

Perovskit Güneş Hücresi için Katyonla Uyarlanmış Katı Elektrolit Sentezi ve Kullanımı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Khan Mohammad RHMAT

ORCID 0000-0002-8019-8859

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa CAN

Temmuz 2021

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Khan Mohammad RAHMAT** tarafından hazırlanan **Perovskit Güneş Hücresi için Katyonla Uyarlanmış Katı Elektrolit Sentezi ve Kullanımı** başlıklı bu çalışma tarafımızca okunmuş olup, yahücrean savunma sınavı sonucunda kapsam ve nitelik açısından başarılı bulunarak jürimiz tarafından YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

ONAYLAYANLAR:

Tez Danışmanı:	Doç.Dr. Mustafa CAN İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi	
Jüri Üyeleri:		
	Prof. Dr. Şerafettin DEMİÇ İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi	
	Doç.Dr. Mustafa CAN İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi	
	Dr. Öğr. Üyesi Burak GÜLTEKİN Ege Üniversitesi	

Savunma Tarihi: 30.07.202

Yazarlık Beyanı

Ben, Khan Mohammad RAHMAT, başlığı Perovskit Güneş Hücresi için Katyonla Uyarlanmış Katı Elektrolit Sentezi ve Kullanımı olan bu tezimin ve tezin içinde sunulan bilgilerin şahsıma ait olduğunu beyan ederim. Ayrıca:

- Bu çalışmanın bütünü veya esası bu üniversitede Yüksek Lisans derecesi elde etmek üzere çalıştığım süre içinde gerçekleştirilmiştir.
- Daha önce bu tezin herhangi bir kısmı başka bir derece veya yeterlik almak üzere bu üniversiteye veya başka bir kuruma sunulduysa bu açık biçimde ifade edilmiştir.
- Başkalarının yayımlanmış çalışmalarına başvurduğum durumlarda bu çalışmalara açık biçimde atıfta bulundum.
- Başkalarının çalışmalarından alıntıladığımda kaynağı her zaman belirttim. Tezin bu alıntılar dışında kalan kısmı tümüyle benim kendi çalışmamdır.
- Kayda değer yardım aldığım bütün kaynaklara teşekkür ettim.
- Tezde başkalarıyla birlikte gerçekleştirilen çalışmalar varsa onların katkısını ve kendi yaptıklarımı tam olarak açıkladım.

İmza:

Tarih: 30.07.2021

Perovskit Güneş Hücresi için Katyonla Uyarlanmış Katı Elektrolit Sentezi ve Kullanımı

ÖΖ

Son yıllarda, Perovskit halojenür güneş hücreleri, üstün fotofiziksel özellikleri, yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve uygun maliyetli bir çözüm potansiyeli nedeniyle birçok bilim insanı ve endüstriyel firmalar tarafından yoğun bir şekilde çalışmaktadır. Boşluk taşıyıcı malzemeleri, perovskit güneş hücrelerenin sorunsuz çalışabilmesi için önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek performanslı küçük organik molekül (*small molecules*) boşluk ileten malzemeler, iyi cihaz tekrarlanabilirliği ve uzun vadeli kararlılık ile perovskit güneş hücreler oluşturma yetenekleri nedeniyle polimer boşluk iletim malzemelerine göre oldukça tercih edilir. İdeal olarak, katkısız küçük molekül tabanlı boşluk taşıma mazlemeleri geleneksel çözücülerde iyi çözünürlüğe, yüksek termal kararlılığına (yüksek bozunma sıcaklığı (T_d) ve cam geçiş sıcaklığı sıcaklığı (T_g)), görünür bölgede düşük adsorpsiyona, perovskit yüzeyinde iyi film oluşturma ve uygun bir enerji seviyesine sahip olmalıdır.

Bu tezde 2 tane farklı yapıya sahip boşluk iletim malzemesi (HTM; KM-1 ve KM-2) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin moleküler yapısı spektroskopik yöntemlerle (ultraviyole, floresan, ¹H NMR ve ¹³C NMR) aydınlatılmıştır. NMR NMR Bu bileşiklerin termal kararlılık testlerinde TGA ve DSC yöntemleri kullanılırken elektorkimyasal özellikler içindöngüsel voltametri kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümlerde KM-1 ve KM-2 bileşiklerinin HOMO enerji seviyeleri, sırasıyla , -5,27 ve -5,23 eV olarak hesaplandı. T_g değerleri ise 36-71 °C aralığında olduğu bulundu. KM-1 ve KM-2 bileşiklerinin HTM olarak kulanılanıldığı perovskit güneş hücrelerinin aygıt mimarisi FTO/c-TiO₂/PVST/KM-1veya KM-2/MoO₃/Ag şeklindedir ve yapılan optimizasyon çalışmalarında KM-1 [% 0.65] ve KM-2 [% 0.033] performanslar göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Perovskit güneş hücreleri, dopant-free SM-HTM.

Synthesis and Use of Cation-Tuned Solid Electrolyte in Perovskite Solar Cell

ABSTRACT

In recent years, perovskite Halide (PSC) solar cells have attracted the attention of many scientists and the industrial community due to their attractive photophysical properties, high energy conversion efficiency (PCE), and potential for a cost-effective solution process. Hole transporting materials (HTM) play an important role in the realization of stable solar cells (PSC). High-performance small molecule-free HTMs (SM-HTMs) are highly desirable due to their ability to form PSCs with good device reproducibility and long-term stability. Ideally, unadulterated SM-HTMs should have good solubility in conventional solvents, high thermal stability (high decomposition temperature (Td) and glass transfer temperature), low adsorption in the visible region, good energy level with high perovskite adsorbent.

In this dissertation, two different HTMs are made. The structure of all synthesized compounds was defined by spectroscopy. The structure of the two compounds was determined by ultraviolet, fluorescence, ¹H NMR and ¹³C NMR. Thermal stability tests (TGA, DSC), cyclic voltammetry were also performed. Electrochemical measurements, electrochemical and photophysical properties of HOMO energy levels of both materials –5.27 eV and –5.23 eV for KM-1 and KM-2, respectively were investigated. Glass transition temperatures were found to be in the range of 36-71°C. The structure used as HTM of perovskite solar cells of synthesized KM-1 and KM-2 compounds is FTO/c-TiO2/PVST/KM-1-KM-2/MoO₃/Ag and in optimization studies, KM-1 [0.65%] and KM-2 [0.033%] showed performances.

Keywords: Perovskite sollar cell, dopant-free SM-HTMs.

Teşekkür

Herşeyden önce, Yüksek lisans tezimi sağlıklı bir şekilde sunabildiğim bu günleri bana nasip ettiği için Rabbime sonsuz şükranlarımı sonuyorum.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca danışmanlığımı yapan ve bana destek olan Sayın Doç. Dr. Mustafa CAN'e ayrıca 1 yıl danışmanlığımı yapan Sayın Prof. Dr. Şerafittin DEMİÇ'e teşekkür ederim.

Ayrıca Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü ve sayın Dr. Öğr. Üyesi Burak GÜLTEKİN tez kapsamında benim ile yardımcı olduğna çok teşekür ediyorum.

Laboratuar çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen çalışma hocalarım sayın Dr. Öğr. Gör Hakan BİLGİLİ, sayın Dr. Emre ARKAN ve sayın Dr. Mesude Zeliha ARKAN teşekkür ederim.

Beni eğitim süresince maddi ve manavi olarak destekleyen teşvik ve anlayışlarını hicbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ediyorum. Teşvik, anlayış, destek ve sabrı her zaman yanımda olan annem ve sevgili nişanlım Asma SEDİQİ'ye de teşşekür ediyorum, iyi ki varseniz.

Bu tezi şuan armızda olmayan hakkın rahmatine kavuşan sevgili babam Mohammad Sarwar MALEKI'e takdim etmek istiyorum.

Khan Mohammad RAHMAT

İçindekiler

Yaz	arlık Beyanıii
ÖZ.	iii
ABS	STRACT iv
Teşe	ekkürv
Şek	iller Listesiviii
Tab	lolar Listesixi
K1sa	altmalar Listesixiii
Biri	mler Listesi xiv
Sem	boller Listesixv
Böli	üm 11
Giri	ş1
1.1	Fosil Yakıtlar ve İklim Değişikliği3
	1.1.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları
1.2	Shockley-Queisser sınırı
1.3	Güneş Enerjisi için Malzeme Mimarilerinin Geliştirilmesi6
Böl	üm 28
Perc	ovskit Güneş Hücreleri
2.1	Perovskit Malzemelerin Genel Yapısı
2.2	Fotovoltaiklerde Perovskitlerin Yükselişi9
2.3	Anorganik Perovskit Malzemeler11
2.4	Organik-Anorganik Metal Halojenür Perovskit Malzemeler
2.5	2D Kurşun Halojenür Perovskitler
2.6	3D Kurşun Halojenür Perovskitler
2.7	Yarı İletken Perovskitin Elektronik Yapısı14
2.8	Yarıiletken Perovskitin Optoelektronik Özellikleri
2.9	Perovskit Cihaz Mimarisi ve Bileşenleri

2.9.1 Cihaz Mimarisi16	
2.10 Perovskit Güneş Hücrelerinin Cihaz Çalışma Prensipleri	
2.11 Perovskit Güneş Hücrelerin bileşenleri	
2.12 Spiro-OMeTAD	
2.13 Perovskit Güneş Hücreleri için Boşluk Taşıma Malzemeleri	
2.13.1 Anorganik HTM'ler	
2.13.2 Organik Polimer HTM'ler	
2.13.3 Küçük Molekül Tabanlı HTM'ler27	
Bölüm 3 49	
Deneysel Kısım	
3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	
3.2 Sentezlenen Bileşikler	
3.2.1 Sentezlenen Bileşiklerin Tepkime Koşulları 50	
3.3 Optik Ölçümler	
3.4 Termal Ölçümler	
3.5 Döngüsel Voltammetri Ölçümleri	
3.6 Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi	
3.6.1 TiO2 çözeltisinin Hazırlanması ve Film Üzerine Kaplanması	
3.6.2 Lityum Çözeltisinin Hazırlanması ve Kaplanması	
3.6.3 Perovskit Çözeltisi ve Spiro-OMeTAD Hazırlanması	
3.6.4 Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyonu	
3.6.5 Referans Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Optimizasyon Çalışmaları 66	
Bölüm 4	
Sonuçlar ve Tartışma	
Kaynaklar	
Özgeçmiş82	

Şekiller Listesi

Şekil 1.1	Kaynağa göre toplam enerji arzının küresel payı, 19732
Şekil 1.2	Toplam enerji arzının kaynağa göre küresel payı, 20182
Şekil 1.3	Güneş radyasyonu spektrumu6
Şekil 1.4	Verimliliği %20'nin üzerinde olan güneş hücreleri7
Şekil 2.1	(a) Perovskit kübik yapı, (b) perovskit kafes yapısı9
Şekil 2.2	Fotovoltaiklerin sınıflandırılması10
Şekil 2.3	Yıllara göre laboratuvar tabanlı güç dönüşüm verimliliği (NREL)11
Şekil 2.4	2B katmanlı organo-kurşun halojenür perovskitlerin şematik yahücrearı,
	burada n=1, 2 ve 3'tür13
Şekil 2.5	MAPbI3'ün bant yapısı ve durum yoğunluğu. a, b, c, DFT-PBE
	hesaplamaları kullanılarak kübik faz MAPbI3'ün CBM (yukarı) ve VBM
	(aşağı) bant yapısı (a), durum yoğunluğu (DOS) (b) ve kısmi yük
	yoğunluğu (c) . İzin formu referansı ile çoğaltılmıştır15
Şekil 2.6	PSC'ler için en yaygın cihaz mimarisi. Sol: mezogözenekli n-i-p, merkez;
	düzlemsel n-i-p ve sağ: ters çevrilmiş p-i-n yapıları17
Şekil 2.7	PSC'lerde enerji seviyelerini ve yük transfer süreçlerini temsil eden enerji
	diyagramı19
Şekil 2.8	PSC aygıtlarının genel bileşenleri20
Şekil 2.9	Tersine çevrilmiş PSC'lerde kullanılan en yaygın fulleren türevlerinin
	moleküler yapısı21
Şekil 2.10	Spiro-OMeTAD'ın moleküler yapısı24
Şekil 2.11	Polimer PTAA'nın moleküler yapısı27
Şekil 2.12	Piren bazlı HTM'lerin yapıları: PY-1, PY-2, PY-329
Şekil 2.13	Bir truxene (Trux) ve bir triazatruxene (Triazatrux) çekirdeğine dayalı
	HTM'ler
Şekil 2.14	Fenotiyazin bazlı HTM'ler

Şekil 2.15	Akridin-, tiyofen-, bifenil-, bitiyofen-, tetratiyofen- ve fenil b	oazlı
~	HTM ler	35
Şekil 2.16	Triazin bazlı HTM'le	37
Şekil 2.17	Benzotritiofen (BZTR)- ve karein (SQ) bazlı HTM'ler	40
Şekil 2.18	Yüksek performanslı PSC'ler için floren bazlı HTM'ler	40
Şekil 2.19	Spiro-floren bazlı HTM'ler	41
Şekil 2.20	Karbazol bazlı HTM'ler	43
Şekil 2.21	Diğer organik HTM'ler	45
Şekil 2.22	Diğer organik HTM'ler	46
Şekil 3.1	Sentezlenen bileşiklerin moleküler yapıları	49
Şekil 3.2	KM-1 molekülünün sentez şeması	50
Şekil 3.3	KM-1 molekülünün ¹ H NMR spektrumu	50
Şekil 3.4	KM-1 molekülünün ¹³ C NMR spektrumu	51
Şekil 3.5	KM-1 molekülünün FTIR spektrumu.	51
Şekil 3.6	Benzenamine, 4,4'-(9 <i>H</i> -fluorene-2,7-diyl)bis[<i>N</i> , <i>N</i> diphenyl molekülü	nün
	¹ H NMR spektrumu	52
Şekil 3.7	Benzenamine, 4,4'-(9 <i>H</i> -fluorene-2,7-diyl)bis[<i>N</i> , <i>N</i> diphenyl molekülü	inün
	¹³ C NMR spektrumu	53
Şekil 3.8	KM-2 molekülünün sentezine ait tepkime denklemi	54
Şekil 3.9	KM-2 molekülünün ¹ H NMR spektrumu	54
Şekil 3.10	KM-2 molekülünün ¹³ C NMR spektrumu	55
Şekil 3.11	KM-2 molekülünün FTIR spektrumu	55
Şekil 3.12	KM-1 bileşiğinin UV-Visible ve fluoresans spektrumlari	56
Şekil 3.13	KM-2 bileşiğinin UV-Visible ve fluoresans spektrumlari	57
Şekil 3.14	Sentezlenen bileşiklerin, TGA termogramlar	58
Şekil 3.15	Sentezlenen bileşiklerin, DSC grafikleri	59
Şekil 3. 16	Sentezlenen bileşiklerin kloroform, çözeltisinde yapılan CV ölçün	nleri
		60
Şekil 3.17	O3 plazma chihaz1	62

Şekil 3.18 Kompakt TiO ₂ çöz	eltisinin hazırlanması63
Şekil 3.19 Hot plate cıhazı	
Şekil 3.20 FTO/c-TiO ₂ /PVST	/spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag 65
Şekil 3.21 İleri tarama durun eğrileri	nlarında perovskit güneş hücrelerine ait akım-voltaj
Şekil 3.22 FTO/c-TiO ₂ /PVST perovskit güneş eğrileri	/KM-2/MoO ₃ /Ag yapısında (a) ve (b) grafikler KM-1 hücrelerine ait aydınlık ve karanlık akım-voltaj 68
Şekil 3.23 FTO/c-TiO ₂ /PVST	/KM-2/MoO ₃ /Ag yapısında (a) ve (b) grafikler KM-2
eğrileri	hucrelerine ait aydınlık ve karanlık akım-voltaj

Tablolar Listesi

Tablo 2.1	Pirene bazlı HTM'ler için fotovoltaik performansın (PCE) özeti.
	Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin
	PCE'si
Tablo 2.2	Truksen çekirdekli HTM'ler için fotovoltaik performansın (PCE) özeti.
	Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin
	PCE'si
Tablo 2.3	Fenotiyazin bazlı HTM'ler için fotovoltaik performansın (PCE) özeti.
	Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin
	PCE'si
Tablo 2.4	Akridin-, tiyofen-, bifenil-, bitiyofen-, tetratiyofen- ve fenil bazlı HTM'ler
	HTM'ler için fotovoltaik performansın (PCE) özeti. Karşılaştırma için,
	spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si
Tablo 2.5	Triazine bazlı HTM'ler HTM'ler için fotovoltaik performansın (PCE)
	özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans
	hücrelerinin PCE'si
Tablo 2.6	Benzotritiofen ve karein bazlı HTM'ler için fotovoltaik performansın
	(PCE) özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans
	hücrelerinin PCE'si
Tablo 2.7	Fluoren ve spiro-fluoren bazlı HTM'ler için fotovoltaik performansın
	(PCE) özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans
	hücrelerinin PCE'si41
Tablo2.8	karbazole bazlı HTM'ler için fotovoltaik performansın (PCE) özeti.
	Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin
	PCE'si43
Tablo 2.9	Diğer küçük moleküllü HTM'ler için fotovoltaik performansın (PCE)
	özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans
	hücrelerinin PCE'si47

- Tablo 3.1 Sentezlenen Bileşiklerin ELUMO ve EHOMO enerji değerleri......61

- Tablo 3.4FTO/c-TiO2/PVST/KM-2/MoO3/AgyapısındaKM-2kullanilaraküretilen perovskit güneş hücrelerinde ölçülen ve hesaplanan değer........70

Kısaltmalar Listesi

CV	Döngüsel voltammetri
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
Fc	Ferrosen
FTO	Flor katkılı kalay oksit
НОМО	En yüksek enerjisi dolu orbital
HTM	Boşluk iletim materyali
ITO	İndiyum katkılı kalay oksit
\mathbf{J}_{SC}	Kısa devre akımı
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
PVK	poli(N-Vinil karbazol)
SSSC	Katı hal güneş hücresi
TBAPF ₆	Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	Termal gravimetrik analiz
nc-TiO ₂	Nanokristal yapılı titanyumdioksit
THF	Tetrahidrofuran
TPA	Trifenilamin
TPD	Trifenildiamin
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoksifenol-amin)-9,9'-
	spirobifluoeren
UV	Ultraviyole
V _{OC}	Açık devre voltajı

Birimler Listesi

mL	Mililitre
nm	Nanometre
g	Gram
mg	Miligram
Μ	Molar
°C	Celsius derece
V	Volt
eV	Elektronvolt

Semboller Listesi

- A Absorbans
- m Ağırlık
- λ Dalgaboyu
- c Konsantrasyon
- ε Molar absorplama katsayısı

Bölüm 1

Giriş

Bugün dünyada tüm modern ve ileri teknolojilerin daha konforlu seviyelerde olması için enerjiye ihtiyacı vardır. İster gelişmiş ister gelişmekte olan dünyadaki tüm ülkeler daha iyi bir yaşam kalitesine sahip olmaya çalışmaktadır. Bu nedenle dünyada enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır. Enerji, bir toplumun ekonomik büyümesine katkıda bulunan unsurlardan biridir ve insanların yaşam kalitesini iyileştirmenin en temel öğelerinden birisidir. Günlük hayatımızda, yiyecek ihtiyacının karşılanmasından, tıbbi sistemlere, işe giderken kullanılan ulaşım araçlarından, daha kaliteli bir yaşam sağlayan endüstriyel sistemlere kadar, evlerin aydınlatılmasından bizi birbirine bağlayan ve eğlendiren cihazlar gibi tüm elektronik eşyaların çalışabilmesi için enerjiye ihtiyaç vardır.

Günümüz dünyasında sanayileşme, küreselleşme ve ulaşım gibi çeşitli faktörler enerji tüketimini ve talebini artırmaktadır. Petrol yakıt kaynaklarının ulaşımda kullanımı en yüksek enerji tüketimine (~ %60) sahiptir.

İki bilim adamı, Nathan Lewis ve Daniel Nosra [1,2] tarafından yapılan araştırmaya göre, mevcut 14 TW/yıl (TW/yıl) tüketiminde küresel enerji talebinin iki katından fazla olacağı tahmin ediliyor. Ayrıca Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından 2014 yılında yayınlanan istatistiklere göre, "küresel enerji talebinin" 2040 yılına kadar ortalama %37 oranında ve yıllık ortalama %1,1 oranında büyüyeceği tahmin edilmektedir. Benzer şekilde, ABD Enerji Bilgi İdaresi (EIA) tarafından yapılan 2035 yılı projeksiyonunda, 2013 yılına göre enerji ihtiyacının yaklaşık %35 artacağı belirtilmiştir[3]. Bununla birlikte, gelişmekte olan ülkelerde, bu artış hızlarının daha da yüksek olacağı öngörülmektedir.

Şekil 1.1 ve Şekil 1.2, IEA [4] tarafından "Key World Energy Statistics 1973&2018`de rapor edilen, 1973'ten 2018'e kadar yenilenebilir ve yenilenemez kaynaklardan sağlanan enerji arzının bir grafiğini göstermektedir. Diyagram, yenilenemeyen kaynakların (fosil yakıtlar petrol, kömür ve doğal gaz) başlıca enerji kaynaklarının (%80) zamanla ve kullanımla kaybolduğunu göstermektedir. Bu nedenle yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükendiğini bilmek, dünyayı enerji kıtlığından korkmaya sevk etmektedir.



Şekil 1.1: Kaynağa göre toplam enerji arzının küresel payı, 1973. https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview



Şekil 1.2: Toplam enerji arzının kaynağa göre küresel payı 2018. https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview

1.1 Fosil Yakıtlar ve İklim Değişikliği

Çevresel olarak, "iklim değişikliğinin" en büyük zorluğu ve tehdidi, fosil yakıtların yanmasından oluşan karbondioksit (CO₂) gibi sera gazıdır. Atmosfere salınan CO₂ gazı güneşten gelen enerjiyi absroblayarak sera etkisine neden olmaktadır. Bilindiği gibi, güneş ışığı dünyaya çarptığında dünyanın yüzeyini ısıtmaktadır. Sonrasında ise, dünya yüzeyindeki bu ısı, IR (infrared) ışık yolu ile dışarıya verilmekte ve dünya üzerindeki sıcaklık dengede kalmaktadır. Atmosferde aşırı miktarda birikmiş olan CO₂ gazı, güneş ısısının dünya atmosferinden çıkmasını engelleyerek dünyanın ortalama sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır.

Küresel ısınma ve enerji kıtlığı gibi tüm olası olaylar göz önüne alındığında, bilim insanları doğada yeterince mevcut olan ve toplumun talebini karşılayan alternatif enerjiyi kaynakları bulmak için her türlü çabayı göstermektedirler. İnsanoğlu artan ekonomik ihtiyaçların yanı sıra herkes için daha iyi bir yaşam kalitesi ihtiyacını karşılayan düşük maliyetli, çevre dostu enerji kaynakları aramaktadır. Bu enerji kaynakları, sürdürülebilir, ucuz ve temiz enerji dönüşümünün yanında yüksek yoğunluklu enerji depolama sistemlerine de ithiyacımızın olacağı anlamına gelmektedir.

1.1.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Günümüzde, aktif 7 yaygın yenilenebilir enerji kaynağı vardır. Bunlar sırasıyla güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidroelektrik, biyokütle enerjisi, hidrojen, jeotermal enerji ve okyanus enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Yenilenebilir kaynakları doğrudan veya dolaylı olarak güneş temellidir. Bu kaynakların tümü CO₂ emisyonu olmayan kaynaklar olarak kabul edilmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının birçok avantajı vardır, bunlardan bazıları aşada açıklanmaktadır.

✓ Yenilenebilir enerji kaynakları (örneğin geleneksel enerji kaynaklarından çok daha az çevresel etkiye sahip) temiz enerji kaynaklarıdır. Hava kirliliğine ve küresel ısınmaya neden olan gaz salınımı yapmazlar. Dünya atmosferine zarar vermez ve tehlikeli dumanlar üretmezler.

- ✓ Bu kaynakların tükenmez enerji olduğu kabul edilir ve bu enerjiler sürekli olarak kullanılabilmektedirler.
- ✓ Bu yenilenebilir enerji alanları, gelişmekte olduğu için, bu yenilenebilir enerjisi sektörlerine çok fazla yatırım yapılmaktadır.Bu da istihdam artışı yaratacak ve toplum ekonomisini güçlendirmektir.
- ✓ Bu yenilenebilir kaynakları ücretsiz ve bol miktarda bulunmaktadır.

Jeff Tsao, Nate Lewis ve George Crabterry adlı üç bilim insanı tarafından 2006'da yayınlanan bir araştırma makalesi, bir dizi soruyu tartışarak güneşin evren için potansiyel bir enerji kaynağı olup olamayacağını sorusunu yanıtlamıştır. Bu kısa ilk rapordan sonra yaptıkları ayrıntılı raporların da, araştırmacılar her bir yenilenebilir enerji kaynağı için küresel enerji talebi ve gelecekteki enerji talebi için hesaplamalar yapmışlardır. Bu iki rapora göre, 15 TW'den fazla teorik potansiyele sahip dört yenilenebilir kaynağı bulunmaktadır.

Pratik olarak, en büyük karbon nötr enerji kaynağı, en temiz enerjiyi üreten güneş 1şığıdır. Dünyaya bir saatte çarpan enerji $(4,3 \times 10^{20} \text{ J})$, Dünya'da bir yılda tüketilen toplam enerjiye $(4,1 \times 10^{20} \text{ J})$ eşittir. Bu değer, güneşin akısının izlenmesinde dünyanın yüzeyi ve dünyaya giden yolunda saçılan ve emilen akının fraksiyonu dikkate alındıktan sonra hesaplanmıştır. Bu güneşin teorik potansiyelinin 89 TW/yıl olduğu anlamına gelmektedir. Böylece güneş enerjisi, Dünya yüzeyinin yalnızca % 0,17'sini (8 858,792 km²) kaplayan %10 verimli güneş dönüşüm sistemlerinden 15 TW nötr C gücü üretmek için yeterli olacaktır.

Güneş enerjisi, doğrudan üç farklı yolla elde kullanılabilen bir elektromanyetik radyasyon türüdür:

(i) Güneşten gelen foton enerjisinin, yarı iletken hücreler tarafından elektrik enerjisine dönştürüldüğü ve "fotovoltaik" adı verilen yöntem.

(ii) Güneş enerjisini kimyasal yakıta dönüştüren yöntem; güneş yakıtları, biyokütle (bitkilerin fotosentez süreçlerinden elde edilen katı veya fosilleşmemiş organik madde olarak) ve hidrojen bu alana girmektedir. (iii) Güneş enerjisini, ısı enerjisine dönüştüren sistemler; ticari ve konut ısıtmalarında kullanımını (örneğin, düşük sıcaklıklı alanlara sıcak havanın sağlanması ve bunun su ısıtmasında kullanılması) ve termal enerji tarafından üretilen elektriği içermektedir.

1.2 Shockley-Queisser sınırı

Dünya atmosferine giren tüm güneş ışınları elektriğe dönüştürülemez [5]. Dünya atmosferine giren ortalama güneş ışığı miktarı, atmosfere giren toplam enerjinin yaklaşık %51'i kadardır. Bu gelen enerjinin diğer kısımları %30 uzayda yansır ve %19 atmosfer ve bulutlar tarafından emilir. Yüzeye ulaşan enerjinin ise, en fazla %33'ü silisyum güneş hücresi tarafından elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu üst limite, Shockley ve Quiser (SQ) sınırı denmektedir.

Güneş hücre verimliliği, elektrik akımı oluşturabilen ışık enerjisinin hücreye ulaşan toplam ışık enerjisine oranıdır. Aygıt tarafından elektrik enerjisine dönüştürülemeyen foton enerjisi, "elektromanyetik radyasyon absorpsiyonu" adı verilen enerji veya ısı biçimindeki diğer enerji biçimlerine dönüştürülmektedir. Aslında fotovoltaik cihazların genel çalışma mekanizması bu şekildedir. Bir güneş hücresi tarafından elektrik enerjisine dönüştürülen ışığın miktarı, ışığın dalgaboyuna ve yarıiletken malzemenin bant aralığına bağlıdır, bu nedenle güneş hücresine ulaşan tüm ışıklar elektrik enerjisine dönüştürülememektedir. Bir yarıiletken, elektronu bir akım devresine hareket ettirmek için, değerlik (*valance*) enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesi olan iletkenlik (*conduction*) enerji seviyesine çıkarması gerekmektedir. Bir değerlik elektronunu daha yüksek enerji düzeyine göndermek için gereken minimum enerji miktarına "bant aralığı" enerjisi denmektedir. Fotonlar, en düşük bant genişliği enerjisine sahip akımlar üretmektedirler.

Akım, fazladan bant aralığı enerjisine sahip fotonlar tarafından üretilir ve daha yüksek enerji seviyelerine çıkan elektronlar ise güneş hücrelerinde ısı olarak dağılmaktadır. Bant aralığından daha düşük enerji seviyesine sahip güneş fotonlarının gelmesi durumunda güneş hücreleri tarafından soğurulmamaktadır. Şekil 1.3, güneş radyasyonunun spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda, bir silisyum hücre sadece koyu sarı renkli fotonları elektrik enerjisi dönüştürebilmektedir. Bu elektrik üretme ile ilgili 1961'de Shockley ve Quisser tarafından hesaplanan silisyum güneş hücrelerine uygulanan SQ limitinin görüntü alanıdır. Burada sarı alanın

dalgaboyları çok fazla enerjiye sahiptir ve elektrik üretebilmektedir, ancak kırmızı dalgaboyları yeterli enerjiye sahip değildir ve elektrik üretimine çok fazla katkı sağlamamaktadır. Perovskit güneş hücrelerinde soğurma ise 250 nm ile 800 nm arasında değişen nispeten daha geniş bir alandadır. Perovskit güneş hücrelerinden enerji üretimini inceleyen bilim adamları, yüksek yoğunluktaki kırmızı ötesi bölgesi ışığının absorpsiyon miktarını artırmaya çalışmaktadır. Bu sayede hücre verimlerinin arttırılması planlanmaktadır.



Şekil 1.3: Güneş radyasyonu spektrumu.

1.3 Güneş Enerjisi için Malzeme Mimarilerinin Geliştirilmesi

Çevreye zarar vermemesine rağmen güneş enerjisi üretimi diğer yenilenebilir enerji sistemlerine göre daha pahalıdır. Bu alandaki araştırmacılar, üretim maliyetini düşürmeye çalışmaktadır. Bu nedenle, güneş enerjisi dönüşümü için yeni malzemelerin geliştirilmesi, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine yönelik olağanüstü bir zorluğu temsil etmektedir. Bu nedenle güneş enerjisi üretimindeki en büyük zorluklardan biri yeni malzeme bulmak ve üretmektir.

Elektrik iletkenliği açısından malzemeler, iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üçe ayrılmaktadırlar. Bu üç türden sadece yarıiletkenler güneş enerjisini soğurma yeteneğine sahiptir. Bu alanda verimliliği arttırmak için uygun organik ve anorganik moleküller kullanılarak ışığı etkili bir şekilde soğurabilen, uygun bir bant aralığına sahip ucuz yarıiletken malzemeler geliştirmek kritik öneme sahiptir.

Fransız fizikçi Becquerel'in 1839'da fotovoltaik etkiyi keşfetmesinin üzerinden yüz yıldan fazla bir süre geçtikten sonra [6], 1954'te Bell Laboratories tarafından Si yarıiletken malzemelerle ilk modern p-n yapısında hücreleri geliştirilmiştir [7]. Son 60 yılda, temel fizik ve cihaz mühendisliğindeki gelişmeler sayesinde, silisyum tabanlı güneş enerjisi teknolojisi %26,7 (79 cm²) ile en yüksek hücre verimliliğine ulaşmış ve PV pazarına hakim olmuştur [8]. Bu arada, GaAs, Cu (In, Ga) Se [7] (CIGS), CdTe ve Perovskit gibi pek çok ince film tabanlı teknoloji, %20 verime ulaşmıştır (Şekil 1.4) [9]. Özellikle, tek kristalli GaAs güneş hücresi, güneş ışığı altında %28,8'lik bir verimlilik göstermiştir [10].



Şekil 1.4: Verimliliği %20'nin üzerinde olan güneş hücreleri.

Bölüm 2

Perovskit Güneş Hücreleri

2.1 Perovskit Malzemelerin Genel Yapısı

Perovskitler, kalsiyum titanyum oksit (CaTiO₃) ile benzer kristal yapıya sahip maddelerdir. Perovskit doğal mineralleri ilk olarak 19 yüzyılda Rusya'nın Ural Dağları'nda Gustav Rose tarafından keşfedilmiştir. Bu mineral, bilim adamı L. A. Perovski'den (1876-1956) sonra Perovskit olarak adlandırılmıştır. Fotovoltaik perovskit malzeme için genel formül ise ABX₃'dür. Bu formülde, "A" ve "B", farklı boyutlarda iki ayrı katyondur (A katyonları "B" katyonlarından daha büyüktür ve X, "A" katyonlarına bağlı olan bir anyondur (genellikle oksijen atomudur).

Perovskitlerin yapısı kübiktir ve "A" katyonları bu küpün köşesinde, "B" katyonları küpün merkezinde ve X anyonu yüz yapısının merkezinde yer almaktadır. Perovskit küpün "A" katyonu genellikle toprak alkali bir metal (kalsiyum) veya sezyum ve sodyum gibi alkali metal olabilir ve "B" katyonu ise 3d, 4d veya 5d geçiş metali olabilmektedir. Sekizgen bir küp yapısına sahip bir Perovskit 12 anyon bulunur ve "B" katyonları 6 anyonla çevrilidir (Şekil 2.1.a). Perovskit kafesinin düzeni de Şekil 2.1.b'de gösterilmiştir. Küpün merkezindeki "A" tipi büyük atomik katyon (pozitif yüklü) X gibi bir negatif yük (anyon) tarafından sarılmıştır. Uygun bir Perovskit yapısı için atom boyutları ideal küp simetri yapısının kararlılığı için kritik öneme sahiptir. Perovskit yapısında bulunan iyonların hem gerilimleri hem de bozulmaları A, B koordinasyonuna bağlı olarak daha az simetriye sahip birden fazla çarpık versiyon üretebileceği anlamına gelmektedir. Bu yapının kararlılığı, 1926'da gelişirlen Goldshimit tolerans faktörü ile belirlenmektedir [11]. Tolerans katsayısı 0,75-1,0 [14] aralığında ise, perovskit yapısında çok sayıda metal element koordinasyon içinde kararlı olabilmektedir.



A: katyon (e.g. Ca, Ce, Na)

B: katyon (e.g. Ti, Fe)

X: anyon (genelde O veya Cl, Br, I)

Şekil 2.1: (a) Perovskit kübik yapısı, (b) perovskit kafes yapısı.

Perovskit kristalleri siyah, gri, sarı, kahverengi vb gibi farklı renklerde sentezlenebilmektedir. Bu kristaller yarıkübik olmasına rağmen küp yapısında görünmektedirler.

Uygun A, B ve X bileşenlerini seçerek (Şekil 2.1a'da O), ışığı elektriğe dönüştürebilen kararlı bir malzeme oluşturulabilmektedir. Perovskit yapısının optik ve elektronik özelliklerini (örneğin bant aralığı ve absorpsiyon spektrumu, hareketlilik, difüzyon uzunluğu, vb.) belirlemek için malzeme bileşimlerinin seçimi de çok önemlidir.

2.2 Fotovoltaiklerde Perovskitlerin Yükselişi

Perovskit güneş hücrelerinin verimliliği son 10 yılda %3,9'dan %25'in üzerine çıkmıştır [12]. Bu da perovskit malzemelerinin önemli ölçüde geliştiğinin göstergesidir ve bu malzemelerin çok yüksek PCE verimi, bant aralığı, geniş absorpsiyon spektrumu ve yük taşıyıcıların yüksek hareketliliği gibi mükemmel elektronik özelliklerinden kaynaklanmaktadır [13].

Fotovoltaik teknolojiler genellikle iki ana kategoriye ayrılır: Silikon tabanlı PV veya ilk nesil PV ve ince film teknolojilerine dayalı ince film güneş hücreleri (Şekil 2.2). İlk nesil güneş hücreleri, tek ve çok kristalli silikon ve tek bağlı galyum arsenik (GaAs) güneş hücrelerinden oluşur. İkincisi, tek bir bağlantıda tüm silikon tabanlı PV'ler arasında en yüksek performansa sahiptir. Birinci nesil PV (c-Si), silikon veya germanyumdan türemiş hücrelerden oluşur. Bu malzemeler genellikle fosfor veya bor ile katkılanır. Silikon hücreler nispeten verimlidir ve ticari bir pazara sahiptir.

İkinci ve üçüncü nesil PV'ler, ince film PV olarak adlandırılır ve silikon güneş hücrelerinden yaklaşık 10-100 kat daha fazla verimliliğe sahiptir. Bu teknolojide anorganik bileşikler kullanılmıştır. İnce amorf silikon, kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum selenit (CIGS) ve bakır çinko kalay sülfür (CZTS) tümü ikinci nesil PV ince filmlerine aittir. CdTe teknolojisi, %20'nin üzerinde hücre verimliliği ve %17,5'in üzerinde modül verimliliği ile başarılı bir şekilde ticarileştirilmiştir.

Üçüncü nesil PV, boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), organik güneş hücreleri (OPV), kuantum nokta güneş hücreleri (QD) ve perovskit PV içerir. Perovskit güneş hücreleri, aktif katman olarak perovskit içerir. Bu aktif tabakanın en yaygın yapısı anorganik metal olan kalay veya kurşun malzemelerdir.



Şekil 2.2: Fotovoltaiklerin sınıflandırılması.

Bednorz ve arkadaşları tarafından katmanlı bakır oksit perovskitler kullanarak yüksek sıcaklık süper iletkenliğinin keşfinden bu zamana kadar, bu malzeme sınıfına büyük bir teknolojik ilgi vardır. O zamanlar, Mohan Ram ve arkadaşları tarafından $(La^{1-}_{x} Sr_{x})_{n+1}MnnO_{3n}^{1+}$ ve $Lan^{1+}NinO_{3n}^{1+}$ gibi iletken katmanlı perovskitlerin

yalnızca birkaç örneği bilinmekteydi. Daha sonra ise, Cava ve grubu 1992'de perovskit katmanlarının (n) sayısının artmasıyla $Ba_n^{1+}Pb_nO_{3n}^{1+}$ [14] türü malzemelerin, yarıiletken bir davranış sergilediğini tespit etmişlerdir. Metilamonyum kurşun triiyodür (CH₃NH₃PbI₃) ve formamidinyum kurşun triiyodür (CH(NH₂)₂PbI₃) araştırma alanında en çok kullanılan perovskitlerdir. CH₃NH₃PbI₃ perovskit oluşturmak için bromun iyot ile değiştirilmesi, 2009'da perovskit güneş hücrelerinin verimliliğini %3,8'e yükseltmiştir.

2012 yılında sıvı elektrolitin katı hal boşluk taşıma malzemesi olan spiro-OMeTAD bileşiği ile değiştirilmesiyle, perovskit güneş hücrelerinin verimliliği %9,7'ye kadar yükseltilmiştir [15].



Şekil 2.3: Yıllara göre laboratuvar tabanlı güç dönüşüm verimliliği (NREL).

2.3 Anorganik Perovskit Malzemeler

Genel olarak, ABX₃'ün kristal yapısına sahip olan ancak çarpık yapıları nedeniyle farklı sınıflandırmalara ayrılan birkaç anorganik perovskit türü vardır. Örneğin, (i) SrTiO₃ ve CsSnBr₃, (ii) BaTiO₃ (iii) CaTiO₃ olarak ilk bilinen perovskit türleridir. X anyonunun (O²⁻, Cl⁻, B⁻, F⁻, I⁻ veya bazı durumlarda S²⁻), katyon B'nin (Na¹⁺, K¹⁺, Ca²⁺, Sr²⁺) ise olabileceği birçok seçenek vardır [16].

2.4 Organik-Anorganik Metal Halojenür Perovskit Malzemeler

Organik-anorganik perovskit bileşikleri, A'nın büyük katyonun yerini aldığı perovskit ABX₃ yapısında bulunur. Metilamonyum (MA) genellikle katyon olarak seçilir. Anorganik ve organik özelliklerinden dolayı bu malzemeler yüksek dielektrik özelliklere, termal kararlılığıa, ilginç manyetik özelliklere, yüksek elektriksel özelliklere sahip kovalent ve iyonik etkileşimlere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı son otuz yılda çok fazla ilgi görmüştür. Öte yandan, bu malzemeler yapıları gereği yapısal çeşitlilik, film işleme kabiliyeti ve çok yüksek lüminesans özelliklerine sahiptir.

1990'ların başında, David Mitzi ve IBM'deki çalışma grubu tarafından yönetilen bir araştırma ekibi, son derece uyarıcı özelliklerinden dolayı organik ve anorganik kurşun halojenürün elektronik özellikleri hakkında kapsamlı araştırma yaptılar ve genel olarak, organik ve anorganik kurşun halojenür kurşun perovskitin diğer perovskitlerden daha fazla dikkat çekmektedir.

2.5 2D Kurşun Halojenür Perovskitler

1990'ların başında, David Mitizzi ve çalışma grubu, organik halojenür malzemelerin optik ve elektronik önemini küçük ölçekte keşfetmişlerdir. Çözeltiden bu kristalleri kolayca büyüterek dönü kaplama ile altlık üzerinde biriktirmişlerdir. Bu malzemeler $(R_2 (CH_3NH_3)_{n-1}PbnX_{3n+1})$ genel formülüne sahiptir. Bu genel yapısal formülde; n (n = 1, 2, 3,...) katman sayısını gösteren bir tamsayıdır. R birincil veya aromatik alkilamonyum katyonudur, M iki değerli bir metaldir (periyodik tablodaki grup IV; örneğin, Sn, Pb) ve X bir halojenür anyonudur. Tipik olarak, 2D perovskit tipi bileşikler, interkalasyon olarak bilinen bir süreçte iki büyük alkilamonyum katmanı arasında açısal bölünmenin $[MX6]^{4-}$ anorganik sekizgen katmanlarından oluşmuşmaktadır [17]. Organik ve anorganik katmanların bu benzersiz kombinasyonu, yarıiletken anorganik katmanların "kuyular" ve yalıtkan organik yapıların "bariyerler" olarak hareket ettiği mükemmel bir kuantum kuyusu (QW) yapısı oluşturur. Tipik olarak organik ($C_nH_{2n+1}NH_3^+$) ve anorganik (PbX_2^{4-}) katmanlar bir arada birikir. Bu, kuantum ve dielektrik kısıtlamaların etkileri nedeniyle bu bileşiklerde birkaç yüz megavatlık bir bağlanma enerjisine sahip eksiton üretilmektedir.

Şekil 2.4, 2B katmanlı organo-kurşun halojenür perovskitlerin bu ailesinin şematik hücrelerini temsil etmektedir.



Şekil 2.4: 2B katmanlı organo-kurşun halojenür perovskitlerin şematik yarı hücreleri, burada n = 1, 2 ve 3'tür.

2.6 3D Kurşun Halojenür Perovskitler

3D organometal halojenür, tüm köşelerde elektronik paylaşımlı oktahedral (MX₆) yapıda oluşan CH₃NH₃PbX₃'ün genel yapısal formülünü alır. 3D ağını oluşturmak için sadece küçük organik katyonlar entegre edilebilir.

1990'larda Mitzi ve çalışma grubu tarafından 2D organometal halojenür malzemelerin keşfinin ardından, bu düşük boyutlu malzemelerin manyetik, optik ve elektriksel özelliklerine kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Öte yandan, 3D ağ perovskit malzemeleri hakkında az sayıda çalışma bulunmaktadır. Tsutomu Miyasaka ve çalışma grubu, metilamonyum kurşun triiyodürün fotovoltaik özelliklerini 2009 yılında incelemiştir.

Perovskit (CH₃NH₃PbI₃) [18] Miyasaka ve çalışma grubu çalışmalarında, mezogözenekli TiO₂ fotoanotlarına dayalı ilk perovskit güneş hücrelerine öncülük etmiş ve ışık absorplayacı olarak CH₃NH₃PbI₃ uygulamış ve %3.8'lik bir verimlilik göstermiştir. Elektrolit redoks çiftindeki Mercouri Kanatzidis ve çalışma grubu [19] tarafından 2012'de benimsenen alkali metal halojenür perovskit kullanımına dayalı yüksek verimli (% 10,2) tamamen katı hal boyaya duyarlı güneş hücreleri elde edilmiştir. Aynı yıl, 2012'de, Michael Grätzel ile Nam-Gyu Park ve çalışma grubu [20], metilamonyum kurşun iyodür, (CH₃NH₃)PbI₃, nanoparçacıklarını (NP'ler) kullanan hafif toplayıcılar olarak %9'u aşan katı hal mezoskopik hetero-bağlantılı güneş hücrelerini üretildi. Bu malzeme sınıfı araştırma camiasında hızla büyük ilgi gördü [21-23].

2.7 Yarı İletken Perovskitin Elektronik Yapısı

Organometalik halojenür perovskitlerin bant yapısı ve elektronik yapısı, ilk perovskit güneş hücreleri rapor edilmeden önce teorik hesaplamalar ile araştırılmıştır [24]. Yoğunluk fonksiyonu teorisine (DFT) dayanan ilk hesaplamalar, çok cisimli sistemlerin bant yapısını ve elektronik yapısını araştırmak için kullanılan bir hesaplamalı modelleme yaklaşımıdır [25]. DFT hesaplamaları, perovskit malzemelerin mükemmel optoelektronik özelliklerinin daha derinden anlamamıza yardımcı olması ve daha fazla performans optimizasyonu için öncülük etmesi bakımından önemlidir.

Kübik yapıdaki MAPbI₃'ün bant yapısı, üç teorik modelleme kullanılarak yapılmıştır. Bu kullanılan teorik modellemeler Yin ve arkadaşları tarafından durum yoğunluğu (DOS), maksimumunun kısmi yük yoğunluklu değerlik bandı ve minimum yük yoğunluklu iletim bandı (CBM) DFT-PBE hesaplamalarını kullanarak (Şekil 2.5) yapılmıştır [26]. Aynı grup daha sonraki bir çalışmada [27], tetragonal ve ortorombik fazların kübik fazlar ile benzer bant aralıklarına sahip olduğunu bulmuşlardır. Dörtgen ve kübik fazların hesaplanan bant aralıkları, deneysel verilerle uyumlu, 1,55 ve 1,57 eV, bulunmuştur [28]. Şekil 2.5 a'dan görülebilen bir diğer önemli özellik, kübik MAPbI₃'ün doğrudan boşluklu bir yarıiletken olmasıdır; değerlik bandı maksimumu (VBM) ve minimum iletim bandı (CBM) Brillouin bölgesinde yani aynı noktada meydana gelir. MAPbI₃'ün tetragonal ve ortorombik fazının da benzer bant aralığına sahip olmasından solayı doğrudan bant aralıklı yarıiletken olduğu belirtilmektedir [29,30]. MAPbI₃'ün doğrudan band gap yapısı, verimli ışık absorpsiyonu için uygundur.



Şekil 2.5: MAPbI₃'ün bant yapısı ve durum yoğunluğu. a, b, c, DFT-PBE hesaplamaları kullanılarak kübik faz MAPbI₃'ün CBM (yukarı) ve VBM (aşağı) bant yapısı (a), durum yoğunluğu (DOS) (b) ve kısmi yük yoğunluğu (c) . İzin formu referansı ile çoğaltılmıştır.

MA, Pb ve I'in MAPbI₃'ün DOS üzerindeki katkıları Şekil 2.5 b'de gösterilmektedir. CBM durumunda Pb'in p orbitalinin hakim olduğu ve VBM durumda ise, Pb'nin s orbitalinin küçük bir katkısı varken esas olarak iyot atomundaki p orbitalinin katkısının band boşluğu değerinden daha fazla olması açıkça görülebilir. MA katyonuna ait C, N ve H'nin kısmi DOS'u VBM'nin çok altında yer alır, bu nedenle elektronik olarak MA katyonu CB ve VB'a doğrudan katkıda bulunmaz. MAPbI₃'ün olağandışı elektronik özellikleri esas olarak Pb katyonundaki yalnız s orbital elektron çiftine atfedilir [31]. Dış s orbitalleri boş olan çoğu metal katyonunun aksine, Pb değerlik bandının üst kısmının altında yer alan dolu bir 6s orbitaline sahiptir [32]. Kısmi yük yoğunlukları (Şekil 2.5 c) ayrıca CBM'nin iyonik özelliği ve VBM'de Pb s orbitalinin ve Iyotun p orbitalinin arasındaki güçlü anti-bağ eşleşmesini ortaya çıkarır.

2.8 Yarıiletken Perovskitin Optoelektronik Özellikleri

Organometalik halojenür perovskit malzemeleri, yüksek absorpsiyon katsayıları, ayarlanabilir bant aralıkları, düşük bağlanma enerjisi, yüksek taşıyıcı hareketliliği ve uzun taşıyıcı difüzyon uzunluğu ve yüksek kusur toleransı dahil olmak üzere mükemmel optoelektronik özellikler gösterir. Bu nitelikler, güneş hücreleri, transistörler, ışık yayan diyotlar, fotodedektörler ve lazerler gibi çeşitli optoelektronik uygulamaları mümkün kılar.

2.9 Perovskit Cihaz Mimarisi ve Bileşenleri.

Burada PSC cihazlarının ana bileşenlerini ve en çok kullanılan cihaz mimarilerini açıklanacaktır.

2.9.1 Cihaz Mimarisi

Perovskitin ambipolar yük taşıma özelliği, cihaz mimarisini çok yönlü hale getirir. N-tipi ve p-tipi yarıiletkenler ile bir ışık soğurucu görevi görebilir [33]. PSC'lerin mimarisi, tipik olarak şeffaf bir elektrot, elektron taşıma katmanı (ETL), bir perovskit katmanı, boşluk taşıma katmanı (HTL) ve bir metal elektrottan oluşan çok katmanlı bir cihazdan oluşur. Perovskit, güneş ışığını soğuran ve serbest yük üreten aktif katman görevi görür. ETL ve HTL, rekombinasyonunu önlemek için kaplanır ve sırasıyla elektronları ve boşlukları perovskitten çıkarırlar. Bu yükler elektrotlara, katoda veya anoda taşınır [35]. Yük transferini sağlamak için cihazı oluşturan tüm malzemelerin enerji seviyelerinin uygun olması çok önemlidir.

2.9.1.1 Geleneksel yapı: n-i-p.

Bu konfigürasyon, malzemesi ETL ile kaplanmış şeffaf bir elektrottan oluşur. Perovskit, genellikle organik bir yarıiletken olan ETL ve HTL arasına kaplanır. Cihazı tamamlamak için bir metal elektrot olan altın ile kaplanır. ETL katmanının yapısına bağlı olarak, iki tür n-i-p PSC vardır: Mezoskopik ve düzlemsel (Şekil 2.6 a). Mezoskopik PSC'lerde, genellikle 20-50 nm kalınlığında kompakt TiO₂ katmandan oluşan ETL tabakasının üstüne mezogözenekli bir TiO₂ tabakası biriktirilir. Perovskit malzeme gözenekli TiO₂ katmanını doldurur, ardından HTM, tipik olarak spiro-OMeTAD kaplanır ve son olarak bir metal anot (50-00 nm Au veya Ag) kaplanır. Düzlemsel mimaride, mezo gözenekli TiO₂ tabakası kullanılmaz ve perovskit doğrudan kompakt TiO₂ üzerinde biriktirilir. Bunun yapılmasının nedeni ise yüksek sıcaklık işlemleri dahil edilmediğinden ve esnek alt tabakaların kullanımına izin verdiğinden, fabrikasyon sürecini mezo gözenekli PSC'lere kıyasla çok daha basit hale getirmektir.

Perovskitten foto-indüklenmiş elektronların yük ayrımı, elektron taşıma uzunluğunu kısalttığı ve verimli bir ışık absorbsiyonu için yüksek kristal kalitesi gerektirmediği için mezogözenekli mimaride daha verimlidir [35].



Şekil 2.6: PSC'ler için en yaygın cihaz mimarisi. Sol: mezogözenekli n-i-p, merkez; düzlemsel n-i-p ve sağ: ters çevrilmiş p-i-n yapıları.

2.9.1.2 Ters yapı: p-i-n.

Ters çevrilmiş bir yapıda, (Şekil 2.6 c) perovskit film, bir oksit (NiO_x gibi), organik bir küçük molekül veya bir polimer (örneğin, PEDOT:PSS) olabilen bir HTL'nin üzerinde biriktirilir. N-tipi küçük organik moleküler yapıya sahip ETM'ler C₆₀ veya PC₇₁BM gibi fulleren moleküller veya fulleren içermeyen organik akseptör molekül kullanılır.

Son yıllarda, fulleren temelli organik akseptör moleküller *bathocuproine* (BCP) olarak bilinen molekül ile karışım halinde kullanılmaya başlanmıştır. Katot, ETL'nin üstünde biriktirilir ve genellikle bir metal kullanılır (Al, Cu veya Ag). Tersine çevrilmiş PSC'lerin verimliliği, çeşitli yaklaşımlarla %20'ye kadar artırılmıştır [36,37].

Ayrıca, perovskitler ambipolar yarıiletken özelliğe sahip olduklarından, HTM'siz veya ETM'siz [38,39] olarak seçici kontaklardan sadece birini kullanarak da cihazlar yapılabilir. Bununla birlikte verimlilikleri oldukça düşüktür ve bu nedenle hem elektron hem de boşluk seçici temas malzemelerinin kullanılması, PSC'lerde yüksek performansa ulaşmak için hayati önem taşımaktadır.

2.10 Perovskit Güneş Hücrelerinin Cihaz ÇalışmaPrensipleri

Tipik bir PSC'nin yük transfer işlemlerinin basitleştirilmiş mekanizması Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Perovskit tabakası, şeffaf elektrot aracılığıyla fotonlar tarafından uyarılır ve elektron boşluk çiftlerinin oluşumuna yol açar. Elektron ve boşluk ayrılır (1) ve elektrotlara gitmeden önce sırasıyla ETL'nin (2) iletim bandına ve HTL'nin (3) HOMO seviyesine (3) enjekte edilirler. Bununla birlikte ETL, perovskit tabakası ve HTL (5, 6 ve 7) arasında meydana gelebilecek rekombinasyon süreçlerinden dolayı istenmeyen kayıplar oluşabilir. Bahsedilen kayıp için ana faktör olmamasına rağmen, ışımasız rekombinasyon (4) da meydana gelebilir.



Şekil 2.7: PSC'lerde enerji seviyelerini ve yük transfer süreçlerini temsil eden enerji diyagramı.

Şekil 2.7 de gerçekleşen 1, yük oluşumunu (elektron ve boşluk); 2 ve 3, elektronların ve boşlukların sırasıyla ETL ve HTL katmanlarına transferini temsil eder. 4, 5, 6 ve 7, çalışan bir cihazda meydana gelebilecek yüklerin birleşmesine yol açan farklı süreçleri gösterir.

Yüksek verim elde etmek için, yükün yeniden birleştirme süreci (4-7), yükün oluşması, ayrılması ve çıkarma süreçlerinden (1-3) daha yüksek bir zaman ölçeğinde gerçekleşmelidir.

2.11 Perovskit Güneş Hücrelerin bileşenleri

PSC'lerin ana bileşenleri bu bölümde listelenmiştir.



Şekil 2.8: PSC cihazlarının genel bileşenleri.

a. Şeffaf iletken elektrot

Şeffaf elektrot, bir çalışma elektrotu görevi görür ve genellikle şeffaf bir iletken oksitten (*transparent conducting oxide*, TCO) oluşur. Cam altlık üzerine kaplanan daha çok kullanılan elektrotlar, flor katkılı kalay oksit (FTO) ve kalay katkılı indiyum oksittir (ITO). Şeffaf iletken katman malzemesi olarak FTO kullanımının birçok avantajı vardır; çalışma koşulları altında kararlıdır, kimyasal olarak reaktif değildir, yüksek sıcaklığa dayanıklıdır, düşük tabaka direncine sahiptir, düşük yansıma ve absorpsiyon değerlerine sahiptir ve ITO'dan daha ucuzdur.

b. Elektron taşıma katmanı

Elektron taşıma malzemesinin (ETM) enerji seviyeleri, perovskitin enerji seviyesi ile uyumlu olmalıdır. Absorpsiyon sonucu oluşan elektron-boşluk çiftinin rekombinasyonu önleyerek, fotojenere elektronları temas halinde enjekte etmeye yardımcı olmaktadır. Spektrumun UV-Vis bölgesinde yüksek geçirgenliğe ve perovskit göre daha yüksek LUMO'ya sahip olmalıdır. Birkaç metal oksit, (TiO₂, ZnO veya SnO) [40-42] düzlemsel ve mezoskopik PSC'ler için ETM'ler olarak başarıyla test edilmiştir. Bunlar arasında TiO₂, düşük maliyeti, toksik olmaması, termal ve fotokararlılık ve elde edilen yüksek verim nedeniyle mezoskopik PSC'lerde
en çok kullanılan ETM'dir. Yüksek sıcaklıktaki işlemi, biriktirmeden önce cihazın imalatındaki herhangi bir organik malzemenin çıkarılmasını gerektirir. Yüksek elektron hareketlilikleri ve uygun enerji seviyesi hizalaması nedeniyle ters çevrilmiş PSC'ler, OSC'lerde elektron alıcısı akseptör olarak kullanılan ve aynı zamanda en yaygın kullanılan n-tipi malzemeler olan C₆₀, C₇₀, PC₇₁BM veya ICBA (Şekil 2.9) gibi fulleren ve türevleri gibi organik ETM'ler geliştirilmektedir. Fulleren ve türevleri ortam koşullarında kararlı olmalarına rağmen yapısal modifikasyonlar yapmak zordur. Günümüzde, fulleren içermeyen yeni organik ETM'ler aramak, ters çevrilmiş (*inverted*) mimarideki PSC'lerin daha da geliştirilmesi için hayati önem taşımaktadır. Ters çevrilmiş PSC'lerde kullanılan organik ETM'ler için, aksine, LUMO seviyesinin perovskitninkinden daha düşük olması gerekir [43].



Şekil 2.9: Ters çevrilmiş PSC'lerde kullanılan en yaygın fulleren türevlerinin moleküler yapısı.

c. Metal kontak

Dahili devreyi tamamlamak için karşı elektrot gereklidir. Genellikle arka elektrot, altın veya gümüş gibi yüksek iş fonksiyonuna sahip soy bir metalin termal buharlaşmasıyla biriktirilmektedir. Bununla birlikte, kontaklarda kullanılan altın pahalıdır. Bununla birlikte, gümüş de havada oksitlenmektedir. Bunun dışında karbon kompozitler HTM içermeyen PSC'lerde başarılı bir şekilde test edilmiş ve serigrafi veya damla yöntemi ile kaplama gibi daha basit biriktirme yöntemlerinin kullanılması mümkündür [48,49].

d. Perovskit

Organokurşun halojenür perovskit tabakası, ışık absorpsiyonundan ve serbest taşıyıcıların üretilmesinden sorumlu olduğu için bugüne kadar kullanılan tüm cihaz konfigürasyonlarında anahtar bileşendir. Optoelektronik özellikleri (yüksek absorpsiyon katsayısı, taşıyıcı difüzyon uzunluğu, orta düzeyde taşıyıcı hareketliliği, yüksek hata toleransı, ayarlanabilir bant aralığı) basit üretim yöntemleri ve düşük maliyetli çıkış bileşikleri (PbI₂ veya CH₃NH₃ olarak) ve çözücüler (DMF ve DMSO) güneş hücre uygulaması için büyük ilgi görmelerini sağlamıştır. Perovskit, TiO₂ mezogözenekli tabakanın gözeneklerine sızabilir.

Tek katyonlu perovskitlerin faz, sıcaklık ve nem kararsızlığı, tekrarlanabilirliğin olmamasına ve kararlı siyah faza sahip çift katyonlu, çift anyonlu perovskit (MA⁺ ve FA⁺ ve I⁻ ve Br⁻ gibi) kullanılması gerekliliğine yol açmıştır. Bu bileşime üçüncü bir katyonun eklenmesi, çift katyonlu perovskit içindeki zararlı sarı faz safsızlıklarını bastırarak stabiliteyi, film kalitesini ve tekrarlanabilirliği arttırmıştır. Çözelti biriktirme, termal buharlaştırma veya dönü kaplama gibi farklı biriktirme yöntemleri araştırılmıştır. Bu avantajları nedeniyle, bu zamana kadar çeşitli gruplar için benimsenmiştir.

e. Boşluk taşıma katmanı (HTL)

Boşluk taşıma malzemesi, perovskitten etkili boşluk taşımadan sorumludur ve elektronlar ve boşluklar arasındaki istenmeyen rekombinasyonu önleyerek cihaz performansında iyileşmeye yol açmaktadır. HTM'nin enerji seviyeleri, perovskitin değerlik bandı ile enerjitik açıdan uyumlu olmalıdır. HOMO seviyesi, boşluk enjeksiyonuna izin vermek için perovskitin değerlik bandından biraz yüksek olmalı, LUMO seviyesi ise bir elektron bloke edici olarak hareket ederek [43, 44] mümkün olduğunca yüksek olmalıdır. Ayrıca, su çekici özelliklerinden dolayı cihazları daha hızlı bozan katkı maddelerinin kullanılmasından kaçınmak için yüksek boşluk hareketliliğine sahip olmalıdır [45, 46]. HTM'ler, perovskit tabakasını çözebilecek güçlü olmayan polar çözücülerde çözünür olmalıdır. Ek olarak, ideal bir HTM, perovskiti havadan ve nemden korumalıdır, bu nedenle yüksek su itici özellikte olması arzu edilir. Termal ve fotokimyasal kararlılık, uzun süreli dayanıklı cihazlar sağlamak için bozulmaya direnmek için iki önemli özelliktir. Cihazın çalışması sırasında faz geçişlerini önlemek için kristalleşme eğiliminin azalması (100 °C'nin üzerindeki camsı geçiş sıcaklığı) gereklidir [47]. Kullanılan en yaygın HTM, iyi bilinen spiro-OMeTAD'dır. Sentezi ve saflaştırılması onu pahalı bir bileşik haline getirir, bu nedenle genel cihazın üretim maliyetini azaltan yeni HTM'lerin aranması ilgi çekici bir konudur.

PSC'lerde kullanılan HTM'lerin sınıflandırması bu bölümün ilerleyen kısımlarında açıklanacaktır.

2.12 Spiro-OMeTAD

Elektronların iletimi için en çok kullanılan malzeme, ince ve mezogözenekli TiO₂ tabakası veya ince bir fulleren türevi tabakasıdır [51]. Öte yandan, boşlukların iletimi için ise farklı organik moleküller kullanılmıştır. Bugüne kadar spiro-OMeTAD, tekrarlanabilir ve yüksek verimli perovskit güneş hücreleri üretimi için, kullanılan en iyi donör molekül olmuştur. Kimyasal yapısı (Şekil 2.10), dört difenilamin türevi ile çevrili bir bifluren merkezi çekirdeğine bağlı olarak sentezlenmiştir.

Başlangıçta, katkı maddeleri ilave edilerek, %7,2'ye varan verimlilikle çalışan ss-DSSC aygıtlarının üretiminde kullanılmıştır [52]. 2012 yılında, Grätzel ve Snaith aynı anda ilk hibrit güneş hücresini raporlamıştır.



Şekil 2.10: Spiro-OMeTAD'ın moleküler yapısı.

2.13 Perovskit Güneş Hücreleri için Boşluk TaşımaMalzemeleri

Bu bölümde, HTM'lerin PSC'lerin optimum performansı için sergilemesi gereken ana özellikleri açıklanacaktır. Ayrıca, literatürde bugüne kadar rapor edilmiş farklı HTM kategorileri detaylı olarak anlatılacaktır.

Işık soğurucunun oksitlenmiş halinin rejenerasyonunda ve boşlukların perovskitten karşı elektrota taşınmasında HTM sınıfı bileşikler önemli bir role sahiptir. PSC'lerde kullanılabilmek için, bir HTM'nin en azından aşağıdaki vasıflara sahip olması gerekmektedir [49].

✓ Verimli bir elektron boşluğu transferi yapabilmek için, perovskitin değerlik bandından biraz daha yüksek, ideal olarak 0,3 eV'den daha yüksek olmayan, bir HOMO enerji seviyesine sahip olmalıdır. Daha düşük bir HOMO düzeyi, elektron kabul eden malzemenin Fermi seviyesi ile HTM'nin HOMO düzeyi arasındaki enerji farkına bağlı olduğundan daha yüksek açık devre voltajı (V_{OC}) elde edilebilmektedir. Yüksek bir LUMO düzeyi, düşük şarj rekombinasyonu sağlayacaktır.

- ✓ Perovskitten metal elektrota hızlı elektron boşluğu aktarımı sağlamak için makul bir yük taşıyıcı hareketliliği (ideal olarak 10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹'den daha yüksek) gereklidir. Dopantların eklenmesi, düşük boşluk hareketlilik değerlerine sahip HTM'lere yardımcı olabilir. En yaygın katkı maddeleri, piridin türevi ile birleştirilmiş lityum veya kobalt tuzlarıdır. Bununla birlikte, bu tür dopantlar genellikle su çekicidirler ve cihazın daha kısa sürede bozulmasına neden olurlar.
- ✓ HTM'ler, perovskit tabakasına zarar vermeyen çözücüler ile (polar olmayan ve aprotik çözücüler) oluşturulan çözeltiler kullanılmalıdır. Organik çözücülerde yüksek çözünürlük, mürekkep püskürtmeli baskı veya dönü kaplama (*spin cooting*) gibi düşük maliyetli üretim süreçleri için arzu edilir.
- ✓ Yüksek termal ve fotokimyasal kararlılığa sahip olmaları gerekmektedir. Perovskiti sudan korumak ve uzun süreli dayanıklı fotovoltaik cihazlarda bozulmayı geciktirmek için yüksek su iticilik de önemlidir.
- ✓ HTM'lerin kristalleşme eğilimi düşük olmalıdır. Böylece arayüzde yük transferine yardımcı olabilecek pürüzsüz ince bir tabaka oluşturabilirler. 100 °C üzerinde camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahip amorf bir faz, cihazın çalışması sırasında (80-100 °C) faz geçişleri verimliliği azaltabileceğinden ve cihazın bozulmasına yol açabileceğinden tercih edilmemektedir. Perovskit tabakasının gözeneklerini doldurmalıdır. Bu özellik ile ilgili bir denge bulmak gerekir çünkü amorf veya kristal olmayan katılarda Tg yükseldikçe yük taşıyıcı hareketliliği küçülür.
- ✓ HTM'nin absorpsiyon spektrumu perovskitinkiyle tamamlayıcı olmalı, üretilen fotoakıma katkıda bulunmalıdır. Perovskit görünür bölgede güçlü bir soğurucu olduğundan, iyi bir HTM için görünür bölgede güçlü bir absorpsiyon yapmamalıdır. Dahası metal elektrottan ve nemden kaynaklanan perovskit bozulmalarını önlemelidir [50].
- ✓ Son olarak, HTM'ler çevre dostu ve düşük maliyetli olmalıdır. Kolay ve palladyum içermeyen sentez yöntemleri kullanmak faydalıdır.

HTM ve PSC'lerin performansı arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılması için detaylı araştırmalar yapılmaktadır. Bugüne kadar çok sayıda HTM sentezlenmiş ve rapor

edilmiştir. Bu HTM'leri, organik küçük moleküller (SM'ler), organik polimerler ve anorganik HTM'ler olarak sınıflandırabilir.

Organik yarıiletkenler, geleneksel anorganik yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında farklı elektriksel özelliklere sahiptir. Anorganik yarıiletkenlerde, atomlar arasındaki etkileşim, kristal formdaki katılarda oluşturan güçlü kovalent veya iyonik bağlardır. Bununla birlikte, organik yarıiletkenler, van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve π - π etkileşimleri tarafından birbirine zayıf bir şekilde bağlanan ve amorf yapıları artıran ayrı moleküller tarafından oluşturulur. Organik yarıiletkenlerin (küçük moleküller ve polimerler) π -orbitallerindeki boşluklar ve elektronlar, bir molekülden diğerine yük taşınmasını sağlarlar. Organik yarıiletkenlerin konjugasyon derecesinin veya konjugasyon uzunluğunun değiştirilmesi, elektriksel özelliklerde, tabakanın morfolojisinde ve yük taşıyıcıların hareketliliğinde değişikliklere neden olmaktadır.

2.13.1 Anorganik HTM'ler

PSC'lerde test edilen anorganik HTM'lerin sayısı, yavaş gelişmelerinden dolayı organik HTM'lere kıyasla azdır. En çok kullanılanlar CuI [51], CuO [52], CuSCN, NiO [53] ve magnezyum ve lityum oksitlerle katkılı NiO bileşiğidir [54]. Dopantlı ve dopantsız NiO, evrilmiş PSC'lerde test edilmiştir ve yüksek V_{OC} değeri (1,04 V) ile %16.40'lık bir PCE elde edilmiştir. CuSCN organik çözeltisinden işlenebilir ve benzer verimlilikler gösteren bir güneş hücresi aygıtı (geleneksel bir cihaz mimarisine sahip perovskit karışımı ile %18.0) [55], organik HTM kullanılan cihazlardan daha iyi cihaz kararlılığına sahiptir. CuSCN, şu anda en umut verici anorganik HTM bileşiğidir. Organik HTM ile karşılaştırıldığındaki dezavantajları olarak, yüksek sıcaklıkta yapılan işlem, yüksek düzeyde toksisite içermeleri ve kanserojenliktir [49].

2.13.2 Organik Polimer HTM'ler

Konjuge polimerler, organik ışık yayan cihazlar (OLED'ler) [52], organik güneş hücreleri (OSC'ler) ve alan etkili transistörler (FET'ler) gibi elektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin, küçük moleküllü HTM'lere kıyasla yüksek boşluk hareketliliğe, iyi çözünürlüğe ve iyi film oluşturma yeteneklerine sahip oldukları bilinmektedir. Bununla birlikte, aynı polimerin farklı numuneleri, optik ve elektronik özelliklerini etkileyebilecek farklı ortalama molar kütleler gösterebildiğinden, partiden partiye yeniden üretilebilirliklerinin zayıf olması gibi dikkate değer bir dezavantaja sahiptirler. Poli(triarilamin), poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amin] (PTAA) (Şekil 2.11) %22,1'lik bir PCE değeri ile rapor edilen ilk polimerdir ve bugüne kadar kullanılan en verimli polimerdir.



Şekil 2.11: Polimer PTAA'nın moleküler yapısı.

2.13.3 Küçük Molekül Tabanlı HTM'ler

Bu kategori, PSC araştırması için çok sayıda yeni tasarlanmış HTM'yi içermektedir. Küçük moleküller, farklı bir yapıya ve moleküler ağırlığa sahip oldukları ve bu nedenle yüksek saflık ve yüksek verimle endüstriyel üretim için kolayca yeniden üretilebildikleri için PSC teknolojisini geliştirilmesinde uygundur [53]. Ayrıca, küçük organik moleküller, daha kolay sentez süreci, daha iyi tekrarlanabilirlik, farklı işlevsellikleri değiştirerek optik ve elektrokimyasal özelliklerin nispeten kolay ayarlanması, düşük moleküler ağırlığı ve çözelti işlenebilirliği açısından konjuge polimerlerden üstündür. Küçük molekül bazlı HTM'lerin çoğu, elektronca zengin ve bu nedenle özellikle HTM'ler için uygun olan azot ve kükürt atomları içerir. Bu HTM'ler, moleküller arası mesafeyi en aza indiren ve TPA sisteminin düzlemsel olmamasına yol açan elektronca zengin nitrojen atomunun varlığından dolayı genellikle bir trifenilamin (TPA) yapısına dayanır. Sonuçta, pürüzsüz ve küçük bozuk alanlar içermeyen filmler oluşturma yetenekleri nedeniyle HTM'ler için faydalı bir özellik olan amorf malzemelerin oluşumuyla sonuçlanır. Bu durum, metal elektrot-HTM arayüzünde düzgün temas sağlayarak morfolojiyi iyileştirir [54]. Bununla birlikte, daha önce belirtildiği gibi, bu malzemelerin amorf yapısı, zayıf boşluk hareketliliği sağlar. Bu dezavantaj, farklı organik ve hibrit katkı maddelerinin

katkılanması ile giderilebilir (Şekil 2.10). Bununla birlikte, katkı maddelerinin kullanımına ilişkin bir konu, kararlılığı azaltan ve nihayetinde PSC'lerin bozulmasını etkileyen su çekici yapılarıdır.

2.13.3.1 Piren bazlı HTM'ler

Alternatif HTM'ler üzerine ilk çalışmalardan birinde, 2013 yılında Seok ve çalışma grubu, spiro-OMeTAD ile karşılaştırılabilir bir performansa sahip bir dizi pirenmerkezli arilamin türevi HTM sentezlendi [55]. Bu moleküllerde, spiro-OMeTAD yapısındaki spirobifluoren birimi, bir piren ile değiştirilmiştir (PY-1, PY-2 ve PY-3; Şekil 2.13). Metoksi (-OCH₃) grupları, bu piren bazlı HTM'lerde de mevcuttur, ancak piren halkasına para pozisyonundan (spiro-OMeTAD yapısında olduğu gibi) meta veya orto pozisyonlarına kadar değiştirilmiştir. Aslında, -OCH₃ grupları, malzemelerin yalnızca HOMO seviyelerinin değişimine sebep olmaz, bunun yanında spiro-OMeTAD'ın elektronik özelliklerini de kontrol etmede önemli bir rol oynar. Buna ek olarak, malzemenin alttaki perovskit tabakasına sabitlenmesinden de sorumludur [56,57]. Doğrudan piren çekirdeğine bağlı olan N,N-di-p-metoksi fenil amin (Şekil 2,12'deki X) içindeki metoksi gruplarının elektron verici etkisi elektron yoğunluğunu arttırmıştır. Elektron yoğunluğunu artırarak, hem HOMO hem de LUMO enerji seviyeleri (dolayısıyla bant aralığı enerjisi) sadece metoksi eklenerek değiştirilmiştir. Sonuç olarak, %12,4'lük yüksek bir PCE (PY-3) elde edilmiştir. PY-1, boşluk enjeksiyonu için yetersiz itici güç nedeniyle daha düşük verimlilik (%3,3) sergilemiştir. İyi bilinen spiro-OMeTAD, benzer üretim koşulları altında %12.7'lik bir PCE göstermiştir. Spiro-OMeTAD içeren güneş hücrelerinin PY-3 ile karşılaştırıldığında biraz daha yüksek olan PCE değeri, daha yüksek kısa devre akımından (J_{SC}) kaynaklanmıştır, yani PY-3 hücreleri için elde edilen 21 mA cm⁻²'ye karşı 20,2 mA cm⁻², ve daha yüksek açık devre voltajı (V_{OC}), yani 1,01 V (spiro-OMeTAD) ve 0,93 V (PY-3) elde edilmiştir. Bu, spiro-OMeTAD HTM aracılığıyla daha verimli yük toplama ve TiO2'deki elektronların yarı-Fermi seviyesi ile spiro-OMeTAD'ın HOMO düzeyi arasında daha iyi eşleşme olduğunu gösterir. Tersine, referansa göre PY-3 cihazları için daha yüksek bir dolum faktörü elde edilmiş, yani %69,5 (PY-3) ve %59,5 (spiro-OMeTAD) elde edilmiştir. Dolum faktörü, seri direnç ve şönt direnci ile ilgilidir ve PY-3 HTM'nin gelişmiş boşluk taşıma ve elektron bloke etme yetenekleri, fotojenere edilmiş yükler için rekombinasyonun azalmasına ve dolayısıyla daha yüksek doldurma faktörünün elde edilmesine neden olmuştur. Aslında, piren merkezinin arilamin türevlerine dahil edilmesi, spiro-OMeTAD'ınkinden daha üstün bir elektron bloke etme yeteneğine sahip HTM'lerle sonuçlanırken, aynı zamanda sentez maliyetlerini de daha düşük tutmuştur [57].



Şekil 2.12: Piren bazlı HTM'lerin yapıları: PY-1, PY-2, PY-3. PCE (%).

Tablo 2.1: Pirene bazlı HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE değerleri.

Kategori	HTM	HTM, PCE (%)	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Piren bazlı	PY-1	3,3	12,7
	PY-2	12,3	12,7
	PY-3	12,4	12,7

2.13.3.2 Truksen merkezli HTM'ler

Spiro-OMeTAD'a alternatif HTM'lerle ilgili makalelerin çoğu, rekabetçi verimlilikler elde etmek için katkı maddelerinin (spiro-OMeTAD yapısında olduğu gibi) kullanıldığını varsayarken, Chen ve çalışma grubu, OMeTAD terminalleri ve hekzil yan zincirleri olan bir C3h truksen çekirdeği tasarladılar (Şekil 2.13, a) [58]. Düzlemsel, esnek olmayan ve tamamen konjuge merkez (*core*) yapıya sahip, bozulmamış malzemenin kabaca 10^{-3} cm²V⁻¹s⁻¹'lik mükemmel bir elektron boşluğu hareketliliğine sahiptir. Bu değer spiro-OMeTAD ve politriarilaminden (10^{-5} ve 10^{-4} cm²V⁻¹s⁻¹ arasında) neredeyse iki kat daha yüksektir. Gerçekten de, yüksek elektron boşluğu mobilitesi, herhangi bir harici katkı maddesi eklemeden, %18.6'lık mükemmel bir PCE'ye sahip cihazlar üretilmiştir [58]. Rakstys ve çalışma gurubu, ucuz başlangıç malzemeleri ve düşük üretim maliyetleri için basit sentetik prosedürler kullanarak iki boyutlu triazatruxen bazlı türevi (Şekil 2.13, b) tasarlamış ve sentezlemiştir [59]. Düzlemsel bir triazatruxen çekirdeği ve elektronca zengin metoksi mühendisliği yapılmış yan kolları içeren bu merkezi simetrik yıldız şeklindeki HTM'ler, perovskit yüzeyi ile verimli bir şekilde etkileşime girmiştir. Bu çalışma da FAPbI₃ 0,85 ile MAPbBr₃ 0,15 ikili perovskit bileşimi kullanılmıştır. Bu sentezlenen HTM'lerin HOMO enerji seviyesinden perovskitte boşluk enjeksiyonu, spiro-OMeTAD dan daha yüksek verimililik sergilemiştir.

Tablo 2.2: Truksen çekirdekli HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si.

Kategori	HTM	HTM, PCE (%)	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Truksen çekirdekli	а	18,6	16,00
	b	11,5	17,10



Şekil 2.13: Bir truxene (Trux) çekirdeğine dayalı HTM'ler.

2.13.3.3 Fenotiyazin bazlı HTM'ler

Fenotiyazin heterosiklik, yüksek mobiliteye sahip organik yarıiletken malzemelerin tasarımında önemli bir rol oynar. Mükemmel optik, elektrokimyasal ve termal

özellikleri nedeniyle fenotiyazin bazlı duyarlaştırıcılar, DSSC'lerde büyük performansla yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda, Grisorio ve çalışma grubu, aromatik bağlayıcıda farklılık gösteren iki fenotiyazin bazlı molekül tasarladı ve sentezlediler (PH-I ve PH-II; şekil 2.14) [60]. PH-I ve PH-II, sırasıyla diarilamin veya triarilamin gruplarını bir fenotiyazin çekirdeğe bağlayarak basit Buchwald-Hartwig ve Suzuki-Miyaura yötemini kullanarak sentezlendiler. PSC'lerde HTM olarak kullanıldığında, PH-I %2,1'lik zayıf bir güç dönüşüm verimliliğine verirken, diğer yandan PH-II, spiro-OMeTAD (%17,7) HTM ile elde edilene yakın %17,6'lık bir sonuç vermiştir [60]. PH-II'nin oksidasyon potansiyeli -5,02 eV iken spiro-OMeTAD'ın oksidasyon potansiyeli -5,15 eV olarak bulunmuştur. Bu durum nedeniyle yüksek V_{OC} sonuçları elde edilmiştir. PH-II hücreleri için 1,11 V'a karşılık elde edilen sonuca kıyasla PH-I cihazları için 0,82 V olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PH-I'nin (-4,77 eV) Perovskit (-5,4 eV) göre daha düşük oksidasyonu, perovskitten PH-I'nin HOMO seviyesine daha etkili boşluk transferini yapmıştır. PH-I ve PH-II'nin önemli ölçüde farklı fotovoltaik davranışı, perovskit HTM arayüzünde yük transfer dinamikleri sırasında moleküllerin stabilitesini etkileyen elektron yoğunluk dağılımının modülasyonu ile açıklanmıştır.

Tablo 2.3: Fenotiyazin bazlı HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si.

Kategori	HTM	PCE (%), HTM	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Fenotiyazin bazlı	PH-I	2,1	17,7
	PH-II	17,6	17,7



Şekil 2.14: Fenotiyazin bazlı HTM'ler.

2.13.3.4. Akridin-, tiyofen-, bifenil-, bitiyofen-, tetratiyofen- ve fenil bazlı HTM'ler

Chao ve çalışma grubu, 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridin merkezli, iki aşamadan oluşan kolay bir sentetik prosedürle hazırlanan ve yüksek reaksiyon verimleri olan akridin bazlı boşluk iletim malzemesi (AC-I; şekil 2.15) bildirmiştir [61]. Aslında AC-I, hazırlanması oldukça karmaşık sentetik stratejiler gerektiren spiro-OMeTAD'a özgü spirobifluoren merkezi içermez. Boşluk iletim değeri (10⁻³cm²V⁻¹s⁻¹ düzeyinde, Li-TFSI ve bütil piridin gibi katkı maddelerinin katkısıyla) spiro-OMeTAD'ankiyle karşılaştırılabilir ve HOMO seviyesi (-5,03 eV) spiro-OMeTAD'dan (-4,97 eV) biraz daha düşük tespit edilmiştir. AC-I, perovskit cihazı için HTM olarak kullanıldığında, HTM kalınlık optimizasyonundan (~250 nm) sonra, aynı koşullar altında spiro-OMeTAD (%16,26) ile karşılaştırılabilir %16,42'lik bir güç dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Bu nedenle, akridin bazlı türevler, spiro-OMeTAD'a düşük maliyetli alternatifler olabileceği gösterilmiştir. AC-I'in sentetik maliyetlerinin, spiro-OMeTAD'ın maliyetlerinin yaklaşık yarısı kadar olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca AC-I, spiro-OMeTAD'a karşı yüksek verimle daha büyük miktarlarda sentezlenebiliceği tespit edilmiştir [61].

Liu ve çalışma grubu, dibromo tiyofenin arilamin ile basit bir tek aşamalı sentez yoluyla iki tiyofen içeren HTM (Thio-I ve Thio-II; Şekil 2.15) sentezlenmiştir [62]. İki HTM'de tiyofen π -bağlayıcı üzerindeki arilamin kısımlarının pozisyonu, hesaplamalı ve deneysel çalışmalar yoluyla PSC performansına bağlanmıştır. Thio-II, Thio-I'nin 3,4- pozisyonuna kıyasla 2,5- pozisyonunda uygun konjugasyonu nedeniyle Thio-I'den daha iyi boşluk hareketliliği göstermiştir. Sonuç olarak, Thio-I içeren HTM ile elde edilenden %40 daha yüksek olan, Thio-II bazlı bir PSC'de %15,13'lük iyi bir genel güneş hücresi performansı elde edilmiştir. Bu, HTM'lerin uygun geometrisinin gelişmiş PSC performansı ile sonuçlandığını göstermiştir. Aynı çalışmada, benzer koşullar altında 20 mg mL⁻¹ konsantrasyonda HTM olarak spiro-OMeTAD benimsendiğinde, şaşırtıcı derecede düşük bir performans (PCE = %8,83) elde edilmiştir. Ancak spiro-OMeTAD konsantrasyonu 73 mg mL⁻¹'e kadar artırıldığında, PCE %15,63'e kadar yükselmiştir.

Pham ve çalışma grubu, geleneksel Suzuki reaksiyonları gerçekleştirerek [63] (BPH-I, BPH-II; Şekil 2.15) bifenil bazlı, düşük maliyetli ve yüksek performanslı iki HTM sentezlenmişlerdir. Özellikle, BPH-II bazlı hücreler %16,42'lik bir PCE sergilemiştir (spiro-OMeTAD, %16,81'lik verim vermiştir), bu da BPH-II'nin spiro-OMeTAD alternatif olarak düşük maliyete sahip olabileceğini düşündürmektedir. Cihaz kararlılığı ile ilgili olarak, BPH-I ve BPH-II'ye dayalı PSC'ler, spiro-OMeTAD cihazlarına benzer şekilde, 10 gün sonra ilk performansının neredeyse %87'sini korumuştur.

Rakstys ve çalışma grubu, bitiyofen bazlı bir türev (2,2J,7,7J-tetrakis-(N,NJ-di-4metoksifenilamin)dispiro-[fluoren-9,40-ditiyeno[3,2-c:20,30-e]]oksepin-6J,9JJfluoren], BTHIO; Şekil 2.15) geliştirmişlerdir ayrıca performansını, kararlılığını ve kristalografisini incelemişlerdir [64]. Yeni bir dispiroksepin türevi olan BTHIO, basit bir üç aşamalı sentetik prosedür ve düşük maliyetli başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlandı. PSC hücrelerinde HTM olarak kullanıldığında, benzer koşullar altında spiro-OMeTAD referans hücresininkinden (%18,8) biraz daha yüksek verimle (%19,4) cihaz çalışmıştır. Ayrıca, BTHIO, spiro-OMeTAD tabanlı hücrelere kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiş kararlık sergilemiştir.

Çok yakın tarihli bir raporda, Zimmermann ve çalışma grubu alkoksi grupları (sırasıyla metil, bütil, heksil ve 33eşil) bakımından birbirinden farklı olan, elektronca zengin tetratiyofen merkezli HTM'ler (TETRATH-I–IV; Şekil 2.15) tasarlanmıştır [65]. Tüm bu türevlerin sentezlenmesi ve saflaştırılması kolaydır. Ayrıca, TETRATH-I, geleneksel spiro türevine kıyasla daha yüksek termal stabilite ve performans (PCE = %18,1) göstermiştir. Farklı alkil gruplarının eklenmesiyle, tetratiyofen merkezinin çözünürlüğü artmış, ancak aynı zamanda verimlilik %9,7'ye kadar dramatik bir şekilde azalmıştır (TETRATH-IV). TETRATH-I durumunda, dönü kaplamadan önce 100 °C sıcaklığa ısıtılarak çözünürlük arttırılmıştır. PSC performansı, ısıtmadan sonra yüksek bir seviyede kalmış, ancak geleneksel spirotürevi için benzer bir deney yapıldığında, PCE 70 °C'ye ısıtıldıktan sonra önemli ölçüde azalmıştır. Bu, tetratiyofenin, yüksek performansı, termal olarak kararlı ve düşük maliyetli PSC'lerin tasarımını mümkün kılabileceğini göstermiştir [66].

Chen ve çalışma grubu basit bir HTM bildirmiştir (3,6-difloro-N1,N1,N2,N2,N4,N4,N5,N5-oktakis(4-metoksifenil)benzen-1,2,4,5-tetraamin,

DFTAB), ticari olarak mevcut başlangıç malzemeleri [66] kullanılarak tek adımlı sentez yoluyla elde edilmiştir. Bu HTM PSC'de kullanıldığında, düşük histerizis ile %10,4'lük bir PCE'ye yol açmıştır. DFTAB ilave iyonik katkı maddeleri olmadan kullanıldığında, ilgili cihaztan %6'lık kararlı bir PCE verimliliği elde edilmiştir. Düşük maliyetli ve kolay sentez, özellikle dopant maddelerinden kaçınmanın PSC'lerin uzun vadeli kararlılığını önemli ölçüde artıracağı düşünülmüştür. Bu HTM'yi gelecekteki büyük ölçekli uygulamalar için umut verici kılmıştır.







TETRAH-IV, R- Decyl

Şekil 2.15: Akridin-, tiyofen-, bifenil-, bitiyofen-, tetratiyofen- ve fenil bazlı HTM'ler.

Kategori	HTM	HTM, PCE (%)	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Acridine	AC-I	16,42	16,26
Thiophene	Thio-I	9,05	8,83
	Thio-II	15,13	8,83
Biphenyl	BPH-I	13,27	16,81
	BPH-II	16,42	16,81
Bithiophene	BTHIO	19,40	18,80
Tetrathiophene	TETRATH-I	18,13	17,80
	TETRATH-II	17,30	17,80
	TETRATH-III	15,70	17,80
	TETRATH-IV	9,70	17,80
Difluorobenzen	DFTAB	10,40	15,00

Tablo 2.4: Akridin-, tiyofen-, bifenil-, bitiyofen-, tetratiyofen- ve fenil bazlı HTM'ler HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si.

2.13.3.5 Triazin bazlı HTM'ler

Ko ve çalışma grubu, boşluk iletim grubu (tiyofen veya fenil) ve elektron verici kısım olarak dimetoksitrifenilamin ile farklılık gösteren elektron eksikliği olan triazin merkezli elektron verici (*donor*) HTM'ler (TRIAZ-I ve TRIAZ-II; Şekil 2.16) sentezlemişlerdir [67]. Hem TRIAZ-I hem de TRIAZ-II, spiro-OMeTAD'ınkine benzer boşluk iletim hareketliliği göstermiştir. PSC'lerde HTM'ler olarak kullanıldığında, TRIAZ-I, daha yüksek fotoakım ve dolum faktörü nedeniyle TRIAZ-II'den (sırasıyla %12,5 ve %10,90 verimlilik) daha iyi performans sergilemiştir. Benzer koşullar altında, spiro-OMeTAD tabanlı PSC, %13,45'lik bir PCE göstermiştir. Lim ve çalışma grubu iki triazin yıldız merkezli HTM sunmuştur. (TRIAZ-III ve TRIAZ-IV; Şekil 2.16) [67]. Elektron bakımından zengin indeno[1,2-b]tiyo parçasının varlığından dolayı TRIAZ-IV'ün absorpsiyon bandında kırmızıya kayma ve TRIAZ-III'e kıyasla daha iyi boşluk hareketliliği sergilediğini bulmuşlardır. Bu iki malzeme, spiro-OMeTAD (%13,8) ile karşılaştırılabilir

mükemmel PCE'lere (TRIAZ-III ve TRIAZ-IV için sırasıyla %13.2 ve %12.6) yol açmıştır.

Kategori	HTM	HTM, PCE (%)	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Triazin bazlı	TRIAZ-I	12,5	13,45
	TRIAZ-II	10,9	13,45
	TRIAZ-III	13,2	13,80
	TRIAZ-IV	12,6	13,80

Tablo 2.5: Triazine bazlı HTM'ler HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si.



Şekil 2.16: Triazin bazlı HTM'ler.

2.13.3.6 Benzotrityofen ve karein bazlı HTM'ler

Ontoria ve çalışma grubu farklı trifenilamin türevleri ve benzotritiyofen [68] arasında doğrudan çapraz bağlama reaksiyonları ile üç benzotritiyofen bazlı HTM (BZTR-I, BZTR-II ve BZTR-III; Şekil 2.17) sentezlemişlerdir. Bu bileşikler, PSC'lere daha fazla uygulandığında, BZTR-I, BZTR-II ve BZTR-III için sırasıyla %16, %17 ve %18,2'lik PCE'ler göstermiş; bu, aşağıdaki referans benzer koşullarda spiro-OMeTAD (PCE = %18.1) ile karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilmiştir. BZTR-III'ün yüksek performansı, bu HTM'nin iyi iletkenliğinden ve HOMO seviyesinin perovskit değerlik bandına enerjtik açıdan uyumlu olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı doğrultuda Benito ve çalışma grubu 3 ve 4 kollu HTM hazırlamışlardır (BZTR-IV ve BZTR-V; Şekil 2.17) ve optik, elektrokimyasal, fotofiziksel özelliklerini ve PSC performanslarını incelemişlerdir [69]. Bu bileşikler 430 °C'ye kadar kararlılık göstermiş ve bunlardan üretilen fotovoltaik cihazlar, BZTR-IV için %19 ve BZTR-V için %18,2'lik PCE verimliliği sergilemişlerdir. BZTR-IV türevi ile elde edilen daha yüksek verim, perovskit yapısı ile olumlu etkileşimlere ve daha iyi boşluk üretimini yol açan cis-kükürt düzenlemesi ile ilgili olabiliceğini öngörmüşlerdir. Paek ve calışma grubu yakın zamanda, squarain tabanlı (SQ-H, SQ-OC₆H₁₃; Şekil 2.17) HTM'ler tasarlayarak, bunları PSC'lerde mükemmel ışık absorplayacı olarak sentezlemişlerdir [70]. Bu HTM'ler, spiro-OMeTAD referansıyla (PCE %15,33) karşılaştırılabilir, %14,74 (SQ-H) ve %14,73 (SQ-OC₆H₁₃) gibi mükemmel PCE'e sonuçlar elde etmişlerdir. Aynı grup tarafından bu malzemelerin açık havada kararlılılıkları araştırılmış ve SQ-H için, 300 saatlik ortam maruziyetinin ardından PCE değerinin yalnızca %12 düştüğünü, SQ-OC₆H₁₃ için PCE'de herhangi bir değişiklik olmadığını tespit edilmiştir.

Kategori	HTM	HTM, PCE (%)	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Benzotrityofen	BZTR-I	16,00	18,10
	BZTR-II	17,00	18,10
	BZTR-III	18,20	18,10
	BZTR-IV	19,00	18,90
	BZTR-VHYX	18,20	18,90
Squarin bazlı	SQ-H	14,74	15,33
	SQ-OC ₆ H ₁₃	14,73	15,33

Tablo 2.6: Benzotritiofen ve karein bazlı HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si.









Şekil 2.17: Benzotrityofen (BZTR)- ve squarin (SQ) bazlı HTM'ler.

2.13.3.7 Fluoren ve spiro-fluoren bazlı HTM'ler

Cihaz kararlılığına odaklanan Reddy ve çalışma grubu, Suzuki eşleştirme reaksiyonunu kullanarak fluoren bazlı HTM (FL-III; Şekil 2.18) geliştirmiştir. Moleküler tasarımlarında, spiro-fluoren, iki farklı taraftan oluşan bir terminal fluoren grubuna sahipken, karbazol, trifenilamin merkezinin üçüncü koluna bağlanmıştır [71]. Gösterilen molekül için de HOMO seviyesi spiro-OMeTAD ile uyumluydur. Ek olarak, bu moleküler yapı yüksek boşluk mobilitesi, uzun vadeli kararlılık ve iyi çözünürlük sergilemiştir. Bu tür üstün özelliklerden dolayı, PSC'de ve organik hetero-bağlantıda kullanılmıştır. FL-III için rapor edilen PCE, spiro-OMeTAD referansından (%16,67) daha yüksek, %17,25 bulunmuştur.



Şekil 2.18: Yüksek performanslı PSC'ler için fluoren bazlı HTM'ler.

Organik HTM'lerin en ilginç örneklerinden biri, yakın zamanda Saliba ve çalışma grubu tarafından önerilenidir [72]. Bu yeni bileşik, 2J,7J-bis(bis(4metoksifenil)amino)spiro[siklopenta[2,1-b:3,4-bJ]ditiyofen-4,9J-fluoren] (FDT; Şekil 2.19), asimetrik bir fluoren-ditiyofen çekirdeği, N,N-di-p-metoksifenilamin kullanılarak sentezlenmiştir. FDT, spiro-siklopentaditiofen donör grupları türevlerinin ilginç optoelektronik özellikleri temelinde tasarlanmıştır. Spiro-OMeTAD yerine mezoskopik konfigürasyon kullanıldığında, küçük moleküllü HTM'ler için bildirilen en yüksek PCE'lerden birine, yani %20,2'ye kadar ulaşmıştır. FDT'nin avantajları, malzemenin düşük maliyetli (~60 \$/g) olması ve çözeltisinin tehlikeli klorobenzen yerine toluenden hazırlanmasıdır [72]. Bu sonuçlar özellikle ilginçtir; çünkü FDT merkezinin moleküler mühendisliği ile yüksek performansa sahip yeni HTM'lerin tüm sınıfını işaret etmektedirler.



Şekil 2.19: Spiro-fluoren bazlı HTM'ler.

Tablo 2.7: Fluoren ve spiro-fluoren bazlı HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si.

Kategori	HTM	HTM, PCE (%)	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Fluoren	FL-III	17,25	16,67
Spiro-fluoren bazlı	FDT	20,20	19,70

2.13.3.8 Karbazol bazlı HTM'ler

Karbazol bazlı türevler, OLED'ler, DSSC'ler ve PSC'ler için yük taşıma malzemeleri olarak çok yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Makul sentetik maliyetleri, karbazol birimindeki reaktif bölgelerin çok yönlülüğü ve mükemmel yük taşıma özellikleri ile birlikte yoğun lüminesans ve tersinir oksidasyon süreçleri gibi ilginç fotofiziksel özellikleri, bu alanda PSC'ler için düşük maliyetli HTM'ler için çok uygundur.

Zhu ve çalışma grubu 2,7- ve 3,6- pozisyonlarında farklılık gösteren bir karbazol türevi sentezlediler (CA-XX Şekil 2.20). Bu malzemelerden başka olarak 2,7- pozisyonundan substitüe edilmiş türevler de sentezlenmiş bu türevlerin yüksek derecede bükülmüş yapıları nedeniyle hem iyi çözünürlük hem de %16,74 gibi yüksek PCE sergiledikleri tespit edilmiştir [73].

Wu ve çalışma grubu yakın zamanda, akseptör özelliğe sahip olan benzotiadiazol (BT) merkezli (CA-XXIII; Şekil 2.20) [74] karbazol bazlı bir HTM bileşiği sentezlemişlerdir [75]. CA-XXIII'deki bifenil yapıları arasına BT biriminin eklenmesi, moleküller arası etkileşimleri etkili bir şekilde geliştirerek, yük aktarımın, boşluk iletimini ve malzemenin termal kararlılığını arttırmıştır. Ayrıca, CA-XXIII türevinden daha iyi yük toplama ve taşıma özellikleri sergilemiştir. Bir PSC cihazında HTM olarak kullanıldığında, CA-XXIII için PCE %16,87, spiro-OMeTAD %15,53'dan daha yüksek verim elde edilmiştir.



Şekil 2.20: Karbazol bazlı HTM'ler.

Tablo2.8: Karbazole bazlı HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si.

Kategori	HTM	HTM, PCE (%)	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Karbazol bazlı	CA-XX	16,74	15,01
	CA-XXIII	16,87	15,53

2.13.3.9 Diğer küçük moleküllü HTM'ler

Zong ve çalışma grubu binaftol grubuna aromatik veya alifatik bağlantıda farklılık gösteren iki yeni binaftol bazlı tasarım (NPH-I, NPH-II; Şekil 2.21) önermişler [76]. Elektrokimyasal ölçümler, her iki malzemenin HOMO enerji seviyelerinin sırasıyla NPH-I ve NPH-II için -5,41 ve -5,39 eV perovskitin enerji seviyesi ile uyumlu ve PCE değerlerinin spiro-OMeTAD referansına benzer olduğunu göstermiştir. Li ve çalışma grubu π -bağlayıcı birimini değiştirerek iki farklı HTM sentezlemişlerdir (bifenil ve karbazol; OMe-I, OMe-II; şekil 2.21) [77]. Bu grubun başka bir çalışmasında [105], HTM'lerin çekirdek biriminde karbazol kulanılarak, OMe-II ve OMe-I için sırasıyla %18,34 ve %16,14'lük PCE'e verimleri elde edilmiştir. OMe-II'nin daha yüksek verimliliği, daha iyi boşluk iletimi sergilemesinden kaynaklanmıştır (OMe-II için 2,26×10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹ iken OMe-I için 7,83×10⁻⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹). Nazım ve çalışma grubu yakın zamanda 3 tane düşük maliyetli tiazolo[5,4-d]tiyazol bazlı HTM sentezlemişlerdir (Thiazo-II ve Thiazo-III; Şekil 2.22) [78].





NPH-II

Şekil 2.21: Diğer organik HTM'ler.

CH₃NH₃PbI₃ ile enerjitik olarak ayarlanmış HTM'ler Thiazo-II, Thiazo-I ve Thiazo-III için sırasıyla %10,60, %4,37 ve %8,63'lük bir PCE verimi sergilemişlerdir. Özellikle, tiazolo[5,4-d]tiyazol merkezinde bir furan birimi bulunan Thiazo-II, perovskit film ile iyi bir arayüz uyumu sağlayarak, foto-uyarılmış perovskit tabakasından ultra hızlı ve tam moleküller arası boşluk transferine izin verimiştir. Üç yeni tetrafenilmetan (TPM)-arilamin bazlı HTM (anizol, Ph-TPM ve hacimli arilamin yan grupları DPA veya TPMA, DPA-TPM ve TPA-TPM; Şekil 2.26) bileşikleri Liu ve çalışma grubu tarafından rapor edilmiştir [79]. Bu 3 yeni HTM bileşikleri kullanılarak yapılan PSC'ler, sırasıyla %4,62, %9,33 ve %15,06'lık PCE değerlerine ulaşırken, benzer koşullar altında spiro-OMeTAD, %15,49'luk bir PCE değeri sergilemiştir.



Thiazol-I



Thiazol-II



Şekil 2.22: Diğer organik HTM'ler

Son olarak, merkezinde 3,4-etilendioksi tiyofen (EDOT) içeren bir bileşiğin tasarımı (EDOT-AZO; Şekil 2.22) HTM'nin maliyetlerini düşürme konusunu ele alan Petrus ve çalışma grubunun çalışmasında gösterilmiştir. EDOT-AZO, ucuz başlangıç malzemeleri kullanılarak ortam koşulları altında EDOT'un amin ve aldehitinin basit tek bir aşamalı Schiff bazı ile etkinleştirilmesinden sentezlenmiştir. Gerçekten de, şu anda, EDOT-AZO, PSC'ler bağlamında şimdiye kadar bildirilen en ucuz HTM'dir (EDOT-AZO'nun maliyeti sadece 10 \$/g'dır). Bu çalışma, basit kimyasal prosedürler izleyerek ve uygun maliyetli hammaddeler kullanarak, yan ürün olarak sadece suyun çıktığı, yüksek performanslı bir bileşik sentezlemenin mümkün olduğunu göstermesi bakımından oldukça önemlidir. EDOT-AZO, düzlemsel CH₃NH₃PbI₃ PSC'lerde HTM olarak kullanıldığında, spiro-OMeTAD bazlı PSC'lerle %11,9 karşılaştırılabilir bir performansa PCE %11 ulaşmıştır.

Kategori	HTM	HTM, PCE (%)	PCE (%), Spiro-OMeTAD
Naftalin (NPH)	NPH-I	10,05	10,06
	NPH-II	8,66	10,06
Di- ve tetra-	OMe-I	18,34	-
fenilmetan (DPA-TPM, TPA-TPM)	OMe-II	16,14	-
	Thiazo-I	10.60	-
	Thiazo-II	4,37	-
	Thiazo-III	8,63	-
	Ph-TPM	4,62	15,49
	DPA-TPM	9,33	15,49
	TPA-TPM	15,06	15,49
Etilendioksitiyofen	EDOT-AZO	11,00	11,90

Tablo 2.9: Diğer küçük moleküllü HTM'ler için PCE özeti. Karşılaştırma için, spiro-OMeTAD içeren ilgili referans hücrelerinin PCE'si.

Bölüm 3

Deneysel Kısım

3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Fenoksazin, 1,4-bütansulton, 2,7-dibromofluoren, tetrabutilamonyum heksaflorofosfat, sodyum hidrür, tetrabutilamonyum heksaflorofosfat, [1,1'bi(difenilfospino) ferrosen]dikloropaladyum(II) (Pd(dppf)Cl₂) Sigma-Aldrich'den satın alındı. 1,2-Dimetoksi etan (DME), tetrahidrofuran (THF), etanol, susuz N,Ndimetilformamid (DMF), susuz izopropil alkol, diklorometan (DCM), aseton, heksan ve dietil eter gibi tüm çözücüler Alfa-Aesar firmadan satın alındı. Potasyum karbonat (K₂CO₃), luminesans Technology Corp.'tan (LUMTEC) satın alındı.

UV-Vis ve emisyon ölçümleri kuvartz küvetler içerisinde Analytic JENA S 600 UVvis spektrofotometre ve PTI-QM1 floresans spektrofotometre cihazları kullanılarak yapılmıştır.

¹H ve ¹³C NMR (Varian-400 MHz) spektrumları, çözücü olarak CHCl₃-d ve D₂O ve dahili bir standart olarak TMS kullanılarak 25 °C'de kaydedildi.

3.2 Sentezlenen Bileşikler

Bu tez kapsamında organik yapılı ve yarıiletken özelliğe sahip 2 tane bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşikler literatürde daha önce rapor edilmemiştir. KM-1 tek basamakta sentezlenirken KM-2 iki basamakta sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşilerin moleküler yapıları aşağıda gösterilmiştir.



KM-1



Şekil 3.1 Sentezlenen bileşiklerin moleküler yapıları.

3.2.1 Sentezlenen Bileşiklerin Tepkime Koşulları

3.2.1.1 KM-1 bileşiğinin sentezi

Kuru THF içine fenotiyazin ve NaH ilave edilerek Ar gazı altında 1 saat bekletildi. Daha sonra 1,4-bütansulton damlatma hunisinden tepkime ortamına damla damla eklendi. Oluşan karışım oda sıcaklığında 20 saat boyunca karıştırıldı. Ardından ortamdaki THF uçurularak geriye kalan sıvı sırasıyla CH₂Cl₂ ve etilastat ile yıkanarak safsızlıklarından arındırıldı. Beyaz katı madde elde edildi.

¹**H NMR (400 MHz, D₂O, ppm):** δ 6,8-6,84 (t, 2H), 6,80, 6,78 (d, 2H), 6,61-6,53 (m, 4H), 3,47-3,38 (m, 2H), 2,55-2,51 (t, 2H), 1,54- 1,41 (m, 4H).

¹³C NMR (**400** MHz, **D**₂**O**, **ppm**): δ 144,61, 127,31, 127,17, 123,90, 122,32, 115,47, 69,73, 60,92, 50,51, 45,90, 30,04, 27,31, 25,12, 21,55, 20,69, 20,49.



Şekil 3.2: KM-1 bileşiğinin sentez şeması



Şekil 3.3: KM-1 molekülünün ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.4: KM-1 molekülünün ¹³C NMR spektrumu.



Şekil 3.5: KM-1 molekülünün FTIR spektrumu.

3.2.1.2. Benzenamin, 4,4'-(9*H*-fluoren-2,7-diil)bis[*N*,*N*-difenil [KM-2] Sentezi

Birinci Basamak

Bu tepkimenin tamamı Ar gazı altında gerçekleştirildi. 100 ml'lik standart bir Schlenk tüpüne 4-(difenilamino)benzen-1-boronik asit 332 mg (molekül ağırlığı 289.14, 115×10^{-5} mol) bileşik ve 2,7-dibromofloren 150 mg (molekül ağırlığı 324.01, $46x10^{-5}$ mol) 20 ml DME (1.2-dimetoksietan) içinde eklendi. 5 dakika sonra tepkime ortamına K₂CO₃ (1 mL; 1 M) ve katalizör olarak 18 mg Pd(dppf)Cl₂ eklendi. Oluşan çözelti 90°C'ye artırıldı ve gece boyunca Ar altında karışmaya bırakıldı. Tepkimenin seyri ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Tepkimeden elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (SiO₂, CH₂Cl₂/n-heksan: 1/1) işlemine tabi tutuldu ve elde edilen ham ürün kristallendirildi (etilasetat).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7,83-7,81 (d, 2H), 7,75 (s, 2H), 7,61-7,59 (d, 2H), 7,55-7,53 (m, 4H), 7,29-7,25 (m, 9H), 7,17-7,14 (m, 12H), 7,05-7,02 (t, 4H), 4,00 (s, 2H).

¹³C NMR (**400** MHz, CD<u>Cl</u>₃, ppm): δ 147,80, 147,14, 144,24, 140,38, 139,29, 127,90, 125,68, 124,50, 124.14, 123,39, 123,02, 120,26, 77,50, 77,17, 76,86, 37,19.



Şekil 3.6: Benzenamine, 4,4'-(9H-fluorene-2,7-diyl)bis[N,N diphenyl molekülünün ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.7: Benzenamine, 4,4'-(9H-fluorene-2,7-diyl)bis[N,N diphenyl molekülünün ¹³C NMR spektrumu

İkinci basamak

100 ml'lik standart Schlenk tüpüne, Ar gazı altında kuru THF içinde karıştırılan KtBuO ve TBAPF₆ (1:1 oranında) koyuldu. Tepkimenin başında bileşikler tam olarak çözünmedi ve çözeltinin rengi 10 dakika sonra beyazdan açık sarıya dönüştü. 20 saat sonra beyaz katı tuz (KPF₆) tepkime ortamında çöktü. Bu sırada (a) maddesi ekledi, ardından reaksiyona 1,4-bütanuülton eklendi ve tepkime çözeltisinin rengi turuncuya dönüştü, 14 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Tepkime sonunda elde edilen ham ürün DCM ile çözüldü ve dietil eter ile çökeltme işlemi gerçekleştirildi.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7,88; 7,87 (d, 2H), 7,70; 7,68 (d,d 2H), 7,56; 7,54 (d, 2H) , 7,50; 748 (d,d 4H), 3,16-1,12 (m, 26H), 1,45–136 (m, 26H), 1,00–0.97 (t, 37H).

¹³C NMR (**400** MHz, CD<u>Cl</u>₃, ppm): δ 194,16; 147,89; 147,57; 142,72; 141,59; 135,31; 133,45; 132,73; 129,46; 127,51; 124,75; 123,59; 123,32; 122,49; 120,82; 77,47; 77,14; 76,83; 65,98; 58,57; 23,94; 19,64; 15,39; 13,62.



Şekil 3.8: KM-2 bileşiğinin sentezin şeması.



Şekil 3.9: KM-2 molekülünün ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.10: KM-2 molekülünün ¹³C NMR spektrumu.



Şekil 3.11: KM-2 molekülünün FTIR spektrumu.
3.3 Optik Ölçümler

Absorpsiyon spektrumları, optik aralığı 190-1100 nm olan bir Shimadzu UV spektrofotometresi 1700 içinde 1 cm yol uzunluğundaki kuvars hücreler kullanılarak diklorometan ve DMF çözücülerinde kaydedildi.

Sıvı faz fluoresans spektrumları, 250-1600 nm dalgaboyu aralığında bir PMT (UV-Vis) ve InGaAs (NIR) dedektörleri ile Horiba Jobin Yvon Lrd'den Spectrofluorimeter Fruorolog'da 1 cm yol uzunluğu (eninde) kuvars küvetleri kullanılarak yapıldı.

KM-1 ve KM-2 bileşiklerinin bant aralığının enerjisi (E_{0-0}) Denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır:

 $E_{Optik} = \frac{1241}{\lambda}$

 λ_{0-0} dalga boyu başlangıcıdır ve değeri seyreltilmiş çözeltilerde kaydedilen normalize absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının kesişiminden alınır.



Şekil 3.12: KM-1 bileşiğinin UV-Vis ve fluoresans spektrumları



Şekil 3.13. KM-2 bileşiğinin UV-Vis ve fluoresans spektrumları.

Molekül yapıları incelendiğinde KM-1asborpsiyonun fenokzasin haklasında kaynaklandığı görülmektedir. KM-1 molekülünün molekül için elektron tranferi yapmaması nedeniyle tek bir pik gözlenmiştir. KM-2 molekülüne bakıldığında ise 2 tane amin grubu vardır. Bunun sonucu olarak bileşiğin absorpsiyon grafiğinde amin grubuna ve aromatik halkalara ait 2 tane pik gözlenirken, 1 tane de molekül için elektron tranferinden kaynaklı pik gözlenmiştir. Molekül içi elektron transferi zayıf olduğu için pik şiddeti de düşük olmuştur.

3.4 Termal Ölçümler

Bileşiklerin termal davranışları TGA/SDTA851 (Mettler-Toledo) cihazında, DSC analizi ise DSC822e (Mettler-Toledo) kalorimetresi kullanılarak 30-450 °C aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.14 KM-1 ve KM-2 bileşiklerinin TGA termogramlar.



Şekil 3.15 KM-1 ve KM-2 bileşiklerinin DSC grafikleri.

3.5 Döngüsel Voltammetri Ölçümleri

Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments firmasının CHI660B döngüsel voltammetri cihazındaçalışma elektrotu olarak camsı karbon, yardımcı elektrot

olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve destek elektroliti olarak asetonitril içinde 0,1 M TBAPF₆ (tetrabutilamonyum heksaflorofosfat) kullanılarak kloroform çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 16: KM-1 ve KM-2 bileşiklerinin kloroform çözeltisinde yapılan CV ölçümleri.

KM-1 ve KM-2 bileşiklerinin E_{LUMO} ve E_{HOMO} değerleri yukarıda verilen CV voltamogramlar kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama Cowan grubu tarafından önerilen denkleme göre yapılmıştır. Bu denklem kullanılarak bir organik bileşiğin

HOMO ve LUMO değerleri hesaplanabilir. Sentezlenen moleküller donor özellikte olduğu için, voltammogramlarından sadece HOMO enerji düzeyleri hesaplanabildi. Daha sonra bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarından optik band değerleri ve HOMO enerji düzeyi değerleri ile LUMO enerji düzeyi değerleri hesaplandı. Bileşiklerin hesaplanan HOMO ve LUMO değerleri Tablo-3.1' de gösterilmiştir.

 $E_{LUMO} = -e(E_{1/2(ind.)} - E_{fer} + 4,8)$ $E_{HOMO} = -e(E_{1/2(y\"uks.}) - E_{fer} + 4,8) E_{fer} = 0,39 \text{ eV}$

Tablo 3.1 KM-1 ve KM-2 bileşiklerinin ELUMO ve EHOMO enerji değerleri.

Bileşikler	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)		
KM-1	5.27	2.21		
KM-2	5.23	3.02		

3.6 Perovskit Güneş Hücrelerinin Üretimi

Kullanılan cam altlıklar 25x25 mm ebatında kesildi. Daha sonra 8 mm'lik bir şerit şeklinde kimyasal kaldırma (*etching*) işlemi yapıldı. İletken kısmı kaldırma işlemi yapılmayacak alan sıkıca bantlandı. Açıkta kalan kısımlara az miktarda çinko tozu (Zn) ve içine saf su ile seyreltilmiş bir hidroklorik asit (HCl) çözeltisi sürüldü. 6 dakika bekledikten sonra bol saf su ile yıkandı. Aşınan kısım üzerinde iletkenlik testi yapılırdı ve o bölgenin yalıtılıp yalıtılmadığı kontrol edildi. Filmin bir köşesi cam kalemle numaralandırıldı. Bu işlemden sonra filmler yıkandı. Katmanlar üzerinde yağ tabakaları veya çıkarılamayan sentetik lekeler önce toluen ile temizlendi. Daha sonra su ile yıkanarak lekeler kontrol edildi. Belirtilen lekeler çıkmışsa, altlıklar deterjan ile temizlendi ve 20 dakika süre ile saf su içerisinde ultrasonik banyoda yıkandı. Daha sonra, önce aseton sonra da izopropil alkol çözücüleri kullanılarak, 20 dakika süre ile ultrasonik banyoda tekrar yıkandı. Seri işlemler ile yıkanan altlıklar azot gazı ile (azor tabancası kullanılarak) kurutuldu. Temizlenen FTO kaplı cam altlıklar, 7 dakika süreyle O₂ plazma işlemine tabi tutularak temizlenen yüzeylerin aktive olması sağlandı.



Şekil 3.17: O₂ plazma chihazı.

3.6.1 TiO₂ çözeltisinin Hazırlanması ve Film Üzerine Kaplanması

Bu tezde kullanılan kompakt titanyum dioksit (c-TiO₂) çözeltisi sol-gel metoduyla sentezlenmiştir (Şekil 4.1). Çözeltiyi hazırlamak için önce iki ayrı küçük cam şişenin herbirine 2.53 mL izopropil alkol kondu. Ardından birinci şişeye (Vial-A) hızlıca 369 µL titanium(IV) izopropoksit, ikinci şişeye (Vial-B) 35 µL hidroklorik asit ilave edildi. Her iki şişe 30 dakika süreyle karışımaya bırakıldı. Daha sonra Vial-B'deki çözelti Vial-A'ya damla damla ilave edilerek TiO₂ çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti daha önce aktive edilmiş FTO kaplı altlıklara dönü kaplayıcıda (22 s, 2000 rpm) kaplandı. Ardından altlıklar sıcak plaka (*hot plate*) üzerinde ısıl işleme (1 saat, 460 °C). Kaplanan TiO₂ katmanının ortalama 40 nm kalınlıkta olduğu ölçüldü.



Şekil 3.18: c-TiO₂ çözeltisinin hazırlanması.

3.6.2 Lityum Çözeltisinin Hazırlanması ve Kaplanması

Lityum çözeltisinin hazırlanması için önce asetonitril çözücüsüne (0,1 ml) Li-TFSI (? g) eklenip 2 saat karıştırıldı. Daha sonra dönü kaplayıcı ile 3000 rpm'de 30 saniye döndürüp 2000 rpm'ye hızlandırarak c-TiO₂ tabakası ile kaplandı. Katkılı lityum elektrotlar, sıcaklık kontrol cihazı ile donatılmış bir sıcak plaka üzerinde 460 °C sıcaklıkta 2 saat tavlanarak kristallenmesi sağlandı. Elektrotlar 170°C'ye soğuduktan sonra azot atmosferine (glove-box) alındı.



Şekil 3.19:Hot plate cıhazı.

3.6.3 Perovskit Çözeltisi ve Spiro-OMeTAD Hazırlanması

Perovskit çözeltisi: 800 μ L DMF ile 200 μ L DMSO (4:1 oran) manyetik karıştıcıda karışmaya bırakıldı.

Sırasıyla aşağıdaki perovskit malzemeleri DMF/DMSO karışmasına eklendi.

- ✓ 470 mg PbI₂
- ✓ 66 mg PbBr₂
- ✓ 18,81 mg MABr
- ✓ 167 mg FAI
- ✓ 15 mg CsI

Bütün kimyasallar ilave edildikten sonra oluşan çözelti 6 saat boyunca karışmaya bırakıldı. Önceden hazırlanan altlıklar perovskit çözeltisi ile kaplandı (2000 rpm, 12 sn ve 5000 rpm, 20 sn). Son olarak oluşturulan perovskit katmanı dönü kaplama cihazında klorobenzen çözücüsü ile yıkandı (5000 rpm, 14 s, 100 μ L).

Spiro-OMeTAD ve çözeltisinin hazırlanışı:

A solusyonu: 76 mg spiro-OMeTAD 1000 μ L klorobenzen içinde 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştıldı.

Spiro çözeltisi için kullanılmak üzere 260 mg lityum tuzu 0,5 mL asetonitril içinde çözdürüldü ve stok çözelti olarak ayrıldı. Önce 30 μ L 4-tert-bütilpiridin A çözeltisine eklendi ve 16 μ L stok lityum tuzu çözeltisinden alınıp A solüsyonu içine eklenerek katkılanma tamamlandı. Yaklaşık 2 saat karışımaya bırakıldı.

Hazırlanan spiro-OMeTAD çözeltisi (80 μ L) "4000 rpm ve 35 sn" programı kullanılarak, tavlanma işlemine tabi tutulmuş olan perovskit kaplı filmler ısıtıcı levha üzerine alındı ve 10 dk soğuması beklendikten sonra spiro-OMeTAD kaplandı.

Azot atmosferinde kaplanmış olan altlıklar *glove-box* dışına çıkarılarak çeker ocak içinde klorobenzen ve saf su ile *etching* yapılan yerin karşısı silindi. Böylece hem spiro- OMeTAD hem de perovskit tabakası o bölgeden temizlenmiş oldu (0,6 cm). İşlem bitince filmler yeniden azot atmosferine alındı. Altlıkların üzerine, termal buharlaştırma cihazında, sırasıyla MoO₃ (8 nm) ve Ag (100 nm) kaplandı.

3.6.4 Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyonu

Hücre akım voltaj (J-V) sistemleri, hücre uygulamaları için daha eski uygulamalar için düşünülmüştür. Ölçümler karanlıkta ayrı ayrı yapılmıştır. Genel hücre sistemi, hücre ölçümü ve geri tarama yoluyla elde edildi. Açık devre değeri (V_{OC}) sıfır değeri ile verilen gelir miktarı olarak ölçüldü. Kittley 2400 model kaynak metre ile ölçümler yapılmıştır. Normal tarama hızı 10 mV/s⁻¹ idi. Tüm ölçümler J-V, solar simülatör ve AM1.5G ve 100mW/cm² ışınım gücünde gerçekleştirilmiştir. Aktif alanlı silikon 4cm² diyot ile kalibrasyon yapılmıştır.

3.6.5 Referans Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Optimizasyon Çalışmaları

Hazırlanan referans güneş hücrelerinin performans akım-voltaj (J-V) analizleri, glove-box içerisinde argon atmosferi altında ve AM 1.5 şartında (1000 W/m² ışınım gücünde ve oda sıcaklığında) LabView veri analiz programı ve Keithley 2400i Source-Meter kullanılarak yapılmıştır. Hibrit güneş hücrelerinin elektriksel performans analizlerinde, I_{SC} (mA/cm²), V_{OC} (V), FF belirlenerek elektriksel güç dönüşüm verimi (%PCE) hesaplanmıştır. Perovskit ince filmlerin yüzeyine HTM tabakası olarak spiro-OMeTAD kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.20: FTO/c-TiO₂/PVST/spiro-OMeTAD/MoO₃/Ag.

3.6.5.1 FTO/c-TiO₂/PVST/spiro-OMeTAD/MoO₃/Ag Mimarisindeki Referans Perovkit Güneş Hücreleri Optimizasyon Çalışması

FTO/c-TiO₂/PVST/spiro-OMeTAD/MoO₃/Ag yapılı referans perovskit güneş hücrelerinin üretiminde ileri (düz) tarama koşullarında elde edilen I-V davranışları Şekil 3.24'te verilmektedir. Bu eğrilerden hesaplanan cihaz parametreleri aşağıdaki Tablo 3.2'de sunulmuştur.



Şekil 3.21: İleri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait akım-voltaj eğrileri.

	J_{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	I _{MAX} (mAcm ²)	V _{max} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Düz - En Yüksek	22,65	1080,00	16,46	840	56	13,83
Düz - En Düşük	21,92	850,00	15,79	530	44	8,37
Düz - Ortalama	23,63	910,00	18,33	600	51	11,00

Tablo 3.2: İleri tarama durumlarında perovskit güneş hücrelerine ait aygıt parametreleri tablosu.

Üretimde elde edilen cihazın performansına ve en az 10 cihazın açıklamasına göre, ön tarama koşullarında %8,37 ile %13,83 arasında verimliliğe sahip hücrelerin tekrar üretilebilirliği %70'in üzerinde belirlendi. Bu sonuçları gösteren istatistiksel grafik Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Ortalama %70 verimli, tekrarlanabilir, çok düşük kalıntılı bir referans güneş hücresinin voltaj karakteristikleri ve bu hücrelerin cihaz parametreleri Şekil 4.7'de verilmiştir.

Dikkatli optimizasyon çalışması sonucunda %70 başarı ile histerezissiz en iyi iteratif cihazların üretimi sağlanmıştır. Ardından büyütme çalışmalarına başlanmış ve hücrelerin aktif alanları 0.095 cm²'den 0.16 cm²'ye yükseltilmiştir.

3.6.5.2 FTO/c-TiO₂/PVST/KM-1/MoO₃/Ag Yapısındaki Perovskit Güneş Hücreleri

FTO/c-TiO₂/PVST/KM-1/MoO₃/Ag yapısı ile perovskit güneş hücreleri ileri (düz) tarama koşullarında elde edilen I-V davranışları Şekil 3.22'de verilmektedir. Bu eğrilerden hesaplanan cihaz parametreleri Tablo 3.3'de sunulmaktadır.



Şekil 3.22: FTO/c-TiO₂/PVST/KM-2 /MoO₃/Ag yapısında (a) ve (b) grafikler KM-1 perovskit güneş hücrelerine ait aydınlık ve karanlık akım voltaj grafikler.

Hücre	$\frac{J_{SC}}{(mA/cm^2)}$	V _{OC} (mV)	I _{MAX} (mAcm ²)	V _{max} (mV)	FF (%)	PCE (%)
1	2,26	580	1,18	300	27	0,35
2	1,47	570	0,72	300	26	0,22
3	1,02	550	0,48	290	25	0,14
5	2,17	580	1,10	300	26	0,33
6	3,38	580	1,77	320	29	0,56
7	3,15	490	1,69	260	28	0,44
8	2,73	310	1,51	180	32	0,27
9	3,63	600	1,89	330	28	0,62
10	4,11	530	2,10	310	29	0,65

Tablo 3.3: FTO/c- TiO₂/PVST/KM-1 MoO₃/Ag yapısında KM-1 kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinde ölçülen ve hesaplanan değerler.

3.6.5.3 FTO/c-TiO₂/PVST/KM-2/MoO₃/Ag Yapısındaki Perovskit Güneş Hücreleri

Perovskit güneş hücreleri FTO/c-TiO₂/PVST/KM-2/MoO₃/Ag yapısı ile üretildi. Bu noktada, birkaç farklı parametrenin etkileri optimize edilmeye çalışıldı. Önce KM-2, klorobenzen içinde çözüldü ve ardından güneş hücresinin yapısı araştırıldı.





Şekil 3.23: FTO/c-TiO₂/PVST/KM-2/MoO₃/Ag mimarisindeki güneş hücrelerine ait aydınlık (a) ve karanlık (b)I-V davranışları.

Hücre	J_{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	I _{MAX} (mAcm ²)	V _{max} (mV)	FF (%)	PCE (%)
1	0,179	600	0,083	260	20	0,021
2	0,058	380	0,027	180	21	0,004
3	0,057	230	0,027	110	23	0,003
5	0,083	520	0,042	240	23	0,010
6	0,137	650	0,067	290	21	0,019
7	0,056	510	0,024	280	23	0,006
8	0,325	190	0,153	90	22	0,014
9	0,104	640	0,048	320	23	0,015
10	0,222	640	0,114	290	23	0,033

Tablo 3.4: FTO/c TiO₂/PVST/KM-2/MoO₃/Ag yapısında KM-2 kullanılarak üretilen güneş hücrelerine ait performans değerleri.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, KM-1 ve KM-2 bileşiklerinden yapılan güneş hücresi aygıtlarının I-V grafikleri ve değerleri arasında spiro-OMeTAD kaplı filmlerin spesifik bir sonucu hesaplanamamıştır. Sentezlenen moleküllerin optik, elektrokimyasal ve termal özellikleri bir HTM için aranan özelliklerdir. Fakat, üretilen cihaz verimlerinin düşük olmasının ana nedeni sentezlenen organik moleküllerin çözünürlük problemleminin olmasıdır. Bu sorunun giderilebilmesi için bir çok çözücü denenmiştir. Bu sorun giderilmediği için iyi bir film yapılmamıştır. Bu yüzden elde edilen verim değerleri çok düşük bulunmuştur. Uygun bir çözgen ile hem filmin morfolojisini hem çözünürlüğü artırarak hücre performansını iyileştirmek için yeni yaklaşımların kullanılması ön görülmüştür.

Bölüm 4

Sonuçlar ve Tartışma

Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, floresans, ¹H ve ¹³C NMR yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu türevlerin indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri döngüsel voltametri ile termal özellikleri ise TGA ile belirlenmiştir. Bu sonuçlarla bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

Sentezlenen moleküller için fotofiziksel parametreler genel olarak incelendiğinde literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Absorpsiyon dalgaboyları 295-315 nm aralığında, floresan dalga boyları ise 410-480 nm aralığındadır. Elektron verici gruplara eterik zincirlerin bağlanması ile sentezlenen bu moleküllerin absorbans ve floresans dalgaboylarında büyük değişikliklere neden olmadığı gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucu, her iki malzemenin HOMO enerji seviyelerinin, sırasıyla KM-1 ve KM-2 bileşikleri için, –5,27 ve –5,23 eV bulunmuştur.

Sentezlenen her iki bileşiğin kararlılığı TGA eğrileri incelendiğinde moleküler boyutun artmasıyla bozunma sıcaklığının azaldığı gözlemlenmiştir. KM-1 molekülünün bozunma sıcaklıkları 398-545 °C arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu molekülde 398 °C önce organik yapıda başlayan tuzu kırar, ardından kalan madde 545 °C'de bozunur. KM-2 molekülü için bozunma sıcaklıkları 332-500 °C'de gerçekleşir. Bu molekül için 332 °C'de organik yapı öncelikle bozunmaya başlar.

Sentezlenen 2 bileşiğin camsı geçiş sıcaklıkları, diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ile dakikada 20°C sıcaklık artış programı ile incelenmiştir ve her ikisininde erime sıcaklığı gözlemlenmiştir. KM-2 bileşiği için 2 pik görülmektedir. Bu piklerden ilki camsı geçiş sıcaklığı, ikincisi ise faz geçişi veya yapısal düzenlemeden kaynaklandığı düşünülmüştür. KM-1 bileşiğinde biri küçük diğeri büyük olmak üzere 2 pik iç içe görülmüştür. İlk pik, camsı geçiş sıcaklığına ait

olarak değerlendirilmiş, ikinci tepe ise molekülün ayrışmaya/bozulmaya başladığı sıcaklık olarak kabul edilmiştir.

Şu ana kadar yapılan optimizasyon çalışmalarında, küçük moleküler yapıya sahip olan KM-1 ve KM-2 bileşikleri HTM amacı ile kullanılmış ve KM-1 % 0.65 ve KM-2 % 0.033 performanslar göstermiştir. Sentezlenen bileşiklerin kolorobenzan çözeltisinden dönü kaplama ile üretilen aygıtların verimleri düşük kalmıştır. Bunun nedeni olarak bileşiklerin kolorobenzen içeresinde iyi çözünmediğinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Sentezlenen türevlerin, bu özellikleri nedeniyle ileriki çalışmalarda P3HT temelli yüksek verimli perovskit güneş hücrelerinde ve OLED çalışmlarında denenebileceği değerlendirilmiştir.

Kaynaklar

- Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2007; 104 (50): 20142-20142.
- [2] Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006; 103 (43): 15729-15735.
- [3] U.S. Energy Information Administration [İnternet]. Washington, DC 20585
 ; 2015 [erişim tarihi 02.04.2021]. http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf.
- [4] International Energy Agency, Key World Energy Statistics. 2014, p 6.
- [5] Solar cellcentral [İnternet]. 2018 [erişim tarihi 16.01.2021]. http://solarcellcentral.com/solar_page.html.
- [6] Williams R. Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. The Journal of Chemical Physics 1960; 32: 1505-1514.
- [7] Chopra K L, Paulson P D, Dutta V. Thin-film solar cells: an overview.Progress in Photovoltaics 2004; Research and Applications 12: 69-92.
- [8] Yoshikawa K et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. Nature Energy 2 2017; 17-32.
- [9] Polman A , Knight M , Garnett E, Ehrler B, Sinke W C. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. Science 2016, 352.
- [10] Green M A et al. Solar cell efficiency; tables. Progress in Photovoltaics 2017; 25: 668-676.
- [11] Golschmidt V M. Die Gesetze der Krystallochemie . Die Naturwissenschaften 21 1926; 21: 477. doi:10.1007/BF01507527
- [12] Collavini S, Völker S, Delgado J. Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskit-Based Solar Cells. Angew. Chem. Int. Ed 2015; 54: 9757–9759. doi:10.1002/anie.201505321

- [13] G Xing, N Mathews, S Sun, S Sien Lim, Y Ming Lam, M Grätzel S. Mhaisalkar T. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH3NH3PbI3. Science 2013; 342: 344-347.
- [14] D B Mitzi, C A Field, W T. A Harrison, A M Guloy. Conducting tin halides with a layered organic-based Perovskit structure. Letters to nature 1994; 369: 469. doi:10.1038/369467a0
- [15] F Di Giacomo, S Razza, F Matteocci, A D'Epifanio, S Licoccia, T M Brown, A Di Carlo. A perspective on the production of dye-sensitized solar modules. Power Sources 2014; 251: 152-156.
- [16] Seeger K, 3. baskı. Semiconductor Physics: An Introduction; 2004.
- [17] Mitzi D B. Synthesis, Crystal Structure, and Optical and Thermal Properties of (C4H9NH3)2MI4 (M = Ge, Sn, Pb). Chemistry of Materials 1996; 8 (3): 791-800.
- [18] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal Halide Perovskits as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. Journal of the American Chemical Society 2009;131 (17): 6050-6051.
- [19] Chung I, Lee B, He J, Chang R P H, Kanatzidis M G. All-solid-state dyesensitized solar cells with high efficiency. Nature 2012; 485 (7399): 486-489.
- [20] Kim H, Lee C, Im J, Lee K, Moehl T, Marchioro, Humphry-Baker Yum, Moser J , Park G. Lead Iodide Perovskit Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. Sci Rep 2012; 2: 591.
- [21] Cheng Z, Lin J. Layered organic-inorganic hybrid Perovskits: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. CrystEngComm 2010; 12 (10): 2646-2662.
- [22] Park N G, Organometal Perovskit Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. The Journal of Physical Chemistry Letters 2013; 4 (15): 2423- 2429.
- [23] Gao P, Gratzel M, Nazeeruddin M K. Organohalide lead Perovskits for photovoltaic applications. Energy & Environmental Science 2014; 7 (8): 2448-2463.
- [24] Borriello I, Cantele G, Ninno D. Ab initio investigation of hybrid organicinorganic Perovskits based on tin halides, Physical Review B 77, 2008.

- [25] Segall M D et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. Condensed Matter 2002; 14: 2717.
- [26] M D Segall, Philip J D Lindan, M J Probert, C J Pickard, P J Hasnip, S J Clark, M C Payne. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. Condensed Matter 2002; 14: 2717.
- [27] Yin W J, Shi T, Yan Y. Unusual defect physics in CH3NH3PbI3 Perovskit solar cell absorber. Applied Physics Letters 2014; 104: 063903.
- [28] Yin W J, Shi T, Yan Y. Unique Properties of Halide Perovskits as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. Advanced Materials 2014; 26: 4653-4658.
- [29] Yin W J, Shi T, Yan Y. Unusual defect physics in CH3NH3PbI3 Perovskit solar cell absorber. Applied Physics Letters 2014; 104: 063903.
- [30] Yin W J, Shi T, Yan Y. Unique Properties of Halide Perovskits as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. Advanced Materials 2014; 26: 4653-4658.
- [31] Walsh A, Payne D J, Egdell R G, Watson G W. Stereochemistry of posttransition metal oxides: revision of the classical lone pair model. Chemical Society Reviews 2011; 40: 4455-4463.
- [32] Yin W J, Yang J H, Kang J , Yan Y, Wei S H. Halide Perovskit materials for solar cells: a theoretical review. Journal of Materials Chemistry A 2015; 3: 8926-8942.
- [33] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Grätzel M. Mesoscopic CH3NH3PbI3/TiO Heterojunction Solar Cells. Journal of the American Chemical Society 2012; 134 (42): 17396-17399.
- [34] Wang F, Cao Y, Chen C, Chen Q, Wu X, Li X, Qin T, Huang W.
 Materials toward the Upscaling of Perovskit Solar Cells: Progress, Challenges, and Strategies. Advanced Functional Materials 2018; 28 (52): 1803753.
- [35] Xiao J, Shi J, Li D, Meng Q. Perovskit thin-film solar cell: excitation in photovoltaic science. Science China Chemistry 2015; 58 (2): 221-238.
- [36] Schulz P, Cahen D, Kahn A. Halide Perovskits: Is It All about the Interfaces? Chemical Reviews 2019; 119 (5): 3349-3417.

- [37] Chiang C H, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Wu C G. The synergistic effect of H2O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted Perovskit solar cells. Energy & Environmental Science 2017; 10 (3): 808-817.
- [38] Zhou X, Bao C, Li F, Gao H, Yu T, Yang J, Zhu W, Zou Z. Holetransport-material-free Perovskit solar cells based on nanoporous gold back electrode. RSC Advances 2015; 5 (72): 58543-58548.
- [39] Liu D, Yang J, Kelly T L. Compact Layer Free Perovskit Solar Cells with
 13.5% Efficiency. Journal of the American Chemical Society 2014; 136 (49):
 17116-17122.
- [40] Mahmood K, Sarwar S, Mehran M T. Current status of electron transport layers in Perovskit solar cells: materials and properties. RSC Advances 2017; 7 (28): 17044-17062.
- [41] Yang G, Tao H, Qin P, Ke W, Fang G. Recent progress in electron transport layers for efficient Perovskit solar cells. Journal of Materials Chemistry A 2016; 4 (11): 3970-3990.
- [42] Liu H, Huang Z, Wei S, Zheng L, Xiao L, Gong Q. Nano- structured electron transporting materials for Perovskit solar cells. Nanoscale 2016; 8 (12): 6209-6221.
- [43] Xiong L, Guo Y, Wen J, Liu H, Yang G, Qin P, Fang G. Review on the Application of SnO2 in Perovskit Solar Cells. Advanced Functional Materials 2018; 28 (35):1802757.
- [44] Malinkiewicz O, Yella A Lee Y H, Espallargas G M, Graetzel M, Nazeeruddin M K, Bolink H J. Perovskit solar cells employing organic charge-transport layers. Nature Photonics 2013; 8: 128.
- [45] Liu X, Li X, Zou Y, Liu H, Wang L, Fang J, Yang C. Energy levelmodulated non-fullerene small molecule acceptors for improved V_{oc} and efficiency of inverted Perovskit solar cells. Journal of Materials Chemistry A 2019; 7 (7): 3336-3343.
- [46] Gao W, Wu F, Liu T, Zhang G, Chen Z, Zhong C, Zhu L, Liu F, Yan H, Yang C. Multifunctional asymmetrical molecules for high- performance Perovskit and organic solar cells. Journal of Materials Chemistry A 2019; 7 (5): 2412-2420.

- [47] Chiang C H, Tseng Z L, Wu C G, Planar heterojunction Perovskit/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)- step spin-coating process. Journal of Materials Chemistry A 2014; 2 (38):15897-15903.
- [48] Swetha T, Singh S P. Perovskit solar cells based on small molecule hole transporting materials. Journal of Materials Chemistry A 2015; 3 (36): 18329-18344.
- [49] Zhang J, Xu B, Yang L, Ruan C, Wang L, Liu P, Zhang W, Vlachopoulos N, Kloo L Boschloo G, Sun L, Hagfeldt A, Johansson E M J. The Importance of Pendant Groups on Triphenylamine-Based Hole Transport Materials for Obtaining Perovskit Solar Cells with over 20% Efficiency. Advanced Energy Materials 2018; 8 (2): 1701209.
- [50] Juarez-Perez E J, Leyden M R, Wang S, Ono L K, Hawash Z, Qi Y. Role of the Dopants on the Morphological and Transport Properties of Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer. Chemistry of Materials 2016; 28 (16): 5702-5709.
- [51] Saliba M, Orlandi S, Matsui T, Aghazada S, Cavazzini M, Correa-Baena J P, Gao P, Scopelliti R, Mosconi E, Dahmen K H. A molecularly engineered hole-transporting material for efficient Perovskit solar cells. Nat. Energy 2016; 1: 15017.
- [52] Murray A, Frost J M, Hendon C, Molloy C D, Carbery D, Walsh A. Modular design of SPIRO-OMeTAD analogues as hole transport materials in solar cells. Chem Commun 2015; 51: 8935–8938.
- [53] Xu, B. Advanced Organic Hole Transport Materials for Solution-Processed Photovoltaic Devices (doktora tezi). Stockholm: KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology; 2015.
- [54] Krüger J, Plass R, Cevey L, Piccirelli M, Grätzel M, Bach U. High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. Appl Phys Lett 2001; 79: 2085–2087
- [55] Jeon N J, Lee J, Noh J H, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S. II. Efficient Inorganic—Organic Hybrid Perovskit Solar Cells Based on Pyrene Arylamine Derivatives as Hole-Transporting Materials. J Am Chem Soc 2013; 135: 19087–19090.
- [56] L Calió, S Kazim, Grätzel M, Ahmad S. Hole-Transport Materials for Perovskit Solar Cells. Angew. Chem Int Ed 2016; 55: 14522–14545.

- [57] Yu Z, Sun L. Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskit Solar Cells. Adv Energy Mater 2015; 5.
- [58] Huang C, Fu W, Li C Z, Zhang Z, Qiu W, Shi M, Heremans P, Jen A K Y, Chen H. Dopant-Free Hole-Transporting Material with a C3h Symmetrical Truxene Core for Highly Efficient Perovskit Solar Cells. J Am Chem Soc 2016; 138: 2528–2531.
- [59] Rakstys K, Paek S, Gao P, Gratia P, Marszalek T, Grancini G, Cho K T, Genevicius K, Jankauskas V, Pisula W. Molecular engineering of faceon oriented dopant-free hole transporting material for Perovskit solar cells with 19% PCE. J Mater Chem A 2017; 5: 7811–7815.
- [60] Grisorio R, Roose B, Colella S, Listorti A, Suranna G P, Abate A. Molecular Tailoring of Phenothiazine- Based Hole-Transporting Materials for High-Performing Perovskit Solar Cells. ACS Energy Lett 2017; 2: 1029– 1034.
- [61] Cho A N, Chakravarthi N, Kranthiraja K, Reddy S S, Kim H S, Jin S H, Park N G, Hoogland S, Rothenberger A, Katsiev K. Acridine-based novel hole transporting material for high efficiency Perovskit solar cells. J Mater Chem A 2017; 5: 7603–7611.
- [62] Liu X, Kong F, Ghadari R, Jin S, Chen W, Yu T, Hayat T, Alsaedi A, Guo F, Tan Z. Thiophene-arylamine hole transporting materials in Perovskit solar cells: Substitution position effect. Energy Technol. 2017.
- [63] Pham H D, Wu Z, Ono L K, Manzhos S, Feron K, Motta N, Qi Y, Sonar P. Low-Cost Alternative High-Performance Hole-Transport Material for Perovskit Solar Cells and Its Comparative Study with Conventional SPIRO-OMeTAD. Adv Electron Mater 2017; 3.
- [64] Rakstys K, Paek S, Sohail M, Gao P, Cho K T, Gratia P, Lee Y, Dahmen K H, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M. A highly hindered bithiophene-functionalized dispiro-oxepine derivative as an efficient hole transporting material for Perovskit solar cells. J Mater Chem A 2016; 4: 18259–18264.
- [65] Zimmermannn I, Urieta-Moram J, Gratia P, Aragó J, Grancini G, Molina-Ontoria A, Ortí E, Martín N, Nazeeruddin M K. High-Efficiency Perovskit Solar Cells Using Molecularly Engineered, Thiophene-

Rich, Hole-Transporting Materials: Influence of Alkyl Chain Length on Power Conversion Efficiency. Adv Energy Mater 2017; 7.

- [66] Chen H, Bryant D, Troughton J, Kirkus M, Neophytou M, Miao X, Durrant J R, McCulloch I. One-Step Facile Synthesis of a Simple Hole Transport Material for Efficient Perovskit Solar Cells. Chem Mater 2016; 28: 2515–2518.
- [67] Do K, Choi H, Lim K, Jo H, Cho J W, Nazeeruddin M K, Ko J. Starshaped hole transporting materials with a triazine unit for efficient Perovskit solar cells. Chem Commun 2014; 50: 10971–10974.
- [68] Molina-Ontoria A, Zimmermann I, Garcia-Benito I, Gratia P, Roldán-Carmona C, Aghazada S, Graetzel M, Nazeeruddin M K, Martín N. Benzotrithiophene-Based Hole-Transporting Materials for 18.2% Perovskit Solar Cells. Angew Chem Int Ed 2016; 55: 6270–6274.
- [69] García-Benito I, Zimmermann I, Urieta-Mora J, Aragó J, Molina-Ontoria A, Ortí E, Martín N, Nazeeruddin M K, Bao Z, Aspuru-Guzik A. Isomerism effect on the photovoltaic properties of benzotrithiophene-based hole-transporting materials. J Mater Chem A 2017; 5: 8317–8324.
- [70] Paek S, Rub M A, Choi H, Kosa S A, Alamry K A, Cho J W, Gao P, Ko J, Asiri A M, Nazeeruddin M K . A dual-functional asymmetric squaraine-based low band gap hole transporting material for efficient Perovskit solar cells. Nanoscale 2016; 8: 6335–6340.
- [71] Reddy S S, Gunasekar K, Heo J H, Im S H, Kim C S, Kim D H, Moon J H, Lee J Y, Song M, Jin S H. Highly Efficient Organic Hole Transporting Materials for Perovskit and Organic Solar Cells with Long-Term Stability. Adv Mater 2016; 28: 686–693.
- [72] Malinauskas T, Saliba, M, Matsui T, Daskeviciene M, Urnikaite S, Gratia P, Send R, Wonneberger H, Bruder I, Graetzel M. Branched methoxydiphenylamine-substituted fluorene derivatives as hole transporting materials for high-performance Perovskit solar cells. Energy Environ Sci 2016; 9: 1681–1686.
- [73] Zhu L, Shan Y, Wang R, Liu D, Zhong C, Song Q, Wu F. High-Efficiency Perovskit Solar Cells Based on New TPE Compounds as Hole Transport Materials: The Role of 2,7- and 3,6-Substituted Carbazole Derivatives. Chem A Eur J 2017; 23: 4373–4379.

- [74] Wu F, Ji Y, Wang R, Shan Y, Zhu L. Molecular engineering to enhance Perovskit solar cell performance: Incorporation of benzothiadiazole as core unit for low cost hole transport materials. Dyes Pigment 2017; 143: 356– 360.
- [75] Xu B, Sheibani E, Liu P, Zhang J, Tian H, Vlachopoulos N, Boschloo G, Kloo L, Hagfeldt A, Sun L. Carbazole-Based Hole-Transport Materials for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Perovskit Solar Cells. Adv Mater 2014; 26: 6629–6634.
- [76] Zong X, Qiao W, Chen Y, Sun Z, Liang M, Xue S. A new binaphthol based hole-transporting materials for Perovskit solar cells. Tetrahedron 2017; 73: 3398–3405.
- [77] Li X, Cai M, Zhou Z, Yun K, Xie F, Lan Z, Hua J, Han L, Nemnes G A, Iliescu M, et al. A comparative study of o,p-dimethoxyphenyl-based hole transport materials by altering π-linker units for highly efficient and stable Perovskit solar cells. J Mater Chem A 2017; 5: 10480–10485.
- [78] Nazim M, Ameen S, Akhtar M S, Khaja Nazeeruddin M, Shin H S. Tuning electronic structures of thiazolo[5,4-d]thiazole-based holetransporting materials for efficient Perovskit solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells 2017.
- [79] Liu X, Kong F, Cheng T, Chen W, Tan Z, Yu T, Guo F, Chen J, Yao J, Dai S.Tetraphenylmethane-Arylamine Hole-Transporting Materials for Perovskit Solar Cells. ChemSusChem 2017; 10: 968–975.

Özgeçmiş

Adı Soyadı:Khan Mohammad RAHMATUyruğu:AFGHANISTANYabancı dili:İngilizce, Türkçe

Eğitim:

Jowzjan Üniversitesi, Kimya teknology Müh. Bölümü 2011–2015 İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı 2019–2021

TEZLER

Lisans: Design Of Apparitions For Glass's Production With 16000 Ton/Year Production Capacity, Chemical Technology Engineering, Jowzjan University, Afghanistan, 2015, Danışman: Prof Abdul Jamil HAYDARI

Yüksek Lisans: Perovskit Güneş Hücresi için Katyonla Uyarlanmış Katı ElektrolitSentezi ve Kullanımı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Türkye, 2021, Danışman: Doç.Dr. Mustafa CAN

STAJ DENEYİMİ

01/2015-06/2015 Internship Chemical Technologies - Mazar Sharif Power and Fertilizer Company

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Konferans Bildileri

HOLETRANSPORT SMALL MOLECULES FOR PEROVSCITE SOLAR CELLS, Khan Mohammad Rahmat, Mustafa CAN ,4th Online International Conference On Science & Engineering of Materials (ICSEM-2021) 19-21 Temuz 2021, Shardaha University (Poster olarak sunuldu).