

**Yüksek Verimli ve Düşük Maliyetli Tandem Perovskit /
Silisyum Güneş Pillerinin Tasarımı ve Üretimi**

Program Kodu: 2543

Proje No: 114F306

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Raşit Turan

Araştırmacı:

Y. Doç. Dr. Selçuk Yerci

Bursiyerler:

Z. Irem Özyurt, Deniz Turkay, Can Özcan, Doğuşcan Ahiboz, Arezoo
Hosseini ve Gamze Kökbudak

ARALIK 2016

ANKARA

114F306 projesi Final raporu EK-1

Önsöz

İki yıl süre ile TÜBİTAK 2543 - CRNST ile İkili İşbirliği Programı çerçevesinde desteklenen projenin final raporunun araştırma sonuçları aşağıda verilmektedir.

Bu projenin amacı geniş bant aralıklı sahip perovskit güneş gözesi, iç içe geçmiş parmaklı (interdigitated) arka kontaklı (IBC) silisyum güneş gözesi ve bu iki yapının bir araya getirilmesi ile perovskit/silisyum tandem güneş gözesi geliştirmektir. Tandem yapısının yüksek verimliliğe sahip silisyum göze üzerine geniş bant aralıklı ve dolayısıyla daha fazla açık devre potansiyeline sahip perovskit güneş gözesinden oluşması planlanmıştır. Perovskit gözeleri uniform kaplamaya izin veren vakum sistemi kullanılarak üretilmiştir. Tüm çalışmalar Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (ODTÜ-GÜNAM) ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Projede yapılması planlanan tüm iş paketleri iş planları çerçevesinde tamamlanmıştır. Yaşanan çeşitli aksaklıklara rağmen projede elde edilen rekabetçi değerler ekibimizin geliştirdiği bilgi birikimi göstermektedir.

Proje kapsamında perovskit ince film tabakasının oluşumunun çok çeşitli parametrelerden etkilendiği gözlemlenmiştir. Perovskit kristali oluşturmada termal buharlaştırma yönteminde kullanılan basınç ve buharlaştırma hızının yanı sıra perovskit tabakasının altında yer alan elektron (normal yapı) veya hol (ters yapı) tabakalarının kalitesinin de rol aldığı anlaşılmıştır. Bunun üzerine oluşturulan birbirinden farklı yapılarıdaki güneş gözelerinde kullanılan elektron ve hol tabakalarının ayrıntılı bir şekilde optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sayesinde elektron mikroskop görüntüleri ve X-ray kırınım sonuçları göz önüne alındığında literatürdeki yüksek verime sahip perovskitlere benzer kristaller üretilmiş bulunmaktayız. Bu perovskit tabakalar kullanılarak ürettiğimiz gözeler ile %15 olarak verilen hedef verime yakın verimler elde etmiş bulunmaktayız.

Proje kapsamında bildiğimiz kadarıyla Türkiye'deki ilk IBC silisyum güneş gözeleri üretilmiştir. Bu gözelerin verimi beklentimizin altında kalsa da, GÜNAM'da geçtiğimiz aylarda alüminyum arka yüzey alan etkili (Al back surface field, Al-BSF) silisyum güneş gözelerinden %19'un üzerinde verim elde edilmiştir. Ayrıca, yine Türkiye'deki ilk Perovskit/Si tandem güneş gözesinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan perovskit/IBC Si tandem güneş gözesinden hedeflenen verim maalesef elde edilememiştir. Bu nedenle yine bizim üretimimiz olan Al-BSF

güneş gözesi üzerine perovskit güneş gözesi ile tandem güneş gözesi çalışmaları yapılmıştır. Bu projede edindiğimiz bilgiler ışığında perovskit ve tandem güneş gözesi alanında çok daha başarılı işler yapacağımıza inanmaktayız.

TÜBİTAK'a, projeyi yazma konusunda bize motivasyon sağladığı için şükranlarımızı sunuyoruz. Fas ekibi proje sayesinde kendi kurumlarından aldıkları seyahat desteği gerek kendi gerekse ODTÜ-GÜNAM'da araştırmalar yapmışlardır. Projeye iki doktora ve beş yüksek lisans öğrencisi zaman zaman farklı sürelerde destek vermiştir. Bu ve bunların dışarısındaki birkaç öğrenciye maddi beklenti içerisine girmeden yaptıkları özverili çalışmalar için teşekkürü borç biliriz. Sonuç olarak en az 4 tane konferans bildirisi ve 2 uluslararası indeksli makale çıktısı emeklerinin karşılığı olacaktır. Literatürdeki en rekabetçi alanlar arasında yer alan perovskit güneş gözesi konusuna biraz geç dahil olan ekibimiz bu projede edindikleri bilgi-birikim ile yakında bu alanda kendisine hem literatür hem de saygın konferanslarda sunumlar yaparak yer açacaktır. Termal buharlaştırma ile kontrollü bir şekilde Br katkılı perovskit üretimi konusunda yaptığımız çalışmaları yayınlama fırsatını başka bir yayının benzer zamanlarda yapılması ile kaçırdık, şu an yazım aşamasında iki tane makale bulunmaktadır.

İçindekiler

Önsöz.....	ii
İçindekiler.....	iv
Proje Türkçe Özeti.....	ix
Abstract.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	1
3. GEREÇLER VE YÖNTEMLER.....	3
3.1. Metil Amonyum İyodür (MAI) Sentezi.....	3
3.2. Metil amonyum bromür (MABr) sentezi.....	3
3.3. Ters ve normal yapı güneş gözelerinin geliştirilmesi.....	3
3.3.1. FTO ve ITO yüzeylerin temizlenmesi.....	3
3.3.2. TiO ₂ tabakasının geliştirilmesi.....	4
3.3.3. ZnO tabakasının geliştirilmesi.....	5
3.3.4. Fotoaktif perovskit tabakalarının geliştirilmesi.....	5
3.3.5. NiO _x tabakasının geliştirilmesi.....	6
3.3.6. Spiro-OMeTAD tabakasının hazırlanması.....	6
3.3.7. PC ₆₁ BM ve PC ₇₁ BM tabakalarının geliştirilmesi.....	6
3.3.8. PEDOT:PSS ve P-TPD tabakalarının geliştirilmesi.....	6
3.3.9. BCP ve C60 tabakalarının geliştirilmesi.....	7
3.3.10. Kontak metallerinin üretimi.....	7
3.4. IBC silisyum güneş gözesi geliştirilmesi.....	8
3.5. Tandem güneş gözesi geliştirilmesi.....	8
3.5.1. İletken şeffaf tabakanın geliştirilmesi.....	8
4. BULGULAR VE SONUÇLAR.....	8
4.1. Farklı bant aralıklarına sahip perovskitlerin üretilmesi.....	8
4.1.1. Üç Kaynaklı Termal Buharlaştırma Sisteminin Kurulması.....	9
4.1.2. Perovskit Tabakalarının Üretimi.....	10
4.2. Perovskit Tabakaların Karakterizasyonu.....	11
4.3. Hol geçirgen tabakanın üretilmesi ve iyileştirilmesi.....	20
4.3.1. PEDOT:PSS/P-TPD.....	21
4.3.2. Spiro-OMeTAD.....	23
4.3.3. Nikel oksit (NiO _x).....	27
4.4. Elektron geçirgen tabakanın üretilmesi ve iyileştirilmesi.....	29

4.4.1. TiO ₂	29
4.4.1. ZnO	38
4.4.2. PCBM.....	38
4.4.3. C60/BCP	38
4.5. Perovskit güneş gözesi üretilmesi.....	38
4.5.1. Ters Yapılı Perovskit Güneş Gözeleri.....	39
4.6. Perovskit/Si tandem güneş gözelerinin maliyet hesaplaması	41
4.6.1. IBC Si güneş gözesi maliyeti	42
4.6.2. Perovskit/IBC Si güneş gözesinin maliyet hesabı	43
4.7. İç içe geçmiş parmak arka bağlantılı (IBC) silisyum güneş gözelerinin üretilmesi.....	45
4.8. Tandem güneş gözelerinin üretilmesi.....	55
5. Tartışma, sonuç ve öneriler	57
6. KAYNAKLAR.....	59

Şekil Listeleri:

Şekil 3. 1 TiO ₂ tabakasını oluşturmak için uygulanan tavlama işlem grafiği	4
Şekil 4. 1 Proje de kullanılan perovskit termal buharlaştırma sisteminin şeması (üstte, solda), difüzyon pompası (üstte, sağda) ve vakum kazanının fotoğrafı (altta)	10
Şekil 4. 2 Proje çerçevesinde üretilen perovskit tabakasının kristal yapısının iyileştirmesi... ..	12
Şekil 4. 3 Nemli ortamla ısı tavlama süresinin perovskit XRD verisine etkisi	13
Şekil 4. 4 FTO üzerine üretilmiş CH ₃ NH ₃ PbI ₃ perovskit yapısı için UPS tayfı. Kırmızı çizgi değerlik bandının en üst noktasını bulmak için lineer fite aittir.	13
Şekil 4. 5 Üretilen perovskit tabakasının (a) AFM (b) ve (c) SEM üst ve (d) SEM yan kesit görüntüsü. AFM görüntüsü 10 µm x 10 µm'lik bir alandan alınmıştır. SEM ölçek çubuğunun uzunluğu (a) için 4 µm (b) için ve (c) için 1 µm'dir.	14
Şekil 4. 6 Isıl tavlama öncesi (solda) ve sonrasında (sağda) perovskit tabakasının yapısı ...	15
Şekil 4. 7 Farklı Br konsantrasyonlarına sahip perovskit fotoğrafları	15
Şekil 4. 8 Farklı Br/I oranlarında üretilmiş perovskit tabakalarının XRD sinyalleri. Artan Br konsantrasyonu ile tepedeki yüksek açılara kayma net olarak görülmektedir.	16
Şekil 4. 9 Farklı Br/I oranlarına sahip perovskit tabakalarının normalize edilmiş fotoluminesans şiddetleri. PbBr ₂ ve MABr'den üretilmiş olan film düşük güçlü 325 nm olup diğer sonuçlar 532 nm lazer kullanılarak ölçülmüştür.	16
Şekil 4. 10 Farklı Br/I oranlarına sahip perovskit tabakalarının optik geçirgenlik tayfları.....	17

Şekil 4. 11 PL tepesinin Tauc grafiğinden elde edilen optik bant aralığına göre farklı Br konsantrasyonlarına sahip perovskit tabakaları için grafiği. İç grafik: Stokes kayması analizi.	17
Şekil 4. 12 İki farklı alttaş (ITO/PEDOT:PSS (A) ve ITO/PEDOT:PSS/P-TPD (B)) üzerine aynı yöntem ile oluşturulan perovskit tabakalarına ait XRD sonuçları.....	18
Şekil 4. 13 Farklı spin kaplama hızları ile oluşturulan perovskit tabakalarına ait XRD sonuçları	19
Şekil 4. 14 Optimize koşulda elde edilmiş perovskit tabakasına ait XRD sonucu (A), yüzey SEM görüntüsü (B) ve yan kesit SEM görüntüsü (C).....	19
Şekil 4. 15 PEDOT:PSS/P-TPD çift katmanı ile üretilen gözeye ait SEM görüntüsü (solda) ile akım-voltaj grafiği (sağda).	22
Şekil 4. 16 P-TPD kaplama yönteminin üzerine oluşturulan perovskit tabakasına olan ekisi (A) oluşturulan yapının şematik gösterimi, (B) birinci numune üzerine kaplanan perovskit tabakası (C) ikinci numune üzerine kaplanan perovskit tabakası (D) PEDOT:PSS üzerine ka	23
Şekil 4. 17 Perovskit üzerinde üretilmiş ince Spiro-OMeTAD tabakasının yan kesit SEM görüntüsü. Cetvel çubuğu 1 µm'dir	24
Şekil 4. 18 Perovskit üzerinde üretilmiş ince Spiro-OMeTAD tabakasının yan kesit SEM görüntüsü. Cetvel çubuğu 1 µm'dir	24
Şekil 4. 19 Spiro-OMeTAD katkılama çalışması için oluşturulan normal yapıda perovskit güneş gözesi.....	26
Şekil 4. 20 İki farklı Spiro-OMeTAD çözeltilisi ile hazırlanmış perovskit güneş gözelerine ait akım-voltaj grafiği	26
Şekil 4. 21 NiOx kalınlık çalışması için üretilen gözeler için akım-voltaj grafikleri	28
Şekil 4. 22 İlk set gözelerde kullanılan TiO2 tabakasının SEM görüntüsü. Cetvel çubuğu soldaki görüntü için 2 ve sağdaki görüntü için 10 µm'dir.	30
Şekil 4. 23 Döndürmeli kaplama ve takip eden tavlama işlemlerinin optimizasyonu yapılmış TiO2 tabakasının SEM görüntüleri.....	30
Şekil 4. 24 Farklı alt taşlar üzerinde biriktirilen perovskit katmanlarının XRD eğrileri	31
Şekil 4. 25 Farklı TiO2 alt taşları üzerinde üretilen güneş gözelerinin SEM yan kesit görüntüleri; Sol üst: tek aşamalı kaplamaya, Sağ üst: saçtırma ile kaplamaya ve Alt: iki aşamalı kaplamaya ait görüntüler	32
Şekil 4. 26 Farklı alt taşlar üzerinde üretilen güneş gözeleri için akım-voltaj grafiği	33
Şekil 4. 27 Farklı sürelerde TiCl4 ile muamele edilen TiO2 tabakalar kullanılarak elde edilen güneş gözelerine ait en yüksek verimlerin elde edildiği akım-voltaj grafikleri	34
Şekil 4. 28 Farklı kompozisyon kullanılarak elde edilen TiO2 tabakalar ile oluşturulan güneş gözelerine ait akım-voltaj grafikleri	36

Şekil 4. 29 Farklı kompozisyon kullanılarak elde edilen TiO ₂ tabakalar ile oluşturulan güneş gözelerine ait SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4. 30 ITO/PEDOT:PSS/P-TPD/ CH ₃ NH ₃ PbI ₃ -xBrx/PC61BM/LiF/Al yapısına ait güneş gözesinin akım-voltaj grafiği (A), SEM yan kesit görüntüsü (B).....	40
Şekil 4. 31 ITO/NiOx/Perovskit/ C60/BCP/Ag yapısına ait güneş gözesinin akım-voltaj grafiği (A), SEM yan kesit görüntüsü (B)Normal yapılı perovskit güneş gözesi.....	40
Şekil 4. 32 FTO/TiO ₂ /Perovskit/Spiro-MeOTAD/Ag yapısına ait güneş gözesinin akım-voltaj grafiği (A), SEM yan kesit görüntüsü (B).....	41
Şekil 4. 33 Ankara'da kurulacak bir 100 mW'lık üretim tesisi için IBC güneş gözesinin üretim maliyeti bileşenlerinin yüzdesel dağılımı.....	43
Şekil 4. 34 Ankara'da kurulacak bir 100 mW'lık üretim tesisi için perovskit/IBC Si tandem güneş gözesinin üretim maliyeti bileşenlerinin yüzdesel dağılımı.....	44
Şekil 4. 35 Al:BSF için tasarlanmış IBC göze üretim aşamaları.....	47
Şekil 4. 36 Farklı pasivasyon tabakaları için elde edilen ortalama Voc (sol), Jsc (sağ) değerleri.....	48
Şekil 4. 37 Farklı pasivasyon tabakaları için elde edilen ortalama verim (sol), FF (sağ) değerleri.....	49
Şekil 4. 38 En yüksek verim değerine ait akım-voltaj eğrisi.....	49
Şekil 4. 39 Metalizasyonu tamamlanmış IBC gözesine ait görüntü.....	50
Şekil 4. 40 Farklı dirençlere sahip Si dilimler kullanılarak üretilen IBC gözelerine ait Voc değerleri.....	51
Şekil 4. 41 Farklı dirençlere sahip Si dilimler kullanılarak üretilen IBC gözelerine ait Jsc değerleri.....	51
Şekil 4. 42 Farklı dirençlere sahip Si dilimler kullanılarak üretilen IBC gözelerine ait FF değerleri.....	52
Şekil 4. 43 Farklı dirençlere sahip Si dilimler kullanılarak üretilen IBC gözelerine ait verim değerleri.....	53
Şekil 4. 44 Ön yüzeyinde SiO ₂ /SiNx pasivasyonu olan gözeeye ait akım-voltaj eğrisi.....	54
Şekil 4. 45. Üzerine perovskit kaplanmış ve kaplanmamış Al-BSF güneş gözesinin I-V grafiği.....	55
Şekil 4. 46 Peroskit / IBC Si tandem güneş gözesinin SEM görüntüleri. (a) piramit doku üzerine üretilmiş olan perovskit güneş gözesinin, (b) piramit doku üzerine üretilmiş olan perovskit güneş gözesinin katmanlarının, (c) tandem güneş gözesinin ve (d) arka kontağı.....	56

Tablo Listeleri:

Tablo 2. 1 Mekanik Olarak İstiflenmiş Dört Terminal Perovskite / Silicon Tandem Güneş Gözeleri.....	2
Tablo 2. 2 Monolitik Entegre İki Terminal Perovskit / Silisyum Tandem Güneş Gözeleri.....	2
Tablo 3. 1 Termal kaplama yönteminde kullanılan sistem parametreleri.....	5
Tablo 3. 2 Manyetron saçtırma yönteminde kullanılan sistem parametreleri.....	6
Tablo 3. 3 Termal buharlaştırma yöntemi ile BCP ve C60 kaplaması dışında kullanılan sistem parametreleri.....	7
Tablo 4. 1 Hazırlanan Spiro-OMeTAD çözeltilerinin içeriği	25
Tablo 4. 2 İki farklı Spiro-OMeTAD çözeltisi ile hazırlanmış perovskit güneş gözelerine ait verimlilik değerleri.....	27
Tablo 4. 3 Üç farklı NiOx tabakası içeren perovskit güneş gözelerine ait performans parametreleri.....	28
Tablo 4. 4 Farklı alttaşlar üzerinde üretilen güneş gözeleri için performans parametreleri ...	33
Tablo 4. 5 TiCl ₄ modifikasyon süresinin verimlilik parametrelerine olan etkisi	35
Tablo 4. 6 Farklı kompozisyonlarda kaplanan TiO ₂ tabakasının verimlilik değerlerine etkisi (parantez içerisindeki değerler ortalama değerlerdir).....	37

Proje Türkçe Özeti

Bu projede ticari olarak üretilen standart silisyum güneş gözelerinin şu anki verim değerlerini artıracak tandem perovskit/Si güneş gözesinin üretilmesi amaçlanmıştır. Tandem güneş gözeleri iki veya daha fazla farklı bant aralığına sahip güneş gözesinin üst üste üretilmesi ile elde edilir. İki farklı soğurma tabakası olan tandem güneş gözeleri için en uygun bant aralıkları 0,9 eV ve 1,7 eV civarındadır. Perovskit/silisyum tandem güneş gözesi yapabilmek için öncelikle uygun bant aralığına, yüksek verimliliğe ve yüksek açık devre voltajına sahip perovskit güneş gözeleri üretilmesi gerekmektedir.

Bu projenin amacı termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak farklı bant aralıklarında perovskit tabakaların geliştirilmesi, bu tabakaların tandem gözeler için optimize edilmesi ve en sonunda perovskit/silisyum tandem gözelerine uygulanmasıdır. Perovskit malzemenin cinsi ve farklı üretim parametrelerinin, oluşturulan perovskit güneş gözesinin verim değerine olan etkisi araştırılmıştır. Proje kapsamında 5 ters ve 2 normal yapı olmak üzere toplam 7 farklı perovskit güneş göze yapısı oluşturulmuştur. Normal yapıda olan perovskit gözelerde elektron geçirgen tabaka olarak TiO_2 ve ZnO tabakası kullanılmıştır. TiO_2 tabakası hazırlanırken kullanılan çözeltilerin konsantrasyon optimizasyonu, kaplama tekniğinin iyileştirilmesi ve sonrasında yapılan yüzey modifikasyonu çalışmaları yapılmıştır. Hol geçirgen tabaka olarak kullanılan Spiro-OMeTAD için ise katkılama yüzdesi optimizasyonu yapılmıştır. Ters yapıda kullanılması planlanan PEDOT:PSS hol geçirgen tabakası P-TPD tabakası ile birlikte çift katman olarak optimize edilip kullanılmıştır. Bu yapıda elektron geçirgen tabaka olarak hem C60/BCP hem de PCBM ($PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$) yapıları kullanılmıştır. Kararlı bir hol geçirgen tabaka adayı olarak NiO_x ince filmleri de manyetron saçtırma yöntemi ile optimize edilerek üretilmiştir.

Yukarıda anlatılan normal ve ters yapıdaki güneş gözeleri için 3 farklı stokiyometride perovskit tabakası geliştirilmiştir. İlk olarak $CH_3NH_3PbI_3$ yapısı termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilmiştir. Daha sonra $CH_3NH_3Pb_{1-x}Cl_x$ yapısı PbI_2 yerine $PbCl_2$ prekürsörü kullanılarak elde edilmiş ve daha iyi kristal yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen bir diğer yapı ise $CH_3NH_3Pb_{1-x}Br_x$ 'dir. Bu yapıda bulunan Br miktarı değiştirilerek perovskit filmlerin bant aralıkları kontrol edilmiştir. Bu yapı termal buharlaştırma yönteminin yanı sıra hibrit kaplama yöntemi ile de oluşturulmuştur. Oluşturulan gözelerde ITO veya FTO kaplı cam alttaşlar kullanılmıştır. Metal kontaklar için ise gümüş (Ag) ve alüminyum (Al) metalleri kullanılmıştır.

Türkiye'deki ilk iç içe geçmiş parmaklı (interdigitated) arka kontaklı (IBC) silisyum güneş gözeleri üretilmiştir. Bu üretim için ilk aşamada litografi adımı kullanılmış olsa da daha sonra

bu lazer aşındırma yöntemi ile yer değiştirilmiştir. Bu sayede, endüstriyel olarak üretilen IBC gözesine benzer üretim aşamalarına sahip gözeler bu projede geliştirilmiştir.

Oluşturulan tandem yapısı sırasıyla IBC Si güneş gözesi, üzerine yapılacak olan perovskit güneş gözesini elektriksel olarak izole etmek için yaklaşık 5 nm kalınlığında silisyum oksit ve 60 nm kalınlığında silikon nitrat, şeffaf iletken tabaka olarak Al katkılı çinko oksit (AZO), hol geçirgen tabaka, perovskit, elektron geçirgen tabaka ve tekrar AZO tabakalarını içermektedir. Bu yapıya alternatif olarak %18'in üzerinde verime sahip Al-BSF yapısındaki silisyum güneş gözesinin üzerine perovskit güneş gözesi üretilerek tandem yapıdaki göze üretimi gerçekleştirilmiştir. Maalesef projede yaşanan aksaklıklardan dolayı uzatma almak zorunda kalınmıştır. Projenin son aylarında hem perovskit hem de silisyum güneş gözelerinden hedeflenen verimlere çok yakın verim değerleri elde edilmesine rağmen çalışır durumda tandem göze üretilenmemiştir. Üretilen gözelerin çalışmamasının nedeni AZO üretimi için standart kullandığımız sistemin tandem aygıtı üretirken arıza yapması bunun yerine kullandığımız ITO hedef ile ise istediğimiz iletkenliği sağlamamamızdır.

Anahtar Kelimeler: Perovskit, IBC silisyum güneş gözesi, Al-BSF güneş gözesi, tandem güneş gözeleri

Abstract

The aim of this project is to develop and fabricate a tandem perovskite/silicon solar cell that will exceed the current power conversion efficiency (PCE) values of standard silicon solar cells. Tandem cells are obtained by stacking two or more solar cells of different band gap. 0.9 eV and 1.7 eV are the optimum band gap values for tandem solar cells employing two different absorber layers. In order to fabricate perovskite/silicon tandem solar cells, first a perovskite solar cells having a proper band gap, high efficiency and high open circuit voltage needs to be achieved.

The scope of this project consists of developing perovskite layers with different band gaps by thermal evaporation, optimization of these layers to enable them for tandem structures and finally, application of them on tandem perovskite/silicon solar cells. The effect of the type and different deposition parameters of perovskite layers on the PCE of solar cells were studied. In this context, 7 different perovskite solar cells of 5 inverted and 2 normal structures were fabricated. In the normal structure, TiO₂ and ZnO layers were used as electron transport layers. The optimization of precursor solutions to deposit TiO₂ were carried out along with studies in order to improve coating technique and to modify the surface for better performance. As the counterpart, Spiro-OMeTAD, which is used as a hole transport layer, was optimized in terms of its doping percentage. The hole transport layer of PEDOT:PSS, intended to be used in inverted architectures, was optimized and used as two layer structure along with P-TPD. In this inverted type, electron transport layers of both C₆₀/BCP and PCBM (PC₆₁BM, PC₇₁BM) were employed. Finally, NiO_x layer was fabricated by magnetron sputtering, as a candidate of stable hole transport layer.

3 perovskite layers of different stoichiometry were developed for the aforementioned normal and inverted architectures. First, CH₃NH₃PbI₃ structure was obtained by using thermal evaporation. This is followed by fabrication of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x structure, in which precursor of PbI₂ was replaced by PbCl₂. It has been observed that Cl incorporated (or mediated) perovskite has improved crystallinity. The last type is CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x, in which Br incorporation changes the band gap of the perovskite layer. This structure was also fabricated by using hybrid coating, which includes sequential thermal evaporation and spin coating techniques. To fabricate perovskite solar cells, ITO and FTO coated glasses were used as substrates, while silver (Ag) and aluminum (Al) were used for metal contacts.

As far as we know, Interdigitated back contact (IBC) silicon solar cells were fabricated for the first time in Turkey. Although lithography step had been employed in the initial stages of the fabrication, this technique was later replaced by laser ablation. By this way, solar cells having similar fabrication stages as industrial IBC cells have been developed in this project.

The fabricated tandem solar cell structure consists of an IBC Si solar cell, 5 nm of silicon dioxide and 60 nm of silicon nitride layer that serves to isolate to be deposited perovskite solar cell on top, Al doped zinc oxide (AZO) as transparent conductive layer, a hole transport layer, perovskite absorber, an electron transport layer and a second AZO layer, respectively. As an alternative, another tandem structure was fabricated by stacking a perovskite solar cell on top of above 18%-efficient Al-BSF Si solar cell. Unfortunately, an extension period was requested due to various problems encountered in the project. Although the achieved-efficiency-values are very close to the intended values in perovskite and silicon solar cells, a working tandem solar cell could not be realized. The reason why the fabricated tandem cells did not work is the failure of the standard AZO deposition system that we typical use. We made trials on subsequent replacement of AZO by ITO layer, of which we could not achieve the proper conductivity with ITO target that was used.

Keywords: Perovskite, IBC Silicon solar cell, Al-BSF solar cell, tandem solar cells.

1. GİRİŞ

Proje kapsamında oluşturulan perovskit/Si tandem güneş gözeleri son yıllarda literatürde çok hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir. Bu gelişmelerin tamamı Dünya'nın güneş enerjisi alanında önde gelen araştırma merkezleri ve üniversiteleri tarafından yapılmıştır. Bu gelişmelerin bir özeti 2. bölümde verilmiştir.

Bu proje kapsamında ODTÜ-GÜNAM ekibi olarak birçok farklı kimyasal yapıya sahip perovskit tabakası oluşturmuştur. Bu perovskit tabakaları hem normal yapı gözelerde hem de ters yapı gözelerde aktif tabaka olarak kullanılmış, analizleri yapılmıştır. Göze yapılarında kullanılan elektron ve hol geçirgen tabakalar da optimize edilmiştir. Perovskit, elektron ve hol geçirgen tabakaların birlikte kullanılması ile perovskit gözeler geliştirilmiştir. En son silisyum güneş gözesi teknolojileri arasında yer alan IBC yapısında Si güneş gözesi yerli olarak geliştirilmiştir. Son olarak geliştirdiğimiz bu iki göze teknolojisi birlikte kullanılarak perovskit/Si tandem güneş gözesi üretilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Perovskit/Si tandem güneş gözeleri, perovskite güneş gözeleri alanındaki hızlı ilerlemeler yardımıyla son üç yılda % 25 gibi yüksek verimlere ulaşmıştır. Zayıf soğurma ve yüksek yansıma kayıpları ve yüksek performansa sahip olan perovskit soğurucu tabakalarının ideal olmayan bant aralıkları bu alandaki verimleri sınırlamaktadır. Ayrıca perovskit/silisyum tandem güneş gözelerinin ticarileştirilmeleri ve silisyum güneş gözeleri ile rekabet edebilmeleri için perovskit güneş gözesi kararlılığı artırılırken, maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir.

Perovskit tabakalar 1990'larda Mitzi ve grubu (Mitzi vd. (2000)) tarafından ışık saçan diyotlarda kullanılmalarına rağmen ilk perovskit bazlı güneş gözeleri % 3,8 verim ile 2009 yılında Miyasaka ve grubu (Kojima vd. (2009)) tarafından rapor edilmiştir. Bu alandaki inanılmaz rekabet sayesinde perovskit güneş gözesi rekor verimi 7 yılda % 22,1'lere ulaşmıştır. De Wolf ve çalışma grubu 2014 yılında fototermal sapma ve fotoakım spektroskopisi yöntemlerini kullanarak en çok kullanılan perovskit olan MAPbI₃ (CH₃NH₃PbI₃)'nin soğurma spektrumunu ölçmüştür (Wolf vd. (2014)). De Wolf bu çalışma ile bu yapının çok geniş soğurma sabiti ve ayrıca keskin soğurma kenarı ile düşük bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. Bu

özellikler daha önce sadece III-V yarı iletkenlerinde rastlanmaktaydı. Bu özellikler sayesinde MAPbI₃ tandem güneş gözelerinde üst tabaka olarak kullanılabilir. Bu alandaki çalışmalar dört-terminal ve iki terminal konfigürasyonlu olarak ikiye ayrılabilir. Mekanik olarak istiflenmiş perovskit güneş gözelerinin ilk örnekleri Bailie ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bailie ve arkadaşları⁴ polimer tabaka üzerine spreyle kaplama ile Ag nanotel kaplanmış ve mekanik olarak perovskite tabaka üzerine transfer etmiştir. Elde edilen göze yüksek geçirgenliğe ve düşük levha direncine (sheet resistance) sahiptir. 2014 ile 2017 yılları arasında bu alanda verim yarışına giren diğer çalışmalardan yüksek verimli olanlar Tablo 2.1 de özetlenmiştir.

Tablo 2. 1 Mekanik Olarak İstiflenmiş Dört Terminal Perovskite / Silicon Tandem Güneş Gözeleri

Perovskit	Eg [eV]	Silisyum	Alan (üst;alt) [cm ²]	PCE	Referans
MAPbI ₃	1.55	Multi-Si	0.39; 0.39	12.7 + 4.3 = 17.0	Bailie vd. (2014)
FACsPbI ₃ -xBrx	1.74	SHJ	0.09; na	12.5 + 7.3 = 19.8	McMkeen vd. (2016)
MAPbI ₃	1.55	PERL	0.25; 4	12.2 + 7.9 = 20.1	Duong vd. (2016)
MAPbI ₃	1.55	SHJ	0.075; 4	16.5 + 6.5 = 23.0	Chen vd. (2016)
MAPbI ₃ SHJ	1.55	SHJ	0.25; 4	16.4 + 8.8 = 25.2	Werner vd. (2016a)
CsMAFAPbI ₃ -xBrx	1.63	IBC-SHJ	0.36; 4	16.6 + 7.9 = 24.5	Peng vd. (2017)
RbCsMAFAPbI ₃ -xBrx	1.74	IBC	0.16; 4	16.0 + 10.4 = 26.4	Duong vd. (2017)

Albrecht ve çalışma arkadaşları. monolitik yapıda iki terminalli tandem güneş gözesinde alt tabaka olarak silisyum heteroeklem güneş gözesi kullanarak % 18,1 verim elde etmiştir¹¹. Ayrıca bu çalışmada ALD ile sentezlenen SnO₂ katmanı düşük sıcaklıkta planar perovskit güneş gözesi yapımında ilk olarak kullanılmıştır. İki ay sonra Werner ve ark., PC fulleren içeren perovskit güneş gözesi ile % 21,2 verim elde etmiştir.¹² Monolitik entegre iki terminal perovskit/silisyum tandem güneş gözeleri alanında yüksek verim rapor eden diğer çalışmalar Tablo 2.2'de özetlenmiştir.^{13,14}

Tablo 2. 2 Monolitik Entegre İki Terminal Perovskit / Silisyum Tandem Güneş Gözeleri

Perovskit	Eg [eV]	Silisyum	Geri birleşme tabakası	Alan (üst;alt) [cm ²]	PCE	Referans
FAMAPbI ₃ -xBrx	1.56	SHJ	ITO	0.12	18.1	Albrecht vd. (2016)
MAPbI ₃	1.55	SHJ	IZO	0.17	21.2	Werner vd. (2016b)
CsFAPbI ₃ -xBrx	1.63	SHJ	ITO	1	23.6	Bush vd. (2017)
CsFAPbI ₃ -xBrx	1.63	SHJ	nc-Si	0.25	22.8	Sahli vd. (2017)

SHJ: silisyum heteroeklem güneş gözesi; PERL: Lokal olarak dağılmış güneş gözesi ile pasifleştirilmiş yayıcı; IBC: birbirine geçmiş arka kontaklı güneş gözesi; nc-Si: nanokristal silisyum; PCE: güç dönüştürme verimliliği; İndiyum Kalay Oksit (ITO): Çinko Kalay oksit (ZTO).

3. GEREÇLER VE YÖNTEMLER

3.1. Metil Amonyum İyodür (MAI) Sentezi

Metil amonyum iyodür sentezinde metil amin, hidroiyodik asit, deiyonize su, etanol, ve dietil eter kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve laboratuvarımıza teslim edildiği haliyle kullanılmıştır. Reaksiyon için 30 mL metil amin 100 mL etanol içerisinde çözülmüştür. Reaksiyon buz banyosu içerisinde ve argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözelti içerisine 40 mL hidroiyodik asit çözeltisi damlatılarak eklenmiş ve 2 saat boyunca buz banyosunda karıştırılmıştır. 2 saatin sonunda çözücü vakum evaporatörü kullanılarak ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı malzeme dietileter ile yıkanarak temizlenmiştir. Daha temiz MAI kristalleri elde etmek amacıyla etanol içerisinde kristallendirme işlemi yapılmıştır. Kristallendirme işlemi birkaç kez malzeme iyice temizlenene kadar tekrar edilmiştir. Projenin ilk aylarından ticari MAI kullanılsa da daha sonra kendi sentezlediğimiz MAI'ı kullanmayı tercih ettik. Zaman zaman ticari MAI ile karşılaştırmalar yapılmıştır.

3.2. Metil amonyum bromür (MABr) sentezi

MABr bileşiği MAI için verilen yöntemin aynısı kullanılarak elde edilmiştir. MAI için kullanılan hidroiyodik asit yerine hidrobromik (HBr) asit kullanılmıştır.

3.3. Ters ve normal yapı güneş gözelerinin geliştirilmesi

3.3.1. FTO ve ITO yüzeylerin temizlenmesi

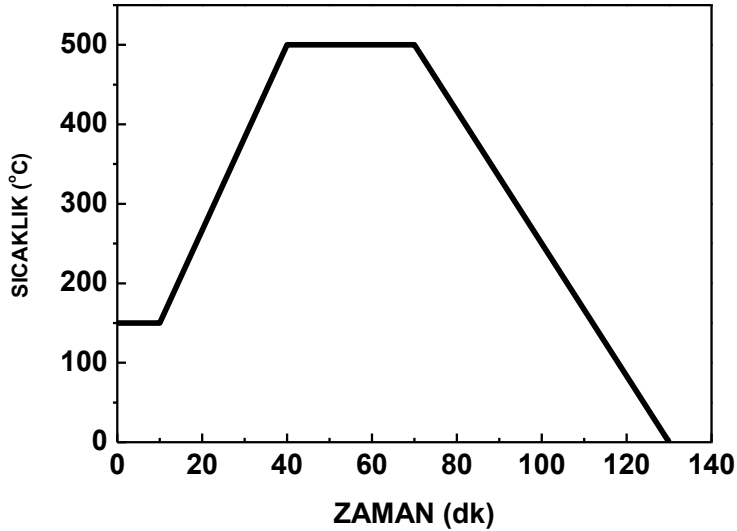
Güneş gözeleri FTO ve ITO alttaşlar üzerine üretilmiştir. Kullanılan alttaşların belirlenen kısımları bant ile korunmuş diğer kısımlar çinko tozu ile birlikte 6 M HCl (hidroklorik asit) çözeltisi kullanılarak aşındırılmıştır. Aşındırma işlemi tamamlanan alttaş yüzeylerinden bant kalıntıları IPA (izopropil alkol) kullanılarak temizlenmiştir. Uygun ebatlarda kesilen alttaşlar ilk olarak deterjanlı su içerisinde 10 dakika boyunca ultrasonik banyo içerisinde yıkanmıştır. Yıkama işlemine aseton, IPA, deiyonize su ile aynı süre kullanılarak devam edilmiştir.

Temizlenen alttaşlar son olarak etanol ile durulanmiş, azot gazı ile kurutulmuş ve 10 dakika boyunca morötesi-ozon (UV-ozone) plazmasına maruz bırakılmıştır.

3.3.2. TiO₂ tabakasının geliştirilmesi

Proje boyunca TiO₂ tabakasını oluşturmak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu yöntemler ile oluşturulan TiO₂ tabakasının özellikleri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Aşağıda verilen metot optimize edilmiş TiO₂ tabakası içindir. Diğer yöntemler optimizasyon çalışmalarının anlatıldığı kısımlarda ayrıntılı olarak verilmiştir.

İlk olarak 0,15 M ve 0,30 M tetraizopropoksit (TTIP) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler için sırasıyla 133 µL TTIP ve 266 µL TTIP 1.5 mL etanol içerisinde çözülmüştür. Bu solüsyonlara 2 M HCl içeren çözeltiler damlatılarak gece boyunca karıştırılmıştır. İlk olarak 0,15 M hazırlanan çözeltili temizlenmiş FTO üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile (1500 rpm, 6 sn + 3000 rpm, 20 sn) kaplanmıştır. 150 °C'de kurutulan ve tekrar oda sıcaklığına getirilen alttaşlara 0,30 M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltili aynı yöntem ile ikinci tabaka olarak kaplanmıştır. Kaplama işlemi bittikten sonra tüm numunelere aşağıdaki grafikte verilen tavlama işlemi uygulanmıştır.



şekil 3. 1 TiO₂ tabakasını oluşturmak için uygulanan tavlama işlem grafiği

Tavlama işlemi bittikten sonra TiO₂ yüzeyler, TiCl₄ çözeltisinde (2 mL TiCl₄, 400 mL deiyonize su içerisinde) 65 °C'de 45 dakika boyunca bekletilmiştir. Etanol ve su ile yıkanan numunelere Şekil 3.1. Deki tavlama işlemi tekrar uygulanarak optimize TiO₂ tabakaları elde edilmiştir.

TiO₂ tabakası ayrıca manyetron saçırma yöntemi 150 W hedef gücü ile, 4 mTorr basınç altında ve 18,4 sccm Ar ve 1,4 sccm O₂ akısı ile üretilmiştir. Manyetron saçırma yöntemi perovskit tabakaları yüzeye iyi yapışmadığı için bu tabakaları kullanılarak üretilen aygıtlar düşük performans göstermiştir.

3.3.3. ZnO tabakasının geliştirilmesi

ZnO tabakası manyetron saçırma yöntemi kullanılarak 350 W hedef gücü ile, 4 mTorr basınç altında ve 20 sccm Ar akısı ile üretilmiştir.

3.3.4. Fotoaktif perovskit tabakalarının geliştirilmesi

Termal buharlaştırma ile CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x, CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x yapıları aşağıdaki tabloda verilen kaplama parametreleri kullanılarak üretilmiştir.

Tablo 3. 1 Termal kaplama yönteminde kullanılan sistem parametreleri

Perovskit Yapısı	Kaplama Hızı (PbI ₂)	Kaplama Hızı (PbCl ₂)	Kaplama Hızı (PbBr ₂)	Kaplama Hızı (MAI)	Basınç
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	0,5 Å/s	0	0	0,9 Å/s	5x10 ⁻⁵ torr
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	0	0,3 Å/s	0	0,9 Å/s	5x10 ⁻⁵ torr
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Br _x	x'e bağlı	0	x'e bağlı	0,9 Å/s	5x10 ⁻⁵ torr

CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x bileşiği aynı zamanda hibrit kaplama tekniği ile de oluşturulmuştur. Bu yapının oluşturulması için ilk önce ITO/PEDOT:PSS/P-TPD alttaş üzerine 200 nm PbI₂.3 Å/s hız ile kaplanmıştır. Daha sonra 15 mg MABr ile 35 mg MAI 1 mL susuz IPA içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan çözelti PBI₂ tabakası üzerine 3000 rpm hız ile 30 sn boyunca döndürmeli kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Elde edilen perovskit tabakası 100 °C' de 30 dk tavlansmıştır.

3.3.5. NiO_x tabakasının geliştirilmesi

Üç farklı kalınlıkta nikel oksit tabakasının oluşturulduğu FTO veya ITO yüzeyler yukarıda anlatıldığı gibi temizlenmiştir. Temizlenen yüzeylere manyetron saçtırma yöntemi ile aşağıdaki tabloda verilen parametreler kullanılarak kaplama yapılmıştır.

Tablo 3. 2 Manyetron saçtırma yönteminde kullanılan sistem parametreleri

NiO _x kalınlığı	Güç (Watt)	Kaplama süresi (dk)	Basınç (mTorr)	Ar akısı (sccm)
39 nm	150	16	4	20
65 nm	150	26	4	20
91 nm	150	36	4	20

3.3.6. Spiro-OMeTAD tabakasının hazırlanması

Optimize Spiro-OMeTAD çözeltisi hazırlamak için öncelikle 75 mg Spiro-OMeTAD 1 mL klorobenzen içinde çözülmüştür. Bu çözeltiliye 26,7 µL tBP (tert bütül piridin) polimeri, 16.6 µL LiTFSI çözeltisi (520 mg LiTFSI 1 mL asetonitril içerisinde) ve 7,2 µL kobalt (Co(III)TFSI tuzu, FK209) çözeltisi (375 mg, 1 mL asetonitril içerisinde) eklenmiştir. Çözelti kullanılmadan önce 24 saat boyunca karıştırılmıştır.

3.3.7. PC₆₁BM ve PC₇₁BM tabakalarının geliştirilmesi

Ters yapıda elektron geçirgen tabaka olarak kullanılan ilgili PCBM bileşikleri 20 mg/mL konsantrasyonunda klorobenzen içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılmadan önce en az 8 saat 85 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Döndürmeli kaplama hızları 1000 rpm olarak optimize edilmiştir.

3.3.8. PEDOT:PSS ve P-TPD tabakalarının geliştirilmesi

Ters göze yapılarında hol geçirgen tabaka olarak Poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(sitirensülfonat) (PEDOT:PSS) ve Poli(4-bütülfenildifenilamin) (P-TPD) polimerleri

kullanılmıştır. Clevios P VP Al 4083 marka PEDOT:PSS polimeri hazır olarak satın alınmıştır. İnce film tabakasını oluşturmak için ITO alttaşı üzerine 6000 rpm hız ile 30 saniye boyunca döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış 135°C sıcaklıkta ısıtılabilir tabla üzerinde 20 dakika tavlama işlemi yapılmıştır. Yine hazır olarak temin edilen P-TPD polimeri ise 7 mg/mL konsantrasyonda klorobenzen içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti tavlama işlemi tamamlanmış ve tekrardan oda sıcaklığına getirilmiş PEDOT:PSS tabakası üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile 3000 rpm hız ile 30 sn boyunca kaplanmıştır. P-TPD tabakasının elde edilmesinden sonra P-TPD tabakasının kalınlığını incelemek için 100 µL klorobenzen ile iki kez ard arda 3000 rpm hızda durulama işlemi yapılmıştır. Oluşturulan çift katmanlı hol geçirgen tabaka tekrar 110°C sıcaklıkta 30 dk boyunca tavlama işlemi yapılmıştır.

3.3.9. BCP ve C60 tabakalarının geliştirilmesi

Ters yapılı gözelerde elektron geçirgen tabaka olarak kullanılan fulleren (C60) ve bathocuproine (BCP) tabakaları termal buharlaştırma yöntemi ile oluşturulmuştur. Her iki tabakanın da kaplama kalınlığı kaplama sırasında kullanılan parametreler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3. 3 Termal buharlaştırma yöntemi ile BCP ve C60 kaplaması sırasında kullanılan sistem parametreleri

Kaplanan malzeme	Kaplama hızı (Å/s)	Basınç (Torr)	Kaplanan kalınlık (nm)
BCP	1	8×10^{-6}	7
C60	1	1×10^{-5}	20

3.3.10. Kontak metallerin üretimi

Ag veya Al metalizasyon işlemi 10^{-5} mbar basınç altında metal evaporatörü kullanarak gerçekleştirilmiştir. Al ve Ag biriktirme hızları 1 Å/s mertebesinde biriktirme yapılmıştır. Metal kalınlıkları 100 ile 200 nm aralığındadır.

3.4. IBC silisyum güneş gözesi geliştirilmesi

Bu iş paketi ile ilgili metotlar çalışmanın doğası gereği bölüm 4.7'de araştırma sonuçları ile entegre bir şekilde verilmiştir.

3.5. Tandem güneş gözesi geliştirilmesi

Tandem güneş gözesi biriktirilmesi için kullanılan yapılar 3.3 ve 3.4'te belirtilen aşamaları içermekte olup tek fark perovskit güneş gözesinin arkasında yer alan metal yerine artık iletken şeffaf bir tabaka kullanılmasıdır.

3.5.1. İletken şeffaf tabakanın geliştirilmesi

Projede perovskit güneş gözelerinin geliştirilmesinde şeffaf iletken oksit tabaka (TCO) olarak flor katkı kalay oksit (FTO) ve indiyum katkı kalay oksit (ITO) alttaşları kullanılmıştır.

Al katkı ZnO (AZO) üretilmesi: GÜNAM'da ince film katkılama çalışmalarında standart olarak kullanılan AZO tabakası tandem güneş gözelerinde de kullanılması planlanmıştır (Nasser vd. (2015)). Ancak sistemde son haftalarda yaşanan arıza nedeniyle bu standart tabaka bu projede kullanılamamıştır.

In_xSn_{1-x}O (ITO) tabakasının üretilmesi: AZO üretiminde yaşanan sıkıntılar nedeniyle ITO üretiminin manyetron saçtırma yöntemi ile geliştirmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır ancak istenilen iletkenlik seviyesine ulaşılamamıştır. ITO filmleri %90-In₂O₃ / %10-Sn₂O₃ hedef malzemesi kullanılarak 200 W güç ve 20 sccm Ar akısı altında üretilmiştir.

4. BULGULAR VE SONUÇLAR

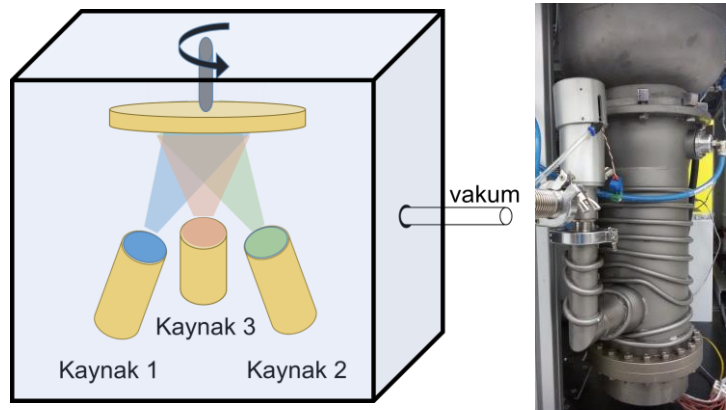
4.1. Farklı bant aralıklarına sahip perovskitlerin üretilmesi

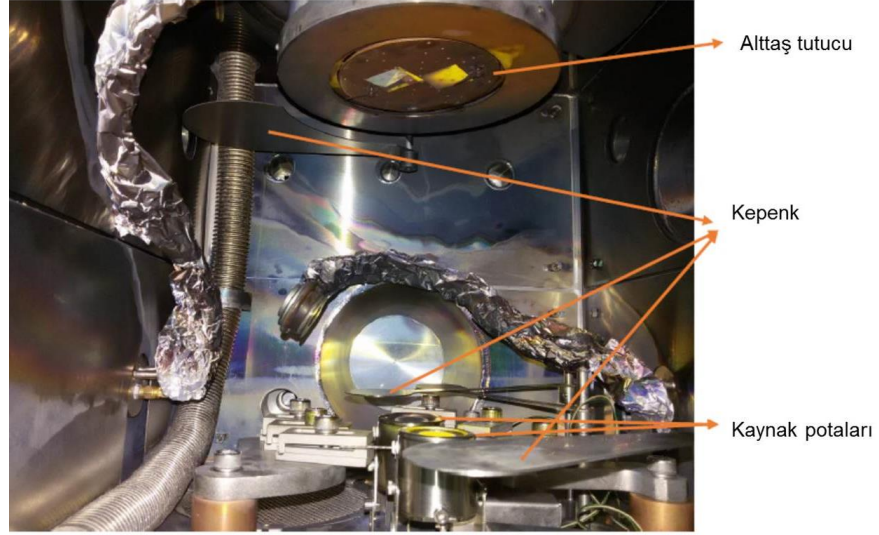
Cl veya Br içermeyen ve bu halojenler ile katkılanmış perovskit (CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x, CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x) tabakaları projede planlandığı üzere termal buharlaştırma tekniği ile üretilmiştir. Vakum kazanının basıncı ve buharlaşma hızları optimize edilerek istenen filmler üretilmiştir. Bu proje başladığında sadece iki araştırma grubu termal buharlaştırma tekniği ile perovskit üretiliyorken günümüzde hibrit olarak adlandırılan PbI₂, PbCl₂ veya PbBr₂

tabakalarının termal buharlaştırma ve de MAI ve MABr tabakalarının döndürmeli (spin) veya daldırmalı (dip) kaplama ile üretilmesi daha yaygın hale gelmiştir. Buna bağlı olarak bizler de hibrit teknik ile projenin uzatma döneminde yoğun bir çalışma gerçekleştirdik. Elektron mikroskop görüntüleri ve XRD grafikleri göz önüne alındığında literatürdeki en yüksek verime sahip gözelerde kullanılan perovskit kristallerine benzer sonuçlar elde etmiş bulunmaktayız.

4.1.1. Üç Kaynaklı Termal Buharlaştırma Sisteminin Kurulması

Proje önerisinde anlatılan termal buharlaştırma yöntemi için gerekli olan 3 kaynaklı vakum kaplama sistemi laboratuvarımıza kurulmuş ve perovskit kaplama çalışmalarında kullanılmıştır. Bu sistemde birisi mekanik, diğeri difüzyon tipi olan iki adet pompa, Şekil 4.1' de hem şematik hem de gerçek resim olarak sunulan vakum odacığını, sıvı azot yardımı ile 5×10^{-7} Torr mertebesinde vakuma alma kapasitesine sahiptir. Metil amonyum iyodür (MAI), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ bileşiğinin vakum altında oldukça yönsüz (*non-directional*) bir şekilde buharlaşmasından ve bu bileşiğin buhar basıncının oldukça yüksek olmasından dolayı biriktirme (*deposition*) sırasında vakum odacığının basıncı 5×10^{-5} Torr civarında tutulmaktadır. Ancak biriktirmeden önce odacığın temel basıncının (*base pressure*) en azından 10^{-6} Torr seviyelerine indirilmesi, sistem içerisindeki safsızlıkların azaltılıp, yüksek kristalliliğe sahip perovskit, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ filmlerinin düzgün ve eşit dağılımlı olarak biriktirilmesi açısından oldukça önemlidir. Sistemimizde bu şartları sağlayabilmekteyiz.



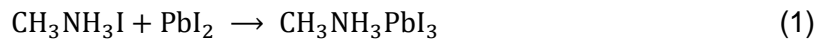


Şekil 4. 1 Proje de kullanılan perovskit termal buharlaştırma sisteminin şeması (üstte, solda), difüzyon pompası (üstte, sağda) ve vakum kazanının fotoğrafı (altta)

Kaynak #1 ve kaynak #3 içerisine yerleştirilen, sırasıyla PbI_2 (veya $PbCl_2$) ve $PbBr_2$ bileşiklerinin biriktirme hızlarını ölçmek amacıyla 2 adet kristal kalınlık sensörü kullanılmıştır. İlgili sensörler bu iki kaynağın hemen üzerine yerleştirilmiştir. Bu sayede sensörlerin diğer bileşiklerin biriktirme hızlarından etkilenmemesi sağlanmıştır. CH_3NH_3I bileşiği ise kaynak #2 içerisine yerleştirilip, bu bileşiğin biriktirme hızı ortam basıncı kontrol edilerek ayarlanmaktadır. Vakumda biriktirme yapılmadan önce, PbI_2 , $PbBr_2$ ve $PbCl_2$ bileşikleri için kalınlık sensörlerinin kalibrasyonu (*tooling*) yapılmıştır.

4.1.2. Perovskit Tabakalarının Üretimi

İ.P. 1 kapsamında, ilk aşamada Br veya Cl ile katkılanmamış $CH_3NH_3PbI_3$ perovskiti aşağıda verilen reaksiyon ile, iki kaynak kullanılarak, termal buharlaştırma ile üretilmiştir.

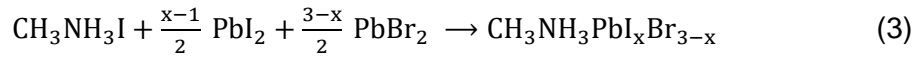


Reaksiyon (1) için gerekli olan reaktiflerden PbI_2 bileşiği toz halinde satın alınıp, alındığı haliyle kullanılmıştır. CH_3NH_3I bileşiği ise tarafımızca metil amin (CH_3NH_2) ve hidroyodik asit (HI) kullanılarak sentezlenmiştir.



Alternatif olarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskiti, PbI_2 yerine PbCl_2 bileşiği kullanılarak üretilmiştir. Bu teknikle üretilen perovskitten PbI_2 kullanılarak üretilen perovskite oranla çok daha güçlü XRD sinyali elde edilmiştir.

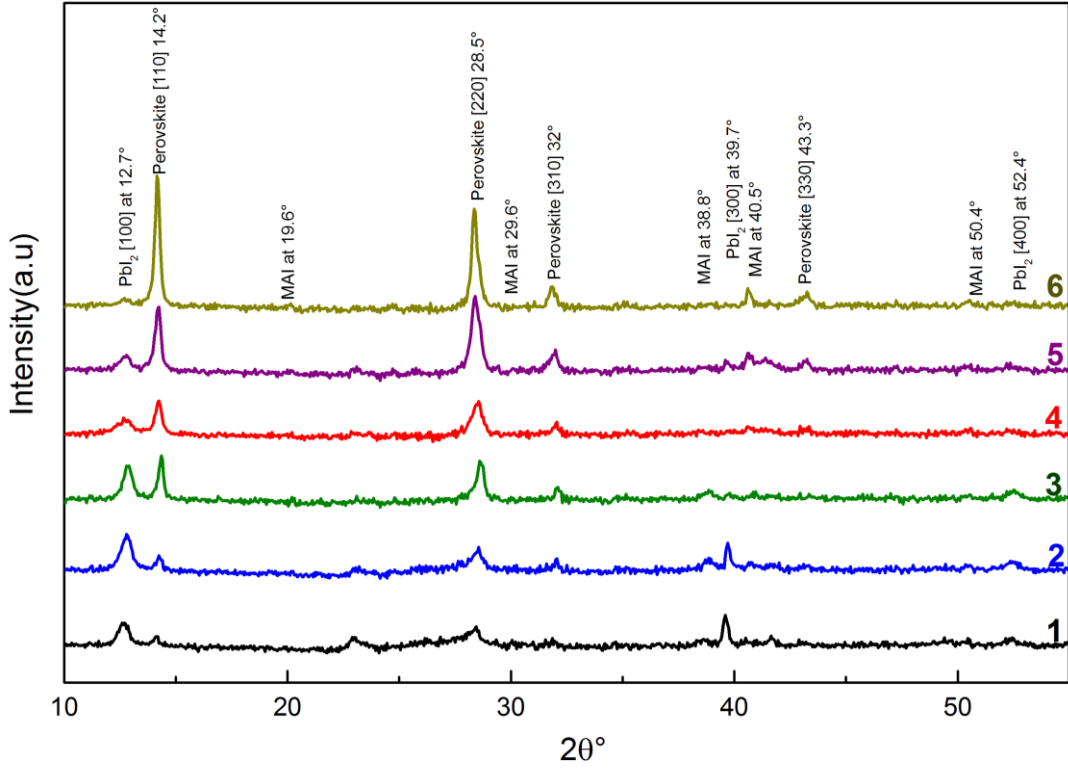
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ perovskit bileşiği ise, beş farklı I/Br oranı ile aşağıdaki reaksiyon çerçevesinde, PbI_2 , PbBr_2 ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ bileşiklerinin, 3 kaynağı da kullanarak, aynı anda termal buharlaştırılmasıyla üretilmiştir.



Proje ilerledikçe yapılan bu çalışmaların yanı sıra $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ perovskit tabakaları hibrit kaplama yöntemi kullanılarak da üretilmesine karar verilmiştir. Bu yöntemde öncelikle PbI_2 tabakası $3 \text{ A}^\circ/\text{sn}$ hız ile belirlenen alttaşlar üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Daha sonra belirli konsantrasyonda izopropil alkol (IPA) içerisinde hazırlanan MAI çözeltisi spin kaplama hızı ile PbI_2 üzerine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bileşiğini elde etmek üzere kaplanmıştır. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ bileşiğini elde etmek için ise MAI ile birlikte MABr bileşiği IPA içerisinde belirli bir oranda karıştırılmış ve PbI_2 üzerine spin kaplama yöntemi ile kaplanmıştır.

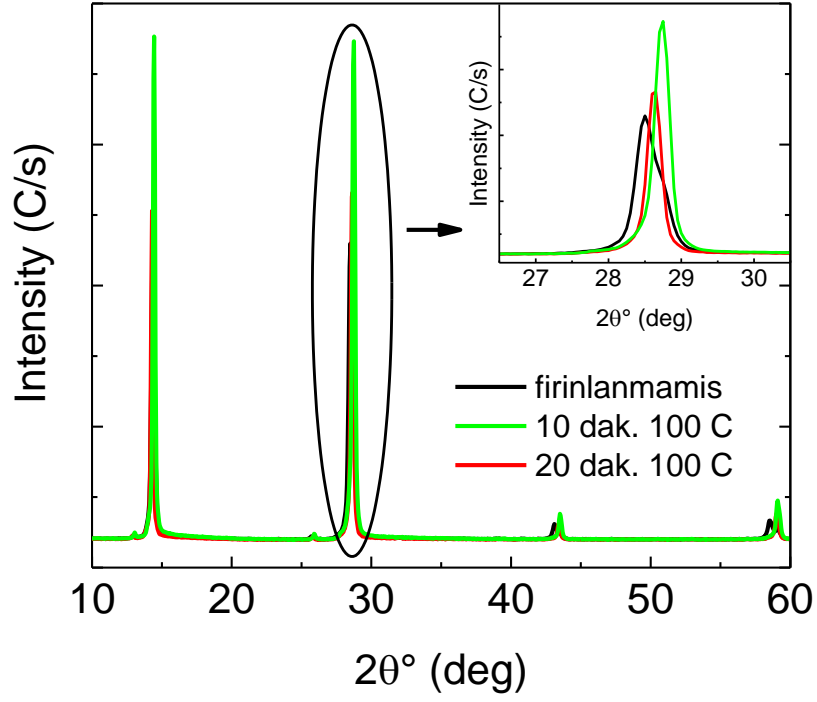
4.2. Perovskit Tabakaların Karakterizasyonu

Sistemin kurulmasından sonra, uygun PbI_2 / MAI stokiyometrisini yakalamak için yaptığımız art arda deneylerin sonuçları XRD ve SEM ile takip edilmiştir. Hem PbI_2 bileşiğinin hem de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bileşiğinin XRD piklerinin birbirinden ayrı, karakteristik yerlerde görünmeleri XRD ile stokiyometri kontrolünü kolay ve güvenilir bir hale getirmiştir. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ yapı stokiyometrisinin kademeli olarak iyileştirilmesi Şekil 4.2'deki XRD verileriyle gösterilmiştir. Numune 1 olarak verilmiş XRD verisinde PbI_2 'ye ait XRD tepesinin $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'e ait olanlara göre çok daha yüksek olduğu ve MAI'ye ait tepelerin ise hiç olmadığı görülmektedir. Numune 1'den numune 6'a ait XRD sinyallerine sırasıyla bakıldığında PbI_2 sinyalinin azalıp, perovskit sinyalinin arttığı ve en son 6. numune de 110, 220 ve 330 perovskit tepelerinin yanında zayıf olarak perovskit 310 ve $40,5^\circ$ 'de zayıf bir MAI sinyalinin onduğu görülecektir. Bu sonuçlar bize 110 yönünde hizalanmış bir perovskit yapısının olduğunu göstermektedir.



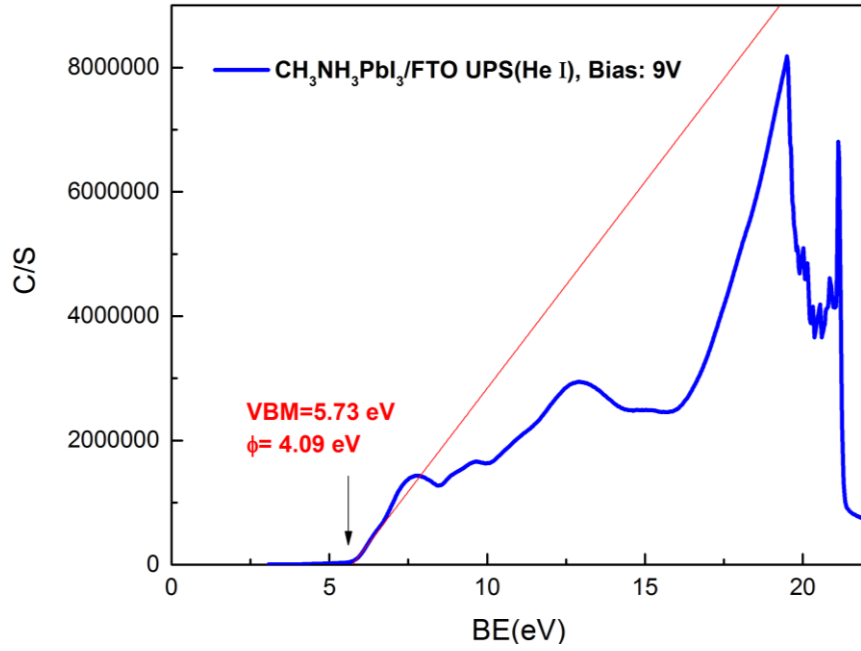
Şekil 4. 2 Proje çerçevesinde üretilen perovskit tabakasının kristal yapısının iyileşirmesi

Çalışmalarımızda, ayrıca $CH_3NH_3PbI_3$ perovskitinin nemli ortamda tavllanması sayesinde daha yüksek kalitede bir kristal yapının elde edileceğini gösterdik. Şekil 4.3' de, üretilen perovskitin, $100^\circ C$ 'deki ısıtılabilir tabla (*hot plate*) üzerinde, nemli ortamda tavlama sonucu elde edilen filmlerin tavlama yapılmayan filmlerle karşılaştırılması XRD sonuçları üzerinden verilmiştir. Tavlama işleminin filmlerin kristalliliğini artırdığı tepelerin şiddetinin artması ve FWHM değerinin azalmasında açıkça görülmektedir. Ancak uzun süre tavlamanın da en uygun sonucu vermediği 40 dakika tavlama ile tepe yüksekliğinin azaldığı görülmektedir. En optimum tavlama süresinin 10 ile 20 dakika arasında olduğu bulunmuştur.



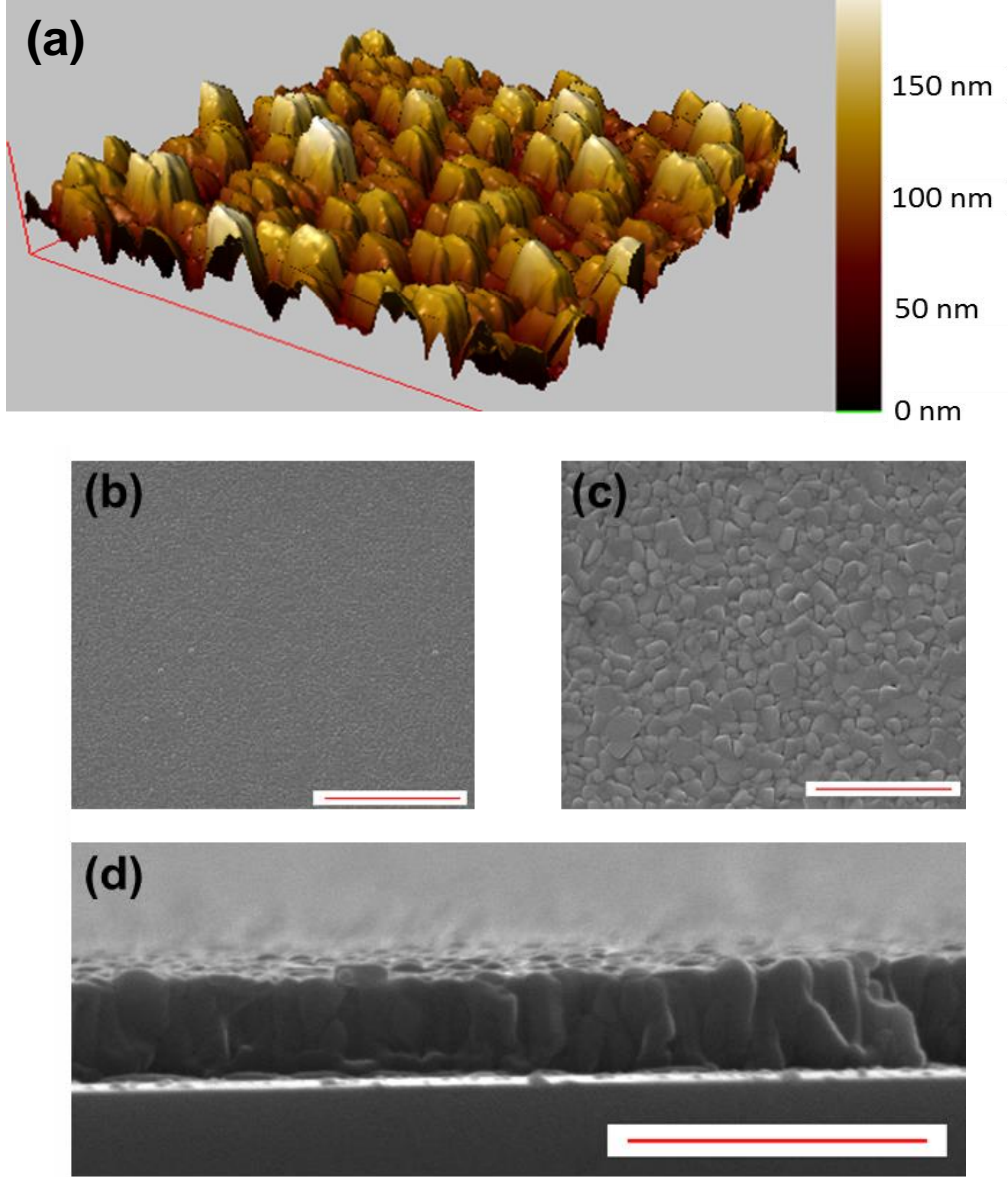
Şekil 4. 3 Nemli ortamla ısıtma süresinin perovskit XRD verisine etkisi

FTO üzerine üretilmiş $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit yapısı için UPS ile değerlik bandının en üst noktası ölçülmüştür (Şekil 4.4). Elde edilen XRD ve UPS sonuçları literatür ile uyum içerisindedir.



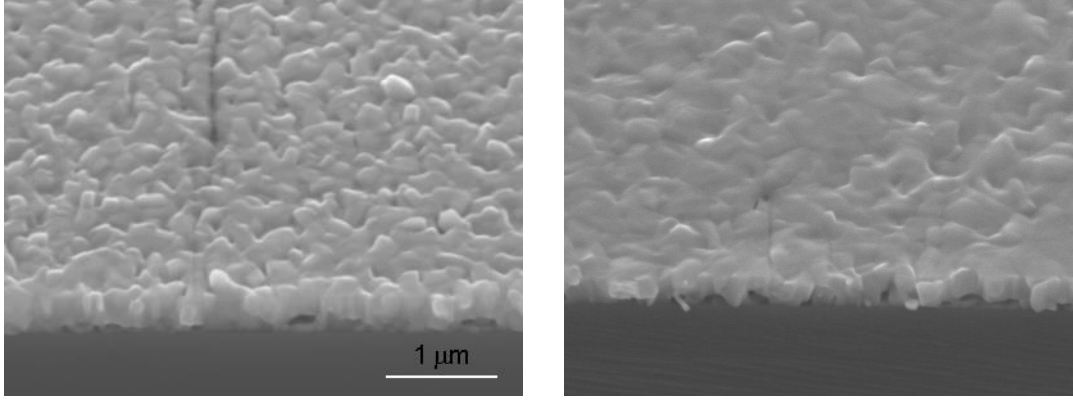
Şekil 4. 4 FTO üzerine üretilmiş $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit yapısı için UPS tayfı. Kırmızı çizgi değerlik bandının en üst noktasını bulmak için lineer fite aittir.

Üretilen perovskit ince filmlerin yüzey morfolojilerini gözlemek için SEM ve yüzey pürüzlüğünü belirlemek için AFM karakterizasyonları yapılmıştır. Şekil 4.5' de görüldüğü üzere pin delik kusurları olmayan perovskit ince filmler üretilmiştir. Aynı şekilde ortalama pürüzü 27 nm olan florür ile katkılanmış kalay oksit (FTO) üzerine 28 nm ortalama yüzey pürüzlülüğü olan ince perovskit filmler elde edilmiştir. Bu perovskitin FTO yüzeyini saracak şekilde büyütülebildiğinin bir göstergesidir.



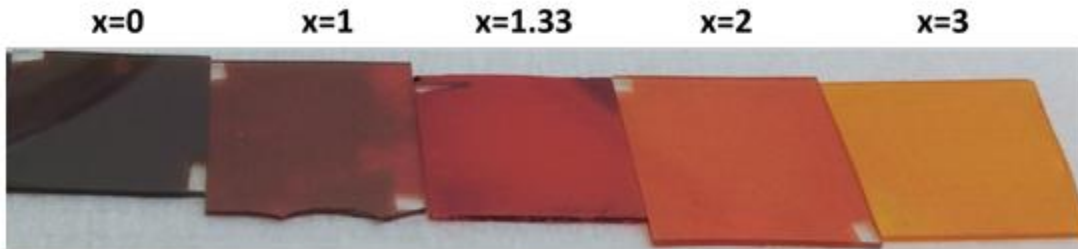
Şekil 4. 5 Üretilen perovskit tabakasının (a) AFM (b) ve (c) SEM üst ve (d) SEM yan kesit görüntüsü. AFM görüntüsü 10 µm x 10 µm'lik bir alandan alınmıştır. SEM ölçek çubuğunun uzunluğu (a) için 4 µm (b) için ve (c) için 1 µm'dir.

Isıl tavlama işlemini takiben yüzey pürüzlülüğünün azaldığı ve kristal boyutlarının arttığı Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Bu örnek $PbCl_2$ bileşiği ile üretilen $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ perovskitinin, 110 °C'deki elektrikli tabla üzerinde, atmosferde 2 saat boyunca ısı tavlama işlemine maruz bırakılmasıyla elde edilmiştir.



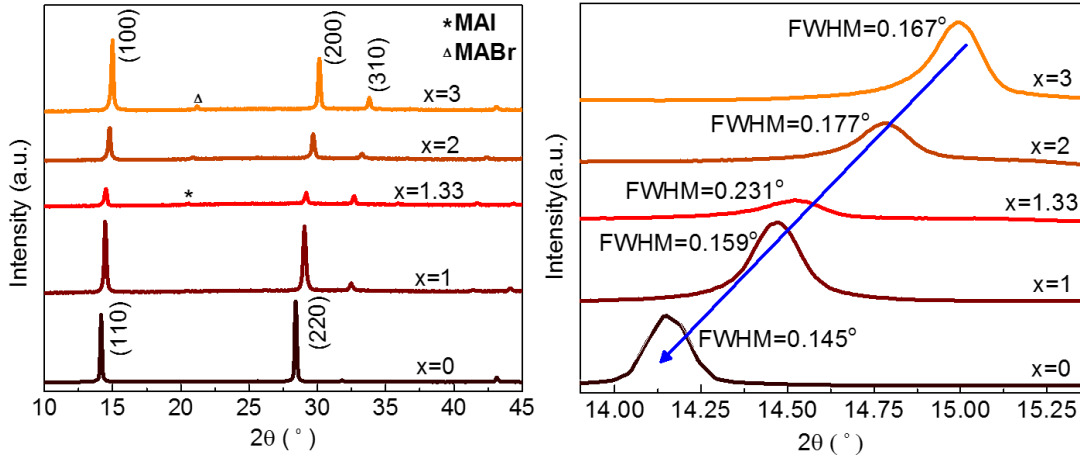
Şekil 4. 6 Isıl tavlama öncesi (solda) ve sonrasında (sağda) perovskit tabakasının yapısı

Beş farklı I/Br oranı, biriktirme sırasında PbI_2 ve $PbBr_2$ bileşiklerinin birikme hızlarının iki farklı kalınlık sensörü tarafından okunup farklı "x" değerleri verecek şekilde ayarlanması ile elde edilmiştir. Üretilen farklı bant aralığına sahip perovskit tabakalarının karakterizasyonları ilgili bölümde sunulmuştur. Şekil 4.7'de farklı I/Br oranına sahip perovskit filmlerinin fotoğrafı gösterilmektedir.



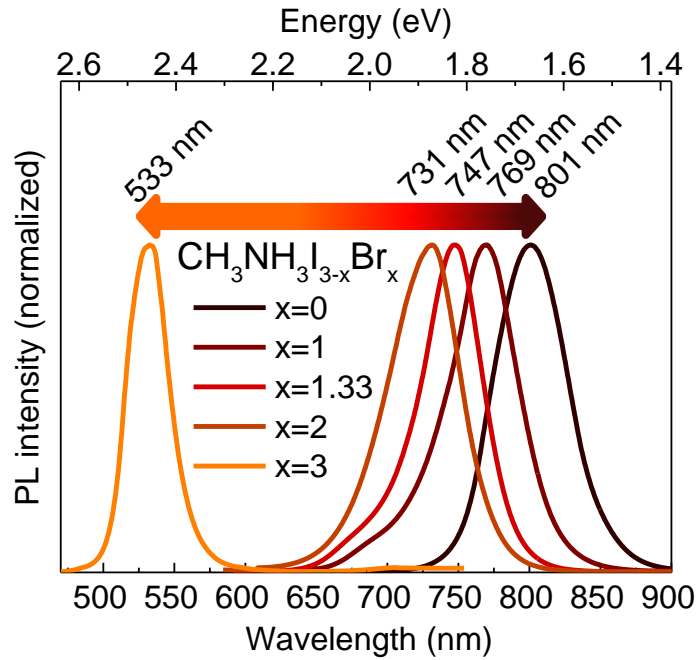
Şekil 4. 7 Farklı Br konsantrasyonlarına sahip perovskit fotoğrafları

Şekil 4.8'de oluşturulan bu perovskit tabakalarının XRD sinyalleri verilmektedir. Perovskitin içerisindeki Br miktarının artması ile örgü sabitinin de arttığı açık bir şekilde görülmektedir.



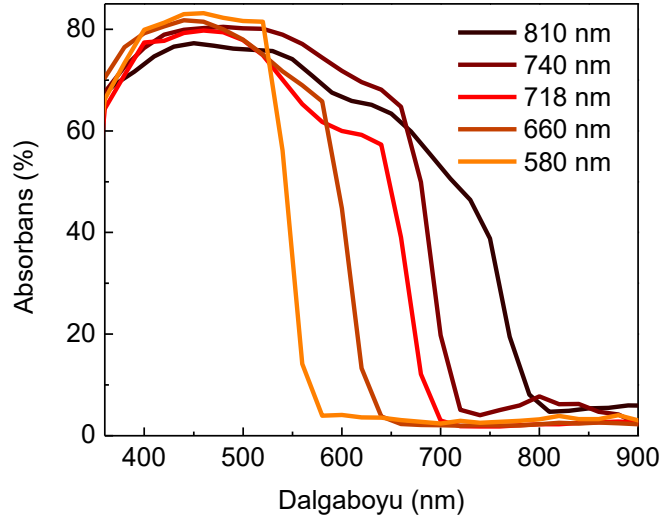
Şekil 4. 8 Farklı Br/I oranlarında üretilmiş perovskit tabakalarının XRD sinyalleri. Artan Br konsantrasyonu ile tepedeki yüksek açılara kayma net olarak görülmektedir.

5 farklı I/Br oranına sahip perovskit ince filmlerin fotolüminesans spektroskopisi (PL) ile bant aralıkları bulunmuştur ve Şekil 4.9'da PL spektrumları ile birlikte gösterilmektedir.



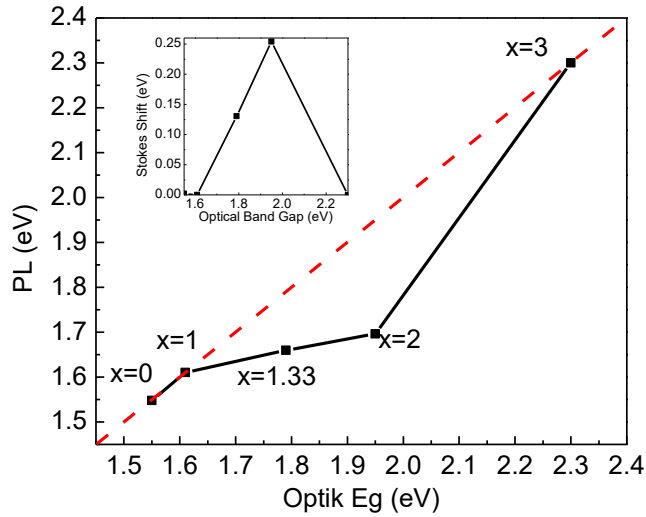
Şekil 4. 9 Farklı Br/I oranlarına sahip perovskit tabakalarının normalize edilmiş fotolüminesans şiddetleri. PbBr₂ ve MABr'den üretilmiş olan film düşük güçlü 325 nm olup diğer sonuçlar 532 nm lazer kullanılarak ölçülmüştür.

Şekil 4.10'da 5 farklı Br/I oranına sahip perovskit tabakasının geçirgenlik verileri gösterilmektedir. Geçirgenlik verileri PL şiddetinin tepe noktası ile uyumaktadır.



Şekil 4. 10 Farklı Br/I oranlarına sahip perovskit tabakalarının optik geçirgenlik tayfları

PL ve soğurma spektrumundan elde edilen enerji band aralıklarının farkına Stokes kayması denir. Bu kayma bize band uçlarının kalitesini vermektedir. Direk band aralığına sahip, kusur yoğunluğu az olan yarı iletkenlerde bu değer çok küçük olmalıdır. Şekil 4.11'de 5 farklı Br oranına sahip perovskit tabakaları için Stokes analizi gösterilmektedir. Br konsantrasyonunun az ve çok olduğu örneklerde Stokes kaymasının sıfıra yakın olduğu görülmektedir.

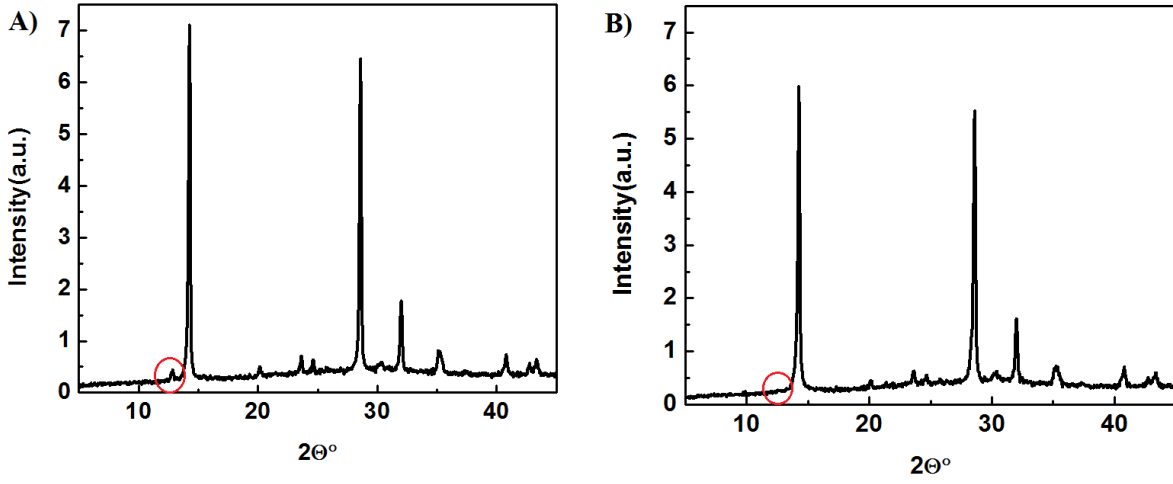


Şekil 4. 11 PL tepesinin Tauc grafiğinden elde edilen optik band aralığına göre farklı Br konsantrasyonlarına sahip perovskit tabakaları için grafiği. İç grafik: Stokes kayması analizi.

Hibrit yöntem kullanılarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit tabakasını elde etmek için belirlenen alttaş üzerine yaklaşık 200 nm PbI_2 tabakası termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Daha sonra üzerine 50 mg/mL konsantrasyonuna sahip MAI çözeltisi IPA (izopropil alkol) içerisinde

hazırlanmış ve spin kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. İki kademede oluşturulan perovskit tabakası 100 °C'de 30 dakika boyunca tavlansmıştır.

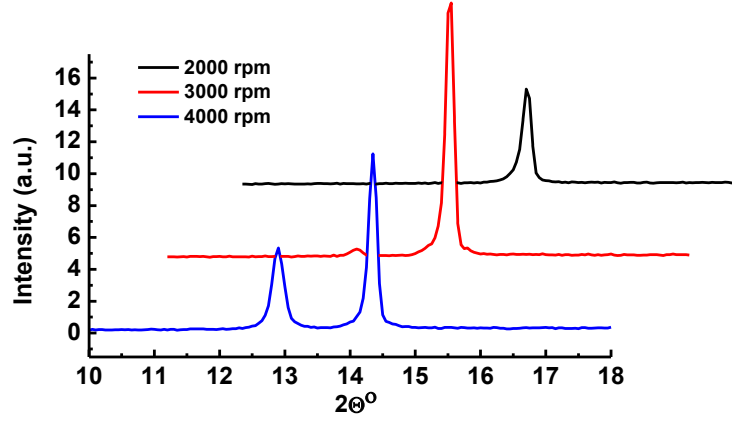
P-TPD polimerinin perovskit kristali oluşumuna etkisini gözlemlemek için PbI_2 bileşiği hem ITO/PEDOT:PSS hem de ITO/PEDOT:PSS/P-TPD alttaşları üzerine buharlaştırılmıştır. Üzerlerine MAI bileşiği 2000 rpm hız ve 30 saniye süre boyunca kaplanmıştır. Oluşturulan perovskit tabakalarına ait XRD grafikleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4. 12 İki farklı alttaş (ITO/PEDOT:PSS (A) ve ITO/PEDOT:PSS/P-TPD (B)) üzerine aynı yöntem ile oluşturulan perovskit tabakalarına ait XRD sonuçları.

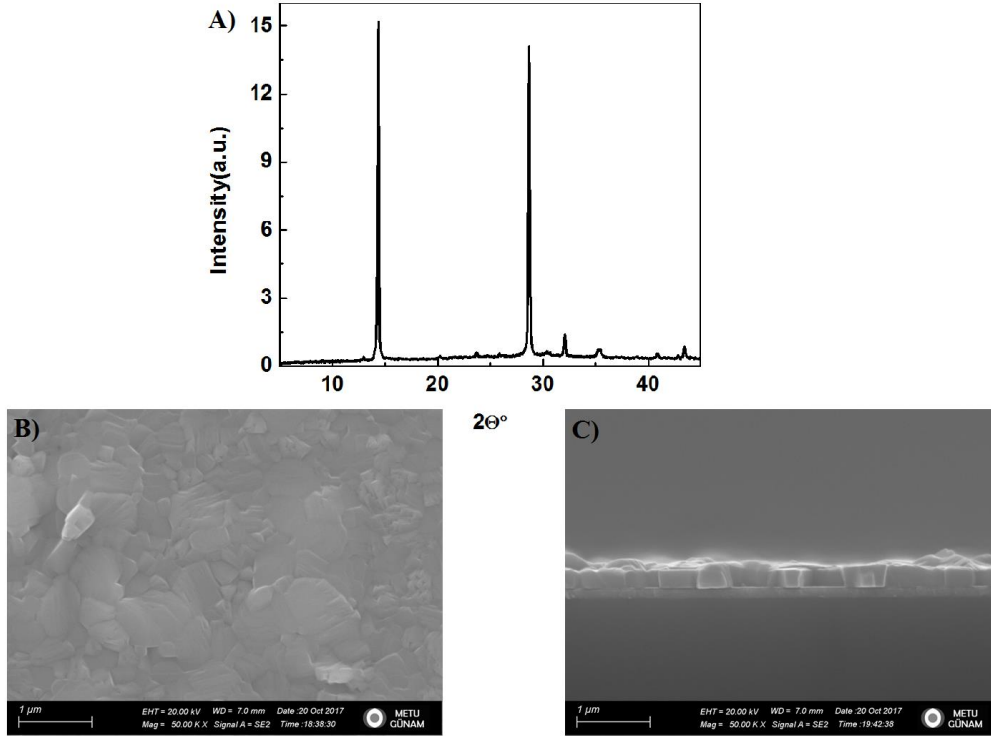
Şekil 4.12'den de anlaşıldığı gibi aynı yöntemle oluşturulan perovskit tabakası P-TPD üzerine oluşturulduğunda PbI_2 bileşiğinin tamamı MAI ile reaksiyona girmiştir. Çok az da olsa PEDOT:PSS üzerinde görülen bu bileşiğe ait tepe (kırmızı halka ile gösterilmiştir) P-TPD polimeri kullanıldığında tamamen kaybolmuştur.

Hibrit kaplama yönteminin MAI kaplanması basamağında kaplama yönteminde kullanılan hız PbI_2 üzerine kaplanan MAI miktarını ve dolayısı ile oluşturulan perovskit kristalini etkilemektedir. Kullanılması gereken optimum hızı belirleyebilmek için 2000 rpm, 3000 rpm ve 4000 rpm olmak üzere 3 farklı spin kaplama hızı denenmiştir. Elde edilen perovskitlerin 10-18 $2\theta^\circ$ arası XRD sonuçları Şekil 4.13'de verilmiştir. 2000 rpm yerine 3000 rpm kaplama hızı kullanıldığında perovskite ait tepe şiddeti artmıştır. 4000 rpm hıza çıkıldığında ise PbI_2 üzerine kaplanan MAI miktarı azaldığı için XRD sonucunda PbI_2 bileşiğine ait tepe görülmüştür.



Şekil 4. 13 Farklı spin kaplama hızları ile oluşturulan perovskit tabakalarına ait XRD sonuçları

Yapılan deneyler sonucunda $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ yapısında hibrit yöntem ile elde edilen en iyi perovskit tabakasına ait XRD ve SEM sonuçları Şekil 4.14'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar literatürde yer alan yüksek verime sahip perovskit tabakalarının sonuçları ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4. 14 Optimize koşullarda elde edilmiş perovskit tabakasına ait XRD sonucu (A), yüzey SEM görüntüsü (B) ve yan kesit SEM görüntüsü (C).

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ perovskit tabakasını elde etmek için ise ITO/PEDOT:PSS/P-TPD yapısındaki alttaş üzerine yaklaşık 200 nm PbI_2 tabakası termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Üzerine %30 MABr ile %70 MAI içeren ve IPA içerisinde hazırlanan 50 mg/mL konsantrasyonundaki çözelti spin kaplama yöntemi ile 3000 rpm hız ile 30 sn süre boyunca kaplanmış ve 100 °C' de 30 dakika süre boyunca ısı tabla üzerinde tavlansmıştır. Bu yöntem ile oluşturulan ters yapıdaki güneş gözesine ait verim değerleri “**4.5 Perovskit güneş gözesi üretilmesi**” kısmında verilmiştir.

4.3. Hol geçirgen tabakanın üretilmesi ve iyileştirilmesi

Proje önerisinde belirtilen Spiro-MeOTAD ve PEDOT:PSS hol geçirgen tabakalarının üretimleri gerçekleştirilmiş, spektroskoik elipsometri (SE), UPS ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak elde edilen verim değerlerini artırmak amacı ile farklı hol geçirgen tabakaların etkisi incelenmiştir. Ters yapıda üretilen perovskit güneş gözesi üretiminde PEDOT:PSS/P-TPD (Poli(4-bütülfenildifenilamin) çift hol geçirgen tabakası üretim çalışması yapılmıştır. Bu çalışma sayesinde güneş gözelerinin performansında sadece PEDOT:PSS içeren yapıya göre iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple PEDOT:PSS üzerine üretilen P-TPD tabakasının kaplama tekniğinin perovskit filminin kalitesine olan etkisini araştırmaya yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

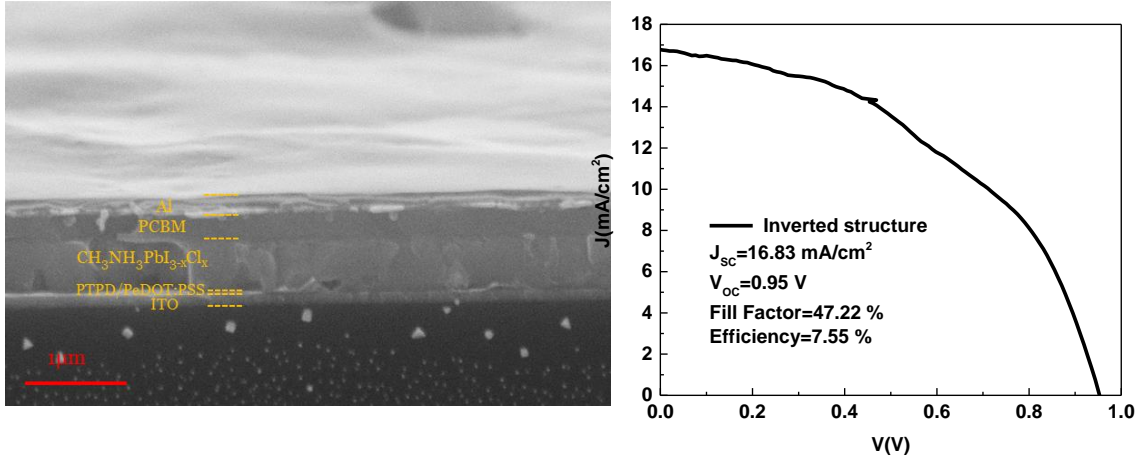
Verimi artırmaya yönelik yapılan bir diğer çalışma ise normal yapıda üretilen perovskit güneş gözelerinde hol geçirgen tabaka olarak kullanılan Spiro-MeOTAD tabakasının iyileştirilmesine yönelik çalışmadır. Proje önerisinde de belirtildiği gibi Spiro-MeOTAD yapısının uzun süreli işlemlerde iyi bir termal ve foto kararlılık göstermesi gerekliliğinin yanı sıra perovskit ile aralarındaki enerji seviyelerinin uyumunun sağlanması da beklenmektedir. Bu çalışmada Spiro-MeOTAD tabakasının kaplama tekniğinin yanı sıra iletkenliğini artırmak için yapılan lityum tuzu türevi ve ayrıca kobalt katkılama işleminin geliştirme çalışması yapılmıştır.

Perovskit çalışmalarının ilk yıllarında spiro-OMeTAD malzemesi neredeyse tartışmasız olarak tüm gruplar tarafından kullanılmaktaydı. Bu proje süresince literatürde meydana gelen bir diğer gelişme ise inorganik hol geçirgen tabakaların sıklıkla kullanıma dahil edilmesi olmuştur. Özellikle molibden oksit (MoO_x) ve nikel oksit (NiO_x) bir çok güncel çalışmada kullanılmaktadır. Biz de bu projenin uzatma aylarında NiO_x kullanarak bazı çalışmalar gerçekleştirdik ve umut vaat eden sonuçlar elde ettik.

4.3.1. PEDOT:PSS/P-TPD

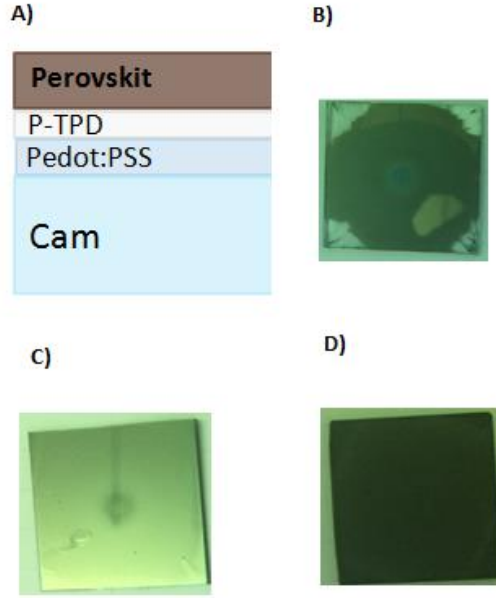
Projenin ilk aşamasında ters yapıdaki güneş gözesinde PEDOT:PSS polimeri hol geçirgen tabaka olarak kullanılmıştır. İlgili yapıların ters diye adlandırılmalarının sebebi ışığın geleneksel olanın tersine önce hol geçirgen tabakaya düşmesidir. CLEVIOSTM P VP AI 4083 PEDOT:PSS çözeltisi 0,45 µm PVDF filtresi kullanılarak süzildükten sonra UV ozon ile muamele edilmiş indiyum katkılı kalay oksit, ITO kaplı cam üzerine 6000 rpm hızda yaklaşık 35 µl'lık miktar kullanılarak döndürmeli kaplama ile kaplanmaktadır. Bunu takiben, kaplanan ince filmler 120 °C'deki elektrikli tabla üzerinde çözücüsünden arındırılmak amacıyla 15 dakika boyunca kurutulmaktadır.

Beklediğimiz verim değerlerine erişmekte zorluk çekilmesinin üzerine "ters" yapıdaki perovskit güneş gözelerindeki PEDOT:PSS hol geçirgen tabakanın PEDOT:PSS/P-TPD (Poli(4-bütilfenildifenilamin) çoklu tabakasıyla değiştirilmesi çalışması yapılmıştır. Düşük doluluk oranı ve düşük göze akımının kaynağının katman ara yüzeylerindeki muhtemel enerji bariyerlerinden kaynaklanabileceğinin düşünülmesi bu çalışmadaki ana motivasyon olmuştur. Heraeus firmasından temin edilen Clevios dispersiyonları oda sıcaklığına getirilip, ITO kaplı cam üzerine 6000 rpm hız ile spin kaplama tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Bunun ardından biriktirilen polimerin çapraz olarak bağlanmasına (cross-link) imkan vermek amacıyla, örnekler 120 °C'de en az 20 dakika boyunca sıcak tabla üzerinde tavlantmıştır. Tekrar oda sıcaklığına getirilen örneklerin üzerine, spin kaplama kullanılarak, klorobenzen solventi içerisinde 7 mg/mL konsantrasyonunda P-TPD malzemesi dinamik olarak 3000 rpm hızında kaplanmıştır. Katmanın kalınlığını azaltmak amacıyla, örnekler iki kere susuz klorobenzen çözeltisi ile döndürmeli kaplama aygıtı üzerinde durulanmıştır. Örnekler son olarak 120 °C'de en az 30 dakika süresince tavlantmıştır. Ters yapıya ait güneş gözesinin hol geçirgen tabakasında sadece PEDOT:PSS çözeltisi yerine P-TPD çözeltisinin de kullanılması güneş gözesi performansını artırmıştır. Üretilen çift katmanlı hol geçirgen tabakanın üzerine sırasıyla, perovskit, PC₇₁BM, LiF ve alüminyum kaplanarak "ters" yapıdaki perovskit güneş gözeleri üretilmiştir. Bu güneş gözesi % 7,5 verimliliğe sahip olup tarafımızca aynı şekilde üretilen P-TPD katmanı içermeyen "ters" yapıdaki muadillerine göre daha yüksek kısa devre akımı J_{sc} göstermiş ancak düşük doluluk oranına sahip olmuştur. İlgili güneş gözesinin SEM kesit görüntüsü ve akım-voltaj eğrisi Şekil 4.15'de sunulmaktadır.



Şekil 4. 15 PEDOT:PSS/P-TPD çift katmanı ile üretilen göze ait SEM görüntüsü (solda) ile akım-voltaj grafiği (sağda).

Gözlemlediğimiz verim artışı üzerine perovskit kristallerinin oluşmasının, üzerine kaplandığı hol tabakası ile doğrudan ilgili olduğu görülmüştür. Bu durumu daha ayrıntılı incelemek için cam üzerine kaplanmış PEDOT:PSS üzerine iki farklı yöntem ile P-TPD kaplanmıştır. 3 adet cam üzerine temizleme işlemi yapıldıktan sonra PEDOT:PSS 6000 rpm hız ve 30 sn süre boyunca spin kaplama tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Kaplanan numuneler 130 °C'ye getirilen ısı tablası üzerine yerleştirilmiş ve 20 dk tavlama işlemi yapılmıştır. Bu işlem ile çapraz bağlanma oluşturan ve içerisindeki sudan kurtulan PEDOT:PSS yapısı daha kararlı bir hale getirilmiştir. PEDOT:PSS kaplı numuneler oda sıcaklığına getirildikten sonra ilk numuneye 7 mg/mL konsantrasyonunda klorobenzen içerisinde hazırlanan P-TPD polimeri 3000 rpm hız ve 30 sn süre boyunca kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra numune 110 °C'deki ısı tablası üzerine yerleştirilerek 30 dk boyunca tavlama işlemi uygulanmıştır. İkinci numuneye aynı konsantrasyona sahip P-TPD polimeri aynı spin kaplama yöntemi ile PEDOT:PSS üzerine kaplanmıştır. İlk örnekte uygulanan tavlama işlemi uygulanmadan önce numune spin kaplama aygıtına tekrar yerleştirilmiş ve P-TPD tabakası 2 kez 100 μL susuz klorobenzen ile 3000 rpm hızda durulanmıştır. Bu işlem sayesinde daha ince P-TPD tabakası daha iyi bir yüzey morfolojisi ile elde edilmiştir. Üçüncü numune sadece PEDOT:PSS polimeri kaplı şekilde bırakılarak karşılaştırma yapmak için kullanılmıştır. Hazırlanan her üç numunenin üzerine perovskit tabakası üretilmiş ve yapısı görsel olarak incelenmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4. 16 P-TPD kaplama yönteminin üzerine oluşturulan perovskit tabakasına olan ekisi (A) oluşturulan yapının şematik gösterimi, (B) birinci numune üzerine kaplanan perovskit tabakası (C) ikinci numune üzerine kaplanan perovskit tabakası (D) PEDOT:PSS üzerine ka

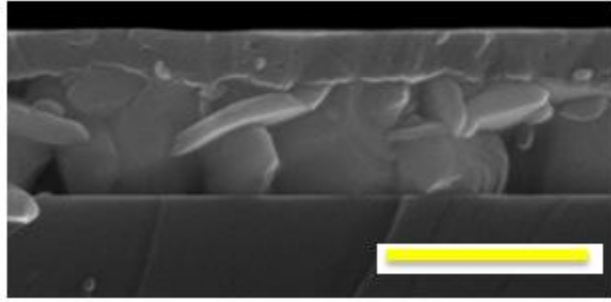
Şekil 4.16'dan anlaşılacağı üzere P-TPD kaplandıktan sonra gerçekleştirilen yıkama işlemi önemli bir rol oynamaktadır. P-TPD tabakası kalın olduğunda yüzeyinde perovskit tabakasının tutunması zorlaşmaktadır. Şekil 4.16' da C ve D kısımlarında yer alan örnekler birbirleri ile karşılaştırıldığında PEDOT:PSS üzerine ince tabaka halinde kaplanan P-TPD tabakasının perovskit yüzeyini daha pürüzsüz bir hale getirdiği görülmüştür. Perovskit yüzeyinin düzgün olması verimlilik değerleri açısından önemlidir. Bu çalışma ile P-TPD polimerinin kaplama yöntemine karar verilmiştir.

4.3.2. Spiro-OMeTAD

Projenin İ.P.3 çerçevesinde Spiro-OMeTAD tabakası spin kaplama parametereleri değiştirilerek ve daha sonra katılama işlemi değiştirilerek optimize edilmiştir. İlk kullanılan Spiro-OMeTAD çözeltisi 60 mM spiro-OMeTAD, 55 mM tert-bütil piridin (tBP) ve 26 mM Bis(triflorometan)sülfonim lityum tuzunu (LITFSI) içermektedir. Bu tuz öncesinde yüksek konsantrasyonda asetonitril içerisinde çözülmüş, daha sonra gerekli miktar mikro pipet ile Spiro-OMeTAD çözeltisine eklenmiştir. İlgili lityum tuzu atmosferik oksijenle beraber spiro-OMeTAD hol geçirgen tabakanın katılmasına sonucu iletkenliğinin artması için kritik öneme sahiptir. Hol geçirgen tabaka ile kaplanmış perovskit yapıları desikatör içerisinde yaklaşık 12 saat bekletilmektedir. Bunun sebebi spiro-OMeTAD katmanının oksitlenerek p-tipi

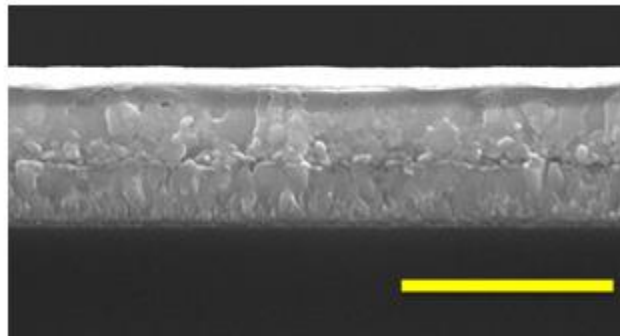
katkılanması sağlanırken, perovskit tabakasının nemin zararlı etkilerinden korunması gerekmesidir.

İlk çalışmalarımızda Spiro-OMETAD perovskit tabakasının üzerine 2000 rpm hızda yaklaşık 30 μ L, 60 mM spiro-OMeTAD'ın klorobenzen çözeltisinin döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanması sonucu üretilmiştir. Perovskit tabakasının üzerinde, 4000 prn hızla döndürülerek üretilmiş Spiro-OMeTAD tabakasının yan kesit görüntüsü Şekil 4.17' de verilmiştir.



Şekil 4. 17 Perovskit üzerinde üretilmiş ince Spiro-OMeTAD tabakasının yan kesit SEM görüntüsü. Cetvel çubuğu 1 μ m'dir

Çözeltinin seyreltilmesi ve kobalt (Co) katkılama çalışmalarından sonra üretilmiş aygıtlarda Spiro-OMeTAD kalınlığı 200 nm civarına indirilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4. 18 Perovskit üzerinde üretilmiş ince Spiro-OMeTAD tabakasının yan kesit SEM görüntüsü. Cetvel çubuğu 1 μ m'dir

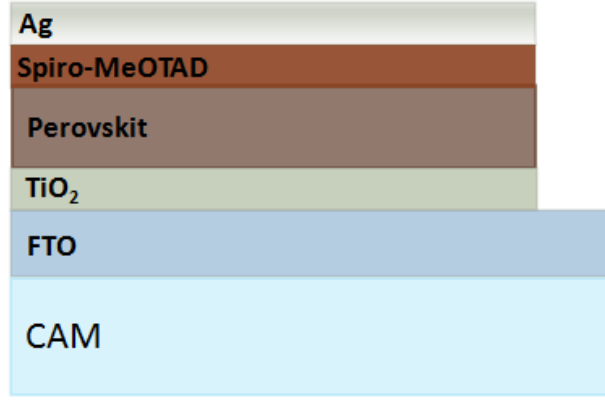
Daha sonra Spiro-OMeTAD çözeltisi içerisine konulan katkılayıcı miktarının verimlilik üzerine olan etkisini incelemek amacı ile iki farklı oranda Spiro-MeOTAD çözeltisi Tablo 4.1' deki gibi klorobenzen içerisinde hazırlanmıştır. S2 spiro-MeOTAD çözeltisi S1'in %25 oranında Li ve Co açısından daha fazla katkılanmış halidir.

Tablo 4. 1 Hazırlanan Spiro-OMeTAD çözeltilerinin içeriği

Spiro-OMeTAD çözeltilisinin içeriği	S1 (mM)	S2 (mM)
Spiro-OMeTAD	61	61
tBP	182	182
LITFSI	31	38,75
Co	1,8	2,25

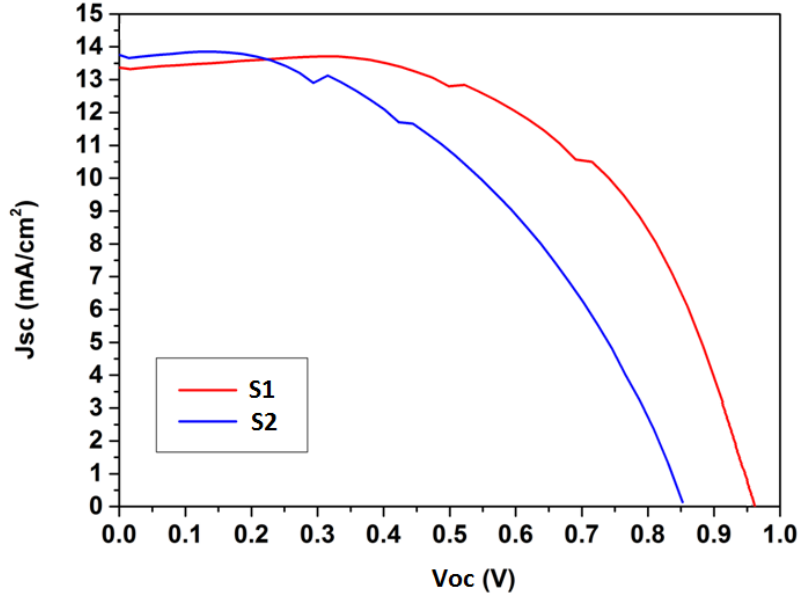
Bu çalışmada her iki Spiro-OMeTAD çözeltisi kullanılarak perovskit güneş gözeleri üretilmiş ve karakterizasyonu yapılarak iki farklı çözeltinin verimlilik değerlerine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan % 25 daha fazla katkılanmış Spiro-OMeTAD çözeltisinin V_{OC} değerini artırdığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.19' da verilen aygıt yapısını oluşturmak için ilk önce FTO kaplı camlar ultrasonik banyo kullanılarak farklı çözücüler içerisinde sırayla 10'ar dakika boyunca yıkanmış ve yine 10 dakika boyunca UV-ozon plazma temizleyiciye maruz bırakılmıştır. FTO yüzeyleri tamamen temizlenen alttaşlar üzerine spin kaplama yöntemi ile TiO_2 tabakası kaplanmış ve 500 °C sıcaklıkta 30 dk sinterleme işlemi yapılmıştır. Oluşturulan elektron geçiren tabakanın üzerine perovskit tabakası metil amonyum iyodür ve $PbCl_2$ malzemeleri kullanılarak termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Perovskit tabakasının tavlama işleminden sonra hazırlanan spiro çözeltileri spin kaplama yöntemi ile 2000 rpm hız ile 25 saniye süre boyunca kaplanmıştır. Metal kaplama aygıtına aktarılan numunelere gümüş metali yaklaşık 200 nm olacak şekilde kaplanmıştır.



Şekil 4. 19 Spiro-OMeTAD katkılama çalışması için oluşturulan normal yapıda perovskit güneş gözesi

Oluşturulan perovskit güneş gözelerine ait akım-voltaj grafikleri Şekil 4.20' de verilmiştir.



Şekil 4. 20 İki farklı Spiro-OMeTAD çözeltisi ile hazırlanmış perovskit güneş gözelerine ait akım-voltaj grafiği

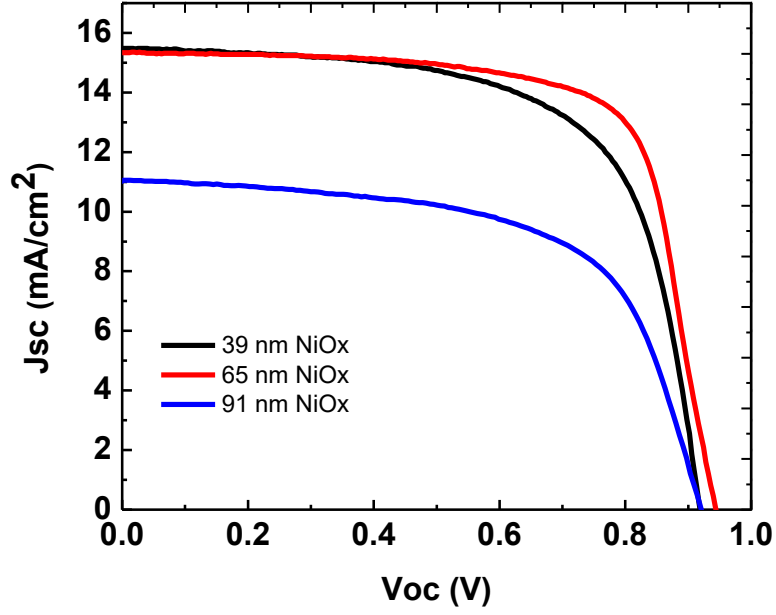
Bu grafikten anlaşıldığı gibi Spiro-OMeTAD çözeltisinde katkılayıcı olarak yer alan LITFSI tuzunun miktarının %25 artırılması durumunda akım değeri çok fazla değişmezken Voc değeri 0,86 V'tan 0,96 V'a çıkmıştır. Çalışma sonucunda hol geçirgen tabaka iyileştirilmiştir. Şekil 4.20 'de verilen akım-voltaj grafiklerine ait verimlilik değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4. 2 İki farklı Spiro-OMeTAD çözeltisi ile hazırlanmış perovskit güneş gözelerine ait verimlilik değerleri

Verimlilik Parametreleri	S1	S2
Voc (V)	0,86	0,96
Jsc (mA/cm ²)	13,5	13,3
Doluluk Faktörü (%)	47,2	58,4
Verim (%)	5,75	7,84

4.3.3. Nikel oksit (NiO_x)

Projenin son aşamasında literatürde meydana gelen gelişmeler göz önünde bulundurularak, hol geçirgen tabaka olarak NiO_x yapısının kullanılmasına karar verilmiştir. İlk denemede oluşturulan güneş gözelerinden elde edilen sonuçlar umut vadetmektedir. Bu çalışmada manyetron saçtırma yöntemi ile ITO kaplı camlar üzerine 39 nm, 65 nm ve 91 nm olmak üzere 3 farklı kalınlıkta NiO_x tabakası kaplanmış verim değerlerine olan etkisi incelenmiştir. Farklı kalınlıklarda oluşturulan NiO_x tabakaları üzerine CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x yapısındaki perovskit termal buharlaştırma yöntemi ile biriktirilmiştir. Güneş gözesinin yapımı C60/BCP/Ag katmanlarının sıra ile kaplanmasıyla tamamlanmıştır. NiO_x kalınlık çalışmasından elde edilen akım-voltaj grafikleri Şekil 4.21' de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde optimum NiO_x kalınlığının literatür ile uyumlu olarak 65 nm olduğuna karar verilmiştir (Islam vd. (2017)).



Şekil 4. 21 NiO_x kalınlık çalışması için üretilen gözeler için akım-voltaj grafikleri

3 farklı kalınlıkta NiO_x tabakası kaplanarak elde edilen grafiklerin verimlilik değeri Tablo 4.3'de özetlenmiştir.

Tablo 4. 3 Üç farklı NiO_x tabakası içeren perovskit güneş gözelerine ait performans parametreleri

Verimlilik Parametreleri	39 nm	65 nm	91 nm
Voc (V)	0,91	0,94	0,92
Jsc (mA/cm ²)	15,5	15,3	10,9
Doluluk Faktörü (%)	66,2	72,7	62,3
Verim (%)	9,33	10,46	6,28

4.4. Elektron geçirgen tabakanın üretilmesi ve iyileŖtirilmesi

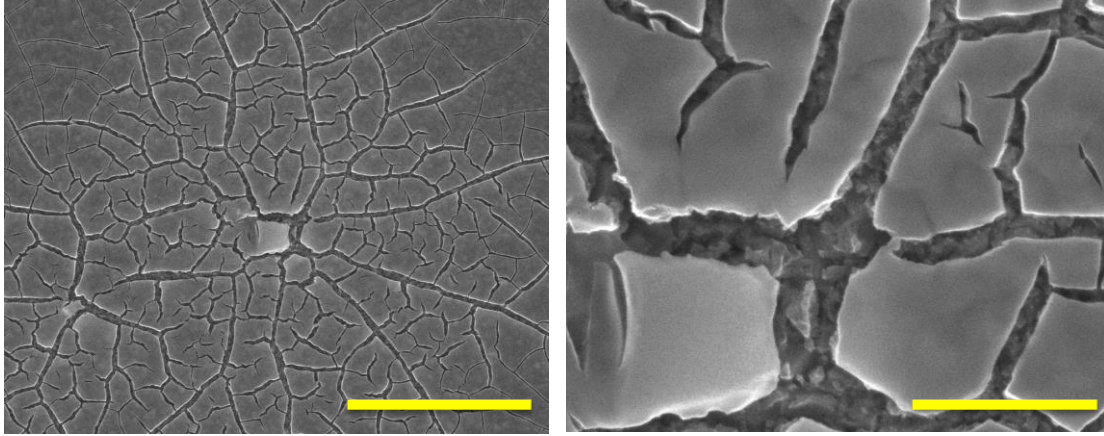
İ.P. 5 çerçevesinde ürettiğimiz gneŖ gözelerinde verim değerinin beklentilerimizin altında kalmaya devam etmesi zerine TiO₂ tabakasının kalitesinin ve özelliklerinin, üzerine biriktirilen perovskit tabakasının ve ilgili ara yüzeyin performansını etkilediği tahmin edilmiŖ ve bu sorunu zmek amacıyla farklı tekniklerle üretilen TiO₂ tabakalarının üzerine perovskit biriktirilerek, bu tabakaların karakterizasyonu yapılmıŖtır. Elde ettiğimiz bilgiler sayesinde TiO₂ tabakasının perovskit tabakasının kristal yapısına olan büyük etkisi keŖfedilmiŖtir. Bu nedenle yapılan optimizasyon alıŖması geniŖletilmiŖ TiO₂ kaplama tekniğinin yanı sıra TiO₂ solyosunu konsantrasyon deĐiŖimi ve TiO₂ tabakasının yüzey modifikasyonu için yapılan TiCl₄ uygulamasının süresi optimize edilmiŖtir. Henüz basım aŖamasında olan bir makalede (ortak alıŖma baŖlatacaĐımız için yayınlanmamıŖ alıŖma bizimle paylaŖılmıŖtır) yer aldığı üzere TiO₂ yüzeyinin klor yerine flor ile etkisizleŖtirilmesi (passivation) perovskit göze performansını artırdığı belirtilmiŖtir. Bu konuda da projenin son rapor döneminde bir alıŖma yapılmıŖ ve flor pasivasyonu elde edilmiŖtir (Zardetto vd. (basımda)).

TiO₂ tabakası döndürmeli kaplamanın yanı sıra rf manyetron saçtırma yöntemi ile de retilmiŖtir. Ancak bu tabakanın üzerine retilmiŖ olan perovskit tabakası yüzeye iyi yapıŖmamıŖtır. Bunun nedeninin saçtırma ile üretilen TiO₂'in yüzeyin Cl veya F ile yeterince iyi pasive edilememiŖ olmasıdır.

4.4.1. TiO₂

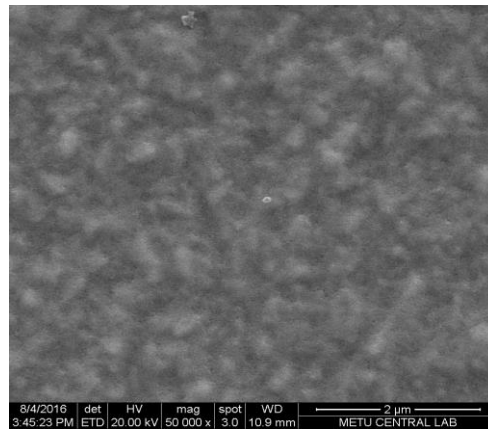
İlk set aygıtlar hazırlanırken, TiO₂ retiminde asidik, 0,15 M ve 0,30 M titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) zelteleri etanol içerisinde hazırlanmıŖtır. XRD karakterizasyonu sonuçları ile en iyi sonucun 0,30 M'lık çözeltide elde edilmiŖtir. 0,30 M'lık etanol çözeltisi 300 µl titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) (IPA içinde ağırlıkça %75) ve 5 µl %36,5 HCl'nin yaklaŖık 1 ml etanole eklenmesi ve ardından 2 mL'ye tamamlanması ile elde edilmektedir. Üretilen bu çözelti 20 saniye süresince 2000 rpm hızları ile FTO zerine döndürmeli kaplama ile uygulanmakta ve örnekler 125 C'deki elektrikli tabla üzerinde 15 dakika boyunca kurutulmaktadır. Ardından rnekler 500 C'de fırın içerisinde 15 dakika süresince katılaŖtırılmaktadır (*sintering*). Son olarak, 60-70 C'de 0,05 M TiCl₄ sulu çözeltisi içerisine 30 dakika boyunca daldırılan örnekler tekrar fırınlanmaktadır.

TiO₂ tabakasının inceltme çalışmaları sırasında ilk set aygıtlarda üretmiş olduğumuz TiO₂ tabakasında çok fazla çatlak olduğunu gözlemledik (Şekil 4.22).



Şekil 4. 22 İlk set gözelerde kullanılan TiO₂ tabakasının SEM görüntüsü. Cetvel çubuğu soldaki görüntü için 2 ve sağdaki görüntü için 10 µm'dir.

Çatlak oluşumunu engellemek için ısıl tavlama işlemindeki soğuma hızını düşürdük. Ayrıca, ısıl tavlama işleminin fırın yerine ısıtıcı tablada yapılmaya başlandı. TiO₂ optimizasyonu yapıldıktan sonra SEM görüntüleri (Şekil 4.23) çatlak oluşumunu engellendiğini göstermektedir. Optimize edilen TiO₂ ikinci ve üçüncü set aygıtların üretiminde kullanılmıştır. Ancak, daha sonra literatürde asetilasetonat'ın TiO₂ yapısında karbon kontaminasyonuna yol açtığını okumamız üzerine dördüncü set aygıtlarda 143 µL titanyum tetraizopropoksit 0,5 M etanol çözeltisinde de kullanılmıştır.

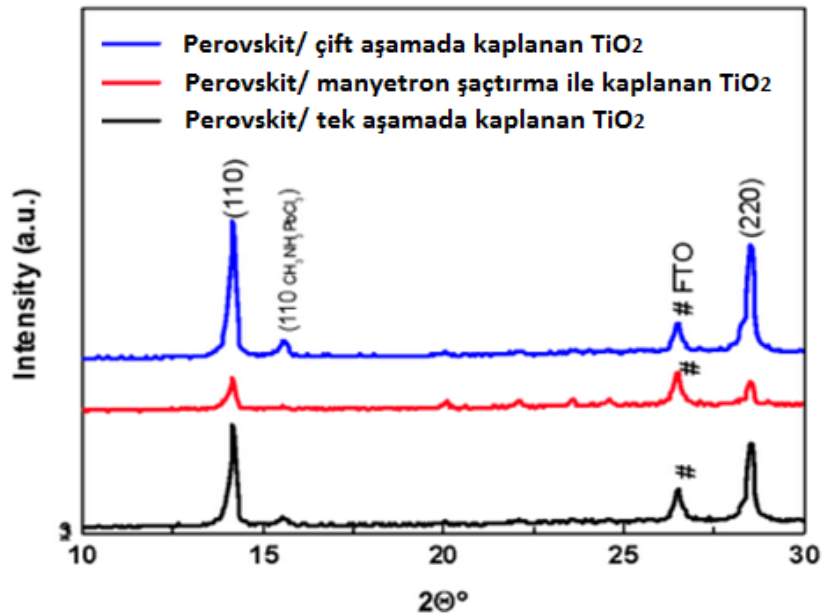


Şekil 4. 23 Döndürmeli kaplama ve takip eden tavlama işlemlerinin optimizasyonu yapılmış TiO₂ tabakasının SEM görüntüleri

Projenin ilerleyen zamanlarında TiO_2 tabakası farklı kaplama metotları ile üretilmiş üretilen bu tabakalar kullanılarak elde edilen gözelerin verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Kullanılan 3 farklı metot sırası ile manyetron saçtırma, tek aşama spin kaplama ve iki aşama spin kaplama şeklindedir. Hangi kaplama yönteminin daha iyi olduğunu araştırmak için FTO/ TiO_2 /Perovskit/spiro-OMeTAD/Ag “normal” yapısında güneş gözeleri oluşturulmuştur. TiO_2 tabakasını oluşturmak için 0,15 M ve 0,30 M titanyum tetraizopropoksit çözeltileri etanol içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 20 saniye süresince 2000 rpm hız ile FTO üzerine döndürmeli kaplama ile kaplanmış ve örnekler 125 °C'deki elektrikli tabla üzerinde 15 dakika boyunca kurutulmuştur. Ardından örnekler 500 °C'de aynı tabla üzerinde 30 dakika süresince katılaştırılmıştır (sintering). Son olarak, 60-70 °C'de 0,05 M $TiCl_4$ sulu çözeltisi içerisinde 30 dakika boyunca daldırılan örnekler tekrar tavlansmıştır.

Tek aşamalı kaplama yönteminde 0,30 M'lık prekürsör çözeltisi dinamik olarak döndürmeli kaplama kullanılarak kaplanmıştır. İki aşamalı kaplama yönteminde önce 0,15 M'lık çözelti aynı şekilde kaplanmış, kurutulmuş sonra aynı şekilde 0,30 M'lık çözelti kaplanmış ve tekrar tavlansmıştır.

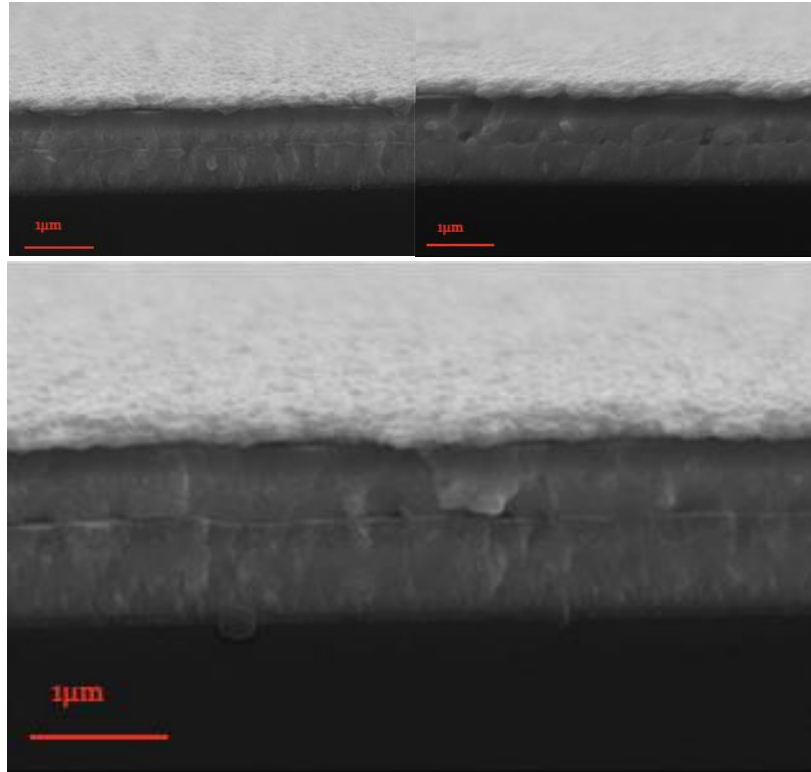
TiO_2 üzerine biriktirilen perovskit katmanlarının XRD sonuçlarından anlaşıldığı kadarıyla, bkz. Şekil 4.24, iki aşamalı kaplama ile üretilen TiO_2 alttaşı üzerindeki perovskit katmanının daha iyi kristallendiği görülmektedir.



Şekil 4. 24 Farklı alt taşlar üzerinde biriktirilen perovskit katmanlarının XRD eğrileri

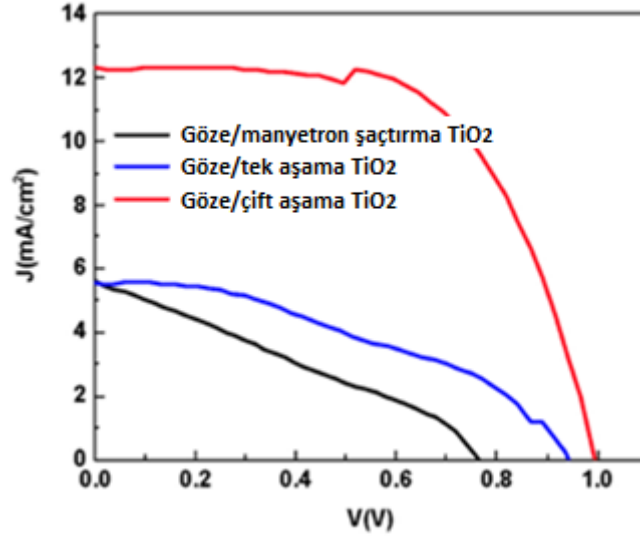
Daha sonra perovskit katmanının üzerine spiro-OMeTAD katmanı kaplanması ve son olarak gümüş metalizasyonu ile tamamlanan güneş gözelerinin SEM görüntüleri alınmış ve bu görüntüler Şekil 4.25' de sunulmuştur.

SEM görüntülerinden anlaşıldığı kadarıyla tek aşamalı kaplama ile üretilen TiO_2 katmanı oldukça ince görünmektedir. FTO katmanının pürüzlülüğü göz önünde bulundurulduğunda döndürmeli kaplama sonrasında katmanlar arası pin deliklerinin olduğu düşünülmektedir. Saçtırma işlemi sonucunda oluşan oldukça ince TiO_2 katmanı, saçtırma yönteminin pin deliksiz katman sağlamasına rağmen, yüksek performans gösterememiştir. Bunun nedeninin çok ince olan elektron geçirgen tabakanın efektif olarak elektronları kontak noktalarına iletemiyor olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Optimum performansı sağlayan TiO_2 katmanı iki aşamalı kaplama ile üretilen katman olarak görülmektedir. Bu güneş gözesi yapısında 330 nm perovskit, 240 nm spiro-OMeTAD, 200 nm gümüş kontak ve 100 nm kalınlığında TiO_2 katmanı bulunmaktadır.



Şekil 4. 25 Farklı TiO_2 alt taşları üzerinde üretilen güneş gözelerinin SEM yan kesit görüntüleri; Sol üst: tek aşamalı kaplamaya, Sağ üst: saçtırma ile kaplamaya ve Alt: iki aşamalı kaplamaya ait görüntüler

Üretilen güneş gözelerinin akım-voltaj grafikleri ölçülmüş ve Şekil 4.26 'da sunulmuştur.



Şekil 4. 26 Farklı alt taşlar üzerinde üretilen güneş gözeleri için akım-voltaj grafiği

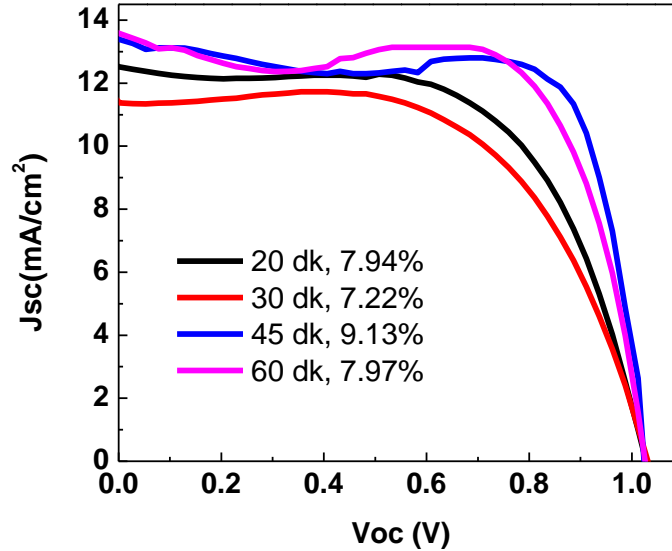
Saçtırma yöntemiyle üretilen TiO_2 katmanı oldukça ince olduğu için düşük şant dirence neden olarak doluluk oranını (fill-factor) ve kısa devre akımını J_{sc} düşürmüştür. Tek aşamalı kaplama ile üretilen TiO_2 katmanı ise, barındırdığı muhtemel pin delikleri dolayısı ile elektron-hol rekombinasyonunu ve kaçak akımı artırarak düşük verim alınmasına neden olmuştur. İki aşamalı kaplama ile üretilen TiO_2 katmanı ise yeterli kalınlığa ve pin deliksiz yapıya sahip olması sonucunda diğerlerine göre yüksek akım, voltaj ve doluluk oranı göstermiştir. Bu sebeple daha yüksek verime değerlerine sahip olmuştur. Güneş gözelerinin akım-voltaj performans parametreleri Tablo 4.4' de özetlenmiştir.

Tablo 4. 4 Farklı alttaşlar üzerinde üretilen güneş gözeleri için performans parametreleri

	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	Doluluk Oranı (%)	Verim(%)
Saçtırma TiO_2	0,76	5,55	28,95	1,24
Tek aşama TiO_2	0,94	5,45	41,17	2,15
İki aşama TiO_2	0,99	12,14	62,84	7,74

Bu çalışmanın ışığında beklenen verimi daha da yüksek seviyeye çıkarmak amacı ile iki aşama spin kaplama yönteminin optimizasyon çalışmasının genişletilmesine karar verilmiştir.

Proje kapsamında TiO_2 tabakasını geliştirme çalışmalarında ilk olarak TiCl_4 ile yüzey modifikasyonunun etkisi incelenmiştir. TiCl_4 ile muamele edilen TiO_2 tabakasıyla oluşturulmuş güneş gözесinden daha yüksek bir verim elde edilmiştir. En uygun TiCl_4 modifikasyon yöntemini bulmak amacı ile spin kaplama yöntemi ile üretilen TiO_2 yüzeylere 45 mM konsantrasyonda deiyonize su içerisinde hazırlanan TiCl_4 solüsyonu 65 °C sıcaklıkta 20 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk olmak üzere farklı sürelerde uygulanmıştır. TiO_2 tabakasını elde etmek için 0,30 M titanyum tetraizopropoksit çözeltisi etanol içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 6 saniye 1500 rpm hız ve sonrasında 25 saniye 3000 rpm hız ile kademeli olarak FTO üzerine spin kaplama tekniği ile kaplanmış ve örnekler 150 °C'deki ısı tabla üzerinde 15 dakika boyunca kurutulmuştur. Ardından örnekler 500 °C'de aynı tabla üzerinde 30 dakika süresince katılaştırılmıştır (sintering). Yüzey modifikasyonu için 65 °C'de 45 mM TiCl_4 sulu çözeltisi içerisinde belirtilen süreler boyunca daldırılan örnekler tekrar 500 °C'ye çıkarılıp tavlansmıştır. Elde edilen bu elektron geçirgen tabakalar üzerine perovskit/Spiro-MeOTAD/Ag tabakaları sırasıyla kaplanıp güneş gözeleri oluşturulmuştur. Verimlilik değerleri ölçülen gözelerin akım-voltaj grafikleri Şekil 4.27' de verilmiştir.



Şekil 4. 27 Farklı sürelerde TiCl_4 ile muamele edilen TiO_2 tabakalar kullanılarak elde edilen güneş gözelerine ait en yüksek verimlerin elde edildiği akım-voltaj grafikleri

Tablo 4.5' de TiCl_4 modifikasyon süresinin verimlilik parametrelerine olan etkisi gösterilmiştir. Daha doğru karşılaştırma yapabilmek için tabloda aynı yöntemle hazırlanan gözelerden elde edilen ortalama değerler verilmiştir. Sonuçlara göre, TiCl_4 modifikasyon süresi Voc değerlerini çok değiştirmese de doluluk oranını değiştirmiştir. En yüksek doluluk oranı TiCl_4 ile 45 dk muamele edilen güneş gözесinden elde edilmiştir. Akım-voltaj grafiklerine göre bu değer

artması gözelerdeki seri direncin azalması sayesinde olmuştur. Bunun bir sonucu olarak beklenildiği üzere yük transferi iyileşmiş ve verim artmıştır (Murakami vd. (2017)).

Tablo 4. 5 TiCl₄ modifikasyon süresinin verimlilik parametrelerine olan etkisi

Verimlilik Parametreleri	20 dk	30 dk	45 dk	60 dk
Voc (V)	1,01	1,00	1,06	1,04
Jsc (mA/cm ²)	8,16	9,16	9,99	10,67
Doluluk Faktörü (%)	63,0	61,2	71,1	63,9
Verim (%)	5,3	5,6	7,5	7,1

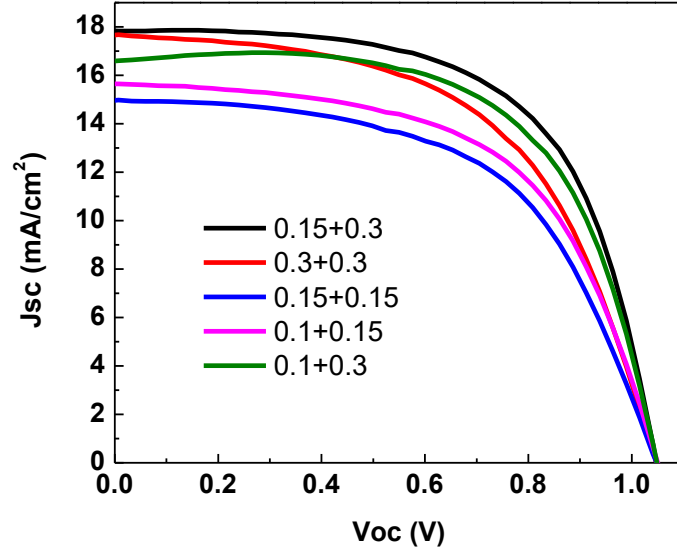
Çalışma sonrasında 45 dk uygulama süresi optimum kabul edilmiş ve yapılan güneş gözelerinde bu uygulama süresi kullanılmıştır.

İki aşama kaplama yönteminde kullanılacak olan titanyum tetraizopropoksit (TTIP) çözeltisinin konsantrasyonu da ayrıntılı bir çalışma yapılarak belirlenmiştir. Bu çalışma için 0,10 M, 0,15 M ve 0,30 M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda etanol içerisinde (TTIP) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin her birine gerekli olan miktarda 2 M HCl çözeltisi damlatılarak eklenmiş ve çözeltiler 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler temizlenen FTO alttaşlar üzerine aşağıda verilen kombinasyonlar elde edilecek şekilde iki aşama olarak kaplanmıştır. Spin kaplama iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk 6 sn, 2000 rpm daha sonra 20 sn 3000 rpm hızda kaplama tamamlanmıştır.

- (1) 0,15 M + 0,30 M (90 nm)
- (2) 0,30 M + 0,30 M (110 nm)
- (3) 0,15 M + 0,15 M (80 nm)
- (4) 0,10 M + 0,15 M (450 nm)
- (5) 0,10 M + 0,30 M (75 nm)

Elde edilen elektron geçirgen tabakaların üzerine CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x yapısı CH₃NH₃PbI₃ malzemesi ile PbCl₂ malzemesi aynı anda termal buharlaştırma yöntemi ile buharlaştırılarak oluşturulmuştur. Isıl tavlama işlemi uygulanan perovskit ince tabakalara hol geçirgen tabaka

olarak Spiro-MeOTAD 25 sn süresince 2000 rpm hızında spin kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Metal kaplama işlemi için hazırlanan gözeler maskeleme işlemi yapılmış ve metal kaplama çemberine transfer edilen gözeler yaklaşık 200 nm Ag metali kaplanmıştır. Oluşturulan güneş gözelerinin sonuçları incelendiğinde en yüksek verimin 0,15 M + 0,30 M konsantrasyonları ile oluşturulan TiO₂' den elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.28).



Şekil 4. 28 Farklı kompozisyon kullanılarak elde edilen TiO₂ tabakalar ile oluşturulan güneş gözelerine ait akım-voltaj grafikleri

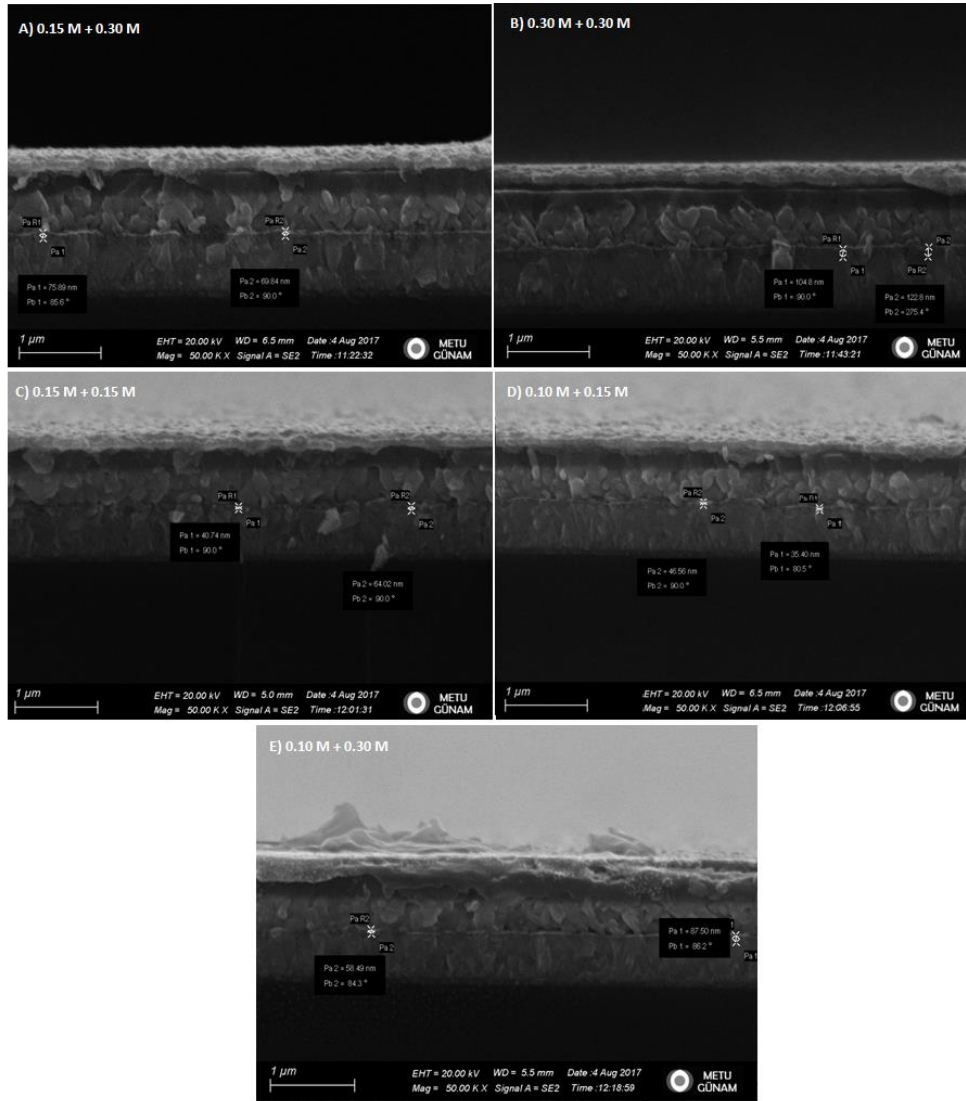
Akım-voltaj grafiklerinden elde edilen verimlilik değerleri Tablo 4.6'te listelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Voc değerinin TiO₂ kalınlık değişiminden çok fazla etkilenmediği anlaşılmaktadır. Ortalama Voc değerleri en ince (45 nm) TiO₂ tabakası için 1,00 V ve en kalın (110 nm) TiO₂ tabakası için 0,94 V olarak ölçülmüştür.

TiO₂ tabakasının kalınlığından akım değerleri daha çok etkilenmiştir. En yüksek akım değeri 0,15 M + 0,30 M konsantrasyonlara sahip solusyonların iki aşamada kaplanması ile elde edilmiştir. Bu kompozisyon ile kaplanan güneş gözelerinin doluluk faktörü de diğerlerine kıyasla yüksektir.

Tablo 4. 6 Farklı kompozisyonlarda kaplanan TiO₂ tabakasının verimlilik değerlerine etkisi (parantez içerisindeki değerler ortalama değerlerdir)

Verimlilik Parametreleri	0,15M+0,3M	0,3M+0,3M	0,15M+0,15M	0,1M+0,15M	0,1M+0,3M
Voc (V)	1,04 (0,99)	0,97 (0,94)	0,99 (0,94)	1,04 (1,00)	1,03 (1,01)
Jsc (mA/cm ²)	17,8 (16,44)	17,6 (15,86)	14,8 (14,64)	15,2 (14,24)	16,6 (13,97)
Doluluk Faktörü (%)	61,9 (63,0)	55,1 (56,5)	56,3 (52,2)	56,0 (56,0)	62,4 (63,5)
Verim (%)	11,51 (10,24)	9,45 (8,44)	8,33 (7,11)	8,88 (7,99)	10,68 (8,97)

Perovskit kristallerini, güneş gözesinde üretilen tabakaların kalınlıklarını ve tabakalar arası geçişleri daha iyi analiz etmek için bu çalışmada üretilen güneş gözelerinin SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.29).



Şekil 4. 29 Farklı kompozisyon kullanılarak elde edilen TiO₂ tabakalar ile oluşturulan güneş gözelerine ait SEM görüntüleri

4.4.1. ZnO

Proje önerisinde yer aldığı üzere spin kaplama ile TiO₂ üretilmesi ve manyetron saçtırma (sputtering) ile ZnO tabakaları projenin ilk yılında üretilmiş ve özellikleri optimize edilmiştir. ZnO tabakası ile elde edilen verim değeri çok düşük (% 0,7) kalması sebebiyle bu tabaka ile çalışılmaktan vazgeçilmiştir. ZnO'nin perovskitin yapısını olumsuz etkilediği yakın zamanda başka çalışmalarla da gösterilmiştir¹⁴.

4.4.2. PCBM

PCBM tabakalarının üretim detayları bölüm 3.3.7'de ve bu tabaka kullanılarak üretilmiş güneş gözelerinin sonuçları ise bölüm 4.5.1'de verilmiştir.

4.4.3. C60/BCP

C60 ve BCP tabakalarının üretilme prosedürleri 3.3.9'da ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Bu tabakalar kullanılarak geliştirilen güneş gözelerinin sonuçları 4.5.1'de verilmiştir.

4.5. Perovskit güneş gözesi üretilmesi

Projede toplamda yüzlerce aygıt üretilmiştir. Her bir aygıt üretiminden sonra aygıt performansına bağlı olarak sonrasında gözeyi oluşturan tabakalarda iyileştirmeler yapılmıştır. Projenin bu iş paketi için hedeflenen %15 verim değerine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Perovskit tabakasının iyileştirilmesi vakum kazan basıncı ve pota sıcaklıklarının hassas kontrolü ile iyileştirilmiştir. Bu yapı içerisinde bulunan TiO₂ tabakası hem döndürmeli kaplama hem de rf manyetron saçtırma yöntemleri ile üretilmiştir. Ayrıca bu tabakanın F ve Cl ile yüzey pasivasyonu çalışılmıştır. Benzer şekilde Spiro-OMeTAD tabakasının katkılanması için farklı Li ve Co konsantrasyonları denenmiştir. NiO_x ve TiO₂ tabakalarının saçtırma yöntemi ile iyileştirilmesi aşamalarında da birçok ön deneme yapılmıştır. Bu denemeler sırasında toplam 7 farklı kombinasyonda perovskit gözesi üretilmiş ve projenin bu kısmı en çok iş yükünü oluşturmuştur. Cam yüzeyinde başlayarak bu yapıların içerikleri ve elde edilen verim değerler şu şekildedir.

Ters yapıda oluşturulan perovskit güneş gözeleri;

- | | |
|--|--------|
| o ITO/PEDOT:PSS/Perovskit/PC ₇₁ BM/LiF/Al | % 5,5 |
| o ITO/PEDOT:PSS/P-TPD/Perovskit/PC ₆₁ BM/LiF/Al | % 11,4 |
| o ITO/PEDOT:PSS/P-TPD/Perovskit/C60/BCP/Ag | % 8,8 |
| o ITO/NiO _x /Perovskit/ C60/BCP/Ag | % 10,5 |
| o FTO/NiO _x /Perovskit/C60/BCP/Ag | % 8,0 |

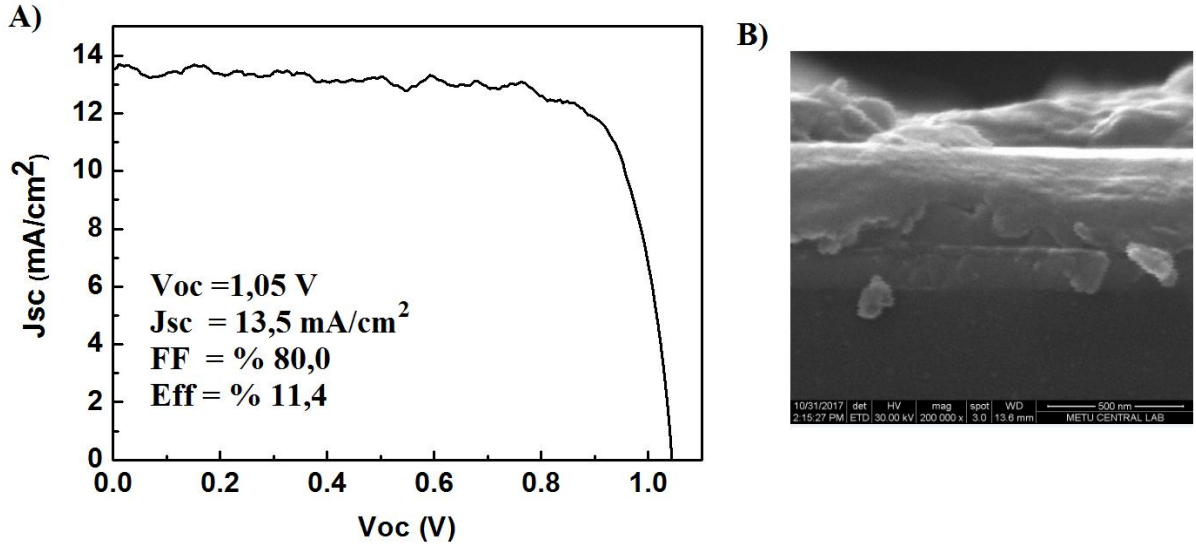
Normal yapıda oluşturulan perovskit güneş gözeleri;

- | | |
|---|--------|
| o FTO/ZnO/Perovskit/Spiro-MeOTAD/Ag | % 0,7 |
| o FTO/TiO ₂ /Perovskit/Spiro-MeOTAD/Ag | % 11,5 |

Verimi %10 seviyesinden yukarıda olan güneş gözelerinin ayrıntıları aşağıda verilmektedir.

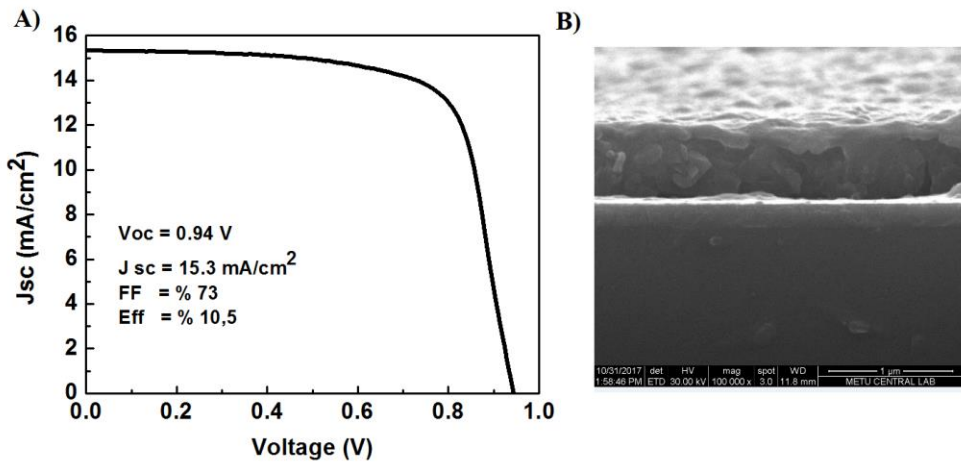
4.5.1. Ters Yapılı Perovskit Güneş Gözeleri

Ters yapı ile oluşturulan en yüksek verimin (%11,4) elde edildiği güneş gözesinde hol geçirgen tabaka olarak PEDOT:PSS/P-TPD çift katmanı kullanılmıştır. Üzerine hibrit kaplama yöntemi ile perovskit oluşturulmuştur. Bu yöntem ile oluşturulan CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x yapısındaki perovskit üzerine C60/BCP/Ag ile PC₆₁BM/LiF/Al tabakaları sırasıyla kaplanmış en yüksek verim ITO/PEDOT:PSS/P-TPD/ CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x/PC₆₁BM/LiF/Al yapısı ile elde edilmiştir. Bu gözeye ait akım-voltaj grafiği ve SEM yan kesit görüntüsü Şekil 4.30'da paylaşılmıştır. Bu yapı ile ayrıca projedeki en yüksek doluluk oranı değeri elde edilmiştir.



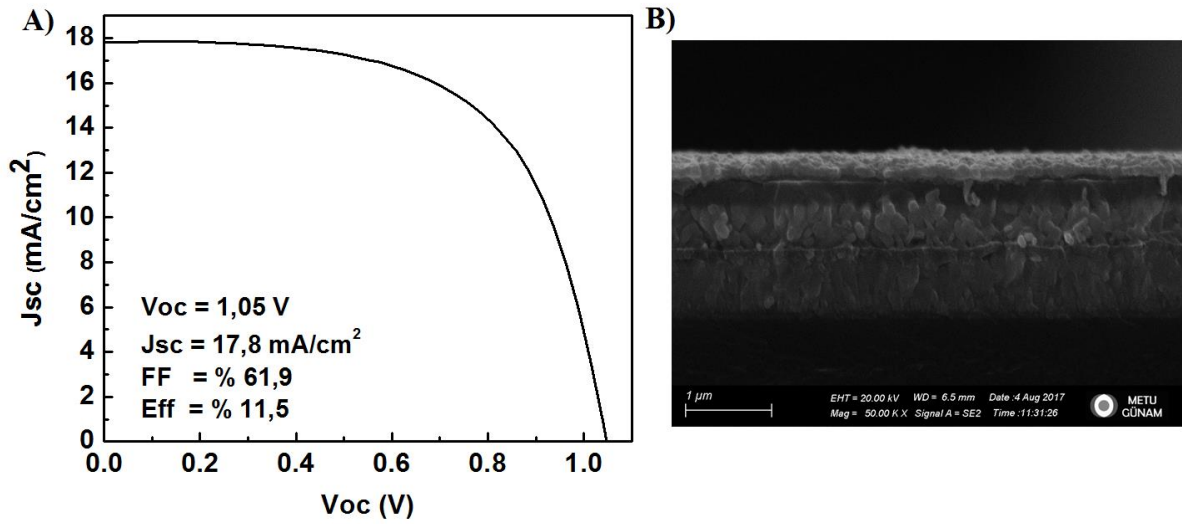
Şekil 4. 30 ITO/PEDOT:PSS/P-TPD/ CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x/PC₆₁BM/LiF/Al yapısına ait güneş gözesinin akım-voltaj grafiği (A), SEM yan kesit görüntüsü (B)

Ters yapıda oluşturulan yüksek verime (10.4) sahip bir diğer güneş gözesi ITO/NiO_x/Perovskit/ C60/BCP/Ag yapısındadır. Bu güneş gözesinde ITO tabaka üzerine NiO_x tabakası 65 nm kalınlığında manyetron saçtırma yöntemi ile kaplanmıştır. Elde edilen hol geçirgen tabaka üzerine CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x yapısındaki perovskit tabakası termal buharlaştırma yöntemi ile biriktirilmiştir. Bu gözede elektron geçirgen tabaka olarak C60/BCP çift tabakası yine termal buharlaştırma yöntemi ile uygulanmıştır. Son olarak Ag ile metalizasyon işlemi yapılmıştır. Bu gözeyle ait akım-voltaj grafiği ile SEM görüntüsü Şekil 4.31’de paylaşılmıştır.



Şekil 4. 31 ITO/NiO_x/Perovskit/ C₆₀/BCP/Ag yapısına ait güneş gözesinin akım-voltaj grafiği (A), SEM yan kesit görüntüsü (B)Normal yapıli perovskit güneş gözesi

Normal yapı kullanılarak en yüksek verimin elde edildiği göze yapısı FTO/TiO₂/Perovskit/Spiro-MeOTAD/Ag şeklindedir. Bu göze oluşturulurken elektron geçirgen tabaka optimizasyon çalışmaları sonucunda kazanılan bilgiler doğrultusunda TiO₂ tabakası oluşturulmuştur. TiO₂ tabakası iki aşama olarak 0,15 M + 0,30 M çözeltileri sırasıyla FTO yüzeyine kaplanmış ve TiCl₄ çözeltisi ile 45 dk modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Bu tabaka üzerine CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x yapısındaki perovskit termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Oluşturulan perovskit tabakası 10 dakika DMF ortamında ısı tabla üzerinde tavlansmıştır. Optimize edilen Spiro-MeOTAD hol geçirgen tabaka ve Ag metali ile oluşturulan güneş gözesine ait akım-voltaj grafiği ve SEM yan kesit görüntüsü Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4. 32 FTO/TiO₂/Perovskit/Spiro-MeOTAD/Ag yapısına ait güneş gözesinin akım-voltaj grafiği (A), SEM yan kesit görüntüsü (B)

4.6. Perovskit/Si tandem güneş gözelerinin maliyet hesaplaması

Bu bölümde öncelikle Ankara ili sınırları içerisinde 100 MW'lık bir tesis için gerekli IBC Si güneş gözesi üretim tesisi için kurulum detaylı maliyet hesabı yapılmıştır. Daha sonra bu hesap tandem güneş gözeleri için genişletilmiştir. Proje önerisinde yazılan 10 MW yerine 100 MW'ın seçilmesinin nedeni hesaplamaların daha gerçekçi olması içindir. 10MW'lık bir tesisin ayakta kalması günümüz koşullarında pek mümkün değildir.

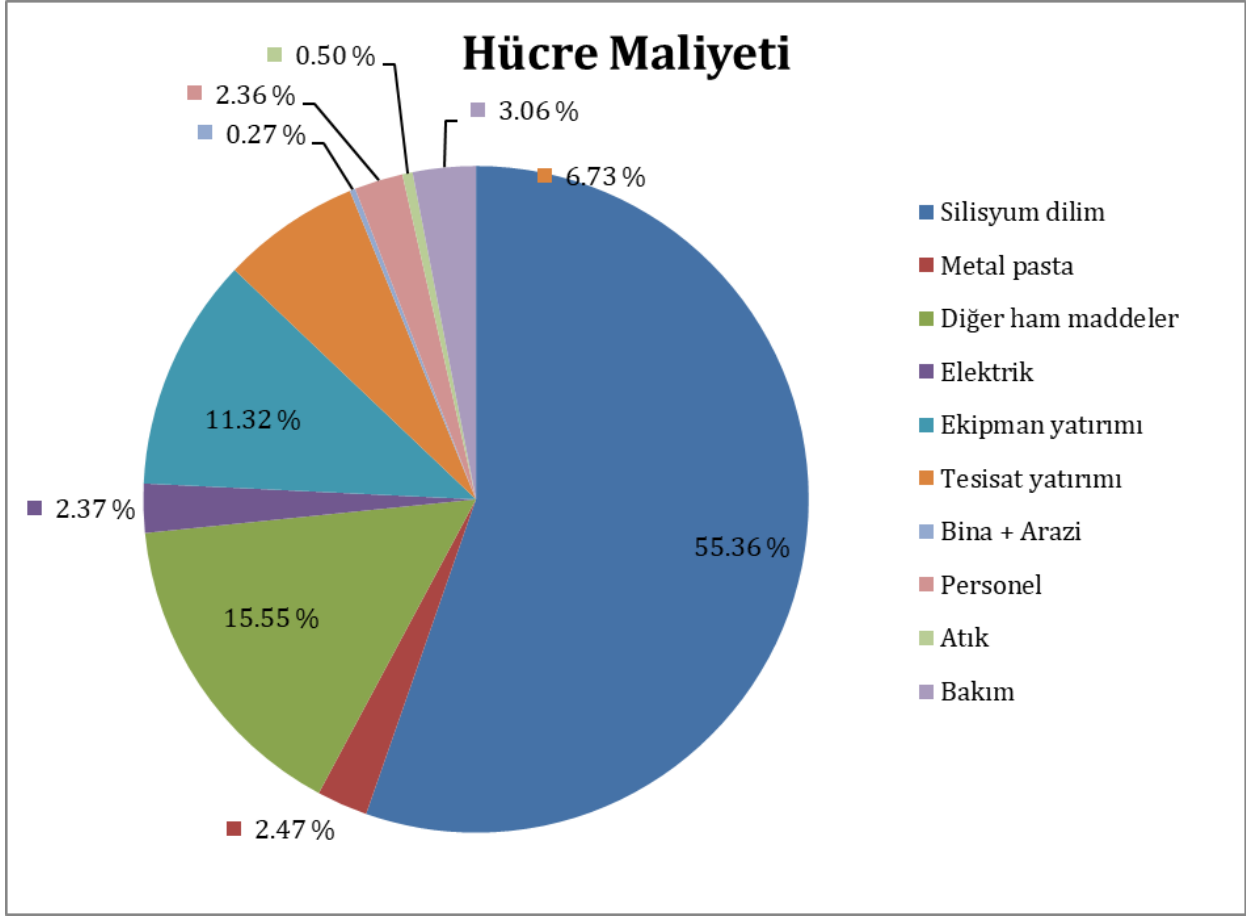
4.6.1. IBC Si güneş gözesi maliyeti

100 MW 'lık bir tesis için gerekli maliyet hesaplamaları IBC tipi Si ve tandem güneş gözelerinin üretimi için yapılmıştır. Yapılan hesaplamalarda IBC güneş gözelerinin, boyutları 125 mm x 125 mm olan yüksek kaliteli n-tipi mono kristal silisyum dilimler üzerine üretildiği ve göze verimliliğinin %21 olduğu varsayılmıştır. Tesisin üretim kapasitesi hesaplanırken ise 3 vardiya halinde yılda 360 gün çalışıldığı ve tesisin kullanılabilirlik kapasitesinin %78,8 olduğu kabul edilmiştir. Tesis binalarının maliyetleri ise, Maliye Bakanlığı ve Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın "2016 Yılı İçin Binaların Metrekare Normal İnşaat Maliyet Bedellerini Gösterir Cetvel" adlı yayınından faydalanılarak hesaplanmıştır. Kurulum arsası fiyatı için Başkent OSB'nin arsa fiyatları araştırılmıştır.

IBC güneş gözesi üretim tesisinin kurulumu için yapılması gereken yatırım miktarı (ekipman, altyapı, bina ve arazi yatırımı) 10 yıllık amortisman tabi tutulmuştur. Bu kapsamda yıllık amortisman tutarları yapılan hesaplamalarda göze maliyetine dâhil edilmiştir. Ayrıca yapılan "Ekipman Yatırım"ının %3'ü bakım onarım maliyeti olarak göze üretim maliyeti hesabına dâhil edilmiştir. "Atık" maliyeti olarak ise göze üretim maliyetinin %0,5'i alınarak IBC göze maliyeti hesabına dâhil edilmiştir.

Bu çalışmanın sonucunda IBC güneş gözesi üretim maliyeti hesaplanmıştır. Boyutları 125 mm x 125 mm olan %21 verime sahip bir IBC güneş gözesinden 3,28 W güç elde edilmektedir. Hesaplamalarda n-tipi mono kristal silisyum dilim maliyeti 0,55 \$ olarak alındığında ve diğer maliyetler de hesaba katıldığında, bir IBC güneş gözesinin üretim maliyeti yaklaşık 1,035 \$ olmaktadır. Gözelerin Watt başına üretim maliyeti ise 0,315 \$/W olarak hesaplanmıştır. 41 M\$ yatırım gerektirecek bu tesis 2 yıl gibi kısa bir sürede kar elde etmeye başlayacaktır.

Sonuç olarak bir IBC güneş gözesinin üretim maliyeti bileşenlerinin yüzdesel dağılımı Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 33 Ankara'da kurulacak bir 100 MW'lık üretim tesisi için IBC güneş gözesinin üretim maliyeti bileşenlerinin yüzdesel dağılımı

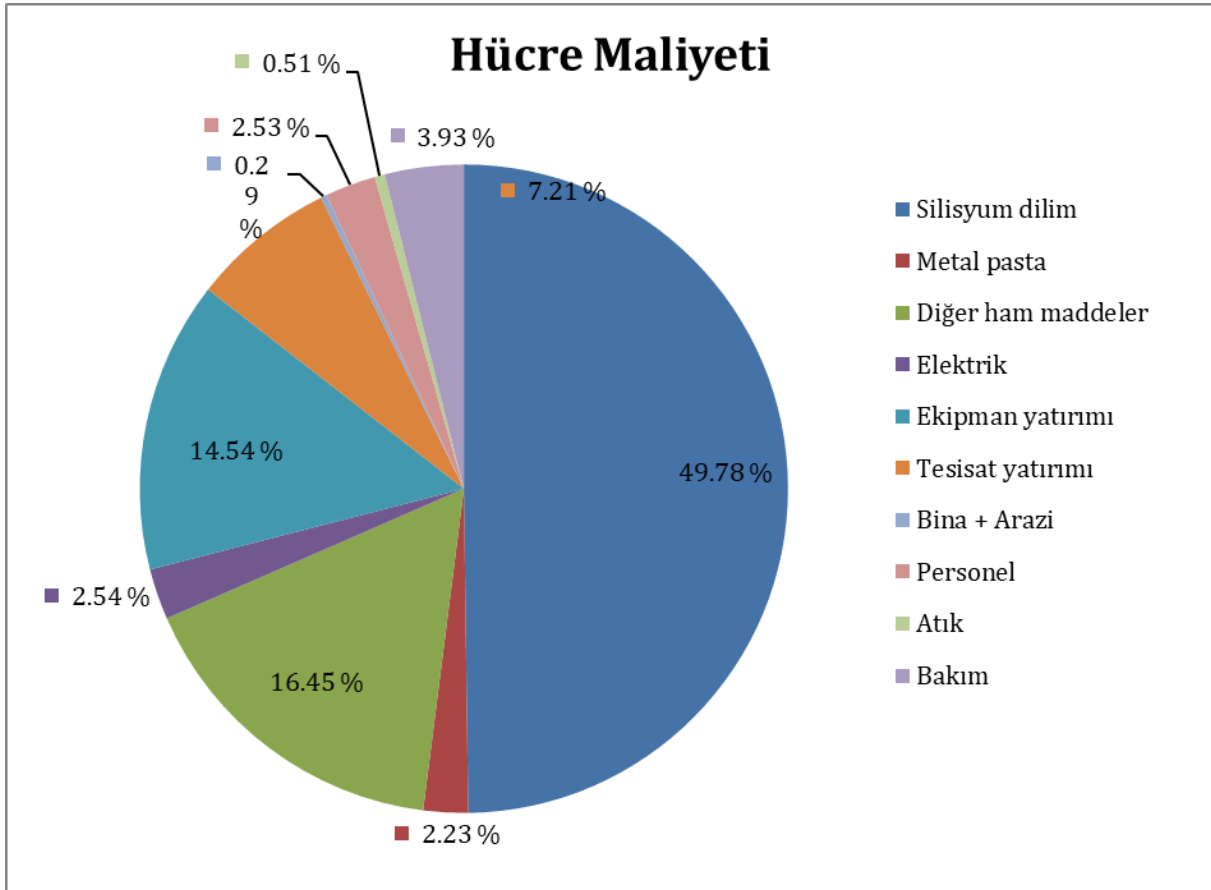
4.6.2. Perovskit/IBC Si güneş gözesinin maliyet hesabı

Her ne kadar perovskit güneş gözesi alanında yapılan çalışmalar verim değeri açısından çok hızlı bir ilerlemeye yol açmış olsa da henüz kararlılık ve geniş alan üretimi konularında sıkıntılar aşılabılmış değildir. Bu sebepten bu projede de olduğu üzere farklı elektron ve hol iletken tabakaları ile farklı perovskit kompozisyonlarının kullanılması konusunda çalışmalar devam etmektedir. Bu sebepten hangi perovskit yapısı için maliyet analizi yapılması gerektiği bir muammadır. Cam üzerine üretilmiş ITO, NiO_x, CH₃NH₃PbI₃, ZnO ve Al yapısı için oldukça detaylı bir maliyet analizi geçtiğimiz aylarda Song ve ark., tarafından yapılmıştır.

Bu hesaplamada perovskit güneş gözesinin verimini %4 artıracak varsayılmıştır. Bu durumda 125 mm x 125 mm olan %25 verime sahip bir tandem güneş gözesinden 3,91 W güç elde edilmektedir. IBC Si güneş gözesi maliyetine ek olarak metrekare başına 1,5\$ perovskit güneş

gözesi malzemesinin tüketileceğini ve 3 yeni mühendis ve 5 yeni teknisyenin ekibe katılacağını öngörürsek tandem güneş gözesinin üretim maliyeti yaklaşık 1,178 \$ olmaktadır. Gözelerin Watt başına üretim maliyeti ise 0,302 \$/W olarak hesaplanmıştır. Kurulum maliyetinin ciddi olarak artmadığı bu tesiste, arazi ve bina maliyeti ile satıştan, idare, vb.'den sorumlu personel maliyetlerinin de çok cüzi artacağını öngörmek zor değildir.

Bu analizden de anlaşılacağı üzere tandem güneş gözesi yüksek verimi sayesinde kWsaat başına enerji üretimi artırılmasında önemli rol oynayabilir. Perovskit/IBC Si güneş gözesinin üretim maliyeti bileşenlerinin yüzdesel dağılımı Şekil 4.34'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 34 Ankara'da kurulacak bir 100 MW'lık üretim tesisi için perovskit/IBC Si tandem güneş gözesinin üretim maliyeti bileşenlerinin yüzdesel dağılımı

4.7. İ içe geçmiş parmak arka bağlantılı (IBC) silisyum güneş gözelerinin retilmesi

IBC güneş gözeleri konusunda Hollanda'nın ECN enstitüsünün ve Amerika merkezli SolarPower firmalarının ciddi bilgi birikimleri bulunmaktadır. Bunların yanı sıra IBC ile heteroeklem fikirlerini birleştiren Japonya'nın Kaneka firması 2017 yılı içerisinde %26,6 ile silisyum güneş gözesi rekoru kırmıştır. Diğer silisyum güneş gözesi teknolojilerinden farklı olarak IBC güneş gözesinin üretilmesi oldukça karmaşık bir katkılama çalışması gerektirmektedir. GÜNAM'da üretilen IBC yapısının üretilmesi için iki farklı katkılama yöntemi izlenmiştir. Bunlar (1) fotolitografi tabanlı bölgesel Boron ve/veya Fosfor katkılama ve (2) alüminyum (Al:BSF) ile katkılama dır. İş pakenin hedefi %18 verime sahip IBC gözeler üretmek iken bu çalışmada en yüksek değer olarak %10,6 elde edilebilmiştir. GÜNAM'da %19,2 verime sahip alüminyum (Al) arka yüzey alan etkili (Al back surface field, Al-BSF) silisyum güneş gözesi geliştirilmiş olmasına karşın bu daha karmaşık yapının verimli bir şekilde üretilmesi konusunda zorluklar yaşanmıştır.

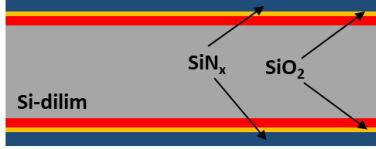
Projenin ilk döneminde litografi tabanlı üretim aşamalarının sonuçları paylaşılmıştır. İkinci dönem raporunda ise Al-BSF ile katkılama çalışmalarının zeti verilmitir. Son olarak bu çalışmaların devamı niteliğinde, projenin son döneminde farklı direnç ve kalınlığa sahip silisyum (Si) dilimler kullanılarak IBC tipi gözeler geliştirilmiştir. Bir nceki dönem çalışmalarından farklı olarak, n yüzeyde fosfor katkılanan bölgenin aşındırılmaması

durumunun da performans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Uygulanan yöntemin aşamaları

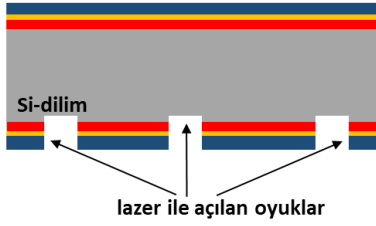
1. Çift taraflı fosfor katkılama



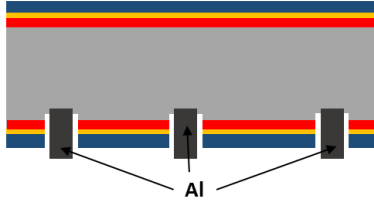
2. SiO₂/SiN_x kaplama



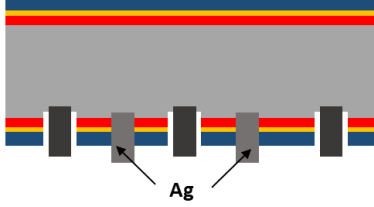
3. Lazer ile oyuk açma



4. Ekran baskı ile Al serilmesi



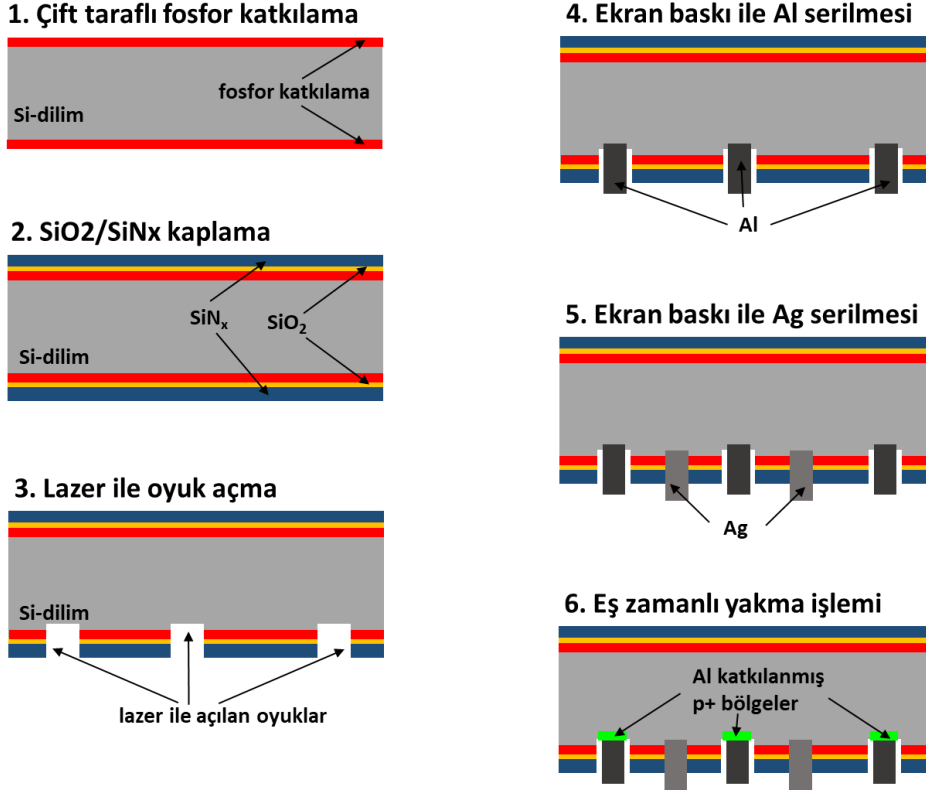
5. Ekran baskı ile Ag serilmesi



6. Eş zamanlı yakma işlemi



4.35'de özetlenmiştir.

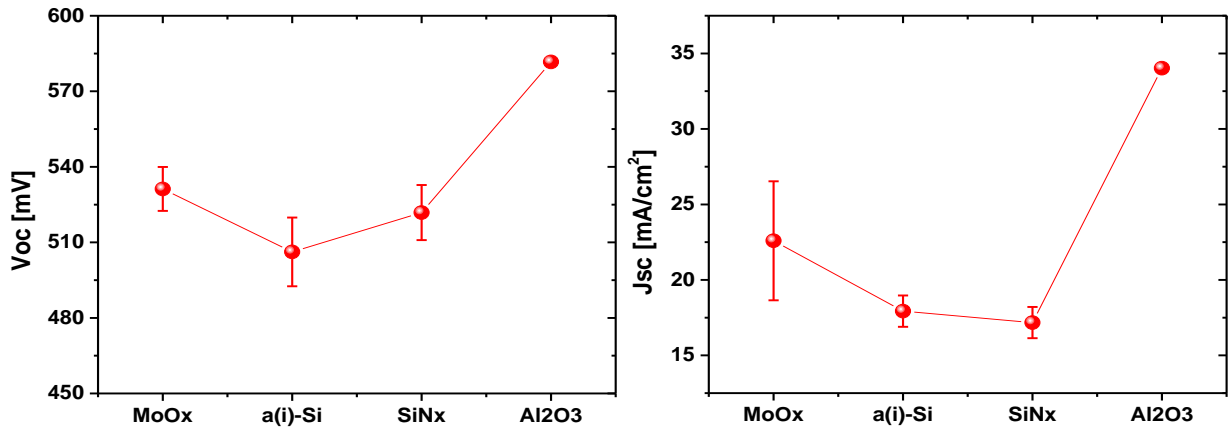


Şekil 4. 35 Al:BSF için tasarlanmış IBC göze üretim aşamaları

Bu yöntemde, standart göze üretimine benzer şekilde çift taraflı dokulandırılmış olan örneklerin sonraki aşamada iki yüzeyi de fosforla katkılanır. İlgili temizlik işlemlerinin ardından, örneklerin ön ve arka yüzeyleri SiO₂ ve SiN_x tabakaları ile kaplanmıştır. SiO₂ ve SiN_x tabakaları birlikte yüzey pasivasyonu sağlamakta iken SiN_x tabakası yansıma engelleyici tabaka olarak kullanılmaktadır.

Bir sonraki üretim basamağında arka yüzeyde lazer yardımı ile SiN_x, SiO₂ ve fosfor katkı bölgeler kaldırılarak, Si dilime kadar devam eden oyuklar açılmıştır. Bu oyuklara daha sonra ekran baskı yöntemi ile Al içerikli metal pasta serilmiştir. Yüzeyin lazer ile kaldırılmamış kısımlarına ise; yine ekran baskı yöntemi kullanılarak Ag içerikli metal pasta serilmiştir. Ardışık ekran baskı aşamalarındaki kritik nokta ise hassas hizalama yapılmasıdır. Hizalamanın doğru yapılamaması sonucunda serilen metal pastanın zıt polariteli iki bölgeye aynı anda temas etmesi, aygıt performansını olumsuz şekilde etkilemektedir. Yakma işlemi sırasında Ag ve Al içerikli pastalar aynı anda kısa süreli olarak yüksek sıcaklıklığa (> 800-900°C) maruz bırakılarak metal-Si kontaktları aktif hale getirilir. Bu sırada, Al ile temas halinde olan Si yüzeyi Al tarafından katkılanarak, p+ katkılı silisyuma dönüştürülmüş olur.

Önceki dönem çalışmalarında hem p-tipi hem de n-tipi Si dilimler taban malzemesi olarak kullanılmış olup, yapılan analizler n-tipi dilimler üzerinde Al:BSF ile p-n eklemimin düzgün şekilde oluşturulamadığını göstermişti. Bu nedenle bu dönemki Al:BSF çalışmalarında sadece p-tipi Si dilimler kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalarda kullanılan 500 μm , 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$ Si dilimlere ek olarak, farklı kalınlıklardaki 5-10, 8,5-11,5 ve $> 100 \Omega\cdot\text{cm}$ dilimler de kullanılmıştır. 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$ Si dilimler için ön yüzey pasivasyonunda $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$, a-(i)Si:H/SiN_x, MoO_x, Al₂O₃ gibi

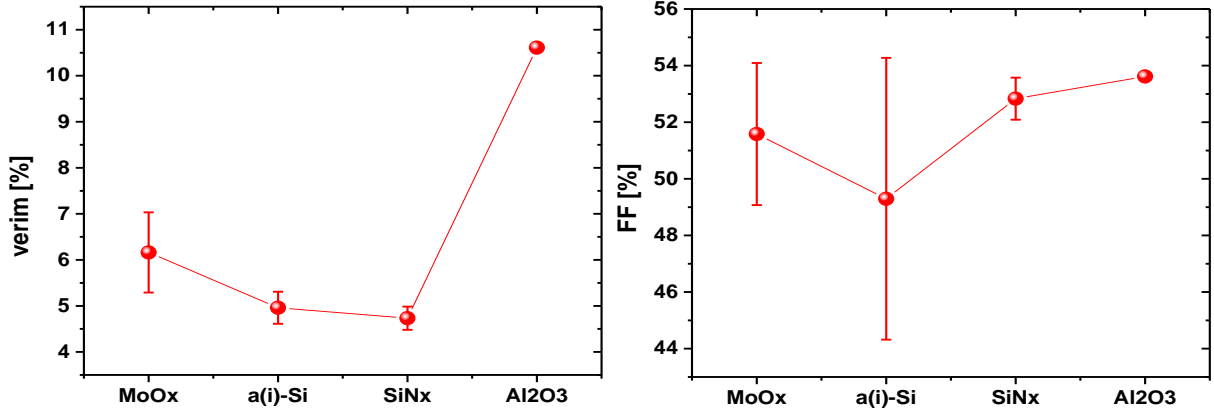


Şekil 4. 36 Farklı pasivasyon tabakaları için elde edilen ortalama Voc (sol), Jsc (sağ) değerleri

farklı katmanlar kullanılırken, farklı dirençlerdeki dilimler için sadece $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ tabakası kullanılarak performans karşılaştırması yapılmıştır.

Şekil 4.36 (sol)'da görüldüğü gibi ön yüzey pasivasyonu a-(i)Si:H/SiN_x, MoO_x, $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ tabakaları kullanıldığında elde edilen göze açık devre voltaj değerleri 510-540 mV aralığında kalırken, Al₂O₃ tabakası kullanılması durumunda 582 mV seviyesine ulaşmıştır. Benzer bir davranış kısa devre akımı için de geçerlidir, Al₂O₃ ile elde edilen Jsc değeri 34 mA/cm² seviyesinde iken, diğer pasivasyon tabakaları kullanıldığında bu değer 17-22 mA/cm² aralığında kalmıştır.

Şekil 4.37 (sol)' da görüldüğü gibi, diğer pasivasyon tabakaları için verim değerleri % 4.7-7.0 bandında kalırken, en iyi verim değeri Al₂O₃ tabakası ile % 10,6 olarak elde edilmiştir.

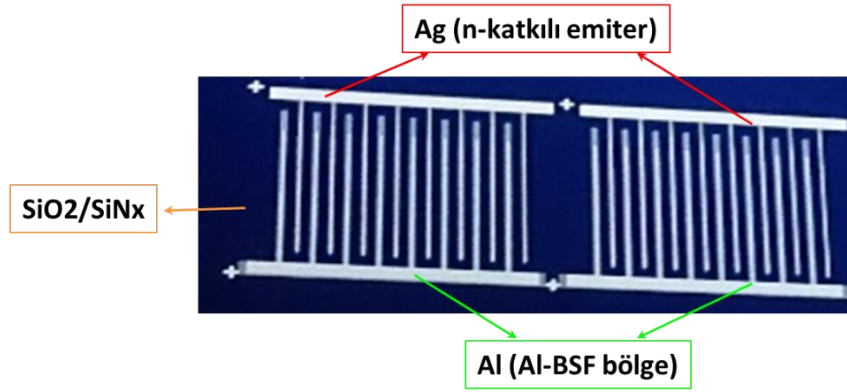


Şekil 4. 37 Farklı pasivasyon tabakaları için elde edilen ortalama verim (sol), FF (sağ) değerleri

FF değerleri genel olarak bütün örnek grupları için düşük olup, % 45-54 arasında ölçülmüştür (4.36(sağ)). Düşük FF değerleri, hem laser ile oyuk açılması sırasında yüzeye verilen hasarın BSF bölgesindeki kontak kalitesini olumsuz etkilemesi, hem de kullanılan baskı ekranının sınırları nedeniyle emiter bölgesinde yeterince geniş bir alandan kontak alınamaması ile ilişkilendirilebilir. Al₂O₃ pasivasyonu ile elde edilen en yüksek verimli gözeye ait akım-voltaj eğrisi ve kesit görüntüsü **Error! Reference source not found.**38'da gösterildiği gibidir.

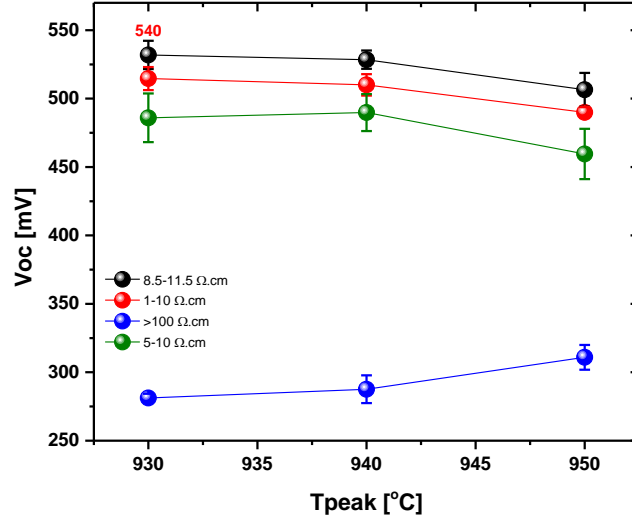
Şekil 4. 38 En yüksek verim değerine ait akım-voltaj eğrisi

Düşük göze performansının en önemli sebeplerinden bir tanesinin Al-BSF metali ile n-katkılı emiter bölgenin metalinin birbirine dokunması sonucu aygıtta oluşan kısa devre durumu olduğu tespit edilmiştir. Kullanılmakta olan baskı ekranları üzerinde gerekli modifikasyonlar yapılarak bu durum sonraki çalışmalarda tamamen ortadan kaldırılmıştır. **Error! Reference source not found.**4.38'de gösterildiği gibi Al-BSF üzerine basılan Al ile n-katkılı emiter bölge üzerine basılan Ag kontakları arasında yeterli boşluk bırakılmıştır. Böylece yüzeyde olabilecek kısa devre ihtimali ortadan kalkmıştır.



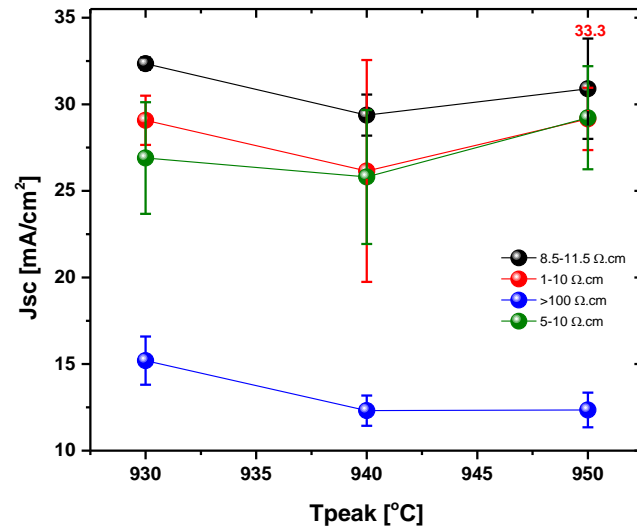
Şekil 4. 39 Metalizasyonu tamamlanmış IBC gözesine ait görüntü

Takip eden çalışmalarda farklı dirençlerdeki Si dilimler 4.34'de gösterilen işlem basamakları takip edilerek üretilmiştir. Üretim sırasında farklı firmalardan temin edilmiş olan 1-10, 5-10, 8,5-11,5 ve > 100 Ω .cm direnç değerlerindeki Si dilimler kullanılmıştır. Ön yüzey pasivasyonu için sadece $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ tabakasının kullanıldığı bu gözelerin üretimi, ekran baskı sonrası yakma işlemi ile tamamlanmıştır. Yakma işlemi 935, 940 ve 950°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Akım- voltaj ölçümleri yapılan örnekler için sonuçlar her sıcaklık için 3 farklı göze sonucu üzerinden ortalama alınarak analiz edilmiştir.



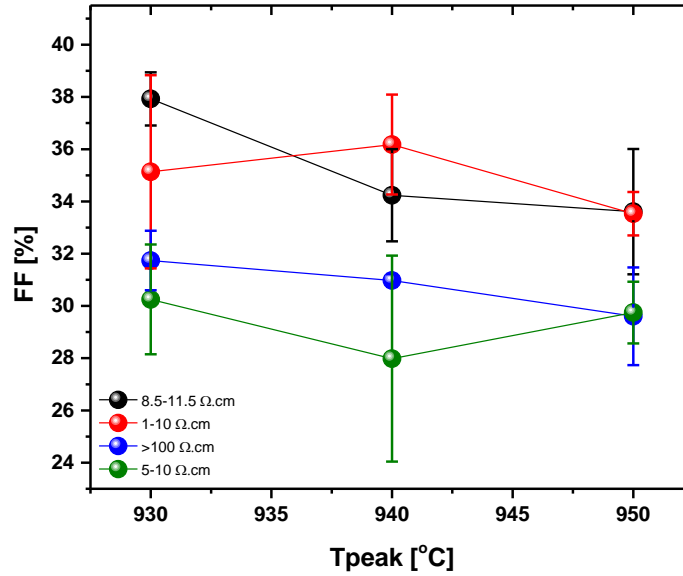
Şekil 4. 40 Farklı dirençlere sahip Si dilimler kullanılarak üretilen IBC gözeler için Voc değerleri

Şekil 4.40'ta gösterildiği gibi Voc değerleri yakma sıcaklığı arttıkça beklendiği gibi azalmıştır. Sadece yüksek dirence sahip olan ($> 100 \Omega.cm$) gözeler tersine bir davranış sergilemiştir. Bunun sebebi, görece düşük sıcaklıklarda yüksek dirençli dilimlere kontak alınamayıp, uygun $p^+-(p)$ Si eklemi oluşturulamaması olarak düşünülebilir. Artan sıcaklıkla birlikte Voc'de 30 mV'luk bir artış gözlemlenmesine rağmen, $>100 \Omega.cm$ 'lik Si dilimler ile yapılan gözelerin çalışmadığını söylemek mümkündür.



Şekil 4. 41 Farklı dirençlere sahip Si dilimler kullanılarak üretilen IBC gözeler için Jsc değerleri

Error! Reference source not found.4.41’de gösterildiği gibi Jsc için, 930 ve 950°C’ deki yakma işlemleri için yakın değerler elde edilirken, 940°C’de yapılan yakma işlemi ile 2-3 mA/cm² daha düşük Jsc değerlerine ulaşılmıştır. >100 Ω.cm’lik gözelerin düşük Jsc değerleri, yüksek dirençli Si dilimler üzerine yapılan gözelerin çalışmadığının bir başka göstergesidir. Elde edilen 33.3 mA/cm²’lik Jsc değeri, çalışmalar kapsamında yeniden optimize edilen SiO₂/SiN_x tabakasının, bir önceki sette elde edilmiş en iyi olan 34 mA/cm²’lik Jsc’ye oldukça yaklaşmıştır.



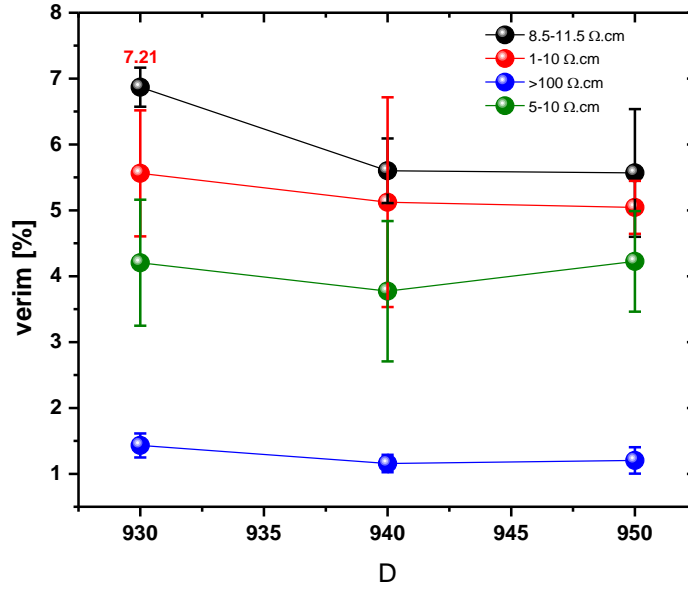
Şekil 4. 42 Farklı dirençlere sahip Si dilimler kullanılarak üretilen IBC gözelerine ait FF değerleri

Farklı dirençteki Si dilimlerde elde edilen FF değerleri incelendiğinde (**Error! Reference source not found.**4.42), genel olarak bütün gözelerin düşük FF sorununa sahip olduğu gözlemlendi. Düşük FF, Al-BSF bölgesinin düzgün oluşmadığının göstergesi olabileceği gibi n-katkılı emiter bölgeden düzgün kontak alınamadığına da işaret etmektedir. FF, doğrudan verimi etkileyen bir parametre olduğu için, FF’ün iyileştirmesi verim değerlerinde ciddi artış sağlayacaktır.

Yukarıda belirtilen Voc, Jsc ve FF değerlerine sahip gözelerden elde edilen verim değerleri **Error! Reference source not found.**4.42’de gösterildiği gibidir. En yüksek verim değeri % 7,21 olarak 8,5-11,5 Ω.cm’lik Si dilimle 930°C yakma sıcaklığında elde edilmiştir. 930°C’de yakılan gözeler için, verim değerlerinin davranışı beklendiği gibi artan dilim direnci ile iyileşmiştir. Bu durum Si dilim direnci arttıkça, dilimdeki doping konsantrasyonunun azalması ve ona bağlı olarak dilim boyunca rekombinasyon kayıplarının azalması ile ilişkilendirilebilir.

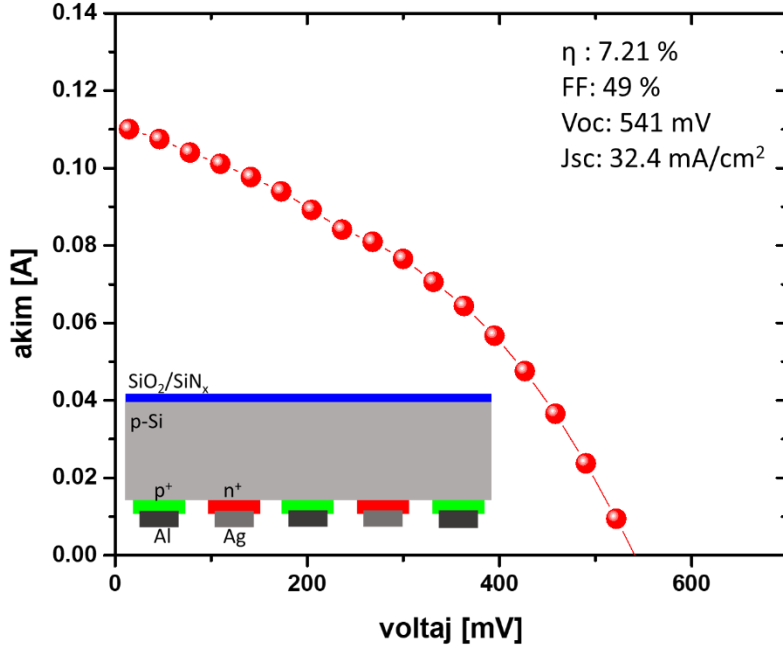
Ancak farklı firmalardan temin edilen farklı dirençlerdeki Si dilimlerin farklı olan kalınlıklarının da olası etkisi unutulmamalıdır.

Bununla birlikte artan yakma sıcaklığının göze performansı üzerindeki genel etkisi olumsuzdur. Bu durum artan yakma sıcaklığı ile azalan Voc'ye bağlanabilir.



Şekil 4. 43 Farklı dirençlere sahip Si dilimler kullanılarak üretilen IBC gözeler için verim değerleri

Bu setteki gözeler arasındaki en yüksek verim, 8,5-11,5 Ω.cm'lik Si dilim kullanılarak yapılmış ve 930 °C'de yakılmış olan gözeden elde edilmiştir. Bu gözeye ait akım-voltaj eğrisi Şekil 4.44'te gösterildiği gibidir. Paralel direnç (Rshunt) ve seri direnç (Rseries) değerlerinin idealden uzak olması akım-voltaj eğrisinde açıkça görülmektedir. Artan seri direnç, lazer ile oyuk açılması sırasında yüzeye verilen hasar ile ilişkilendirilebilir. Azalmış olan Rshunt ise göze içinde bir kısa devre durumuna işaret etmektedir. Ancak bu kısa devrenin 4.38'de de gösterildiği gibi zıt kutupların birbirlerine temasından kaynaklanmamaktadır.



Şekil 4. 44 Ön yüzeyinde SiO₂/SiN_x pasivasyonu olan gözeye ait akım-voltaj eğrisi

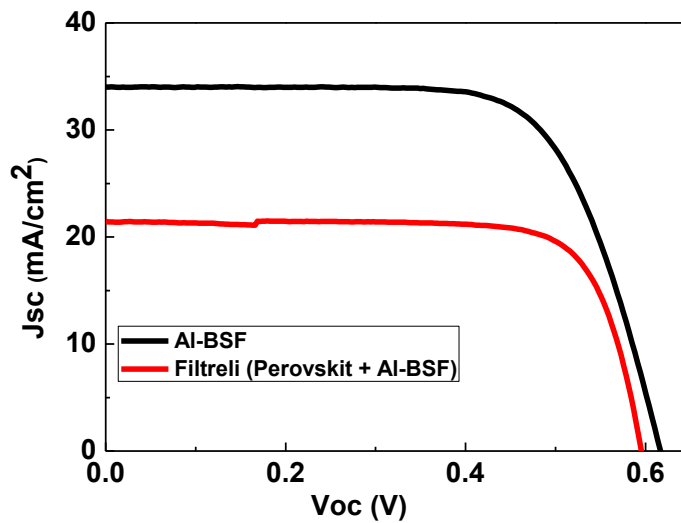
Akım-voltaj ölçümleri sırasında Si dilim-Al-BSF eklemi, Si dilim-emiter eklemi arasında yapılan ölçümler, n-katkılı emiter bölgenin kısa devre durumunda olduğunu göstermiştir. Bu durum, yakma sıcaklığı veya süresinin, basılmış olan Ag metalinin yakma işlemi sırasında daha derine giderek Si dilim-n emiter eklemeni kısa devre yapmasıyla ilişkilendirilebilir.

Sonuç olarak, bu proje kapsamında üretilen IBC tipi gözelerde en yüksek verim değeri 581mV Voc ve 34 mA/cm² Jsc değerlerine sahip olan gözeden % 10,6 olarak elde edilmiştir. Proje boyunca üretilen diğer gözelerde olduğu gibi, bu gözedenin performansı da düşük FF nedeniyle limitlenmiştir. Bu limit lazer ile kaldırılmış bölgeye verilmiş olan fiziksel hasarın kontak kalitesini düşürmesi ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca baskıda kullanılan mevcut ekranda emiter ve Al-BSF bölgelerinin genişlikleri eşittir. Ancak yapılan araştırmalar, uygun bir IBC gözede; emiter bölgenin BSF'den geniş olması gerektiğini belirlemiştir. Ayrıca Al-BSF ile n-katkılı emiter bölge arasında kalan boşluk neredeyse emiter bölge genişliğinde olup, yaratılan yük taşıyıcılarının toplanması sırasında ciddi bir kayıp yaratacağı da unutulmamalıdır.

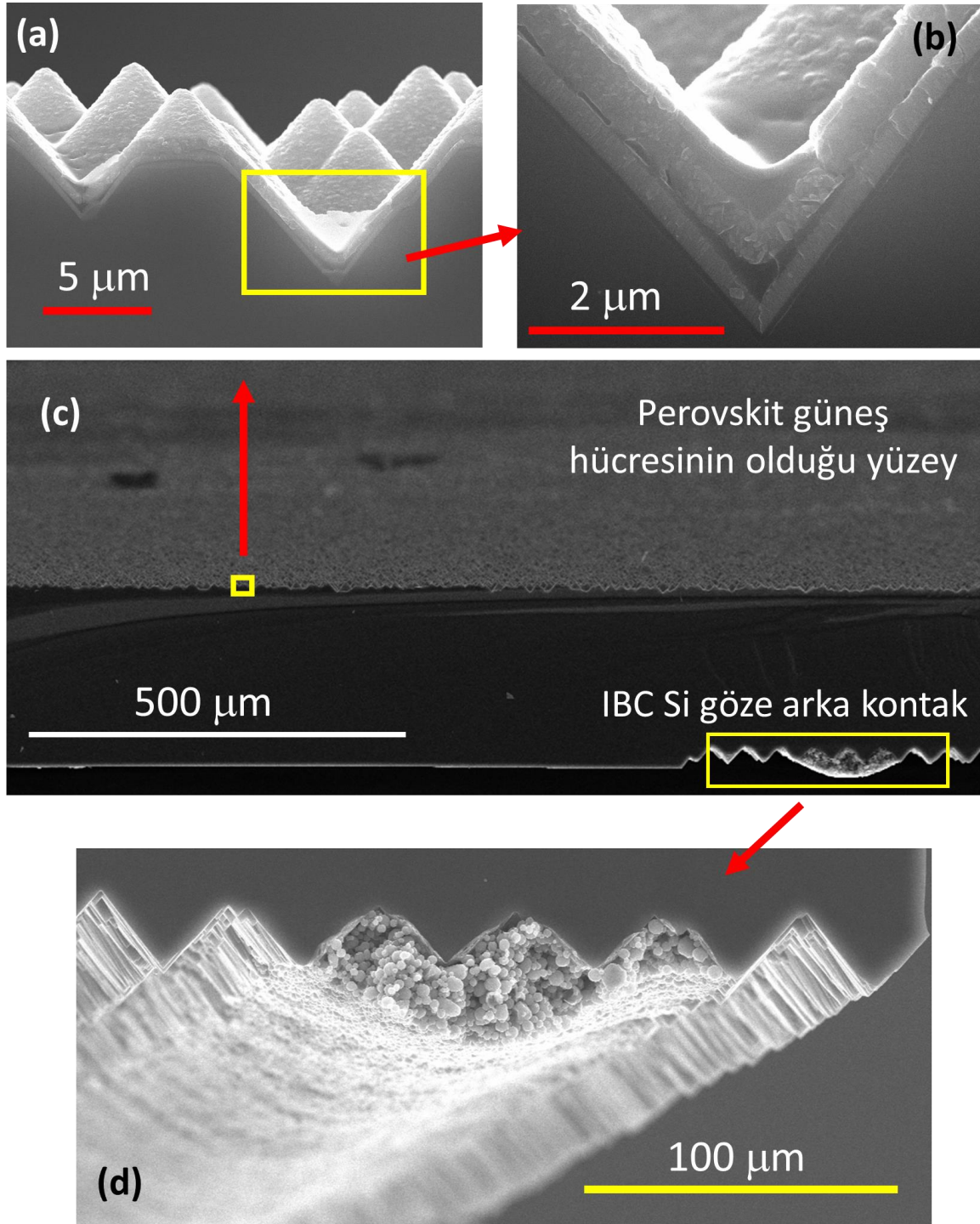
4.8. Tandem güneş gözelerinin üretilmesi

5. ve 7. iş paketlerinde hedeflere tam olarak ulaşılamamış olmasından dolayı bu iş paketi oldukça gecikmeli başlamıştır. Proje önerisinde üretilmesi planlanan tandem güneş gözesini oluşturmak için gereken katmanlar sırasıyla IBC Si güneş gözesi, üzerine yapılacak olan perovskit güneş gözesini elektriksel olarak izole etmek için yaklaşık 5 nm kalınlığında silikon dioksit ve 60 nm kalınlığında silikon nitrat, TCO olarak AZO, hol geçirgen tabaka olarak PEDOT:PSS/P-TPD çift katmanı, 1.7 eV bant aralığına sahip $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ yapısındaki perovskit, elektron geçirgen tabaka olarak PC_{71}BM ve üzerine ITO kaplanarak oluşturulmuştur. IBC Si üzerine oluşturulan tandem güneş gözesi üretilmiştir ancak bu aygıt çalışmamıştır. Şekil 4.46 IBC üzerine üretilmiş perovskit güneş gözesinin SEM görüntüleri verilmektedir.

Perovskit / IBC Si tandem güneş gözesinin çalışmaması üzerine verimi daha yüksek olan Al-BSF yapısındaki silisyum güneş gözesinin üzerine perovskit güneş gözesi yukarıda tanımlanan katmanlar sırasıyla uygulanarak alternatif bir tandem güneş gözesi (Perovskit/Al-BSF) üretimi gerçekleştirilmiştir. Al-BSF güneş gözesinin verimliliği % 14,6 olarak ölçülmüştür. Daha sonra perovskit tabakasının Al-BSF gözesine gelen fotonlar için nasıl bir maskeleme etkisi yaptığını anlayabilmek ve karşılaştırma yapabilmek için Al-BSF göze üzerine perovskit tabakası ve C60 elektron geçirgen tabaka kaplanmıştır. Üzerine kaplanan tabakalar dahilinde Al-BSF gözesinin verimliliği tekrar ölçülmüş ve % 9,8 olarak bulunmuştur (Şekil 4.45).



Şekil 4. 45. Üzerine perovskit kaplanmış ve kaplanmamış Al-BSF güneş gözesinin I-V grafiği



Şekil 4. 46 Perovskit / IBC Si tandem güneş gözesinin SEM görüntüleri. (a) piramit doku üzerine üretilmiş olan perovskit güneş gözesinin, (b) piramit doku üzerine üretilmiş olan perovskit güneş gözesinin katmanlarının, (c) tandem güneş gözesinin ve (d) arka kontağı

5. Tartışma, sonuç ve öneriler

Proje kapsamında ilk olarak standart $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit yapısının geliştirilmesi termal buharlaştırma sistemi kullanılarak tamamlanmıştır. Daha sonra bu yapıda kullanılan PbI_2 prekürsörü PbCl_2 ile değiştirilerek $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ yapısı üretilmiş ve geliştirme çalışmaları tamamlanmıştır. Son olarak tandem yapıda kullanılmak üzere $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ yapısı farklı x değerlerine sahip olacak şekilde farklı bant aralıklarında üretilmiştir ve üretilen bu perovskit yapılarının ayrıntılı geliştirme çalışmaları ve sonuçları paylaşılmıştır. Proje hedeflerinden biri olarak tanımlanan 3 kaynaklı perovskit oluşturma sisteminin kurulması başarı ile gerçekleştirilmiştir. Tamamen bu sistem ile geliştirilen perovskitlere alternatif olarak hibrit yapıda perovskit geliştirme çalışmaları da ayrıca yürütülmüştür. Hibrit yapıda geliştirdiğimiz bu yapı için PbI_2 malzemesi kurulan termal buharlaştırma sisteminde kaplanmış, üzerine MAI malzemesi döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır.

Proje süresince geliştirilen bu perovskit tabakaların karakterizasyonu XRD, SEM, SE, PL vb. yöntemleri ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Projede bu perovskit tabakaları kullanılarak oluşturulan 7 farklı göze yapısından 3 tanesi ile yüksek verim (>%10) elde etmiş bulunmaktayız. Bu verim değeri bizim proje hedefimiz % 15 değerine yakın verim değerleridir. Bu proje sayesinde edindiğimiz bilgi birikimi ve tecrübe sayesinde çok kısa zamanda hedeflediğimiz verim seviyesinin üzerine çıkmamız oldukça yakın gözükmektedir.

Proje de yer alan ve tandem yapıda alt katman olarak kullanılması planlanan IBC güneş gözesinin geliştirilme çalışmaları ekibimiz tarafından yoğun bir şekilde yürütülmüştür. Ancak raporda da anlatıldığı gibi geliştirilen bu göze ile hedeflediğimiz verim değerine maalesef ulaşamamış durumdayız. Projenin IBC/Si ile Perovskit göze üretimi ile ilgili iş paketlerinde yaşanan aksaklıklar ve hedeflerimize bir türlü ulaşamamış olmamız nedeni ile tandem güneş gözelerinin geliştirilme çalışmaları oldukça geç başlamıştır. En yüksek %10,6 verim elde ettiğimiz IBC Si göze üzerine ürettiğimiz tandem yapıda ki gözemiz çalışmamıştır. Bu gözemin çalışmama nedenlerinden bir tanesi bu yapıda kullanılan TCO tabakasının kalitesinin düşük olmasıdır. Bir diğer sebep ise Si yüzeyinin dokulu olmasıdır. Dokulu bir tabakanın yüzeyinin üzerine oluşturulacak diğer göze tabakalarının homojen bir şekilde kaplanması oldukça zor bir işlemdir. Çalışmamız başarılı olsaydı bu Dünya'da bir ilk olacaktı.

IBC Si yerine alternatif olarak yine bizim geliştirildiğimiz yüksek verime sahip (>%19) Al-BSF güneş gözesi kullanılmıştır. Yeni bir tandem yapısı oluşturulmuş ve sonuçları raporda paylaşılmıştır.

Aynı literatürde olduğu gibi tandem yapının gelişmesi perovskit gözenin gelişmesi ile doğrudan ilgilidir. 3 farklı yapıda ürettiğimiz perovskit tabakalarından elde edilen umut vaadedici sonuçlar, bu çalışmanın gelişmeye çok açık olduğunu göstermiştir. Perovskit gözelerinin gelişmesinde yapının oluşturulduğu atmosfer de oldukça önemlidir. Hem bu durum göz önüne alınarak devam edilecek olan perovskit geliştirme çalışmaları hem de tandem yapı ile ilgili sorunlar aşıldığı takdirde başarılı bir tandem göze elde edilmiş olacaktır. Konu ile ilgili olan öneriler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

Öneriler;

- Tandem güneş gözesinde kullanılmak üzere IZO veya IO:H tabakalarının geliştirilmesi
- Ön yüzeyde dokulandırılma olmayan Si gözeler ile çalışma yapılması
- Perovskit göze üretiminin eldiven kutusunda yapılması ve enkapsüle edildikten sonra dışarıya alınması
- TiO_2 yüzeyinin F ve Cl passivasyonunun detaylı çalışılması
- SnO_2 elektron iletken tabakanın geliştirilmesi
- NiO_x üretiminin daha düşük güçlerde ve kalınlığın daha detaylı optimize edildiği bir durumda göze üretiminin tekrarlanması
- MAI yerine FAI (Formamidinyum iyodür) ve Cs (sezyum) kullanılması

6. KAYNAKLAR

- Albrecht S., Saliba M., Correa Baena J. P., Lang F., Kegelmann L., Mews M., Steier L., Abate A., Rappich J., Korte L., Schlatmann R., Mohammad N., Hagfeldt K. A., Grätzel M., Rech B. 2016. "Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature", *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 81-88.
- Bailie C. D., Christoforo M. G., Mailoa J. P., Bowring A. R., Unger E. L., Nguyen W. H., Burschka J., Pellet N., Lee J. Z., Grätzel M., Noufi R., Buonassisi T., Salleo A., McGehee M. D. 2014. "Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS", *Energy Environ. Sci.*, 8, 956-963.
- Bush K. A., Palmstrom A. F., Yu Z. (Jason), Boccard M., Cheacharoen R., Mailoa J. P., McMeekin D. P., Hoyer R. L. Z., Bailie C. D., Leijtens T., Peters I. M., Minichetti M. C., Rolston N., Prasanna R., Sofia S. E., Harwood D., Ma W., Moghadam F., Snaith H. J., Buonassisi T., Holman Z. C., Bent S. F., McGehee M. D. 2017. "23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability", *Nat. Energy*, 2, 17009,1-7.
- Chen B., Bai Y., Yu Z., Li T., Zheng X., Dong Q., Shen L., Boccard M., Gruverman A., Holman Z., Huang J. 2016. "Efficient Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for 23.0%-Efficiency Perovskite/Silicon Four-Terminal Tandem Cells", *Adv. Energy Mater.*, 6, 1601128.
- Duong T., Lal N., Grant D., Jacobs D., Zheng P., Rahman S., Shen H., Stocks M., Blakers A., Weber K., White T. P., Catchpole K. R. 2016. "Semitransparent perovskite solar cell with sputtered front and rear electrodes for a four-terminal tandem", *IEEE J. Photovoltaics*, 6, 679-687.
- Duong T., Wu Y., Shen H., Peng J., Fu X., Jacobs D., Wang E., Kho T. C., Fong K. C., Stocks M., Franklin E., Blakers A., Zin N., McIntosh K., W. Li, Cheng Y., White T. P., Weber K., Catchpole K. 2017. "Rubidium Multication Perovskite with Optimized Bandgap for Perovskite-Silicon Tandem with over 26% Efficiency", *Adv. Energy Mater.*, 7, 1700228.
- Islam Md. B., Yanagida M., Shirai Y., Nabetani Y., ve Miyano K. 2017. "NiOx Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility", *ACS Omega*, 2 (5), 2291.
- Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. 2009. "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6050-6051.

- McMeekin D. P., Sadoughi G., Rehman W., Eperon G. E., Saliba M., Horantner M. T., Haghighirad A., Sakai N., Korte L., Rech B., Johnston M. B., Herz L. M., Snaith H. J. 2016. "A Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Absorber for Tandem Solar Cells", *Science*, 351, 151-155.
- Mitzi D. B., Feild C. A., Harrison W. T. A., Guloy A. M. 1994. "Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure", *Nature*, 369, 467-469.
- Murakami T. N., Miyadera T., Funaki T., Kojocar L., Kazaoi S., Chikamatsu M., Segawa H. 2017. "", *Appl. Mater.Interfaces*, in press.
- Nasser H., Özkol E., Bek A., Turan R. 2015. "High haze nature of textured Al:ZnO with Ag nanoparticles for light management in thin film solar cells", *Optical Materials Express*, 5 (5), 932-942.
- Wolf S. De, Holovsky J., Moon S.-J., Löper P., Niesen B., Ledinsky M., Haug F.-J., Yum J.-H., Ballif C. 2014. "Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance.", *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 1035-9.
- Peng J., Duong T., Zhou X., Shen H., Wu Y., Mulmudi H. K., Wan Y., Zhong D., Li J., Tsuzuki T., Weber K. J., Catchpole K. R., White T. P. 2017. , *Adv. Energy Mater.* , 7, 1601768.
- Sahli F., Kamino B., Werner J., Bräuninger M., Paviet-Salomon B., Barraud L., Monnard R., Seif J. P., Tomasi A., Jeangros Q., Hessler-Wyser A., De Wolf S., Despeisse M., Nicolay S., Niesen B., Ballif C. 2017., *Adv. Energy Mater.*, in press .
- Werner J., Barraud L., Walter A., Bräuninger M., Sahli F., Sacchetto D., Tétreault N., Paviet-Salomon B., Moon S.-J., Allebé C., Despeisse M., Nicolay S., De Wolf S., Niesen B., Ballif C. 2016. "Efficient Near-Infrared-Transparent Perovskite Solar Cells Enabling Direct Comparison of 4-Terminal and Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Cells", *ACS Energy Lett.*, 1, 474-480.
- Werner J., Weng C.-H., Walter A., Fesquet L., Seif J. P., De Wolf S., Niesen B., Ballif C. 2016. "Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with Cell Area >1 cm²", *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 161-166.
- Zardetto V., Giacomo F. di, Lifka H., Verheijen M. A., Weijtens C. H.L., Kessels W. M.M., Andriessen R., Creatore M. 2017. *Adv. Ener. Mater. Commun.*,

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. RAŞİT TURAN
Proje No:	114F306
Proje Başlığı:	Yüksek Verimli Ve Düşük Maliyetli Tandem Perovskit / Silisyum Güneş Pillerinin Tasarımı Ve Üretimi
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	SELÇUK YERCI
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. GÜNEŞ ENERJİSİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA MERKEZİ (GÜNAM)
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2015 - 01/11/2017
Onaylanan Bütçe:	543375.0
Harcanan Bütçe:	468788.27

TÜBİTAK

<p>Öz:</p>	<p>İki yıl süre ile TÜBİTAK 2543 - CRNST ile İkili İşbirliği Programı çerçevesinde desteklenen projenin final raporunun araştırma sonuçları aşağıda verilmektedir.</p> <p>Bu projenin amacı geniş bant aralıklı sahip perovskit güneş gözesi, iç içe geçmiş parmaklı (interdigitated) arka kontaklı (IBC) silisyum güneş gözesi ve bu iki yapının bir araya getirilmesi ile perovskit/silisyum tandem güneş gözesi geliştirmektir. Tandem yapısının yüksek verimliliğe sahip silisyum göze üzerine geniş bant aralıklı ve dolayısıyla daha fazla açık devre potansiyeline sahip perovskit güneş gözesinden oluşması planlanmıştır. Perovskit gözeleri uniform kaplamaya izin veren vakum sistemi kullanılarak üretilmiştir. Tüm çalışmalar Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (ODTÜ-GÜNAM) ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Projede yapılması planlanan tüm iş paketleri iş planları çerçevesinde tamamlanmıştır. Yaşanan çeşitli aksaklıklara rağmen projede elde edilen rekabetçi değerler ekibimizin geliştirdiği bilgi birikimi göstermektedir.</p> <p>Proje kapsamında perovskit ince film tabakasının oluşumunun çok çeşitli parametrelerden etkilendiği gözlemlenmiştir. Perovskit kristali oluşturmada termal buharlaştırma yönteminde kullanılan basınç ve buharlaştırma hızının yanı sıra perovskit tabakasının altında yer alan elektron (normal yapı) veya hol (ters yapı) tabakalarının kalitesinin de rol aldığı anlaşılmıştır. Bunun üzerine oluşturulan birbirinden farklı yapılarıdaki güneş gözelerinde kullanılan elektron ve hol tabakalarının ayrıntılı bir şekilde optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sayesinde elektron mikroskop görüntüleri ve X-ray kırınım sonuçları göz önüne alındığında literatürdeki yüksek verime sahip perovskitlere benzer kristaller üretilmiş bulunmaktayız. Bu perovskit tabakalar kullanılarak ürettiğimiz gözeler ile %15 olarak verilen hedef verime yakın verimler elde etmiş bulunmaktayız.</p> <p>Proje kapsamında bildiğimiz kadarıyla Türkiye'deki ilk IBC silisyum güneş gözeleri üretilmiştir. Bu gözelerin verimi beklentimizin altında kalsa da, GÜNAM'da geçtiğimiz aylarda alüminyum arka yüzey alan etkili (Al back surface field, Al-BSF) silisyum güneş gözelerinden %19'un üzerinde verim elde edilmiştir. Ayrıca, yine Türkiye'deki ilk Perovskit/Si tandem güneş gözesinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan perovskit/IBC Si tandem güneş gözesinden hedeflenen verim maalesef elde edilememiştir. Bu nedenle yine bizim üretimimiz olan Al-BSF güneş gözesi üzerine perovskit güneş gözesi ile tandem güneş gözesi çalışmaları yapılmıştır. Bu projede edindiğimiz bilgiler ışığında perovskit ve tandem güneş gözesi alanında çok daha başarılı işler yapacağımıza inanmaktayız.</p> <p>TÜBİTAK'a, projeyi yazma konusunda bize motivasyon sağladığı için şükranlarımızı sunuyoruz. Fas ekibi proje sayesinde kendi kurumlarından aldıkları seyahat desteği gerek kendi gerekse ODTÜ-GÜNAM'da araştırmalar yapmışlardır. Projeye iki doktora ve beş yüksek lisans öğrencisi zaman zaman farklı sürelerde destek vermiştir. Bu ve bunların dışındaki birkaç öğrenciye maddi beklenti içerisine girmeden yaptıkları özverili çalışmalar için teşekkürü borç biliriz. Sonuç olarak en az 4 tane konferans bildirisi ve 2 uluslararası indeksli makale çıktısı emeklerinin karşılığı olacaktır. Literatürdeki en rekabetçi alanlar arasında yer alan perovskit güneş gözesi konusuna biraz geç dahil olan ekibimiz bu projede edindikleri bilgi-birikim ile yakında bu alanda kendisine hem literatür hem de saygın konferanslarda sunumlar yaparak yer açacaktır. Termal buharlaştırma ile kontrollü bir şekilde Br katkılı perovskit üretimi konusunda yaptığımız çalışmaları yayınlama fırsatını başka bir yayının benzer zamanlarda yapılması ile kaçırdık, şu an yazım aşamasında iki tane makale bulunmaktadır.</p>
<p>Anahtar Kelimeler:</p>	<p>Perovskit malzeme, Tandem göze; Fotovoltaik; Güneş Gözesi</p>
<p>Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:</p>	<p>Hayır</p>
<p>Projeden Yapılan Yayınlar:</p>	<p>1- Tunable Band Gap CH₃NH₃PbI₃-XBr_x Films Fabricated by Thermal Co-Evaporation (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 2- Maximization of Short Circuit Current in Perovskite Solar Cells (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p>