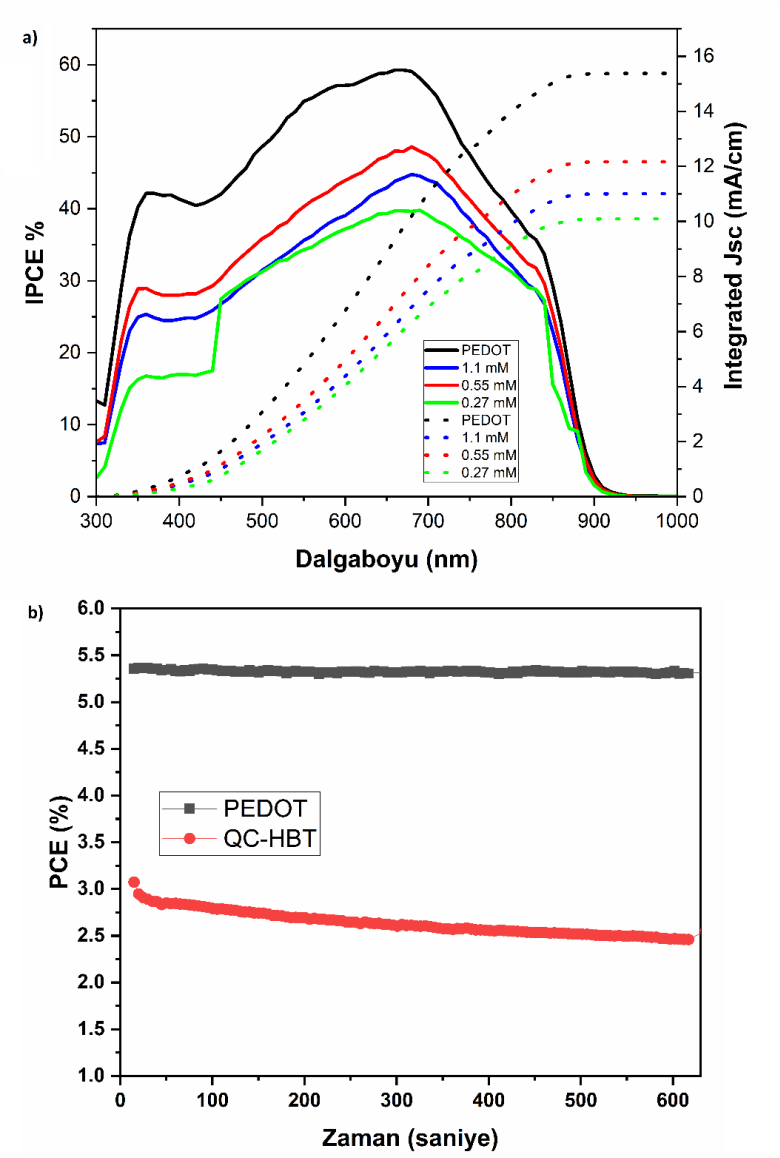
Şekil 6.9 PEDOT ve QC-HBT için ileri-geri akım yoğunluğu- voltaj eğrileri

Tablo 6.3 QC-HBT ve PEDOT için fotovoltaik parametreler

HTM	Tarama Yönü	Gün	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF (%)	η (%)
PEDOT	**İleri**	**1**	491	14,25	73,66	5,16
		5	487	15	71,94	5,28
		14	492	15,79	68,93	5,36
PEDOT	**Geri**	**1**	490	14,23	73,8	5,16
		5	486	15	71,86	5,28
		14	489	15,82	68,31	5,29
QC-HBT	**İleri**	**1**	585	11,55	63,06	4,26
		5	563	11,54	57,57	3,74
		14	511	11,19	47,47	2,72
QC-HBT	**Geri**	**1**	585	11,39	63,91	4,26
		5	550	11,34	54,48	3,41
		14	487	11	47,37	2,55

Şekil 6.10'da referans hücre ve QC-HBT hücreleri için IPCE (foton-akım dönüşüm verimi) ve MPP (maksimum güç noktası) eğrileri verilmiştir. Dış kuantum verimi olarak adlandırılan IPCE analizleri güneş hücresine gelen fotonun ne kadarının akıma dönüştüğünü hesaplamak için kullanılmaktadır. PEDOT ve QC-HBT molekülünün HTM olarak kullanılmasıyla elde edilen perovskit güneş hücrelerin IPCE analizleri 300 nm ile 900 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Referans hücrenin QC-HBT molekülüne göre daha güçlü bir IPCE davranışı gösterdiği görülmüştür. Ancak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan QC-HBT molekülünde 0,55 mM konsantrasyonda hazırlanan hücrenin diğerlerine göre daha güçlü bir IPCE davranışı göstermiştir ve elde edilen sonuçlar J-V değerleriyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. MPP analizinden elde edilen veriler ile çizilen eğrilere göre yaklaşık 600 saniye sonrasında HTM olarak PEDOT'ın kullanıldığı hücre başlangıç

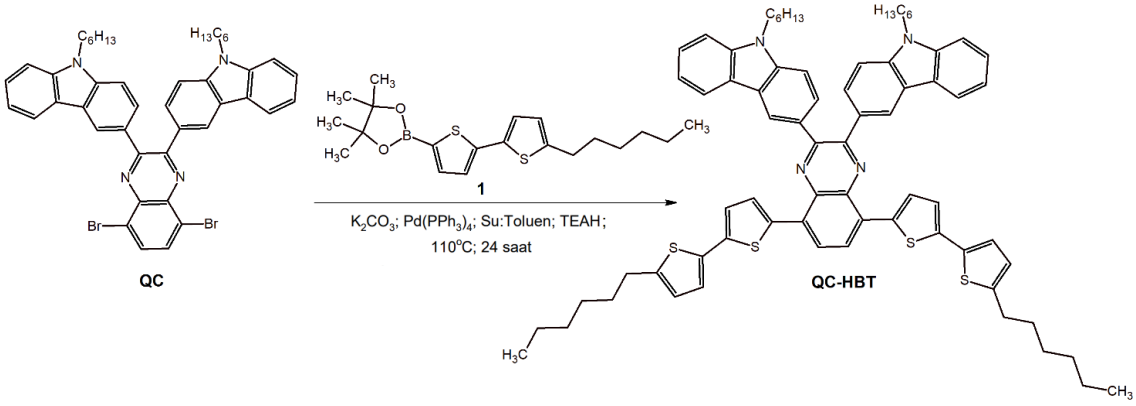
veriminin %99 oranında korurken, QC-HBT'in kullanıldığı hücrenin %80 oranında başlangıç verimin koruduğu görülmüştür.



Şekil 6.10 PEDOT ve QC-HBT için a) IPCE b) MPP eğrileri

6.2.6 Sentetik Yöntem ve Prosedür

6.2.6.1 QC-HBT Organik Küçük Molekülün Sentezi



Şekil 6.11 QC-HBT'nin sentez reaksiyonu

5′-Hegzil-2,2′-bitiyofen-5-boronik asit pinakol ester (335 mg, 0,88 mmol) ve 3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-hegzil-9H-karbazol) (QC) (350 mg, 0,44 mmol), 5 ml K_2CO_3 (2M), $Pd(PPh_3)_4$ (25 mg, 0,021 mmol), bütün reaktifler tartılarak sırasıyla 50 ml'lik reaksiyon balonuna alınmış ve 20 ml toluen içinde çözünmüştür. Geri soğutucu altında 30 dk argon gazı atmosferinde karıştırılarak, 110˚C'ye ısıtılmış ve 1 ml tetraetilammonyum hidroksit çözeltisi-TEAH (%10) eklenmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 24 saat refluks edilmiştir. Tamamlanan reaksiyon sonlandırılarak oda sıcaklığına soğutulmuş sırasıyla diklorometan ve su ile yıkanmıştır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutularak organik çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (silika jel, çözücü faz: kloroform/hegzan (1:1)) (mor katı, 360 mg, verim %72).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 9.01 (s, 2H, Ha), 8.14 (s, 2H, Hh), 8.02 (s, 2H, Hi), 7.70 (d, J=6.3 Hz, 2H, Hb), 7.42 (d, 2H, Hc), 7.48-7.08 (m, 10H, aromatik), 6.66 (d, 2H, Hm), 4.27 (t, 4H, -N-CH_2-), 2.77 (t, 4H, Hf, alifatik), 1.86-1.25 (m, J=7.0 Hz, 34H, -CH_2-), 0.88-0.84 (t, J=14.1 Hz, 12H, -CH_3)

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 152.4, 145.15, 140.92, 136.97, 135.55, 130.04, 128.71, 130.04, 128.71, 126.22, 125.85, 124.90, 123.23, 122.32, 121, 119.19, 31.97, 30.39, 28.53, 26.97, 22.65, 13.91

MS (MALDI-TOF)m/z): hesaplanan, $C_{72}H_{76}N_4S_4$ ([M+1]), 1125,66; bulunan, 1125,72

7
SONUÇ VE ÖNERİLER

Donör-akseptör-donör (D-A-D) tipi organik moleküller fotovoltaik uygulamalar için, kolay sentezlenmeleri, maliyetlerinin düşük olması, enerji seviyelerinin (HOMO-LUMO) istenilen doğrultuda yapıya çeşitli fonksiyonel gruplar eklenerek ayarlanabilir olması gibi birçok özelliğinden dolayı ayrıca ticari olarak kullanılan malzemelere alternatif olabilmesi adına sıklıkla üzerine araştırma yapılan bir alandır. Yeni nesil perovskit güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimlerini artırmak, kararlılıklarını geliştirmek amacıyla hem boşluk taşıyıcı tabakada hem de elektron taşıyıcı tabakada ve arayüzeylerde organik moleküller kullanılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında ilk bölümde tasarlanan BTBT organik küçük molekül üç basamaklı bir sentetik yol takip edilerek sentezlenmiştir. Sentezlenen organik küçük molekülün ara basamak reaksiyon takipleri FT-IR ve ^{1}H-NMR yöntemleriyle takip edilmiştir. Sonuç ürünü olarak elde edilen BTBT organik küçük molekülün yapısal karakterizasyonu ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS (Maldi-TOF) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Termal, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonlarıyla Tg, Td, optik bant boşluğu, HOMO, LUMO ve Eg değerleri belirlenmiştir. Termal analizler sonucunda %5'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık (Td) 374˚C olarak belirlenirken DSC analizinden ise camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değeri 98˚C olarak belirlenmiştir. Perovskit güneş hücresi üretiminde uygulanan tavlama sıcaklıklarından dolayı kullanılacak malzemelerin belirli sıcaklıklarda kararlı olmaları önemlidir. Daha sonra optik karakterizasyon için kloroform çözeltisi hazırlanan molekülün UV-Vis absorpsiyon spektrumu alınmıştır. Elde edilen absorpsiyon onset dalga boyundan moleküle ait optik bant boşluğu değeri 2,41 eV olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal analizde ise moleküle ait anodik ve katodik bölgede gözlenen yükseltgenme ve indirgenme potansiyel onset değerlerinden HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -5,30 eV ve -2,85 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerde yola çıkılarak elektrokimyasal bant boşluğu (Eg) değeri 2,45 eV olarak hesaplanmış ve optik bant boşluğu değeriyle yaklaşık değerde oldukları görülmüştür. Perovskit güneş hücrelerinde boşluk aktarım tabakada veya arayüzeyde kullanılacak malzemelerin perovskit tabakası ile enerji seviyelerinin uyumlu olması cihaz

performansı için oldukça önemlidir. Karakterizasyonu gerçekleştirilen BTBT molekülün, ITO/BTBT/PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$/PCBM/Al cihaz konfigürasyonunda perovskit güneş hücrelerinde ITO/PEDOT:PSS arayüzeyinde elektron engelleyici arayüzey malzeme olarak uygulaması gerçekleştirilmiştir. Metal kontağın termal buharlaştırılması hariç bütün cihaz üretim süreçleri glovebox dışında yüksek bağıl nemin olduğu (>%60) laboratuvar koşullarında çalışılmıştır. Üretilen perovskit güneş hücrelerin aktif tabakalarının yüzey analizleri SEM yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlara bakıldığında arayüzey olarak BTBT molekülün kullanıldığı cihazlarda perovskit tabakasının daha yoğun bir şekilde paketlendiği ve daha büyük taneciklerden oluştuğu görülmüştür. Cihaz performansının iyileştirilmesinde morfoloji kontrolü de önemli bir parametredir. Boşluk taşıyıcı tabakanın morfolojik analizi ise AFM tekniği kullanılarak yüzey pürüzlülüğü incelenmiştir. Ayrıca ITO/BTBT/PEDOT:PSS ve ITO/PEDOT:PSS oluşan tabakaların yüzey temas açıları incelendiğinde arayüzey olarak BTBT molekülün kullanılmasıyla yüzeylerin temas açısı değerleri sırasıyla 80,31˚ ve 47,28˚ ölçülmüş ve arayüzey modifikasyonu ile tabakanın hidrofobik karakteri artığı görülmüştür. Hidrofobik yüzeyler yüzeye kaplanacak olan perovskit tabakanın tanecik boyutunun iyileşmesine katkı sağlamıştır.

Fotovoltaik karakterizasyonları gerçekleştirilen hücrelerin PV parametrelerinde ise BTBT molekülün arayüzey modifikasyonu sonucunda tüm PV parametrelerinde iyileşmeler görülmüştür. HTM olarak PEDOT:PSS kullanılan cihazın fotovoltaik parametreleri sırasıyla η=%9,65, Jsc=19 mA/cm2, Voc=775 mV, FF=0,66 olarak elde edilirken arayüzey olarak BTBT molekülü kullanılmasıyla elde edilen cihazların ise η =%11,60, Jsc=20 mA/cm2, Voc=825 mV, FF=0,71 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç; BTBT molekülünün cihazın güç dönüşüm verimini %9,65 değerinden %11,60 değerine yükselttiğini göstermiştir. Elde edilen hücrelerin kararlık durumları incelendiğinde ise BTBT molekülün arayüzey olarak kullanıldığı cihazın referans cihaza göre daha kararlı olduğu ve referans cihazın fotovoltaik parametrelerinde hızla azalmalar olduğu görülmüştür.

BTBT molekülünün ITO/PEDOT:PSS arayüzeyinde elektron engelleyici malzeme olarak kullanılmasıyla hem elde edilen cihazların güç dönüşüm verimlerinin arttığı hem de daha kararlı duruma geldiği gözlenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında iki tip D-A-D tipi moleküller beş basamaklı sentetik bir yol izlenerek sentezlenmiştir. Her basamakta elde edilen ara moleküller FT-IR ve ^{1}H-NMR yöntemleri ile aydınlatılırken son basamakta elde edilen sonuç molekülleri olan QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerinin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS (Maldi-TOF) teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. QC-TPA ve QC-TPAOMe moleküllerin termal karakterizasyonlarına bakıldığında TGA analizi ile Td değerleri sırasıyla 382˚C ve 250˚C olarak, DSC analizi ile Tg değerleri sırasıyla 102˚C ve 88˚C olarak belirlenmiştir. Her iki molekül kendi aralarında kıyaslandığında QC-TPA molekülün termal olarak daha kararlı olduğu görülmüştür. Her iki molekülün UV-Vis spektrumları incelendiğinde benzer absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Optik bant boşluğu değerleri QC-TPA için 2,61 eV, QC-TPAOMe için 2.41 eV olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal analizleri CV tekniği ile gerçekleştirilmiştir ve QC-TPA ve QC-TPAOMe için sırasıyla HOMO değerleri -5,40 eV ve 5,11 eV, LUMO değerleri ise -2,93 eV ve -2,89 eV olarak anodik ve katodik bölgelerde gözlenen indirgenme ve yükseltgenme piklerin onset değerlerinden hesaplanmıştır. Her iki molekülün de Eg değerleri sırasıyla 2,47 eV ve 2,41 eV olarak HOMO ve LUMO değerlerinden hesaplanmıştır. QC-TPAOMe molekülün yapısına $-OCH_3$ fonksiyonel grubu substitüe edildiğinde daha dar bir Eg değeri elde edilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi yapıya farklı karakterde fonksiyonel gruplar eklenerek elektrokimyasal bant boşluğu değerinin yanı sıra HOMO ve LUMO enerji seviyeleri istenilen yönde değiştirilebilir.

Tez çalışmasının bu aşamasında yeni D-A-D tipi moleküllerin kullanılmasının yanı sıra daha önceki çalışılan bölümden tamamen farklı bir perovskit yapısı ve boşluk taşıyıcı malzeme kullanılarak fotovoltaik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Perovskit yapısı olarak $CH_3NH_3PbI_3$ kullanılırken boşluk taşıyıcı malzeme olarak ise inorganik bir malzeme olan NiO_x kullanılmıştır. ITO/NiO_x/Organik tabaka/Perovskit/PCBM/BCP/Ag konfigürasyonunda cihaz yapısı kullanılmıştır. Daha önceki bölümde olduğu gibi bütün cihaz üretim süreçleri laboratuvar ortamında glovebox dışında dönü kaplama (spin-coating) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hücrelerin öncelikle yüzey karakterizasyonları gerçekleştirildi. NiO_x, NiO_x/QC-PA ve NiO_x/QC-TPAOMe yüzeylerin karakterizasyonu AFM tekniği kullanılarak yüzeylerin pürüzlülük değerleri sırasıyla 2,33 nm, 2,07 nm ve 1,13 nm olarak ölçülmüştür. Yüzeylerin temas açısı değerleri

ise sırasıyla 57,9˚, 85,2˚ ve 93,8˚ olarak ölçülmüş ve NiOx tabakası üzerine organik moleküllerin kaplanmasıyla yüzeyin hidrofobik özelliğinin artığı görülmüştür. Ters çevrilmiş (p-i-n tipi) perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı tabakanın hidrofobik özellikte olmasıyla üzerinde perovskit kristallerin daha iyi büyüdüğü literatürde yapılan çalışmalarda da ifade edilmiştir. Aktif tabakanın morfolojik karakterizasyonu ise SEM anlalizi ile gerçekleştirilmiştir. NiOx'in HTL olarak kullanıldığı hücrenin perovskit tabakasında iğne delikleri olduğu, arayüzey olarak organik moleküllerin kullanılmasıyla iğne deliği görüntülerinin kaybolduğu görüldü. Sadece boşluk taşıyıcı tabakalardan (hole-only) oluşturulan örneklerin analizi ile filmlerde oluşan tuzak durumları incelenmiştir. Buna göre elde edilen V_{TFL} değerleri tuzak yoğunluğu ile ilgili olarak ifade edilmektedir. Buna göre NiO_x için V_{TFL} değeri 723 mV olarak hesaplanırken NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe için sırasıyla 487 mV ve 418 mV olarak hesaplanmıştır.

NiO_x/perovskit arayüzeyinde organik moleküllerin kullanılmasıyla elde edilen hücrelerin fotovoltaik karakterizasyonları gerçekleştirilerek PV değerleri hesapnamıştır. Buna göre elde edilen J-V eğrilerinden NiO_x, NiO_x/QC-TPA ve NiO_x/QC-TPAOMe cihazları için güç dönüşüm verimleri sırasıyla %10,03; %14,46 ve %13,21 olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan organik arayüzeylerin kullanılmasıyla V_{oc}, FF ve J_{sc} parametrelerinin hepsinde referans cihaza göre iyileşme görülmüştür. Elde edilen perovskit güneş hücrelerin kararlılık durumları zaman bağlı olarak güç dönüşüm verimleri ölçülerek gerçekleştirilmiştir. Buna göre 3675 saat sonra QC-TPA molekülün arayüzey olarak kullanıldığı cihaz başlangıç verimini %95 oranında korurken referans cihaz %49,5 oranında verim değerini koruyabilmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında QC ara molekülden çıkılarak QC-HBT küçük molekülün Suzuki kenetlenme reaksiyonu ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Ele edilen molekülün yapısal karakterizasyonu ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS (Maldi-TOF) analizleri ile aydınlatılmıştır. D-A-D tipi organik küçük molekül kalay-temelli perovskit güneş hücrelerinde PEDOT yerine direk HTM olarak kullanılarak fotovoltaik karakterizasyonu incelenmiştir. Termal karakterizasyonu TG ve DSC analizleri ile aydınlatılarak Td değeri 440˚C, Tg değeri ise 148˚C olarak bulunmuştur. Elde edilen D-A-D tipi QC-HBT molekülün termal olarak oldukça kararlı olduğu görülmüştür. Optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları sonucunda optik bant

boşluğu 2,12 eV olarak hesaplanırken Eg bant boşluğu değeri ise 1,63 eV olarak hesaplanarak oldukça dar bir bant boşluğu değerine sahip olduğu görülmüştür. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -4,76 eV ve -3,13 eV olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen QC-HBT organik küçük molekülün uygulaması ITO/PEDOT veya QC-HBT/Al_2O_3/$FA_{0.94}Cs_{0.01}EDA_{0.05}SnI_3$/C60/BCP/Ag cihaz yapısında gerçekleştirilmişitr. Kalay-temelli perovskit güneş hücreleri kurşunun toksik etkisinden dolayı son zamanlarda geliştirilmeye çalışılan perovskit türü güneş hücreleridir. Elde ettiğimiz güneş hücresinin fotovoltaik karakterizasyonu J-V eğrileri alınarak gerçekleştirilmiştir. HTM olarak PEDOT'a alternatif olarak kullanılması hedeflenen QC-HBT molekülün öncelikle konsantrasyon optimizasyonu yapılmıştır. Buna göre 1,1 mM, 0,55 mM ve 0,27 mM konsantrasyonlarında cihazlar hazırlanmış elde edilen J-V eğrilerinden en iyi konsantrasyon değerin 0.55 mM olduğu görülmüştür. PEDOT'ın HTM olarak kullanıldığı perovskit hücrenin güç dönüşüm verimi %5,16 olarak hesaplanırken 0,55 mM'lık QC-HBT molekülün HTM olarak kullanılan cihazın güç dönüşüm verimi %4,26 olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar referans cihaza ait verim değeri ve J_{sc} değerleri daha iyi sonuçlar verse de QC-HBT molekülünün kullanıldığı cihazların V_{oc} değerini geliştirdiği görülmüştür. Buna göre referans cihazın V_{oc} değeri 491 mV iken QC-HBT molekülün kullanıldığı cihaza ait V_{oc} değeri 585 mV olarak kaydedilmiştir. İlk gün alınan J-V eğrilerinden HI değerleri hesaplandığında her iki cihazda da HI görülmemiştir. 300 nm-900 nm dalga boyu aralığında IPCE analizleri incelendiğinde referans cihazın en iyi IPCE davranışı gösterdiği görülürken hemen ardından 0,55 mM'lık konsantrasyondaki QC-HBT molekülün kullanıldığı cihaz gelmiştir. Elde edilen IPCE sonuçları ile J-V sonuçlarının uyum içinde olduğu görülmüştür. Diğer yandan MPP analizi gerçekleştirilerek cihazların kararlılık durumları incelenmiştir. Buna göre sırasıyla referans cihaz 600 saniye sonrasında başlangıç verimini %99 oranında korurken QC-HBT kullanılan cihaz ise %80 oranında korumuştur.

Her çalışma başlığı için üç farklı perovskit yapısı kullanılarak ve farklı dört yeni D-A-D yapısında molekül ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda arayüzey olarak kullanılan üç molekül, BTBT, QC-TPA ve QC-TPAOMe, n-i-p tipi perovskit güneş hücrelerinde doğrudan HTM yapısı olarak da kullanılabileceği yönünde veriler elde edilmiştir. Bu yeni üç küçük organik malzemenin aynı zamanda doğrudan HTM olarak kullanılarak ticari olarak

kullanılan HTM malzemelere alternatif olabileceği öngörülmüştür. Ayrıca bu üç yeni malzemenin, çeşitli katkılandırmalar ile daha iyi cihaz performansı göstereceği düşünülmektedir.

Son aşamada kalay-temelli (tin-based) perovskit yapısı kullanılarak hücreler elde edilmiştir. Literatürde p-i-n tipi kalay-temelli perovskit güneş hücrelerinde HTM olarak PEDOT, PEDOT:PSS, NiO_x gibi ticari olarak sıklıkla kullanılan malzemeler kullanılmıştır. Ancak perovskit tabakanın enerji seviyesiyle uyumlu alternatif malzemelere ihtiyaç vardır ve bu alanda yapılacak yeni malzemeler bu tip perovskit güneş hücrelerinin hem güç dönüşüm verimlerini hem de kararlılıklarını geliştirebileceği düşülmektedir. Literatürde bu alanda yapılmış olan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu tez çalışmasının son aşamasında bu alana katkı sağlayabileceği düşünülen QC-HBT molekülünün bu tip bir perovskit güneş hücresiyle çalışabileceği fotovoltaik karakterizasyonlarla gösterilmiştir. Bu tez çalışması sonrasında QC-HBT molekülü ve buna benzer organik moleküllerin, çeşitli katkı maddelerinin ilavesiyle özellikle akım değerlerini iyileştirebileceği öngörülmektedir. Bu moleküller arayüzey malzemesi olarak farklı malzemeler de denerek umut vaat eden sonuçların daha da geliştirilebileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak; bu tez çalışmasında sentezi yapılan BTBT, QC-TPA, QC-TPAOMe ve QC-HBT moleküllerin perovskit güneş hücrelerinde doğrudan HTM olarak kullanılabilecek malzemeler olarak literatürde kullanılan malzemelere alternatif olabileceği öngörülmüştür. Bu bilim literatürüne yapılan yeni bir katkı olarak çalışmalarımızı daha da ilerletmek adına gücümüzü artıracaktır.

KAYNAKÇA

[1] M. Tawalbeh, A. Al-Othman, F. Kafiah, E. Abdelsalam, F. Almomani, and M. Alkasrawi, "Environmental impacts of solar photovoltaic systems: A critical review of recent progress and future outlook," *Sci. Total Environ.*, vol. 759, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143528.

[2] G. Liu, "Fabrication and Characterization of Planar- Structure Perovskite Solar Cells," 2019.

[3] "Study of Bismuth-based Perovskite-like Materials for Solar Cell and Supercapacitor Applications The University of Edinburgh."

[4] U. Energy Information Administration, "International Energy Outlook 2018 (IEO2018)," 2018.

[5] "Climate change." https://www.who.int/health-topics/climate-change#tab=tab_1 (accessed Jul. 13, 2021).

[6] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, "A review on solar energy use in industries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 4, pp. 1777–1790, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.12.018.

[7] T. Wilberforce, A. Baroutaji, Z. El Hassan, J. Thompson, B. Soudan, and A. G. Olabi, "Prospects and challenges of concentrated solar photovoltaics and enhanced geothermal energy technologies," *Sci. Total Environ.*, vol. 659, pp. 851–861, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.257.

[8] A. B. Awan and Z. A. Khan, "Recent progress in renewable energy - Remedy of energy crisis in Pakistan," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 33, pp. 236–253, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.01.089.

[9] R. Williams, "Becquerel photovoltaic effect in binary compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 1505–1514, 1960, doi: 10.1063/1.1730950.

[10] S. I. Rahman, "Open PRAIRIE : Open Public Research Access Institutional Repository and Information Exchange Grain Boundary Defect Passivation of Mixed Cation Perovskite Solar Cell to Improve Device Performance," 2020.

[11] "Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL." https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (accessed Jul. 14, 2021).

[12] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (version 49)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 25, no. 1, pp. 3–13, Jan. 2017, doi: 10.1002/PIP.2855.

[13] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510, Jun. 2004, doi: 10.1063/1.1736034.

[14] "Triphenylamine-based Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells Rosinda Fuentes Pineda Thesis submitted for the Degree of PhD The University of Edinburgh."

[15] C. Battaglia, A. Cuevas, and S. De Wolf, "High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives," / *Energy Environ. Sci*, vol. 9, p. 1552, 2016, doi: 10.1039/c5ee03380b.

[16] T. Saga, "Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production," *NPG Asia Mater. 2010 23*, vol. 2, no. 3, pp. 96–102, Jul. 2010, doi: 10.1038/asiamat.2010.82.

[17] L. Vinet and A. Zhedanov, "A 'missing' family of classical orthogonal polynomials," *J. Phys. A Math. Theor.*, vol. 44, no. 8, pp. 41–57, 2011, doi: 10.1088/1751-8113/44/8/085201.

[18] "Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL." https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (accessed Jul. 15, 2021).

[19] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. E156–E159, May 2010, doi: 10.1002/ADMA.200904155.

[20] X. Guo and A. Facchetti, "The journey of conducting polymers from discovery to application," *Nat. Mater.*, doi: 10.1038/s41563-020-0778-5.

[21] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, Jan. 1977, doi: 10.1039/C39770000578.

[22] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, p. 183, Aug. 1998, doi: 10.1063/1.96937.

[23] C. Winder and N. S. Sariciftci, “Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 7, pp. 1077–1086, Mar. 2004, doi: 10.1039/B306630D.

[24] K. A. Mazzio and C. K. Luscombe, “The future of organic photovoltaics,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 78–90, 2015, doi: 10.1039/c4cs00227j.

[25] P. Kumaresan *et al.*, “Fused-thiophene based materials for organic photovoltaics and dye-sensitized solar cells,” *Polymers (Basel).*, vol. 6, no. 10, pp. 2645–2669, 2014, doi: 10.3390/polym6102645.

[26] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, and S. Ahmad, “Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 47, pp. 14522–14545, 2016, doi: 10.1002/anie.201601757.

[27] C. Zafer, “Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi,” *Ege Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, p. 132, 2006.

[28] J. H. Rhee, C.-C. Chung, and E. W.-G. Diau, “A perspective of mesoscopic solar cells based on metal chalcogenide quantum dots and organometal-halide perovskites,” *NPG Asia Mater.*, vol. 5, no. 10, pp. e68–e68, Oct. 2013, doi: 10.1038/am.2013.53.

[29] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/JA809598R.

[30] A. Uddin, *Perovskite solar cells*. 2018.

[31] H. S. Kim *et al.*, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1038/srep00591.

[32] L. MM, T. J, M. T, M. TN, and S. HJ, “Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites,” *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, Nov. 2012, doi: 10.1126/SCIENCE.1228604.

[33] “Analyze Results.” https://www.webofscience.com/wos/woscc/analyze-

results/82aeba5d-1f85-47b3-938a-de6d4fae6f9b-0279567e (accessed Jul. 29, 2021).

[34] "Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL." https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (accessed Jun. 26, 2021).

[35] A. R. Chakhmouradian and P. M. Woodward, "Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell," *Phys Chem Miner.*, vol. 41, pp. 387–391, 2014, doi: 10.1007/s00269-014-0678-9.

[36] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.134.

[37] F. Liu, Q. Li, and Z. Li, "Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells," *Asian J. Org. Chem.*, vol. 7, no. 11, pp. 2182–2200, 2018, doi: 10.1002/ajoc.201800398.

[38] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z. K. Wang, J. Xue, and Y. Yang, "A Review of Perovskites Solar Cell Stability," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 47, pp. 1–25, 2019, doi: 10.1002/adfm.201808843.

[39] X. Yang, H. Wang, B. Cai, Z. Yu, and L. Sun, "Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells," *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 3, pp. 650–672, 2018, doi: 10.1016/j.jechem.2017.12.017.

[40] Duygu Akın Kara, "Yeni Nesil Güneş Pillerinde Organik/Hibrit Arayüzeylerin Elektronik Yapısının Araştırılması," 2019.

[41] M. A. Almheiri, "Correlating Structural and Opto-electrical Properties of Perovskite Solar Cells," no. August, 2018.

[42] S. Ananthakumar, J. R. Kumar, and S. M. Babu, *Third-Generation Solar Cells: Concept, Materials and Performance - An Overview*. 2019.

[43] F. Rasool, M. Drieberg, N. Badruddin, B. Singh, and M. Singh, "Modeling of PV panels performance based on datasheet values for solar micro energy harvesting," *Int. Conf. Intell. Adv. Syst. ICIAS 2016*, 2017, doi: 10.1109/ICIAS.2016.7824072.

[44] A. YAVUZ, D. BAŞOL, M. M. ERTAY, and İ. YÜCEDAĞ, "Güneş Pili Modelleri

Eğitim Seti," *İleri Teknol. Bilim. Derg.*, vol. 2, no. 2, pp. 14–21, 2013.

[45] D. T. Moore *et al.*, "Crystallization Kinetics of Organic–Inorganic Trihalide Perovskites and the Role of the Lead Anion in Crystal Growth," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 6, pp. 2350–2358, Feb. 2015, doi: 10.1021/JA512117E.

[46] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, and A. Khare, "A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status," *Sol. Energy*, vol. 198, no. January, pp. 665–688, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.080.

[47] M. S. Jamal *et al.*, "Fabrication techniques and morphological analysis of perovskite absorber layer for high-efficiency perovskite solar cell: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 98, no. August, pp. 469–488, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.09.016.

[48] N. J. Jeon *et al.*, "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells," *Nat. 2015 5177535*, vol. 517, no. 7535, pp. 476–480, Jan. 2015, doi: 10.1038/nature14133.

[49] N. G. Park, "Methodologies for high efficiency perovskite solar cells," *Nano Converg.*, vol. 3, no. 1, 2016, doi: 10.1186/s40580-016-0074-x.

[50] Y. Zhou *et al.*, "Efficiently Improving the Stability of Inverted Perovskite Solar Cells by Employing Polyethylenimine-Modified Carbon Nanotubes as Electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 37, pp. 31384–31393, Sep. 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.8B10253.

[51] F. Huang, M. Li, P. Siffalovic, G. Cao, and J. Tian, "From scalable solution fabrication of perovskite films towards commercialization of solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 518–549, Feb. 2019, doi: 10.1039/C8EE03025A.

[52] J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, and N.-G. Park, "Growth of CH3NH3PbI3 cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells," *Nat. Nanotechnol. 2014 911*, vol. 9, no. 11, pp. 927–932, Aug. 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.181.

[53] X. Zheng *et al.*, "Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using

quaternary ammonium halide anions and cations," *Nat. Energy 2017 27*, vol. 2, no. 7, pp. 1–9, Jun. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.102.

[54] A. A. Said, J. Xie, and Q. Zhang, "Recent Progress in Organic Electron Transport Materials in Inverted Perovskite Solar Cells," *Small*, vol. 15, no. 27, pp. 1–23, 2019, doi: 10.1002/smll.201900854.

[55] J. Lian, B. Lu, F. Niu, P. Zeng, and X. Zhan, "Electron-Transport Materials in Perovskite Solar Cells," *Small Methods*, vol. 2, no. 10, pp. 1–27, 2018, doi: 10.1002/smtd.201800082.

[56] T. Kim, J. Lim, and S. Song, "Recent progress and challenges of electron transport layers in organic⇓inorganic perovskite solar cells," *Energies*, vol. 13, no. 21, pp. 1–16, 2020, doi: 10.3390/en13215572.

[57] G. P. Mao *et al.*, "Research progress in electron transport layer in perovskite solar cells," *Rare Met.*, vol. 37, no. 2, pp. 95–106, 2018, doi: 10.1007/s12598-017-0951-4.

[58] J. Dou, Y. Zhang, Q. Wang, A. Abate, Y. Li, and M. Wei, "Highly efficient Zn2SnO4 perovskite solar cells through band alignment engineering," *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 97, pp. 14673–14676, Dec. 2019, doi: 10.1039/C9CC07398A.

[59] L. Lin *et al.*, "Inorganic Electron Transport Materials in Perovskite Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 5, pp. 1–24, 2021, doi: 10.1002/adfm.202008300.

[60] C. Liang, Z. Wu, P. Li, J. Fan, Y. Zhang, and G. Shao, "Chemical bath deposited rutile TiO2 compact layer toward efficient planar heterojunction perovskite solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. PB, no. 391, pp. 337–344, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.06.171.

[61] L. Xiong *et al.*, "Review on the Application of SnO2 in Perovskite Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 35, pp. 1–18, 2018, doi: 10.1002/adfm.201802757.

[62] Q. Jiang, X. Zhang, and J. You, "SnO2: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells," *Small*, vol. 14, no. 31, pp. 1–14, 2018, doi: 10.1002/smll.201801154.

[63] J. Song *et al.*, "Low-temperature SnO2-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 20, pp. 10837–10844, May 2015, doi: 10.1039/C5TA01207D.

[64] W. Ke *et al.*, "Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells," 2015, doi: 10.1021/jacs.5b01994.

[65] E. H. Anaraki *et al.*, "Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 3128–3134, Oct. 2016, doi: 10.1039/C6EE02390H.

[66] Q. Jiang *et al.*, "Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 46, p. 1703852, Dec. 2017, doi: 10.1002/ADMA.201703852.

[67] D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques," *Nat. PHOTONICS* |, vol. 8, 2014, doi: 10.1038/NPHOTON.2013.342.

[68] J. You *et al.*, "Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers," 2015, doi: 10.1038/NNANO.2015.230.

[69] H. Zhang *et al.*, "New generation perovskite solar cells with solution-processed amino-substituted perylene diimide derivative as electron-transport layer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 22, pp. 8724–8733, May 2016, doi: 10.1039/C6TA03119F.

[70] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, "Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH3NH3PbI3 planar heterojunction solar cells," *Nat. Commun. 2014 51*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, Dec. 2014, doi: 10.1038/ncomms6784.

[71] S. M. Dai *et al.*, "Pristine fullerenes mixed by vacuum-free solution process: Efficient electron transport layer for planar perovskite solar cells," *J. Power Sources*, vol. 339, pp. 27–32, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2016.11.047.

[72] X. Zhao and M. Wang, “Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells,” *Mater. Today Energy*, vol. 7, pp. 208–220, 2018, doi: 10.1016/j.mtener.2017.09.011.

[73] J.-Y. Shao and Y.-W. Zhong, “Design of small molecular hole-transporting materials for stable and high-performance perovskite solar cells,” *Chem. Phys. Rev.*, vol. 2, no. 2, p. 021302, 2021, doi: 10.1063/5.0051254.

[74] N. Arora *et al.*, “Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%,” *Science (80-.).*, vol. 358, no. 6364, pp. 768–771, 2017, doi: 10.1126/science.aam5655.

[75] H. H. Park, “Efficient and stable perovskite solar cells based on inorganic hole transport materials,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 1, 2022, doi: 10.3390/nano12010112.

[76] J. Chen and N. G. Park, “Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 25, pp. 14039–14063, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01177.

[77] S. Liu, R. Liu, Y. Chen, S. Ho, J. H. Kim, and F. So, “Nickel oxide hole injection/transport layers for efficient solution-processed organic light-emitting diodes,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 15, pp. 4528–4534, Aug. 2014, doi: 10.1021/CM501898Y/SUPPL_FILE/CM501898Y_SI_001.PDF.

[78] Y.-M. Chang *et al.*, “Spherical Hole-Transporting Interfacial Layer Passivated Defect for Inverted NiO x -Based Planar Perovskite Solar Cells with High Efficiency of over 20%,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 5, pp. 6450–6460, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsami.0c18245.

[79] S. Seo *et al.*, “An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic–inorganic hybrid perovskite solar cells,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 22, pp. 11403–11412, Jun. 2016, doi: 10.1039/C6NR01601D.

[80] J. H. Kim *et al.*, “High-Performance and Environmentally Stable Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on a Solution-Processed Copper-Doped Nickel Oxide Hole-Transporting Layer,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 695–701, Jan. 2015, doi: 10.1002/ADMA.201404189.

[81] Y. Xie *et al.*, "Enhancing Photovoltaic Performance of Inverted Planar Perovskite Solar Cells by Cobalt-Doped Nickel Oxide Hole Transport Layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 16, pp. 14153–14159, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b01683.

[82] L. Pan, C. Liu, H. Zhu, M. Wan, Y. Li, and Y. Mai, "Fine modification of reactively sputtered NiOX hole transport layer for application in all-inorganic CsPbI2Br perovskite solar cells," *Sol. Energy*, vol. 196, no. January, pp. 521–529, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.12.056.

[83] X. Yin, Y. Guo, H. Xie, W. Que, and L. B. Kong, "Nickel Oxide as Efficient Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells," *Sol. RRL*, vol. 3, no. 5, pp. 1–27, 2019, doi: 10.1002/solr.201900001.

[84] Q. Wang *et al.*, "Effects of Self-Assembled Monolayer Modification of Nickel Oxide Nanoparticles Layer on the Performance and Application of Inverted Perovskite Solar Cells," doi: 10.1002/cssc.201701262.

[85] X. He, Y. Bai, H. Chen, X. Zheng, and S. Yang, "High Performance Perovskite Solar Cells through Surface Modification, Mixed Solvent Engineering and Nanobowl-Assisted Light Harvesting," 2016, doi: 10.1557/adv.2016.318.

[86] J. Chen and N. G. Park, "Materials and Methods for Interface Engineering toward Stable and Efficient Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 2742–2786, Aug. 2020, doi: 10.1021/ACSENERGYLETT.0C01240.

[87] X. Lian, J. Chen, S. Shan, G. Wu, and H. Chen, "Polymer Modification on the NiOx Hole Transport Layer Boosts Open-Circuit Voltage to 1.19 V for Perovskite Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 41, pp. 46340–46347, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c11731.

[88] Z. Li *et al.*, "Bifacial Passivation of Organic Hole Transport Interlayer for NiO x -Based p-i-n Perovskite Solar Cells," *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 6, p. 1802163, Mar. 2019, doi: 10.1002/advs.201802163.

[89] S. Lee *et al.*, "Defect-Passivating Organic/Inorganic Bicomponent Hole-Transport Layer for High Efficiency Metal-Halide Perovskite Device," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 36, pp. 40310–40317, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c09784.

[90] H. D. Pham, T. C. J. Yang, S. M. Jain, G. J. Wilson, and P. Sonar, "Development of Dopant-Free Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 13, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903326.

[91] J. J. Yoo *et al.*, "Efficient perovskite solar cells via improved carrier management," *Nature*, vol. 590, no. 7847, pp. 587–593, 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03285-w.

[92] G. Tumen-Ulzii *et al.*, "Understanding the Degradation of Spiro-OMeTAD-Based Perovskite Solar Cells at High Temperature," *Sol. RRL*, vol. 4, no. 10, p. 2000305, Oct. 2020, doi: 10.1002/SOLR.202000305.

[93] Z. Shariatinia, "Recent progress in development of diverse kinds of hole transport materials for the perovskite solar cells: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 119, p. 109608, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109608.

[94] J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn, and S. H. Im, "Hysteresis-less inverted CH3NH3PbI3 planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1602–1608, May 2015, doi: 10.1039/C5EE00120J.

[95] H. D. Pham, L. Xianqiang, W. Li, S. Manzhos, A. K. K. Kyaw, and P. Sonar, "Organic interfacial materials for perovskite-based optoelectronic devices," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 1177–1209, 2019, doi: 10.1039/c8ee02744g.

[96] X. Feng *et al.*, "A series of porphyrins as interfacial materials for inverted perovskite solar cells," *Org. Electron.*, vol. 77, no. October 2019, p. 105522, 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2019.105522.

[97] J. Huang, K. X. Wang, J. J. Chang, Y. Y. Jiang, Q. S. Xiao, and Y. Li, "Improving the efficiency and stability of inverted perovskite solar cells with dopamine-copolymerized PEDOT:PSS as a hole extraction layer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 26, pp. 13817–13822, 2017, doi: 10.1039/c7ta02670f.

[98] Z. Gong *et al.*, "Novel D-A-D type small-molecular hole transport materials for stable inverted perovskite solar cells," *Org. Electron.*, May 2021, doi: 10.1016/j.orgel.2021.106102.

[99] H. Zhang *et al.*, "Low cost and stable quinoxaline-based hole-transporting materials with a D-A-D molecular configuration for efficient perovskite solar cells," *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 27, pp. 5919–5928, 2018, doi: 10.1039/c8sc00731d.

[100] P. Xu *et al.*, "D-A-D-typed Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells:Tuning Photovoltaic Properties via the Acceptor Group," 2018, doi: 10.1021/acsami.8b04003.

[101] J. Huang, S. Xiang, J. Yu, and C. Z. Li, "Highly efficient prismatic perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 929–937, 2019, doi: 10.1039/c8ee02575d.

[102] D. Y. Son *et al.*, "Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient CH3NH3PbI3 perovskite solar cells," *Nat. Energy 2016 17*, vol. 1, no. 7, pp. 1–8, Jun. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.81.

[103] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. Il Seok, "Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1764–1769, Apr. 2013, doi: 10.1021/NL400349B/SUPPL_FILE/NL400349B_SI_001.PDF.

[104] A. S. B. Gailan A. Al-Dainya, Shawn E. Bourdoa, Viney Sainia, Brian C. Berryb, "Hybrid Perovskite Photovoltaic Devices: Properties, Architecture, and Fabrication Methods Gailan," p. 52, 2019.

[105] M. Abdel-Shakour, T. H. Chowdhury, K. Matsuishi, I. Bedja, Y. Moritomo, and A. Islam, "High-Efficiency Tin Halide Perovskite Solar Cells: The Chemistry of Tin (II) Compounds and Their Interaction with Lewis Base Additives during Perovskite Film Formation," *Sol. RRL*, vol. 5, no. 1, pp. 1–24, 2021, doi: 10.1002/solr.202000606.

[106] Y. Ogomi *et al.*, "CH3NH3SnxPb(1-x)I3 perovskite solar cells covering up to 1060 nm," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1004–1011, Mar. 2014, doi: 10.1021/JZ5002117/SUPPL_FILE/JZ5002117_SI_001.PDF.

[107] C. Li *et al.*, "Low-bandgap mixed tin–lead iodide perovskites with reduced methylammonium for simultaneous enhancement of solar cell efficiency and stability," *Nat. Energy*, vol. 5, no. 10, pp. 768–776, 2020, doi: 10.1038/s41560-

020-00692-7.

[108] R. Prasanna *et al.*, "Design of low bandgap tin–lead halide perovskite solar cells to achieve thermal, atmospheric and operational stability," *Nat. Energy 2019 411*, vol. 4, no. 11, pp. 939–947, Oct. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0471-6.

[109] N. Sun *et al.*, "Architecture of p-i-n Sn-based perovskite solar cells: Characteristics, advances, and perspectives," *ACS Energy Lett.*, vol. 6, pp. 2863–2875, 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.1c01170.

[110] M. Zhang *et al.*, "Low-temperature processed solar cells with formamidinium tin halide perovskite/fullerene heterojunctions," *Nano Res. 2016 96*, vol. 9, no. 6, pp. 1570–1577, Mar. 2016, doi: 10.1007/S12274-016-1051-8.

[111] K. Nishimura *et al.*, "Lead-free tin-halide perovskite solar cells with 13% efficiency," *Nano Energy*, vol. 74, p. 104858, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.NANOEN.2020.104858.

[112] C. Wang *et al.*, "Illumination Durability and High-Efficiency Sn-Based Perovskite Solar Cell under Coordinated Control of Phenylhydrazine and Halogen Ions," *Matter*, vol. 4, no. 2, pp. 709–721, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.matt.2020.11.012.

[113] D. Di Girolamo *et al.*, "Solvents for Processing Stable Tin Halide Perovskites," *ACS Energy Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 959–968, 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.0c02656.

[114] D. Di Girolamo *et al.*, "Enabling water-free PEDOT as hole selective layer in lead-free tin perovskite solar cells," *Mater. Adv.*, 2022, doi: 10.1039/d2ma00834c.

[115] V. D. Mitchell, W. W. H. Wong, M. Thelakkat, and D. J. Jones, "The synthesis and purification of amphiphilic conjugated donor–acceptor block copolymers," *Polym. J. 2017 491*, vol. 49, no. 1, pp. 155–161, Oct. 2016, doi: 10.1038/pj.2016.97.

[116] A. Tanimoto and T. Yamamoto, "Synthesis of n-type poly(benzotriazole)s having p-conducting and polymerizable carbazole pendants,"

Macromolecules, vol. 39, no. 10, pp. 3546–3552, May 2006, doi: 10.1021/MA052688B/SUPPL_FILE/MA052688BSI20060314_095004.PDF.

[117] F. P. Gokdemir Choi *et al.*, "A novel interface layer for inverted perovskite solar cells fabricated in ambient air under high humidity conditions," *Sol. Energy*, vol. 209, no. May, pp. 400–407, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.08.013.

[118] C. L. Gaupp and J. R. Reynolds, "Multichromic Copolymers Based on 3,6-Bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole Derivatives," *Macromolecules*, vol. 36, no. 17, pp. 6305–6315, Aug. 2003, doi: 10.1021/MA034493E.

[119] C. Bi, Q. Wang, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao, and J. Huang, "Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells," *Nat. Commun. 2015 61*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, Jul. 2015, doi: 10.1038/ncomms8747.

[120] S. Ryu *et al.*, "Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 2614–2618, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4EE00762J.

[121] J. Tang *et al.*, "High-performance inverted planar perovskite solar cells based on efficient hole-transporting layers from well-crystalline NiO nanocrystals," *Sol. Energy*, vol. 161, pp. 100–108, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.SOLENER.2017.12.045.

[122] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, M. Lenes, and P. W. M. Blom, "Origin of the dark-current ideality factor in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 15, p. 153506, Oct. 2011, doi: 10.1063/1.3651752.

[123] S. K. Swami *et al.*, "Spray deposited copper zinc tin sulphide (Cu2ZnSnS4) film as a counter electrode in dye sensitized solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 43, pp. 23993–23999, Oct. 2014, doi: 10.1039/C4CP03312D.

[124] S. Sarker, A. J. S. Ahammad, H. W. Seo, and D. M. Kim, "Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: Fundamentals and spreadsheet calculation," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/851705.

[125] M. Gençten, K. B. Dönmez, Y. Şahin, K. Pekmez, and E. Suvacı, "Voltammetric and electrochemical impedimetric behavior of silica-based gel electrolyte for valve-regulated lead-acid battery," *J. Solid State Electrochem. 2014 189*, vol. 18, no. 9, pp. 2469–2479, May 2014, doi: 10.1007/S10008-014-2507-Y.

[126] J. Lü, E. Delamarche, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer, and H. J. Güntherodt, "Kelvin probe force microscopy on surfaces: investigation of the surface potential of self-assembled monolayers on gold," *Langmuir*, vol. 15, no. 23, pp. 8184–8188, Nov. 1999, doi: 10.1021/LA9904861.

[127] H. Lee, W. Lee, J. H. Lee, and D. S. Yoon, "Surface potential analysis of nanoscale biomaterials and devices using Kelvin probe force microscopy," *J. Nanomater.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/4209130.

[128] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, A. Hinsch, M. C. Lux-Steiner, and N. S. Sariciftci, "Kelvin probe force microscopy study on conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction organic solar cells," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 269–274, Feb. 2005, doi: 10.1021/NL048176C/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NL048176CN00001.GIF.

[129] E. Karabiyik, E. Sefer, F. Baycan Koyuncu, M. Tonga, E. Özdemir, and S. Koyuncu, "Toward purple-to-green-to-transmissive-to-black color switching in polymeric electrochrome," *Macromolecules*, vol. 47, no. 24, pp. 8578–8584, Dec. 2014, doi: 10.1021/MA501975M/SUPPL_FILE/MA501975M_SI_001.PDF.

[130] S. Pıravadılı, C. Doyranlı, S. Altınısık, H. Bilgili, B. Canımkurbey, and S. Koyuncu, "Fluorene-based donor-acceptor-type multifunctional polymer with bicarbazole pendant moiety for optoelectronic applications," *J. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 16, pp. 1829–1840, Aug. 2021, doi: 10.1002/POL.20210221.

[131] C. Doyranli, F. P. Gokdemir Choi, H. Moeini Alishah, S. Koyuncu, S. Gunes, and N. San, "Triphenylamine-based organic small-molecule interlayer materials for inverted perovskite solar cells," *Org. Electron.*, vol. 108, no. April, p. 106595, 2022, doi: 10.1016/j.orgel.2022.106595.

[132] G. Yu, Y. Yang, Y. Cao, Q. Pei, C. Zhang, and A. J. Heeger, "Measurement of the energy gap in semiconducting polymers using the light-emitting

electrochemical cell," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 259, no. 3–4, pp. 465–468, Sep. 1996, doi: 10.1016/0009-2614(96)00768-3.

[133] I. Kemerchou *et al.*, "Study of the chemical structure of CH3NH3PbI3 peroveskite films deposited on different substrates," *J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021 323*, vol. 32, no. 3, pp. 3303–3312, Jan. 2021, doi: 10.1007/S10854-020-05078-9.

[134] H. Mehdizadeh-Rad and J. Singh, "Influence of Urbach Energy, Temperature, and Longitudinal Position in the Active Layer on Carrier Diffusion Length in Perovskite Solar Cells," *ChemPhysChem*, vol. 20, no. 20, pp. 2712–2717, Oct. 2019, doi: 10.1002/CPHC.201801038.

[135] H. D. Pham *et al.*, "Thienylvinylenethienyl and Naphthalene Core Substituted with Triphenylamines—Highly Efficient Hole Transporting Materials and Their Comparative Study for Inverted Perovskite Solar Cells," *Sol. RRL*, vol. 1, no. 8, p. 1700105, Aug. 2017, doi: 10.1002/SOLR.201700105.

[136] Y. C. Chen, D. Z. Lin, J. C. Wang, J. S. Ni, Y. Y. Yu, and C. P. Chen, "Facile star-shaped tetraphenylethylene-based molecules with fused ring-terminated diarylamine as interfacial hole transporting materials for inverted perovskite solar cells," *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, no. 3, pp. 1373–1387, 2021, doi: 10.1039/d0qm00728e.

[137] F. P. Gokdemir Choi, H. Moeini Alishah, and S. Gunes, "Cerium and zinc co-doped nickel oxide hole transport layers for gamma-butyrolactone based ambient air fabrication of CH3NH3PbI3 perovskite solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 563, no. June, p. 150249, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150249.

[138] H. M. Alishah, F. P. G. Choi, F. Kuruoglu, A. Erol, and S. Gunes, "Improvement of fill factor by the utilization of Zn-doped PEDOT:PSS hole-transport layers for p-i-n planar type of perovskite solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 388, p. 138658, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138658.

[139] U. D. Menda *et al.*, "High-performance wide bandgap perovskite solar cells fabricated in ambient high-humidity conditions," *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 19, pp. 6344–6355, 2021, doi: 10.1039/d1ma00432h.

[140] I. Kemerchou *et al.*, "Study of the chemical structure of CH3NH3PbI3

peroveskite films deposited on different substrates," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 3, pp. 3303–3312, 2021, doi: 10.1007/s10854-020-05078-9.

[141] K. G. Lim, S. Ahn, Y. H. Kim, Y. Qi, and T. W. Lee, "Universal energy level tailoring of self-organized hole extraction layers in organic solar cells and organic-inorganic hybrid perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 932–939, 2016, doi: 10.1039/c5ee03560k.

[142] Y. R. Lin, Y. S. Liao, H. T. Hsiao, and C. P. Chen, "Two-step annealing of NiOx enhances the NiOx–perovskite interface for high-performance ambient-stable p–i–n perovskite solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 504, no. October 2019, p. 144478, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144478.

[143] J. Chang *et al.*, "Boosting the performance of planar heterojunction perovskite solar cell by controlling the precursor purity of perovskite materials," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 3, pp. 887–893, 2016, doi: 10.1039/c5ta08398b.

[144] T. Leijtens *et al.*, "Carrier trapping and recombination: The role of defect physics in enhancing the open circuit voltage of metal halide perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 11, pp. 3472–3481, 2016, doi: 10.1039/c6ee01729k.

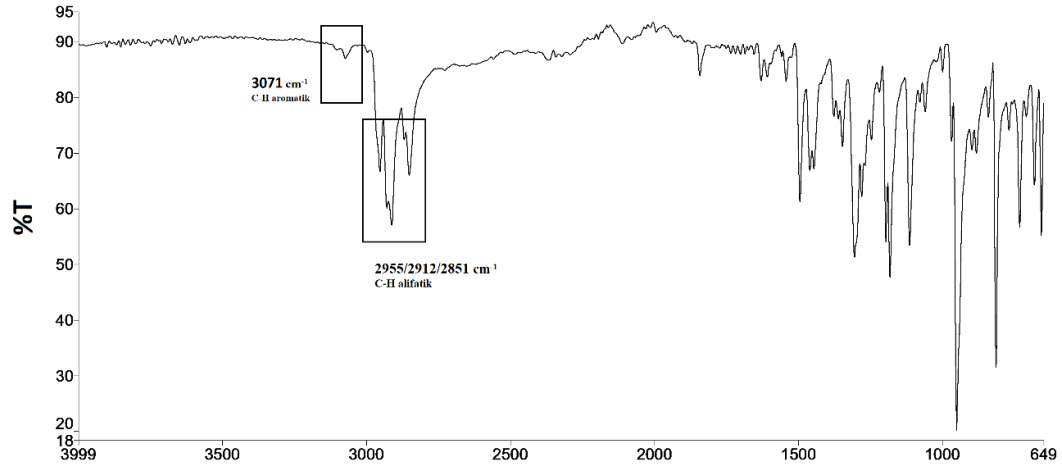
[145] R. Xu *et al.*, "ND-π-D molecular layer electronically bridges the NiOx hole transport layer and the perovskite layer towards high performance photovoltaics," *J. Energy Chem.*, vol. 67, pp. 797–804, 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.11.029.

[146] L. Zhu *et al.*, "Efficient CH3NH3PbI3 perovskite solar cells with 2TPA-n-DP hole-transporting layers," *Nano Res.*, vol. 8, no. 4, pp. 1116–1127, 2015, doi: 10.1007/s12274-014-0592-y.

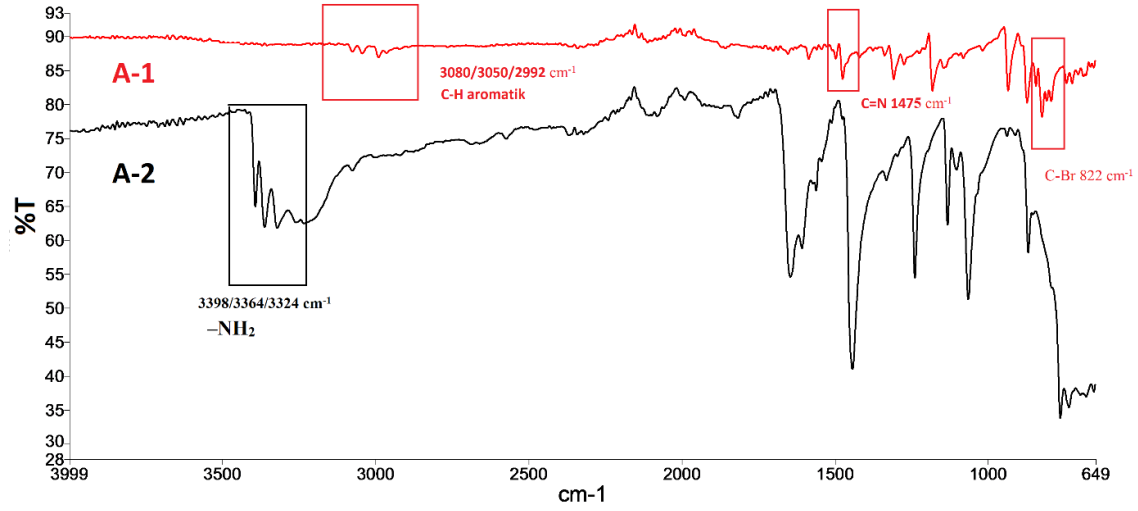
[147] G. Tahtali, Z. Has, C. Doyranli, C. Varlikli, and S. Koyuncu, "Solution processable neutral state colourless electrochromic devices: Effect of the layer thickness on the electrochromic performance," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 42, pp. 10090–10094, 2016, doi: 10.1039/c6tc04112d.

[148] E. Aktas, "Low-Molecular Weight Molecules as Selective Contacts for Perovskite Solar Cells," 2021.

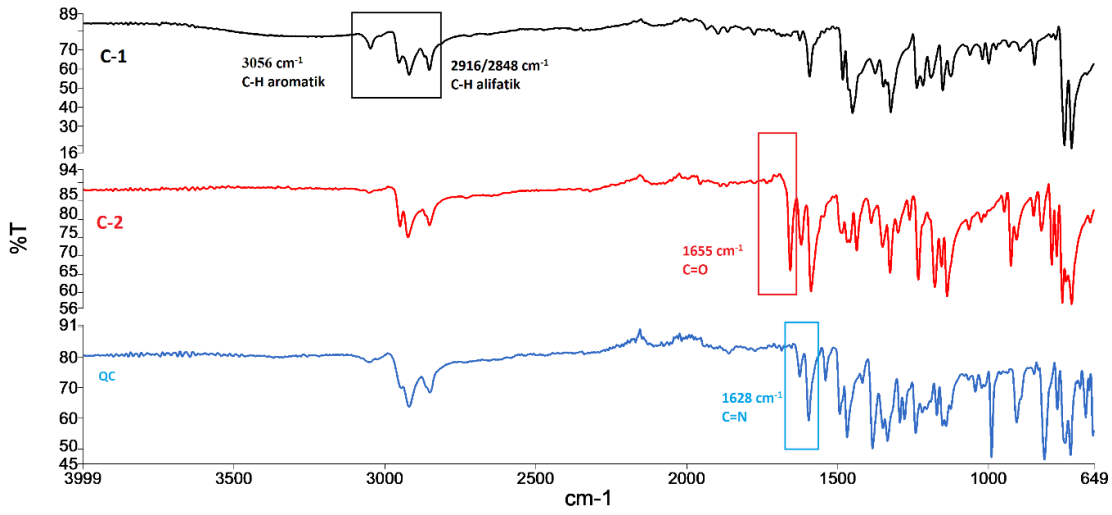
A
FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS (MALDI-TOF) GRAFİKLERİ



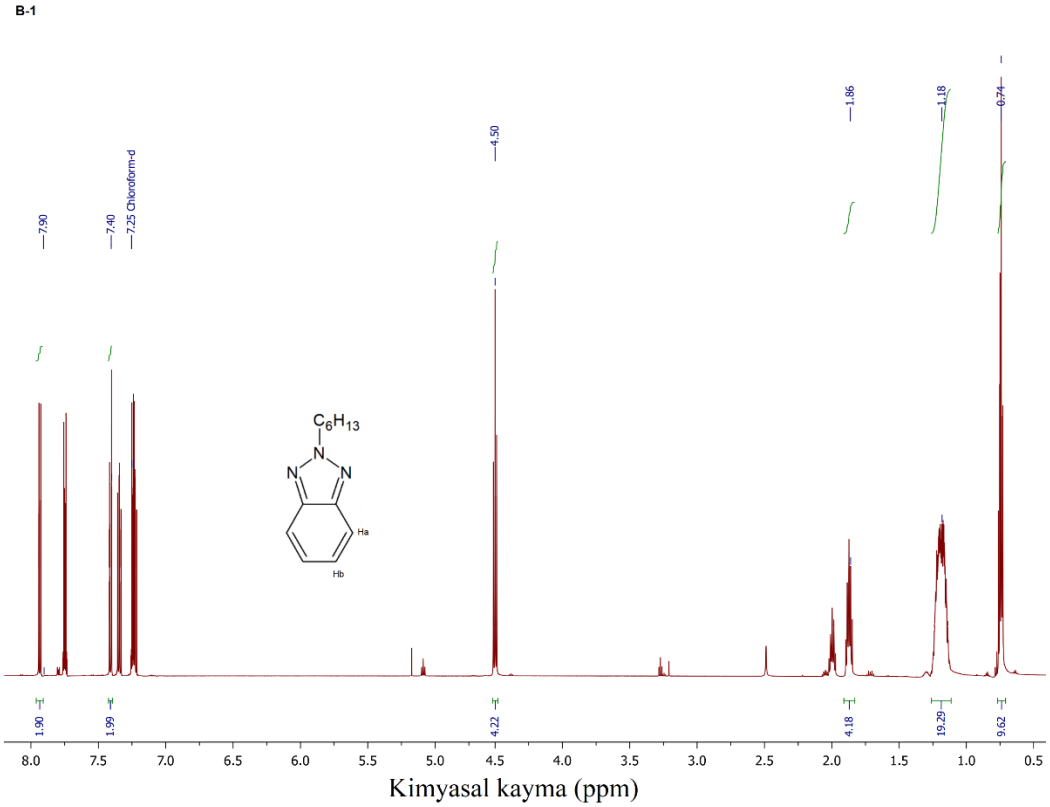
Şekil A.1 B-1 molekülüne ait FT-IR grafiği



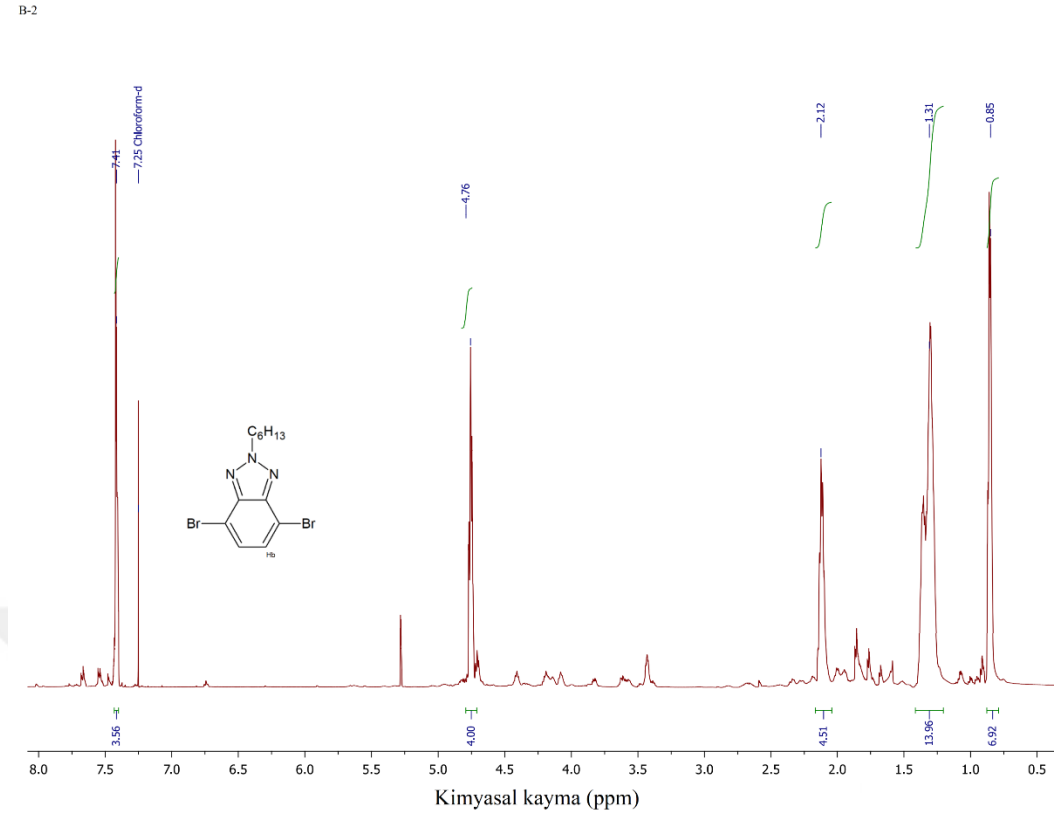
Şekil A.2 A-1 ve A-2 moleküllerine ait FT-IR grafiği



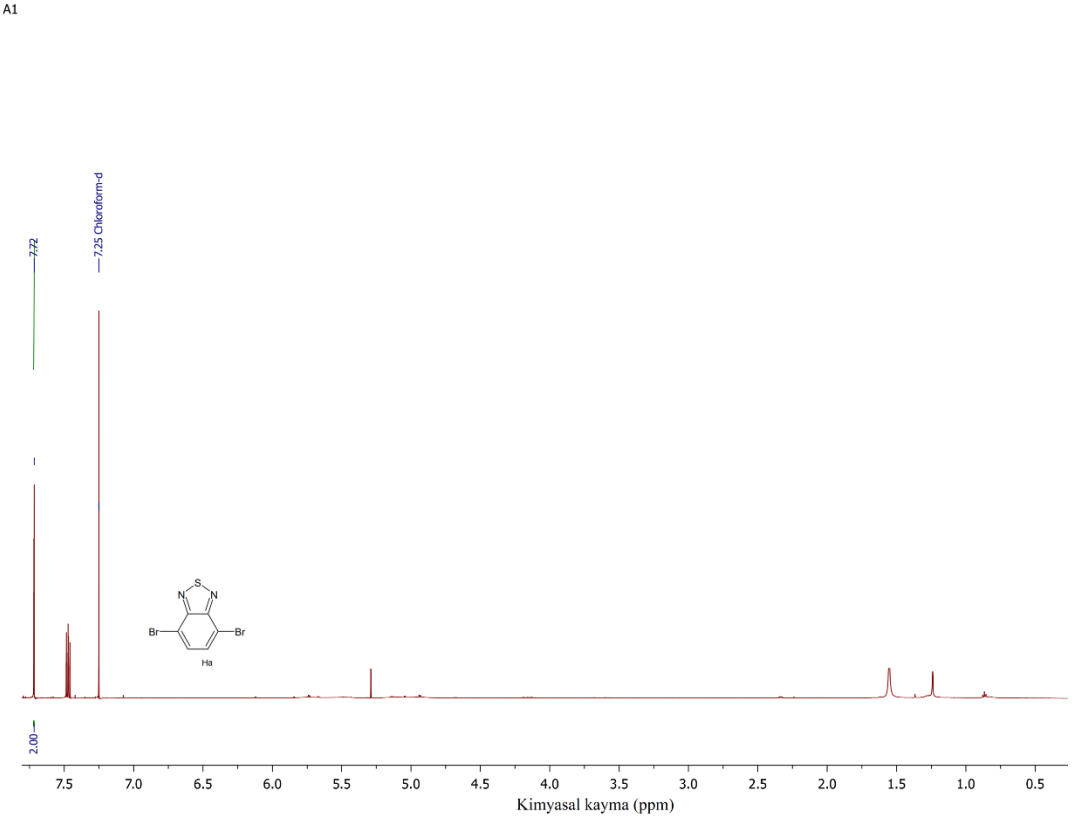
Şekil A.3 C-1, C-2 ce QC moleküllerine ait FT-IR grafiği



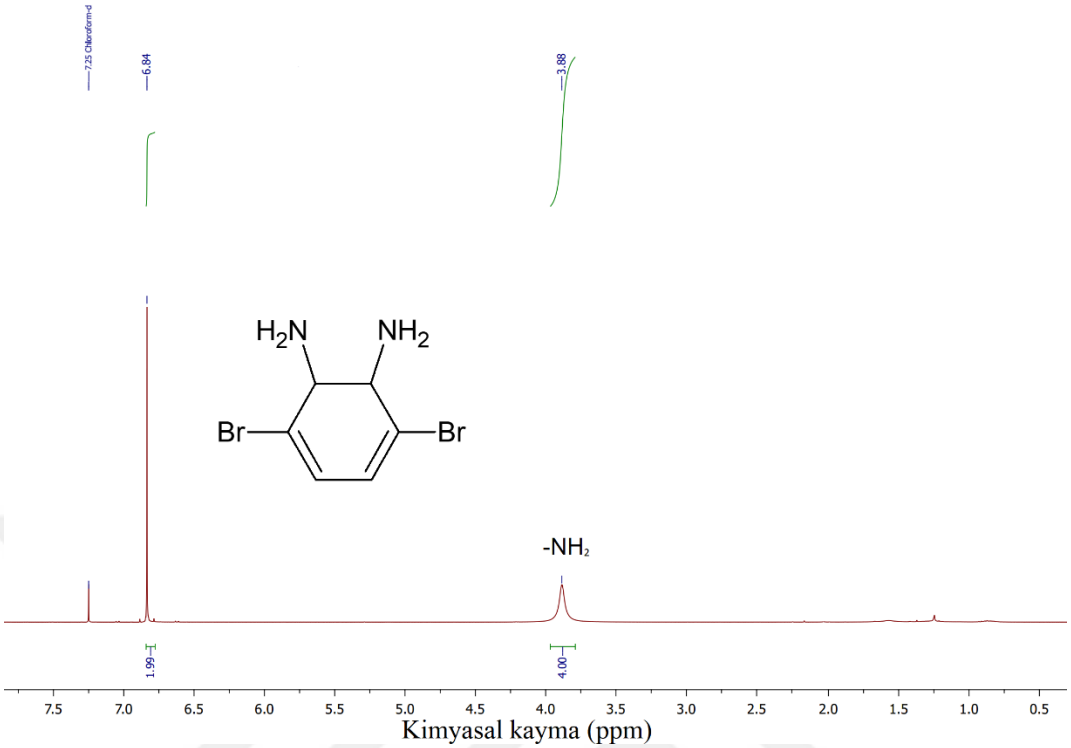
Şekil A.4 B-1 ^{1}H-NMR Grafiği



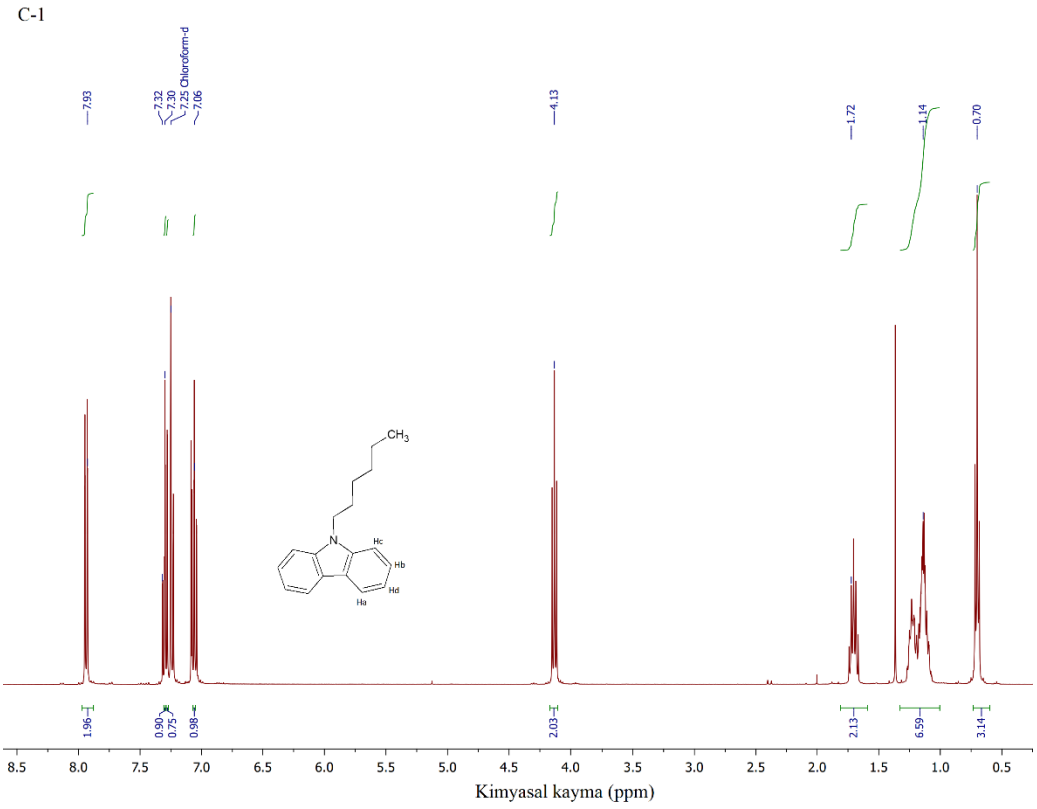
Şekil A.5 B-2 ^{1}H-NMR Grafiği



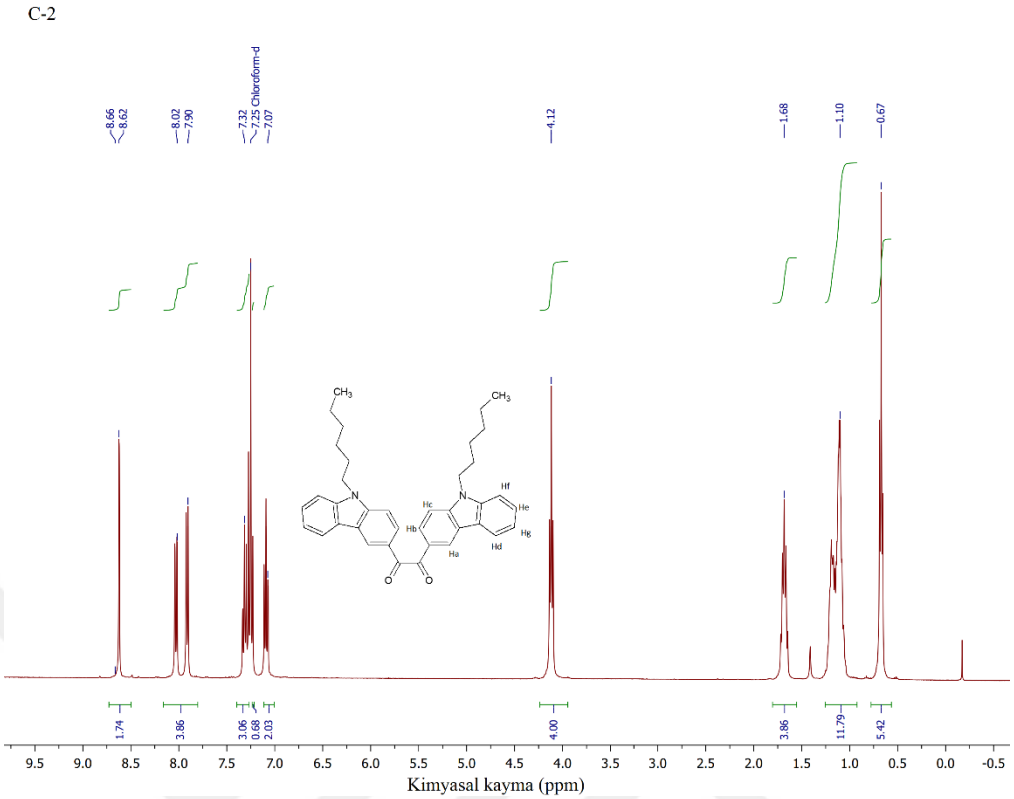
Şekil A.6 A-1 ^{1}H-NMR Grafiği



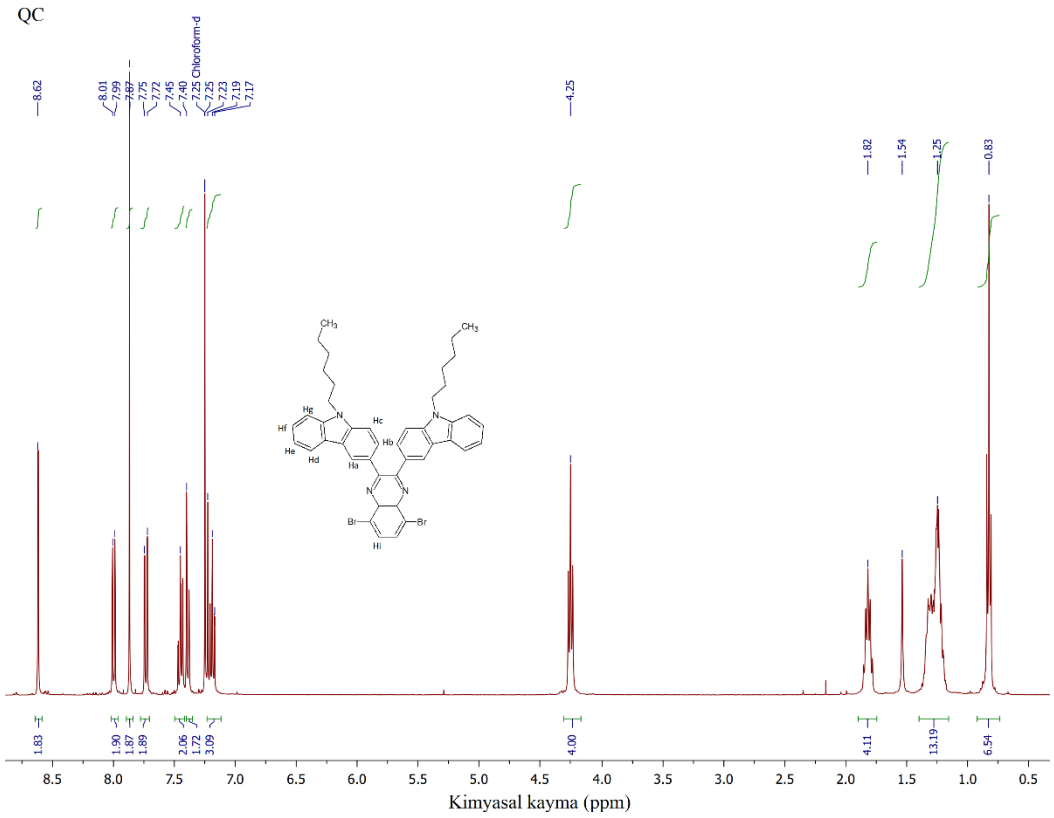
Şekil A.7 A-2 ^{1}H-NMR Grafiği



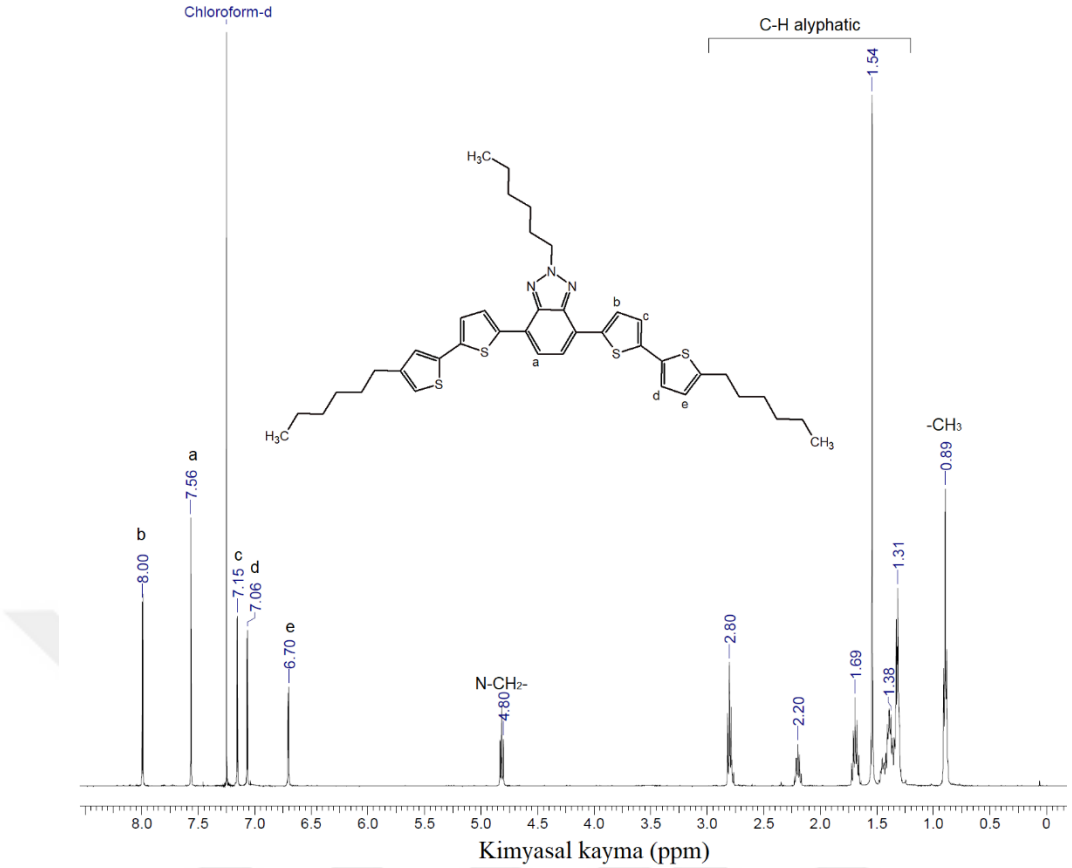
Şekil A.8 C-1 ^{1}H-NMR Grafiği



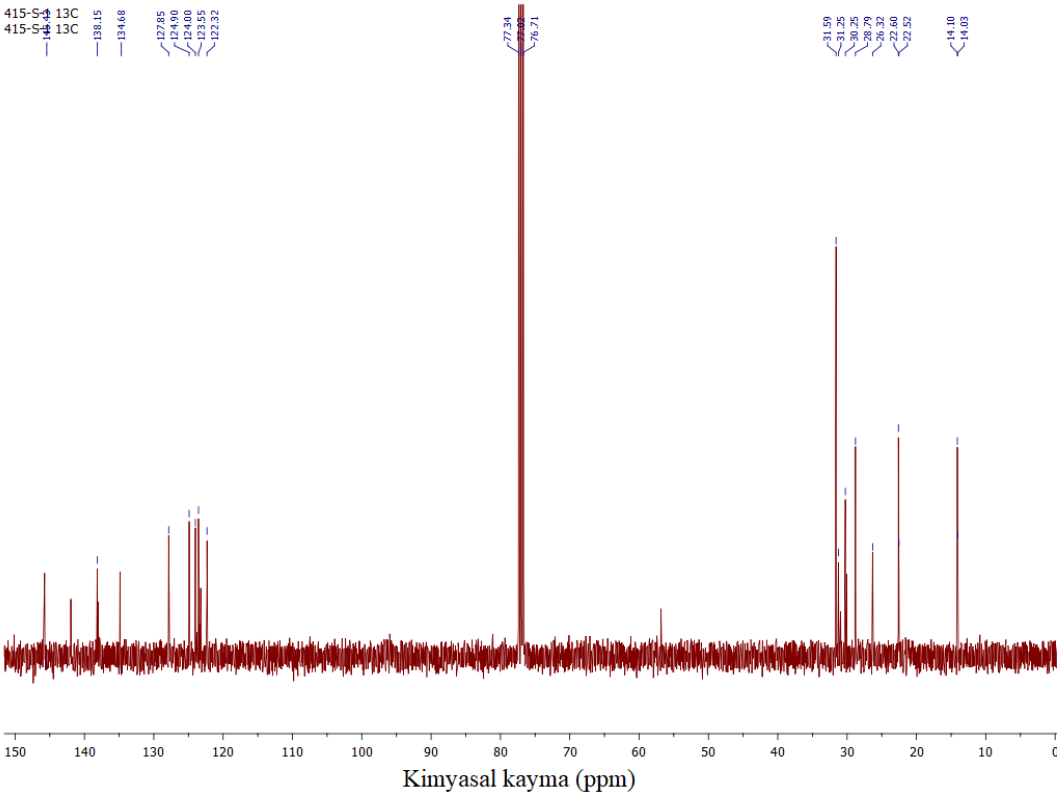
Şekil A.9 C-2 ^{1}H-NMR Grafiği



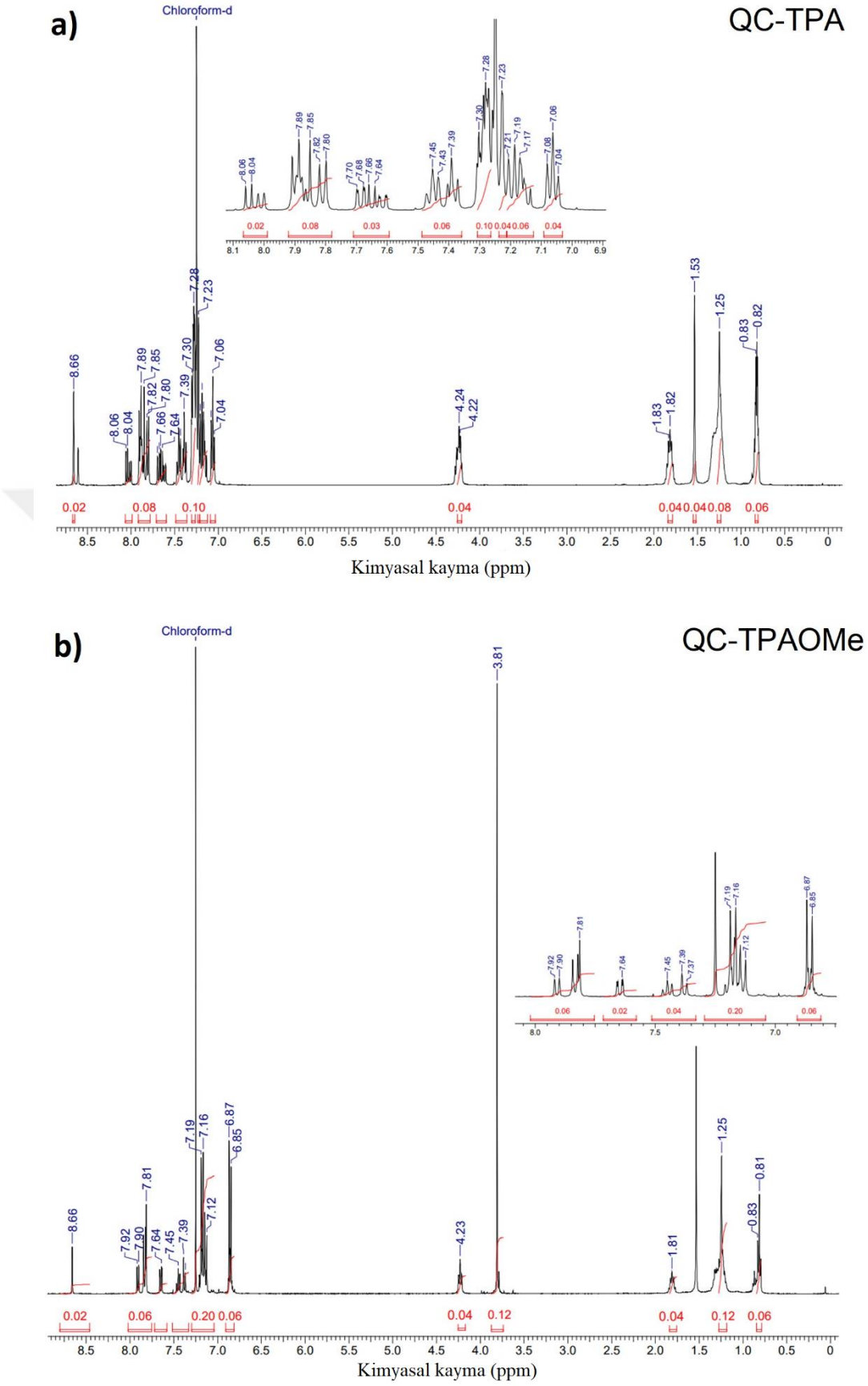
Şekil A.10 QC ^{1}H-NMR Grafiği



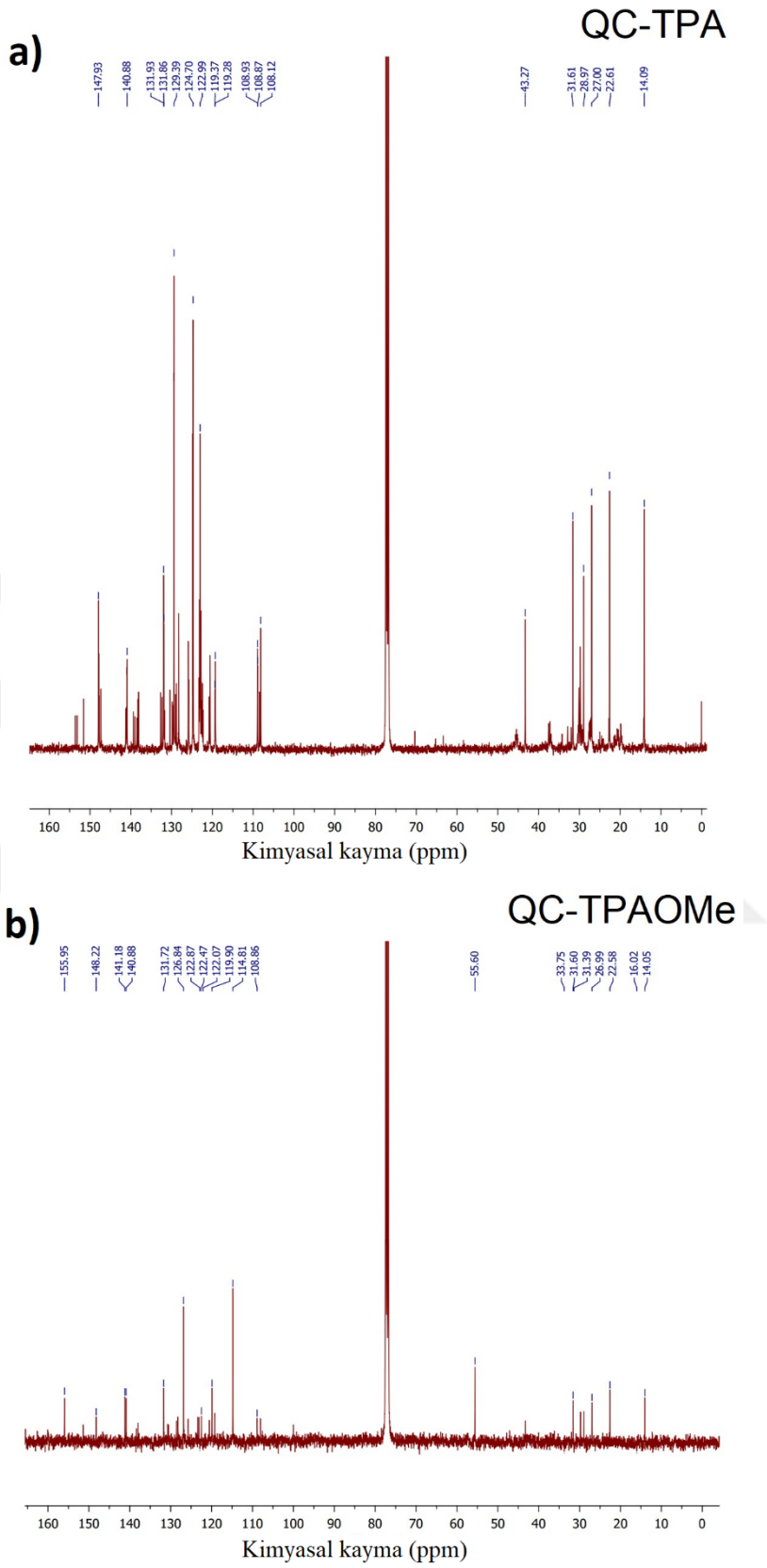
Şekil A.11 BTBT ^{1}H-NMR Grafiği [118]



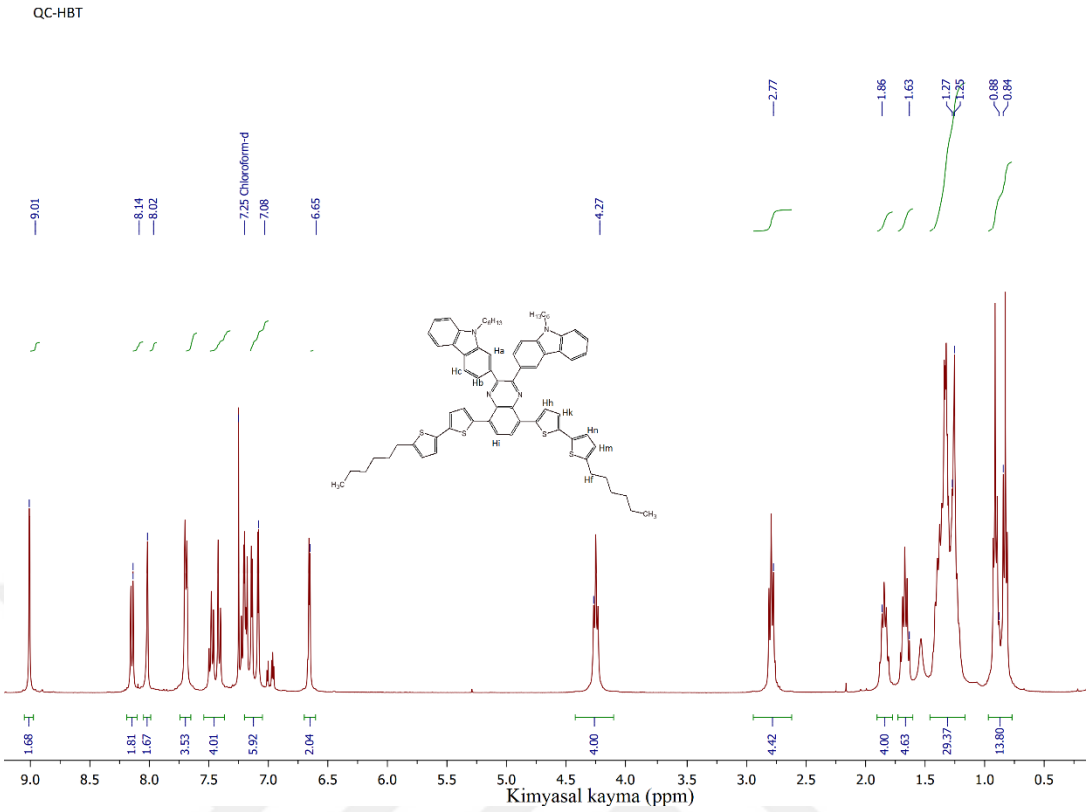
Şekil A.12 BTBT ^{13}C-NMR Grafiği



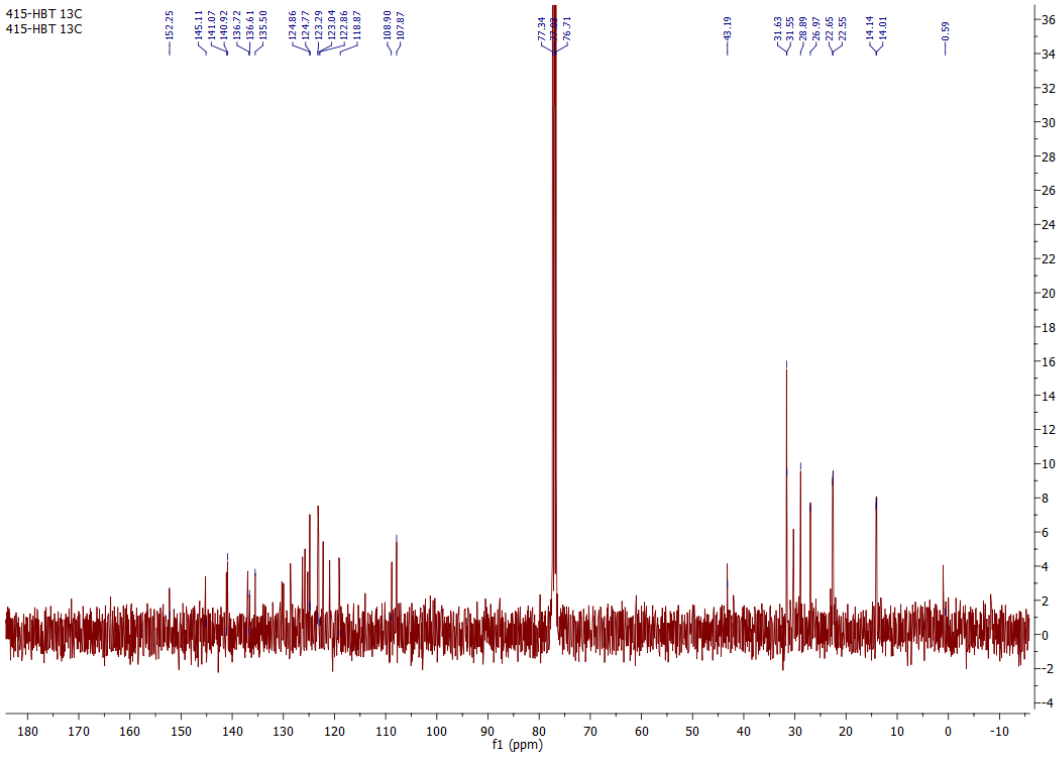
Şekil A.13 a) QC-TPA ve b) QC-TPAOMe ^{1}H-NMR Grafikleri [131]



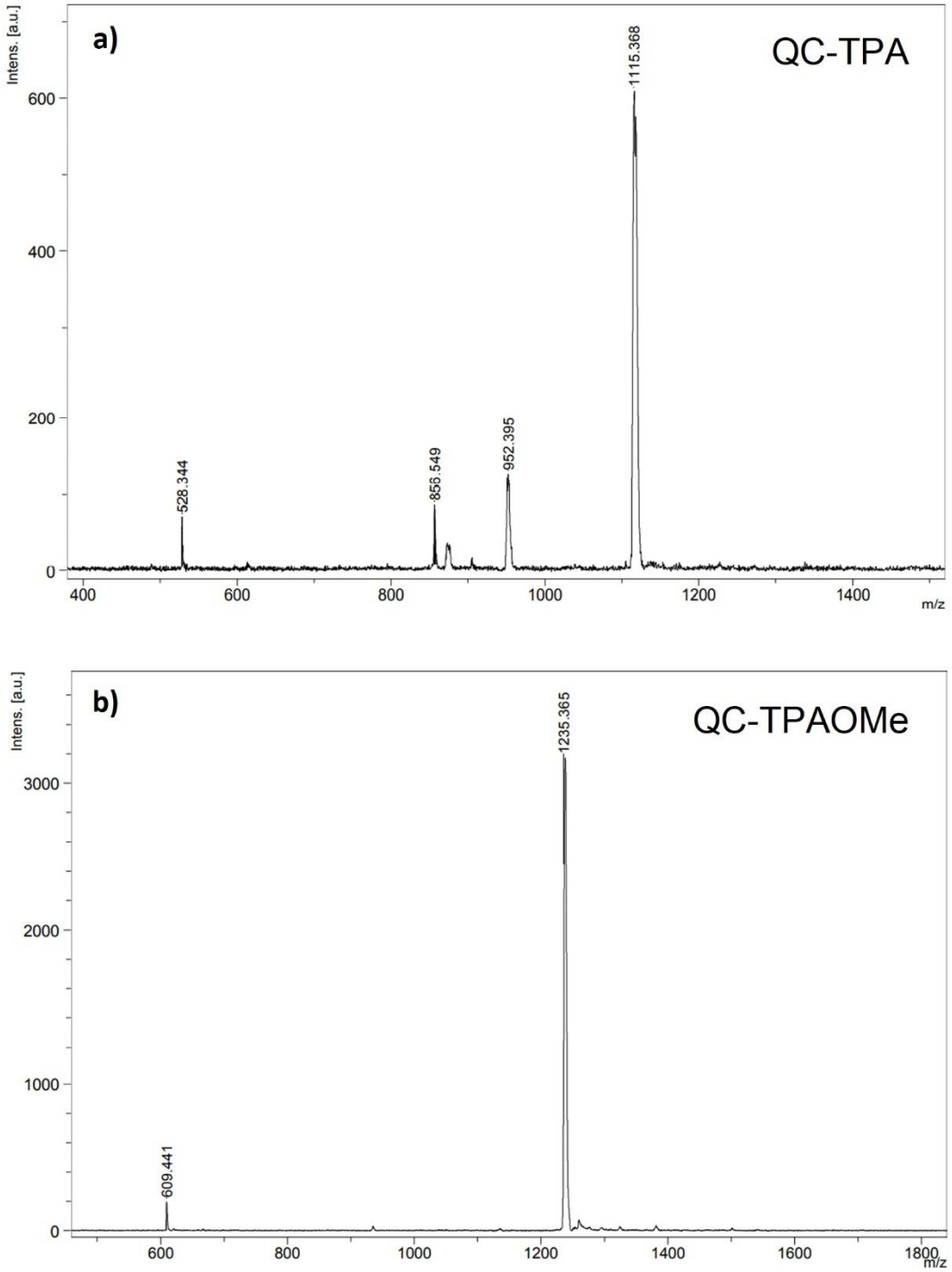
Şekil A.14 a) QC-TPA ve b) QC-TPAOMe ^{13}C-NMR Grafikleri [131]



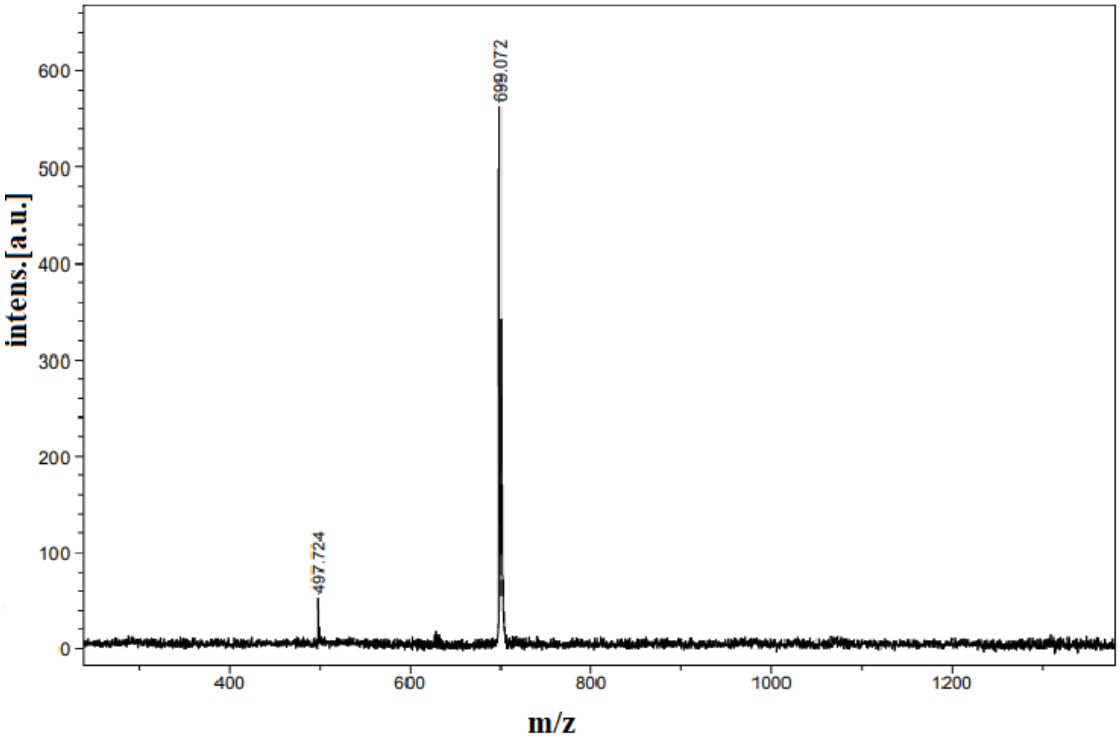
Şekil A.15 QC-HBT ^{1}H-NMR Grafiği



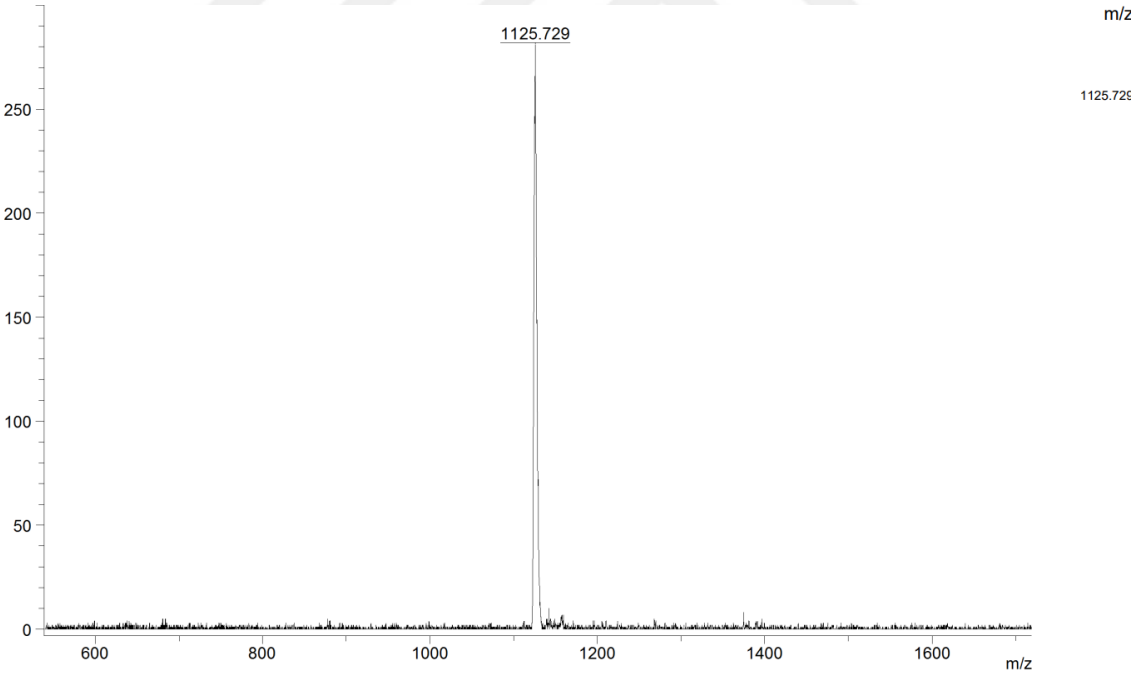
Şekil A.16 QC-HBT ^{13}C-NMR Grafiği



Şekil A.17 a) QC-TPA ve b) QC-TPAOMe MS (MALDI-TOF) grafikleri [131]



Şekil A.18 BTBT MS (MALDI-TOF) grafiği [118]



Şekil A.19 QC-HBT MS (MALDI-TOF) grafiği

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. C. Doyranlı, S. Koyuncu, ve N. San, "Perovskit Güneş Hücreleri için Donör Akseptör Tipi Boşluk Taşıyıcı Organik Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu," 33. Ulusal Kimya Kongresi, Online, Türkiye, Ekim 2021.

Makaleler

1. C. Doyranli, F. P. Gokdemir Choi, H. Moeini Alishah, S. Koyuncu, S. Gunes, and N. San, "Triphenylamine-based organic small-molecule interlayer materials for inverted perovskite solar cells." Organic Electronic, 108, 106595, 2022.
2. F. P. Gokdemir Choi, H. Moeini Alishah, S. Bozar, C. Doyranli, S. Koyuncu, N. San, C. Kahveci, M. Radop, M. B. Arvas, M. Gencten, Y. Sahin, and S. Gunes, "A novel interface layer for inverted perovskite solar cells fabricated in ambient air under high humidity conditions." Solar Energy, 209, 400-407, 2020.

Projeler

1. Donör Akseptör Tipi Boşluk Taşıyıcı Organik Moleküllerin Sentezi ve Perovskit Güneş Hücrelerinde Uygulaması, Nevim San, Yıldız Teknik Üniversitesi, Çok Disiplinli Araştırma Projesi, FCD-2021-4503, Araştırmacı, 2021-2023.

Burslar

1. 100/2000 YÖK- Yenilenebilir Enerji Kaynakları 2017-2021 (Doktora Bursu)
2. 2211-C TUBİTAK Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı Mart 2019- Mart 2022
3. 2214-A TUBİTAK Yurt Dışı Araştırma Burs Programı 2022 (6 ay)