

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TANDEM PEROVSKİT FOTO-ELEKTROKİMYASAL  
GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN ELEKTRON VE BOŞLUK TAŞIYICI  
TABAKALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem COŞKUN**

**Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR**

**NİSAN 2022**



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TANDEM PEROVSKİT/FOTO-ELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN ELEKTRON VE BOŞLUK TAŞIYICI TABAKALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Özlem COŞKUN

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nurdan Demirci SANKIR

Günümüzde teorik verim limitlerine yaklaşmış olan tekli yapıdaki güneş pillerinin verimlerinin artırılması ve gelen güneş ışığından daha fazla faydalanabilmesi adına tandem yapı olarak adlandırılan ikili güneş pilli mimarisi geliştirilmiştir. Bu yapılar ile farklı yasak enerji bant aralığına sahip iki ayrı güneş pili birleştirilerek farklı dalga boylarındaki ışık soğurulabilmekte ve böylelikle daha fazla verim elde edilmektedir. Foto-elektrokimyasal güneş pilleri ise gelen güneş ışığından faydalanarak suyun ayrıştırılması ile hidrojen elde edilen sistemlerdir. Bu anlamda hidrojen eldesi sırasında daha fazla akım üretmek adına tandem yapılarda kullanılmaktadır. Elektron taşıyıcı, perovskit ve boşluk taşıyıcı katmanlardan oluşan perovskit güneş pilleri bu anlamda tandem yapılar için ideal konuma gelmektedirler. Perovskit malzemeler, inorganik-organik hibrit yapıda üretilebilen, kolay üretim yöntemleri ile ince filmleri oluşturulan, yüksek soğurma katsayısına ve kontrol edilebilir yasak bölge enerji aralığına sahip olan yarıiletkenlerdir. Genellikle perovskit tabaka, elektron ve boşluk taşıyıcı katmanlar arasına yerleştirildiği sandviç yapı adı verilen güneş pili yapısı tercih edilmektedir. Bu yüzden elektron ve boşluk taşıyıcı katmanların opto-elektronik özellikleri total pil verimine önemli ölçüde etki etmektedir. Elektron taşıyıcı tabaka

olarak n-tipi, boşluk taşıyıcı tabaka olarak ise p-tipi malzemeler kullanılmaktadır. Bu katmanlar sayesinde sandviç yapının ortasında yer alan perovskit malzemedeki ışık etkileşimiyle oluşan elektron-boşluk çiftleri birbirinden ayrılarak elektron ve boşluk taşıyıcı tabakalara difüzyon etmesiyle ve rekombinasyon süreleri uzamaktadır. Bu da pil performansına olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Literatürde elektron taşıyıcı tabaka olarak  $TiO_2$ , oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bağlamda hazırlanan tez kapsamında elektron taşıyıcı tabaka olarak  $TiO_2$ 'e kıyasla daha kolay ve maliyet etkin üretim yöntemlerine sahip olan çevre dostu malzeme olan ZnO kullanılması konusu araştırılmıştır. ZnO elektron taşıyıcı tabaka, kimyasal banyo yöntemi ile üretilerek farklı morfolojilerde ince filmler elde edilmiş ve bu morfolojilerin performans kıyasları yapılmıştır. Üretilen ZnO nano çiçek nano yapıları güneş pilinin performansını iyileştirmesi amacıyla kimyasal banyo solüsyonunun pH optimizasyonu yapılmıştır. Perovskit tabaka olarak kararlılığı yüksek olan tamamen inorganik yapıdaki  $CsPbBr_3$  kullanılmıştır. Diğer katmanların pil performansına etkisi araştırılması adına perovskit katman sabit tutulmuştur. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak ise CuI ve karbon ince film kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Foto-elektrokimyasal güneş pili, Perovskit, Elektron taşıyıcı tabaka, Boşluk taşıyıcı tabaka, ZnO,  $CsPbBr_3$ , C, CuI, İnce film, Kimyasal banyo ile depolama.

## **ABSTRACT**

Master of Science

### **DEVELOPING OF ELECTRON AND HOLE TRANSPORT LAYERS FOR PEROVSKITE PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR CELLS**

Özlem COŞKUN

TOBB University of Economics and Technology  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Prof. Dr. Nurdan Demirci SANKIR

Date: April 2022

Today, in order to increase the efficiency of single junction solar cells, which have approached the theoretical efficiency limits, and to benefit more from the incoming sunlight, a dual solar cell architecture, called tandem structure, has been developed. With these structures, two separate solar cells with different forbidden energy band gaps can be combined to absorb light of different wavelengths and thus more efficiency is obtained. Photo-electrochemical solar cells, on the other hand, are systems that produce hydrogen by decomposing water by utilizing incoming sunlight. In this sense, it is used in tandem structures to produce more current during hydrogen production. Perovskite solar cells, which consist of electron transport, perovskite and hole transport layers, are in an ideal position for tandem structures in this sense. Perovskite materials are semiconductors that can be produced in inorganic-organic hybrid structure, thin films are formed with easy production methods, have a high absorption coefficient and a controllable forbidden zone energy range. Generally, a solar cell called a sandwich structure is placed between the perovskite layer, electron

and hole transport layers structure is preferred. Therefore, the opto-electronic properties of the electron and hole transport layers significantly affect the total battery efficiency. N-type materials are used as electron carrier layer and p-type materials are used as hole carrier layer. Thanks to these layers, the electron-hole pairs formed by the light interaction in the perovskite material located in the middle of the sandwich structure are separated from each other and their recombination time is prolonged by diffusing into the electron and hole transport layers. This contributes positively to battery performance.  $\text{TiO}_2$  is widely used as an electron carrier layer in the literature. In this context, within the scope of the thesis prepared, the use of ZnO, an environmentally friendly material that has easier and more cost-effective production methods compared to  $\text{TiO}_2$ , as an electron carrier layer has been investigated. ZnO electron transport layer was produced by chemical bath deposition method and thin films with different morphologies were obtained and performance comparisons of these morphologies were made. In order to improve the performance of the produced ZnO nano flower nano-structured solar cell, pH optimization of the chemical bath solution was made. As perovskite layer,  $\text{CsPbBr}_3$  with high stability and completely inorganic structure was used. The perovskite layer was kept constant in order to investigate the effect of other layers on battery performance. CuI and carbon thin film were used as the space carrier layer.

**Keywords:** Photoelectrochemical solar cell, Perovskite, Electron transport layer, Hole transport layer, ZnO,  $\text{CsPbBr}_3$ , CuI, Thin Film, Chemical bath deposition, Nanostructured thin film, Tandem.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Nurdan Demirci Sankır'a, yüksek lisans eğitimim boyunca kıymetli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım hocam Dr. Çiğdem Tuç Altaf'a ve ENARLAB araştırma grubunda yer alan tüm çalışma arkadaşlarıma, desteklerinden dolayı hocam Prof. Dr. Mehmet Sankır'a ve diğer TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nanoteknoloji Bölümü öğretim üyelerine, yüksek lisans eğitimim süresince manevi destekleriyle her zaman yanımda olduklarını hissettiren canım ailem ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne ve "CIGSSe/Perovskit Tandem Güneş Pillerinin Sprey Piroliz Yöntemi ile Üretimi ve Bu Yapılar İçin Yeni Malzemelerin Geliştirilmesi (315M348)" isimli proje kapsamında sağladıkları destek ve burs olanakları için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.





## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ix</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>xi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xix</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xxi</b>
<b>SEMBOLE LİSTESİ</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Tezin Amacı.....	2
<b>2. GÜNEŞ PİLLERİ</b> .....	<b>5</b>
2.1. Perovskit Güneş Pilleri.....	7
2.1.1. Perovskit Güneş Pili Konfigürasyonları.....	9
2.1.1.1. Perovskit güneş pillerinde elektron taşıyıcı tabakalar.....	12
2.1.1.2. Perovskit tabaka.....	19
2.1.1.3. Perovskit güneş pillerinde boşluk taşıyıcı tabakalar.....	20
2.2. Foto-Elektrokimyasal Güneş Pilleri.....	23
2.3. Foto-elektrokimyasal sistemlerde perovskit güneş pilleri.....	25
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>27</b>
3.1. Kullanılacak olan alt taşların hazırlanması.....	28
3.2. Elektron taşıyıcı tabaka olarak TiO <sub>2</sub> ince film üretilmesi.....	29
3.2.1. Sonuçlar ve Bulgular.....	31
3.3. Elektron taşıyıcı tabaka olarak ZnO ince filmlerin üretilmesi.....	34
3.3.1. ZnO çekirdeklenme tabakasının kaplanması.....	34
3.3.2. Kimyasal banyo yöntemi ile farklı morfolojilerde ZnO nano yapıları ince filmlerin depolanması.....	35
3.3.2.1. Bir boyutlu nano yapıya sahip ZnO ince filmlerin kimyasal banyo depolama yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu.....	36
3.3.2.1.1. ZnO nano çubuk nano yapıları ince filmlerin üretilmesi.....	36
3.3.2.1.2. Sonuçlar ve Bulgular.....	36
3.3.2.1.3. ZnO nano tel nano yapıları ince filmlerin depolanması.....	41
3.3.2.1.4. Sonuçlar ve Bulgular.....	42
3.3.2.2. Üç Boyutlu Nano yapıya sahip ZnO nanoççek ince filmlerin üretilmesinde kimyasal banyo solüsyonunun pH değerinin etkisinin araştırılması ve optimize edilmesi.....	46
3.3.2.3. Sonuçlar ve Bulgular.....	47

3.3.2.4. Ga katkılı Nanoçiçek nanoyapılı ZnO ince filmlerin kimyasal banyo yöntemi ile üretilmesi.....	55
3.3.2.5. Sonuçlar ve Bulgular .....	55
3.4. Perovskit tabaka olarak CsPbBr <sub>3</sub> ince filminin üretilmesi .....	64
3.4.1. Sonuçlar ve Bulgular .....	65
3.5. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak C ince filminin üretilmesi .....	67
3.5.1. Sonuçlar ve Bulgular .....	68
3.6. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak CuI ince filminin üretilmesi.....	70
3.6.1. Sonuçlar ve Bulgular .....	70
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>75</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>77</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>89</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: NREL’den alınan verim tablosu. ....	5
Şekil 2.2 : ABX <sub>3</sub> bileşimine sahip perovskitin kristal yapısı. ....	7
Şekil 2.3: Farklı konfigürasyonlardaki perovskit güneş pillerinin şematik gösterimi. .....	10
Şekil 2.4: Elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılan malzemelerin yasak bölge aralıklarının şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.5: ZnO kristal yapı şematik gösterimi .....	15
Şekil 2.6: Boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılan malzemelerin yasak bölge bant aralıklarının şematik gösterimi .....	22
Şekil 2.7: Foto-elektrokimyasal sistemin şematik gösterimi. ....	23
Şekil 2.8: Foto-elektrokimyasal güneş pili çalışma prensibi şematik gösterimi. ....	24
Şekil 3.1: Alt taşların temizlik aşamalarının şematik gösterimi. ....	28
Şekil 3.2: TiO <sub>2</sub> ince filmlerin hazırlanma aşamalarının şematik olarak gösterimi; ...	29
Şekil 3.3 Foto-elektrokimyasal ölçüm sistemi şematik gösterimi. ....	30
Şekil 3.4: A) RF saçırma yöntemi ile B) Döndürmeli kaplama yöntemiyle elde edilen yoğun TiO <sub>2</sub> tabakaların SEM görüntüleri .....	32
Şekil 3.5: Farklı yöntemler ile üretilen TiO <sub>2</sub> ince filmlerine ait UV/Vis grafiği. ....	33
Şekil 3.6: d/m TiO <sub>2</sub> ince filmine ait XRD grafiği. ....	33
Şekil 3.7: d-m TiO <sub>2</sub> ince filmine ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği. ....	34
Şekil 3.8: A) RF Magnetron saçırma yöntemi ile kaplama yapılması için cihaz aparatusuna yerleştirilmiş olan FTO kaplı camlar B) ZnO çekirdek tabakasının kaplanması C) Vakum ortamında hızlı tavlama işlemi yapılması için cihaza yerleştirilmiş ZnO çekirdeklenme tabakası kaplanmış örnekler. ....	35
Şekil 3.9: A) 1 saatlik reaksiyon sonucunda buz banyosuna daldırılan borasilikat şişelerin görüntüsü, B) Reaksiyondan çıkarılan ince filmin saf su ile durulanması, C) ZnO nanoçubuk ince filmin kaplı alt taş. ....	36
Şekil 3.10: ZnO nano çubuk yapıları ince filmin XRD analizi. ....	37
Şekil 3.11: ZnO Nano çubuk ince filmlerin UV/Vis grafiği.....	38
Şekil 3.12: ZnO Nano çubuk ince filmin XPS grafiği. ....	39
Şekil 3.13: ZnO nano çubuk ince filmine ait SEM görüntüleri ve EDAX grafiği. ....	39
Şekil 3.14: ZnO nano çubuk ince filmine ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği. ....	40
Şekil 3.15: ZnO nano çubuk ince filminin potansiyelle karşılık %ABPE grafiği. ....	40
Şekil 3.16: ZnO nano çubuk ince filmine ait dalga boyuna karşılık hesaplanan %IPCE değer grafiği. ....	41
Şekil 3.17: A) ZnO çekirdeklenme tabakası kaplı alt taşın reaksiyon gerçekleştirilecek şişeye yerleştirilmesi B) Reaksiyon tamamlandıktan sonra çıkan örneğin sırasıyla saf su, etanol ve tekrar saf su ile durulanması, C) ZnO nano tel kaplı ince film kaplı örnek. ....	42
Şekil 3.18: ZnO nano tel ince filmine ait XRD grafiği .....	43
Şekil 3.19: ZnO nano tel ince filmine ait UV/Vis analiz grafiği. ....	43
Şekil 3.20: ZnO nanotel ince filmine ait SEM görüntüleri ve EDAX grafiği. ....	44
Şekil 3.21: ZnO nano tel ince filmine ait potansiyelle karşılık akım yoğunluğu grafiği. .....	45

Şekil 3.22: ZnO nano tel ince filmine ait %ABPE grafiği. ....	45
Şekil 3.23: ZnO nano tel ince filmine ait %IPCE grafiği. ....	46
Şekil 3.24: 3 boyutlu nano yapıya sahip ZnO ince film üretimi şematik gösterimi... 47	
Şekil 3.25: Farklı pH değerlerinde hazırlanmış ince filmlere ait XRD grafikleri. ....	47
Şekil 3.26: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlere ait kristal boyutu ve örgü gerinim değerleri grafiği. ....	49
Şekil 3.27: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlere ait dalga boyuna karşılık soğurma grafiği. ....	49
Şekil 3.28: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDAX grafikleri. ....	y51
Şekil 3.29: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlere ait potansiyele karşılık akım yoğunluğu grafiği. ....	52
Şekil 3.30 Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince film örneklerine ait potansiyele karşılık %ABPE grafiği. ....	52
Şekil 3.31: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlere ait dalga boyuna karşılık %IPCE grafiği. ....	53
Şekil 3.32: A) ZnO NÇ örneğinin karanlık B) AM1.5 aydınlatma koşullarında $10^2$ - $10^6$ Hz frekans aralığında elde edilen elektrokimyasal empedans ölçüm sonuçları C) Grafikler fit edilirken kullanılan devrenin şematik gösterimi. ....	54
Şekil 3.33: Ga katkılı ZnO nano çiçek ince film üretimi sürecinin şematik gösterimi. ....	55
Şekil 3.34: A) Ga:ZnO NÇ ince filmine ait XRD grafiği B) ZnO NÇ ve Ga:ZnO NÇ filmlerine ait XRD grafiklerinin karşılaştırması. ....	56
Şekil 3.35: Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ ince filmlerine aşt UV/Vis grafikleri. ....	57
Şekil 3.36: Ga:ZnO nano çiçek filmine ait SEM görüntüleri. ....	58
Şekil 3.37: Ga:ZnO NÇ ince filmine ait elementsel haritalama sonuçları. ....	59
Şekil 3.38: ZnO NÇ ve Ga:ZnO NÇ örneklerine ait PL analiz sonuçları. ....	59
Şekil 3.39: Ga:ZnO ince filmine ait XPS analiz sonuçları. ....	60
Şekil 3.40: Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ ince filmlerine aip potansiyel-akım yoğunluğu grafikleri. ....	61
Şekil 3.41: Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ potansiyele karşılık % ABPE grafikleri. ....	62
Şekil 3.42: Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ ince filmlerine ait %IPCE grafikler. ....	62
Şekil 3.43: A) ZnO NÇ örneğinin karanlık B) AM1.5 aydınlatma koşullarında $10^2$ - $10^6$ Hz frekans aralığında elde edilen elektrokimyasal empedans ölçüm sonuçları C) Grafikler fit edilirken kullanılan devrenin şematik gösterimi. ....	63
Şekil 3.44: A) Perovskit ince film üretim sürecinin şematik görselleri B) üretim basamaklarına gör ince film görselleri. ....	64
Şekil 3.45: ZnO NÇ ve ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> örneklerinin XRD analiz sonuçları. ....	65
Şekil 3.46: ZnO NÇ ve ZnO NÇ/CsPbBr <sub>3</sub> örneklerine ait UV/Vis grafikleri. ....	66
Şekil 3.47: ZnO NÇ ve Perovskit kaplı ZnO NÇ örneklerine ait PL grafikleri. ....	66
Şekil 3.49: C kaplama yapılmadan önce ve sonraki ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> örnek görselleri. ....	68
Şekil 3.50: ZnO NÇ/CsPbBr <sub>3</sub> / C örneğine ait UV/Vis grafiği. ....	68
Şekil 3.51: ZnO NF/ CsPbBr <sub>3</sub> / C örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği. .	69
Şekil 3.52: ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> / C örneğine ait %IPCE grafiği. ....	69
Şekil 3.53: CuI kaplamadan önce ve sonraki ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> örnek görselleri. ....	70

Şekil 3.54: ZnO NÇ, ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> , ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> / CuI kaplı örneklerin UV/Vis analiz sonuçları. ....	71
Şekil 3.55: Yaşlandırma testine tabi tutulan ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> / CuI örneğine ait UV/vis grafiği ve örnek görselleri. ....	72
Şekil 3.56: ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> / CuI 0.gün (yaşlandırma testine tabi tutulmadan önce) ve yaşlandırma testine tabi tutulan ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> / CuI ve ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> örneklerine ait UV/Vis analiz grafikleri. ....	73
Şekil 3.57: ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> / CuI örneğine ait AM1.5 aydınlatma koşullarında potansiyel karşılık akım yoğunluğu grafiği. ....	73
Şekil 3.58: ZnO NÇ/ CsPbBr <sub>3</sub> / CuI örneğinin farklı dalga boyuna sahip aydınlatmalar altında potansiyel-akım yoğunluğu grafiği. ....	74





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 3.1: Tez kapsamında üretilecek olan ince filmler.....27







## KISALTMALAR

<b>ABPE</b>	: Applied bias photon-to-current efficiency
<b>C</b>	: Karbon
<b>CsPbBr<sub>3</sub></b>	: Sezyum kurşun bromür
<b>CuI</b>	: Bakır iyodür
<b>ETL</b>	: Elektron taşıyıcı tabaka
<b>Ga:ZnO</b>	: Galyum katkılı çinko oksit
<b>HTL</b>	: Boşluk taşıyıcı tabaka
<b>IPCE</b>	: Incident photon-to-current efficiency
<b>NÇ</b>	: Nano çiçek
<b>NREL</b>	: National Renewable Energy Laboratory
<b>PL</b>	: Fotolüminesans
<b>SEM</b>	: Taramalı electron mikroskobu
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum dioksit
<b>XRD</b>	: X-Işını kırınımı
<b>ZnO</b>	: Çinko oksit
<b>ZnO NÇ</b>	: Nano çiçek yapılı çinko oksit



## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
e-	Elektron
h+	Boşluk
$\lambda$	Gelen ışığın dalga boyu
h	Plank sabiti
c	Işık hızı
I	Akım
J	Akım yoğunluğu
$E_g$	Yasak bant aralığı
eV	Elektronvolt



## 1. GİRİŞ

Enerji üretimi endüstri devriminden beri insanlık için oldukça önemli bir konu olarak yerini korumaktadır. Nüfus artışı ve gelişen teknolojinin gereklilikleri ile enerji ihtiyacı gün geçtikçe artıyor ve insanlık için gelişimin önemli bir parametresi haline gelmektedir. Enerji ihtiyacının karşılanması kadar enerjinin nasıl üretildiği de oldukça önemlidir. Günümüzde tüm dünyada enerji ihtiyacının çok büyük bir bölümü petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlar ile karşılanmaktadır. Bu enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve bu kaynak kullanılırken doğaya zarar verilmesi gibi sebepler pek çok çevre problemlerinin doğmasına sebep olmuş ve bu sorunlar insanlığı çözüm üretmeye sevk etmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları hem sürekliliği hem de çevre dostu olmalarından dolayı enerji ihtiyacının karşılanması ve bu üretim sırasında çevreye minimum zarar verilmesi hatta zarar verilmemesi göz önünde bulundurulduğunda yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması gelecekte yaşanabilecek enerji sorunlarının önüne geçilmesi anlamında bir numaralı çözüm haline gelmiştir. Son yıllarda rüzgâr, su ve güneşin doğa dostu enerji kaynağı olarak kullanılması bilim insanları tarafından büyük ilgi görmüş ve aynı zamanda bahsi geçen enerji kaynaklarının günlük yaşantımıza entegre edilebilmesi için yapılan çalışmalar zaman içinde hızla artış göstermiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının doğa dostu maliyet etkin olmalarının yanı sıra enerji kaynağının herkes için ulaşılabilir olması da bilim insanlarını bu alanda yapılan çalışmalara teşvik etmiştir. Güneş enerjisinin diğerlerine kıyasla herkes için daha ulaşılabilir olması, farklı sistemlere entegre edilebilmesi ve günümüz teknolojileri ile üretim ve bakım maliyetlerinin daha uygun olması güneş enerji sektörünü öne çıkaran nedenler arasındadır. Güneş enerji sektörünün gelişimi 1992'den başlayıp günümüze kadar katlanarak artmış ve halen devam etmektedir. Küçük ölçeklerde başlayan keşiflerin büyük ölçeklere taşınıp gündelik yaşama entegre edilmesi halen devam etmekte günümüzde dahi bu alanda geliştirilmesi gereken alt başlıklar bulunmaktadır. Güneş enerjisinin kullanımı ilk olarak 1950'lerde Amerika Birleşik Devletleri ile başlayıp devamında Almanya ve Japonya'ya yayılmıştır. Günümüzde ise pek çok ülkede çeşitli güneş enerji sistemleri kullanılmakta ve bu alanda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Güneş enerjisi hem

güneşin ısı kaynağı olarak kullanıldığı termal sistemlerde hem de güneş pillerinde elektrik enerjisi üretmede kullanılmaktadır [1].

Güneş enerjisinin kullanıldığı bir diğer alan ise hidrojen elde edilen sistemlerdir. Başlıca bir yenilenebilir enerji kaynağı olan hidrojen, evrende en çok bulunan elementlerden olması ve suyun ayrıştırılması yoluyla da elde edilmesi ve tersine oksidasyon ile tekrar su formuna dönüştürülebilmesinden dolayı hidrojeni yenilenebilir enerji kaynağı olarak iyi bir alternatif haline getirmektedir [2].

Hidrojen pek çok farklı yöntemle elde edilebilmektedir. Güneş enerjisi kullanılarak hidrojene elde edilen sistemler; fotovoltaik elektrolizör sistemler, fotoelektrokimyasal güneş pilleri, foto-katalitik sistemler olarak üçe ayrılabilir. Fotovoltaik sistemler ile suyun hidrolizi ile hidrojen eldesi yüksek verimle çalışan yüksek maliyetli sistemlerdir, foto-katalitik sistemler ise düşük verim elde edilen düşük maliyetli sistemlerdir. Foto-elektrokimyasal güneş pilleri ise bu anlamda diğerlerine kıyasla daha maliyet etkin sistemlerdir. Foto-elektrokimyasal güneş pillerinin çalışma prensipleri sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak incelenecektir. Temel prensipte ise foto-elektrokimyasal güneş pili sayesinde su foto-anot ve katot üzerinde hidrojen ve oksijene ayrıştırılır. Reaksiyon sonucunda elde edilen açığa çıkan oksijen ortama bırakılmakta, hidrojen ise direkt veya depolanarak kullanılabilir [3].

### **1.1. Tezin Amacı**

Tez kapsamında perovskit foto-elektrokimyasal güneş pilleri için elektron ve boşluk taşıyıcı tabakaların üretimi, karakterizasyonu ve bu tabakaların geliştirilmesi konusu ele alınmaktadır. Perovskit güneş pillerinin en büyük avantajı farklı yasak bölge bant aralığına sahip çok katmanlı yapısı sayesinde çeşitli dalga boylarında gelen ışığı soğurabilmesidir. Perovskit güneş pilleri ve katmanları sonraki bölümlerde detaylı olarak incelenecektir. Bu yapıda yer alan elektron ve boşluk taşıyıcı tabakaların üretimi ve özellikleri pil performansı açısından büyük önem taşımaktadır. Yapılacak olan çalışmalarda yüksek verime sahip kaliteli elektron ve boşluk taşıyıcı tabakalar çevre dostu üretim yöntemleri kullanılarak üretilmesi hedeflenmektedir. Elektron taşıyıcı tabaka olarak çinko oksit (ZnO), boşluk taşıyıcı tabaka olarak ise karbon (C) ve bakır iyodür (CuI) kullanılacaktır. Üretilecek olan ince filmler maliyet etkin

solüsyon temelli yöntemler kullanılarak daha çevre dostu üretim yapılması hedeflenmektedir. Perovskit katman olarak ise çevre koşullarına daha dayanıklı olduğu için sezyum kurşun bromür ( $\text{CsPbBr}_3$ ) kullanılacaktır.

Elektron ve boşluk taşıyıcı katmanların geliştirilmesi konusunda hazırlanan tezin amacı;

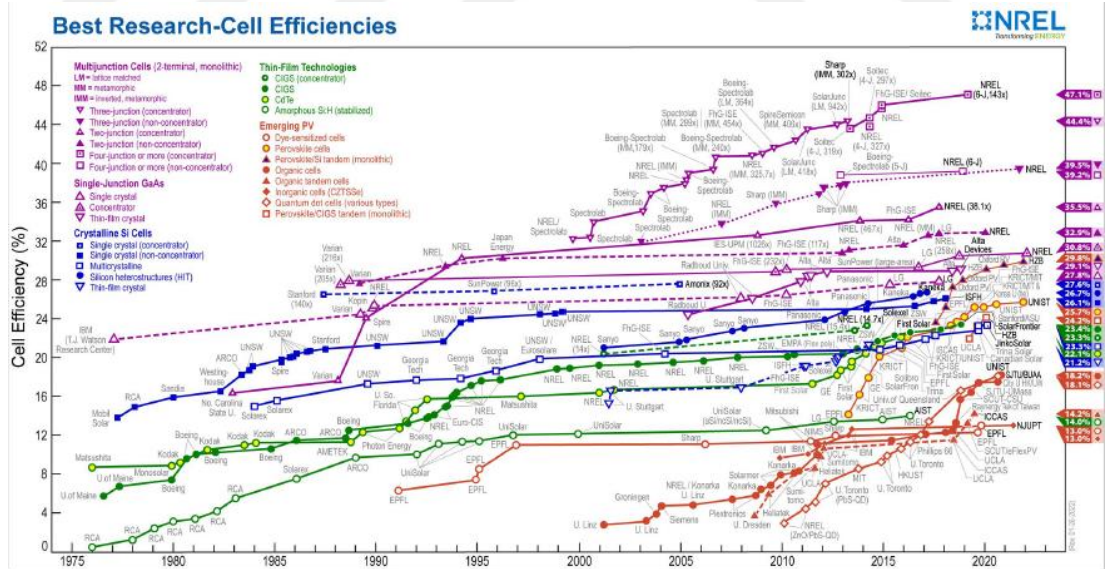
- Üretilecek olan ZnO elektron taşıyıcıların üstünlüğünün kıyaslanabilmesi için  $\text{TiO}_2$  ince film üretimi
- $\text{TiO}_2$ 'e kıyasla daha maliyet etkin, çevre dostu ve yüksek performanslı ZnO ince filmlerin üretilmesi
- Farklı nano yapılarla sahip ZnO ince filmler üretilmesi,
- Üretilen ince filmlerde performans optimizasyonu ve bunun sonucunda perovskit güneş pili için ideal elektron taşıyıcı tabakaya karar verilmesi,
- Perovskit katmanın üretilmesi,
- Boşluk taşıyıcı tabaka olarak C kullanılması ve hazırlanan güneş pilinin foto-elektrokimyasal performans analizinin yapılması,
- Boşluk taşıyıcı tabaka olarak CuI kullanılması,
- Boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılan CuI ince filminin perovskit güneş piline yaşlanma testinin yapılması ve bu katmanın etkisinin gözlemlenmesidir.





## 2. GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren aygıtlardır. Teorik çalışmalar çok daha eskilere dayansa da pratik anlamda %6'lık verimle çalışan ilk Silisyum güneş pili üretilmiştir [4]. Akabinde ise daha düşük verimle çalışan ticari güneş pilleri üretilmeye ve satılmaya başlamıştır. Fakat üretim maliyetinin oldukça yüksek veriminin ise düşük olması araştırmacıları daha maliyet etkin ve yüksek verimli güneş pilleri üretmeye sevk etmiştir. Bu anlamda yeni malzemeler ve farklı tasarımlara sahip pek çok güneş pili çalışmaları yapılmış ve günümüzde de daha doğa dostu üretim yöntemlerine ve malzemelerine sahip, maliyet etkin yüksek performanslı güneş pili üretme çabaları sürmektedir. Şekil 2.1'de ise NREL'den alınmış olan 1976 yılından bu yana farklı konfigürasyonlarındaki güneş pillerinden elde edilmiş en iyi verimleri gösteren verim-yıl grafiği verilmektedir. NREL tablosu incelendiğinde şimdiye kadar ki en yüksek verimin çoklu güneş pillerinde olduğu görülmektedir [Url-1].



Şekil 2.1: NREL'den alınan verim tablosu [Url-1].

Güneş pilleri birinci, ikinci ve üçüncü nesil olarak gruplandırılmaktadırlar. 1. Nesil güneş pilleri silisyum güneş pillerinden oluşmaktadır ve güneş pili teknolojisinin en olgunlaşmış formudur. Silisyum güneş pilleri günümüzde en yüksek yaklaşık %25,6 verimle çalışmaktadır. 2. Nesil güneş pilleri ise CdTe temelli güneş pilleridir ve verimleri maksimum %19,6 olarak raporlanmıştır [Url-1]. 3. Nesil güneş pilleri ise nano malzeme temelli olarak da adlandırılan ince film güneş pillerdir ve boya hassasiyetli, organik güneş pilleri, perovskit güneş pilleri gibi çeşitli gruplara ayrılmaktadırlar.

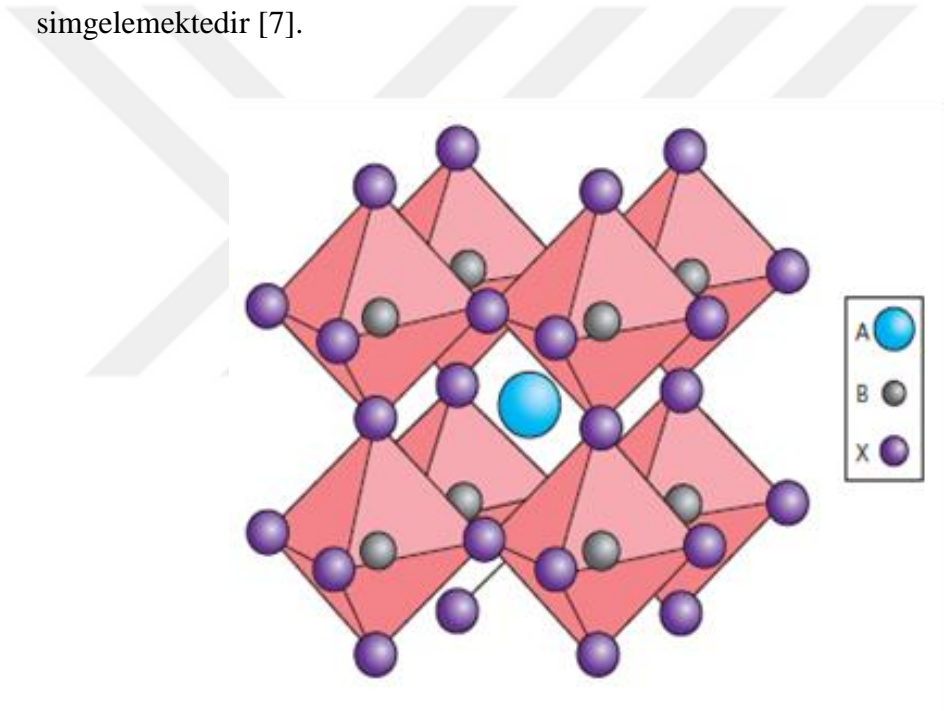
1. Nesil silisyum güneş pilleri çoklu kristal (poly crystalline: poly c-Si), tekli kristal (monocrystalline: mono c-Si) ve amorf silisyum (a-Si) güneş pillerinden oluşmaktadırlar. Güneş pilleri alanındaki ilk gelişmeler Si güneş pilleri ile başlamıştır ve Si temelli güneş pillerinin verimlerini arttırmak için pek çok teknoloji geliştirilmiştir. Son olarak 2021 yılında Si güneş pili için maksimum verim %27.8 olarak raporlanmıştır [Url-1]. Si güneş pilleri teknolojileri olgunluğa ulaşmış, maliyet etkin olmalarına rağmen %29'luk teorik verim limitlerine oldukça yaklaştırmışlardır. Bu yüzden daha yüksek verimlere çıkmak adına yeni teknolojiler geliştirilmektedir.

2. Nesil güneş hücreleri ince film güneş pilleri olarak da adlandırılmaktadır. Işık hassasiyeti yüksek birkaç mikrometre kalınlığındaki ince filmlerin alt taşlara depolanması ile üretilen güneş pilleridir. Alt taş değiştirilebildiği için uygulama alanına göre transparan veya esnek alt taşlara da depolamak mümkündür. CdTe ve CIGS güneş pilleri 2. Nesil güneş pilleri arasındadır [5].

3. Nesil güneş pilleri ilk iki nesil güneş pillerinden tamamen farklı yapıdadırlar. 3. Nesil güneş pilleri çeşitli yöntemlerle üretilen tasarımlara sahip nano malzemeler, polimerler ve organik boyalardan oluşurlar. 3. Nesil güneş pilleri ilk olarak 1991 yılında Gratzel ve ekibi tarafından yapılan boya hassasiyetli güneş pilleri çalışmaları ile başlamıştır [4]. Boya hassasiyetli güneş pillerinde kullanılmaya başlayan nano yapılı yarıiletken yeni malzemeler çeşitli yeni nesil güneş pilleri çeşitlerinin üretilmesi için de öncü olmuştur. Perovskit güneş pilleri de bunlardan birisidir ve Şekil 2.1'de verilen grafik incelendiğinde perovskit güneş pillerinin verimindeki kısa sürede hızlı artış bu çeşidin güneş enerji sektöründe önemli konumunu ve geleceğini göstermektedir [6].

## 2.1. Perovskit Güneş Pilleri

Perovskit güneş pillerinin de ismini aldığı malzeme türü olan perovskitler, ışığa duyarlı organik-inorganik metal halojenlerdir. Yüksek ışık soğurma kabiliyetine, ayarlanabilir yasak bant aralığına ve kolay üretim yöntemlerine sahip olması gibi özelliklerinden dolayı güneş pillerinde soğurma tabaksı olarak kullanılmakta olup,  $ABX_3$  bileşimindekiler ve oktahedral kristal yapıya sahiptirler.  $ABX_3$  ile gösterilen bileşimde Şekil 2.2’de de gösterildiği üzere; A, genellikle kübik yapıya sahip  $CH_3NH_3^+$  (MA),  $HC(NH_2)_2^+$  (FA) ya da  $Cs^+$ ; B, kübik yapının merkezine konumlanacak olan  $Pb^{+2}$  veya  $Sn^{+2}$ ; X ise genellikle kübik yapının yüzey merkezine yerleşen  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ya da  $I^-$  halojeni simgelemektedir [7].



Şekil 2.2 :  $ABX_3$  bileşimine sahip perovskitin kristal yapısı [8].

Perovskit malzemeler L. A. Perovski tarafından keşfedildikten sonra artan boyutluluk ile yarı metal-metal geçişi raporlanana kadar çok fazla ilgi görmemiştir [9]. 1994 yılında Guloy ve ekibinin perovskitin iki boyuttan üç boyuta geçişini raporlanması ve bu boyutluluktaki artış ile elektriksel özelliklerindeki iyileşmenin keşfedilmesi perovskit malzemelere olan ilginin artmasına sebep olmuştur [10]. 2009 yılında ise Miyasaka ve ekibi 3B perovskiti ( $CH_3NH_3PbX_3$  ( $X= I, Br$ )) güneş pilleri alanında ilk defa boya hassasiyetli güneş pillerinde hassaslaştırıcı olarak kullanılmışlardır [11].

Yapılan bu çalışmada Br içeren bileşik ile %3,1; I içeren bileşik ile %3,8 -çevrim verimi (PCE), 2011 yılında Park ve ekibi tarafından yürütülen çalışmada ise  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ile %6,5'luk PCE raporlanmıştır [12]. 2012'de Park ve ekibi tarafından yayınlanan çalışmada ise perovskit bazlı katı hal güneş pillerinde likit elektrolit yerine boşluk taşıyıcı tabaka olarak spiro-OMETAD kullanarak yaklaşık %10 verim elde etmişlerdir [6]. Bunlara ek olarak Sainth ve ekibinin yayınında ise n-tipi  $\text{TiO}_2$  kullanılan perovskit güneş pillerine kıyasla gözenekli  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kullanılarak oluşturulan perovskit güneş pillerinde daha hızlı elektron transferi sağlanabileceğini bildirmişlerdir [6].

Yukarıda bahsi geçen çalışmalar ile perovskit malzemelerin güneş pilleri alanında kullanımının temelleri atılmış ve giderek hız kazanmıştır. Perovskit malzemeler sahip olduğu düşük bağlanma enerjileri, uzun yük taşıyıcı ömürleri ve düşük kusur yoğunluğu gibi özellikleri nedeniyle son zamanlarda gözde bir konu haline gelmiştir. Organik metal halojenür perovskit malzemeler, yüksek verimleri dolayısıyla oldukça yaygın olarak çalışılmaktadır. 2019 yılında Cheng ve ekibi tarafından yayınlanan çalışmada ise perovskit/silikon hibrit sistem kullanılarak çevrim verimi %25,5'lere kadar çıkarılmıştır [13]. Organik metal halojenür perovskitlerin yüksek verimlerinin yanı sıra zayıf nem ve ısı kararlılık gibi özellikleri çalışma koşullarını kısıtlamaktadır. Kolay nem kapabilme sorunu perovskit ince filmlerin morfolojisini ve kristalinitesini kontrol etme [14], iki boyutlu perovskit tabakanın kullanılması [15], suya dayanıklı boşluk taşıyıcı tabaka kullanma [16] veya A-konumu katyonlarının hidrofobik amonyum katyonlarıyla değiştirilmesi [17] gibi pek çok farklı yaklaşım içeren çeşitli yöntemler ile çözülmeye çalışılmış ve az çok başarılı da olmuştur fakat ısı kararlılık konusunda yaşanan problemlerde A-konumu organik iyonun yerine inorganik  $\text{Cs}^+$  iyonunun konulmasıyla önemli bir gelişme sağlanmıştır. Bu yüzden karşılaşılan bu tip sorunların azaltılması ve daha yüksek performanslara çıkılabilmesi için inorganik temelli perovskit malzemelerin kullanımı da böylelikle hız kazanmıştır [18]. İnorganik perovskit güneş pilleri, halojen içeriği kontrol edilerek çeşitli dalga boylarındaki fotonları soğurması için yasak enerji aralığının ayarlanabilmesi ve yarıgeçirgen ve tandem yapıları güneş pillerinin kolayca üretilebilmesi gibi gelecek vadeden uygulamalar için benzersiz avantajlar sağlamaktadır [18]. Bunlara ek olarak, inorganik

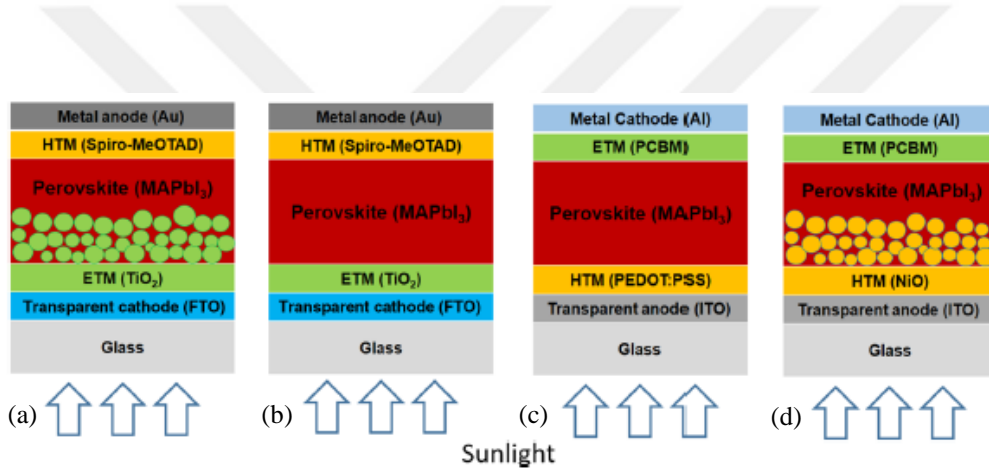
perovskit güneş pillerinin ısıl kararlılığının ve foto-kararlılığının yüksek olması, nem dirençlerinin de yine organik perovskitlere nazaran daha yüksek olması inorganik perovskit malzemeleri pratik uygulamalar için daha uygun hale getirmektedir [18]. Yapılan çalışmalarda umut veren bir şekilde inorganik perovskit güneş pillerinin verimleri artan bir eğilim göstermiştir. Özellikle CsPbI<sub>3</sub> perovskit malzemesi ile yürütülen çalışmalarda kat edilen gelişmeler ile PCE değerinin %19'u aşmıştır [19]. Tamamen inorganik yapıya sahip olan perovskit güneş pillerinin verimleri halen daha organik-inorganik hibrit güneş pillerinin gerisinde kalsa da araştırmacılar yapılan çalışmaların inorganik perovskit güneş pillerinin verim-kararlılık ilişkisinin geliştirilmesi sürecinde yeni kilometre taşlarının keşfine katkıda bulunacağı öngörmektedirler [18].

### **2.1.1. Perovskit Güneş Pili Konfigürasyonları**

Perovskit güneş pillerinin mimarisi verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Bu yüzden perovskit güneş pilleri kendi aralarında yapısal olarak da sınıflandırılmaktadır [26]. Perovskit güneş pilleri, hücrenin dıştan içe doğru yer alan malzemelerin sıralanışına göre bir diğer deyişle ışığı karşılayan yüzeyde elektron taşıyıcı ve boşluk taşıyıcı tabakalardan hangisinin olduğuna göre geleneksel (regular) (n-i-p) veya tersyüz edilmiş (inverted) (p-i-n) yapıdaki perovskit güneş pilleri olarak sınıflandırılmaktadırlar. Burada n ile n-tipi malzemeden oluşan elektron taşıyıcı katman, i ile perovskit katman ve p ile p-tipi malzemeden oluşan boşluk taşıyıcı katman simgelenmektedir. Bu iki yapı ayrıca düzlemsel ve gözenekli yapıya sahip olmasına göre de iki ayrı sınıfa ayrılmaktadır. Düzlemsel yapı tamamen düzlemsel katmanlardan oluşurken, gözenekli olarak adlandırılan yapı ise gözenekli bir katman içermektedir [27].

Kurşun halojenür perovskitin ilk olarak güneş pilleri alanında kullanıldığı boya hassasiyetli güneş pili çalışmasında gözenekli geleneksel yapı kullanılmıştır [28]. Sıvı elektrolit yerine gözenekli yapı olarak adlandırılan boşluk içeren katı formdaki malzemelerin kullanılmasıyla perovskit güneş pillerine ilgi giderek artmıştır [27]. Bahsi geçen yapı Şekil 2.3' de gösterildiği üzere ışık alan taraftan başlayarak sırasıyla cam, transparan katot yüzey, elektron taşıyıcı tabaka, metal oksit içeren gözenekli formdaki perovskit tabaka, boşluk taşıyıcı tabaka ve metal anottan oluşmaktadır [28].

Şekil 2.3' de sırasıyla n-i-p gözenekli yapı, n-i-p düzlemsel yapı, p-i-n düzlemsel yapı ve p-i-n gözenekli yapı konfigürasyonlardaki perovskit güneş pilleri gösterilmektedir. Şekil 2.3-a'da gösterilen konfigürasyonda FTO kaplı cam üzerine elektron taşıyıcı tabaka olarak  $TiO_2$ , organik perovskit malzeme olan  $MAPbI_3$  ve boşluk taşıyıcı tabaka olarak Spiro-MeOTAD kullanılmıştır. Bu yapıda gözenekli yapının yük taşıma mesafesi arttırılarak kontaklar arası akım kayıplarının önlendiği ve böylece yapı içerisindeki ışık saçılmaları artmasıyla ile foton emilimini arttırdığı ve yük toplamaya olumlu yönde fayda ettiği düşünülmektedir [30]. Bu yüzden gözenekli n-i-p yapıdaki perovskit güneş pilleri oldukça yaygın olarak çalışılmaktadır [30].



Şekil 2.3: Farklı konfigürasyonlardaki perovskit güneş pillerinin şematik gösterimi (a) n-i-p mesoscopic, (b) n-i-p planar, (c) p-i-n mesoscopic, (d) p-i-n planar [30].

Gözenekli perovskit güneş pili konfigürasyonunda, gözenekli perovskit katmanın elde edilmesi için iskele görevi gören nano yapılı malzemeler kullanılmaktadır [31]. Gözenekli yapının kullanılmasının en önemli sebeplerinden birisi gözenekler sayesinde ışığı soğuran yüzey alanı arttırmak ve cihaz verimliliğine pozitif yönde katkı sağlanmasıdır. Bu gözenekli yapılar, aktif veya pasif iskele malzemesi kullanılarak elde edilmesine göre iki ana grupta incelenmektedir [31]. Burada gözenekli yapı elde etmek için iskele görevi gören malzemenin cihaz tamamlandığında yük taşıyıcı olarak görev alıp almamasına göre aktif ve pasif iskele malzeme olarak adlandırılmaktadır.  $TiO_2$  nano parçacıklar bu anlamda çeşitli çalışmalarda yer bulmaktadır [29].

Şekil 2.3-b ve c'de ise düzlemsel yapıdaki güneş pilleri şematik olarak gösterilmektedir. Gözenekli yapıdaki cihazlar ile arasındaki temel fark yoğun ve gözenekli yapıdaki 2 kattan oluşan elektron taşıyıcı tabaka yerine sadece yoğun n-tipi malzemenin elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılmasıdır [32]. Düzlemsel ve gözenekli yapıdaki perovskit güneş pillerinde geleneksel n-i-p sıralamasıyla üretilen çalışmalar olduğu gibi tam tersi sıralamaya sahip olan inverted yapıdaki çalışmalar da bulunmaktadır [33]. Şekil 2.3-'de şematik olarak gösterilen n-i-p düzlemsel güneş pilleri geleneksel güneş pilleri olarak da adlandırılmaktadır [30]. Bu tip güneş pillerinde elektron taşıyıcı tabaka olarak genellikle  $TiO_2$  veya ZnO yaygın olarak kullanılmaktadır [34]. Düzlemsel yapıdaki perovskit güneş pilleri ile ilgili ilk olarak 2013 yılında Sainth ve ekibi tarafından raporlanmıştır. Bu çalışmada FTO/ c- $TiO_2$ / Perovskit/ spiro-OMETAD/ Au konfigürasyonuna sahip güneş pili kullanılarak  $J_{sc}$  18.0 mA/cm<sup>2</sup> olarak raporlanmıştır [35]. 2013 yılında yine aynı ekip tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise,  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  ince filmi çift kaynaklı buhar depolama yöntemi kullanılarak üretilmiş ve PCE %15,4'e kadar yükseltilmiştir [36]. Bu çalışmadaki ile tek basamaklı üretim yöntemi kullanılarak üretilen film ile arasında büyük bir morfoloji farkı bulunmakta olup ve oldukça homojen bir yapıya sahiptir [34]. Liu ve Kelly ise 2013 yılında bahsi geçen üretim yöntemiyle üretilen perovskit ve düşük sıcaklıklarda solüsyon temelli üretim yöntemi kullanılarak elde edilmiş olan ZnO elektron taşıyıcı tabakayı bir arada kullanmışlardır. Bu çalışma sonucunda ise PCE değerini %15,7'ye çektiklerini raporlamışlardır [37]. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen üretim yöntemi, üretim maliyetlerini düşürmede ve polimer alt taşlara uygulanma imkânı tanınmasından dolayı önemli bir aşama olarak görülmektedir [34].

Düzlemsel yapıdaki güneş pilleri gözenekli yapıdakilere nazaran daha düşük verimlere sahip olmasına rağmen ilgi çekmesinin en önemli nedenlerinden birisi de daha düşük sıcaklıklarda üretilibilmeleri ve düşük üretim maliyetine sahip olmalarıdır [32-33]. Ayrıca, düzlemsel yapıdaki güneş pilleri tandem güneş pillerine üst ve/veya alt hücre olarak da entegre edilebilmektedir [32]. İskeletsiz düzlemsel yapıdaki hücre yapısı, perovskitlerin depolanma tekniklerine önemli ölçüde çok yönlülük kazandırmakta ve buna bağlı olarak elektron veya boşluk taşıyıcı tabakaların malzeme seçimlerinde ve bu malzemelerin üretim yöntemlerinin belirlenmesinde geniş olanaklar sağlamaktadır

[32]. Şekil 2.3-c’de gösterildiği üzere gözenekli yapıda olduğu gibi katmanların sırlamasının tam tersi şekilde olduğunu çalışmalar da bulunmaktadır. Bu ters çevrilmiş sıralamaya sahip perovskit güneş pilleri de kolay üretim yöntemleri ile üretilebilme, esnek alt taşlara depolanabilme gibi avantajlar sağlamaktadır. Ters çevrilmiş katman sıralamasına sahip perovskit güneş pillerinde genellikle boşluk taşıyıcı tabaka olarak yüksek iletkenlik ve görünür bölgedeki yüksek geçirgenliğinden dolayı PEDOT: PSS, elektron taşıyıcı tabaka olarak ise ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) PCBM kullanılmaktadır [33]. Ters çevrilmiş yapının kullanıldığı ilk çalışmalardan olan Yang ve ekibi tarafından yapılan çalışmada PEDOT: PSS ve PCBM kullanılmıştır [38]. Heo ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılında raporladığı çalışmada ise ITO/ PEDOT:PSS/ MAPbI<sub>3</sub>/ PTAA/ Au yapısındaki ters çevrilmiş sıralamaya sahip perovskit güneş pili ile FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/PTAA/Au yapısındaki normal sıralamaya sahip olan perovskit güneş pilini kıyaslamışlar ve ters çevrilmiş olan güneş pilinin veriminin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir [39]. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda ise yük taşıyıcı katmanlar değiştirilerek ve geliştirilerek farklı çalışmalar ile verimler daha da yukarı çıkarılmaya çalışılmıştır. Son yıllarda ise Zhu ve arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmada ise PCE değerini %20,91 olarak raporlamışlardır [40].

Yukarıda temel hatlarıyla özetlenmiş olan perovskit güneş pillerindeki performansın geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda da görüldüğü üzere konfigürasyonlar gibi kullanılan elektron ve boşluk taşıyıcı tabakalarında cihaz verimine etkisi oldukça yüksektir.

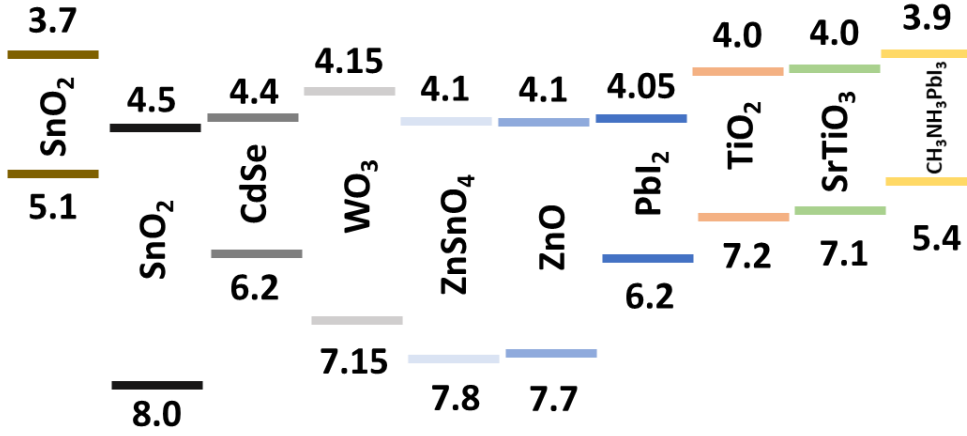
#### **2.1.1.1. Perovskit güneş pillerinde elektron taşıyıcı tabakalar**

Düzlemsel perovskit güneş pillerinde yük taşıyıcılığını daha da arttırılması için elektron taşıyıcı tabakaların geliştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Organik-inorganik perovskit güneş pillerinin çoğunun  $V_{oc}$  değerinin, ışık soğurma tabakasının yasak enerji bant aralığına kıyasla yeteri kadar yüksek olmaması bu konuda çalışılmasının temel nedenlerindedir. Perovskit güneş pillerindeki bu açık devre kayıpları perovskit katman, perovskit-yük taşıyıcı katman ara yüzeyi ve yük taşıyıcı katmandan kaynaklanmaktadır [6]. Bu yüzden, elektron taşıyıcı tabaka cihaz verimliliğinin ve ömrünün arttırılmasında kritik bir rol oynamaktadır [6].



Elektron taşıyıcı tabakanın olmadığı perovskit güneş pili konfigürasyonları da çalışılmaktadır ancak yüksek performansa sahip güneş pili üretmek için elektronların verimli bir şekilde toplanması ve taşınmasında elektron taşıyıcı tabakaya ihtiyaç vardır [41]. Bazı gruplar tarafından yürütülen çalışmalarda elektron taşıyıcı tabaka olmadan da %13'lere varan verimler elde edildiği raporlansa da elektron taşıyıcı tabaka cihaza entegre edildiğinde cihaz performansını ve kararlılığını arttırmaktadır [41]. Juarez-Perez ve ark. elektron taşıyıcı tabaka içermeyen ve içeren tüm yapının tamamlanmış olduğu perovskit güneş pillerinin karşılaştırmasını yapmışlardır ve bu karşılaştırma sonucunda elektron taşıyıcı tabakanın eksikliğinin, açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ) üzerinde düşük bir etkisi olduğunu fakat doluluk oranını (fill factor) düşürdüğü gibi kısa devre akım yoğunluğunu da ( $J_{sc}$ ) düşürmekte olduğunu gözlemlemişlerdir [42]. Bu çalışmada elektron taşıyıcı tabakanın eklenmesi aynı zamanda seri dirençte az da olsa artış olması pahasına elektron-boşluk re-kombinasyon direncini önemli ölçüde arttırmıştır [41]. Zhang ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada ise maksimum PCE değeri olan %14,2'de elektron taşıyıcı tabakanın çıkarılmasıyla yaklaşık olarak %2,7'lik bir azalma olduğunu raporlamışlardır [43]. Ayrıca elektron taşıyıcı tabakası olmayan düzlemsel perovskit güneş pillinde akım-voltaj ölçümlerinde elde edilen verimlerin yüksek olmasına rağmen stabil güç çıkışı gözlemlenmemiştir [43]. Tüm bu sebeplerden dolayı elektron taşıyıcı tabaka perovskit güneş pillerine entegre edilmesi ve bu tabakanın geliştirilmesi için çeşitli çalışmalar yürütülmektedir [44].

Genellikle perovskit güneş pillerinde, elektron taşıyıcı tabaka olarak  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Zn_2SnO_4$  gibi çeşitli metal oksitler veya katkılanmış metal oksitler kullanılmaktadır [6]. Elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılan malzemelerin yasak enerji bant aralıklarını şematik gösterimi şekil 2.4'de verilmektedir. Her malzeme verimliliği arttırmada farklı bir avantaj sağlamaktadır [45]. Perovskit güneş pillerinde kullanılan elektron taşıyıcı tabakaların en önemli bir diğer özelliği de yasak enerji bant aralığının perovskit ile uyumlu olmasıdır. Gelen fotonun kolayca geçebilmesi ve perovskit tabakada soğurulabilmesi için UV-Vis bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olması gerekmektedir. Farklı yasak enerji bant aralığına sahip olan elektron taşıyıcı ve perovskit tabakalar kullanılarak çeşitli yapılar tasarlanabilmektedir [45].



Şekil 2.4: Elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılan malzemelerin yasak bölge aralıklarının şematik gösterimi [yeniden düzenlendi 45]

#### ***TiO<sub>2</sub> elektron taşıyıcı katman olarak kullanılması***

Yoğun ve gözenekli tabakalarının üst üste üretilmesiyle elde edilen TiO<sub>2</sub> elektron taşıyıcı tabakanın perovskit güneş pillerinde kullanımı oldukça yaygındır ve pek çok çalışmada da kullanılmıştır [45]. Ancak, TiO<sub>2</sub> geniş yasak enerji bant aralığına sahip olmasına rağmen yüksek üretim sıcaklığı ve maliyeti olması, esnek alt taşlara uygulanamaması ve bunların yanı sıra düşük elektron hareketliliğinden de kaynaklanan yüksek re-kombinasyon hızından dolayı düşük verimlilik TiO<sub>2</sub>'e yeni alternatiflere aramaya yol açmıştır [6]. Ayrıca 2012 yılında Lee ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan araştırmada yanlış yasak bölge enerji aralığı hizalamasına sahip olduğu için güneş pili konfigürasyonunda elektron taşıyıcı görevinin yapamayan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gözenekli tabaka üzerine depolanmış olan MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 'den oluşan perovskit güneş pilinden %10,9'luk verim elde ettiklerinde gözenekli elektron taşıyıcı tabakanın perovskit güneş pillerinde zaruri olmadığını fark etmişlerdir [46].

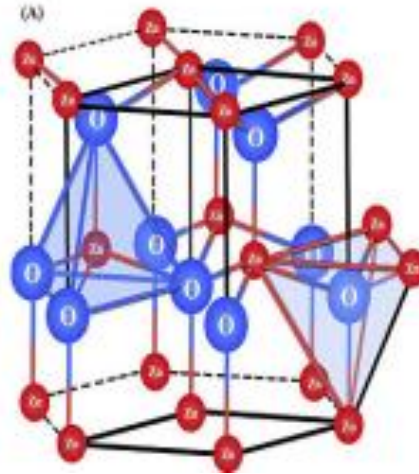
#### ***SnO<sub>2</sub> elektron taşıyıcı katman olarak kullanılması***

SnO<sub>2</sub> elektron taşıyıcı katman olarak kullanılan malzemelerin arasındadır. Önceleri SnO<sub>2</sub> organik ve boya hassasiyetli güneş pillerinde kullanılmaya çalışılmış fakat ZnO ve TiO<sub>2</sub> kadar etkili olmamıştır. 2015 yılında ise nerdeyse aynı zamanlarda farklı gruplar tarafından yapılan çalışmalarda SnO<sub>2</sub>'i perovskit güneş pillerinde kullanmışlardır [47]. Dai ve çalışma arkadaşları, gözenekli SnO<sub>2</sub> nano parçacıklarını

TiCl<sub>4</sub> iyileştirme ile iyileştirerek elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanmışlardır ve bu çalışmada %10,18'lik verim elde etmişlerdir [48]. Ma ve ekibi yaptığı çalışmada ise SnO<sub>2</sub> yoğun tabakasını elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanmış ve %7,43'lük bir PCE elde etmişlerdir [49]. Bu çalışmalarında ışığında SnO<sub>2</sub>'in elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılması için çeşitli çalışmalar yapılmış olsa da TiO<sub>2</sub> kullanılan cihaz verimlerini altında kalmıştır [47]. Bu verim düşüklüğü üretim aşamalarında olan yüksek sıcaklıktaki tavlamanın sonucu oluşan SnO<sub>2</sub> malzemenin yapısındaki rekombinasyon merkezleri olan oksijen boşluklarının oluşmasının neden olduğu düşünülmüştür. Bu yüzden de daha düşük sıcaklıklarda tavlama basamağı içeren prosesler geliştirilmeye çalışılmaktadır [47].

#### ***Elektron Taşıyıcı Tabaka olarak ZnO Kullanılması***

Elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılan bir diğer malzeme de n-tipi yarıiletken olan ZnO malzemelerdir. ZnO malzemelerin sahip olduğu eşsiz özellikler opto-elektronik uygulamalar için oldukça önemlidir. Güneş pilleri dışında gaz sensörleri, biyosensörler, kapasitörler gibi çeşitli alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ZnO malzemeler oda koşullarında görünür bölgede geniş yasak bölge bant aralığına (~3.37 eV) ve geniş eksiton bağlanma enerjisine, hekzagonal vürzite kristal yapıya sahiptirler [50]. Hekzagonal vürzite yapıdaki ZnO kristal yapısının şematik gösterimi Şekil 2.5'de verilmektedir. ZnO malzemelerin yüksek elektron hareketliliği, elektron ilgisi ve karlılığa sahip olması da perovskit güneş pillerinde elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılmasının önünü açmaktadır [51].



Şekil 2.5: ZnO kristal yapısının şematik gösterimi [52].

Bunların yanı sıra pratik uygulamalarda aranan özellik olan düşük sıcaklıklarda esnek alt taşlara depolanabilmelerinin yanı sıra üretim yöntemlerinin çeşitliliği ve pek çoğunun maliyet etkin ve çevre dostu olması ZnO malzemeleri TiO<sub>2</sub> elektron taşıyıcı tabakalar yerine favori alternatif haline getirmektedir. ZnO malzemeler, polimorf yapı olarak adlandırılan yapıya sahiptirler. Sentez yöntemine ve belli başlı parametrelere bağlı olarak farklı morfolojilerde üretilebilmekte ve böylece kullanıldığı yere göre özelleştirilebilmektedir [53]. Uygulama alanına göre çeşitli avantajlar sağlayan farklı morfolojiler olan nano tüp, nano çubuk, nano çiçek, nano küre, nano levha vb. şekillerde isimlendirilen 1B'dan 3B'ya kadar çeşitli nano yapılara sahip ZnO ince filmler üretilmekte ve kullanılmaktadır [53].

Boya hassasiyetli güneş pillerinde kullanıldığında iyi bir performans göstermesi sonucunda ZnO TiO<sub>2</sub>'e alternatif haline gelmiştir [54]. TiO<sub>2</sub> ile benzer valans ve iletim bant konumuna sahip olması da perovskit güneş pillerinde elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılmasının önünü açmıştır. ZnO malzemelerin elektron taşıyıcı tabaka olarak ilk olarak kullanıldığı çalışmalarda spin coating ve electrodeposition yöntemleri kullanılarak ince filmler üretilmişlerdir. Bu şekilde üretilmiş olan ince filmlerden yaklaşık olarak %10 ve üzeri umut verici verimler elde edilmesi perovskit güneş pillerinde yeni bir elektron taşıyıcı tabaka malzeme kullanmaya teşvik etmiştir [55]. Böylelikle perovskit güneş pilleri alanında ZnO elektron taşıyıcı tabaka temelli yeni alternatif tasarımlar geliştirilmek üzere çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Perovskit güneş pilinin performansını geliştirmek için en önemli adımlardan birisi de elektron taşıyıcı tabakanın performansını ve kararlılığını arttırmaktan geçmesi ZnO malzemelerin üzerindeki ilgiyi arttırmıştır.

Pek çok farklı ZnO ince film/ nano parçacık üretim yöntemi bulunmaktadır. Kullanılan tekniğe bağlı olarak üretilen ZnO ince film/ nano parçacık opto-elektronik veya malzeme özelliklerinde farklılıklar gözlemlenmektedir. İnce film kalınlığı, kristal oryantasyonu, gözeneklilik, tane boyutu, yüzey pürüzlülüğü, morfoloji ve morfolojiye bağlı olarak nano boyutta yüzey alanı gibi özellikler kullanıldığı alana göre ihtiyaç doğrultusunda şekillendirilmelidir. Bu gibi özelliklerin optimizasyonu da üretim yöntemi değiştirilerek veya yöntemde yapılacak parametre değişiklikleri ile sağlamak mümkündür. Literatürde şimdiye kadar çeşitli ZnO üretim yöntemleri raporlanmıştır [56]. Bunların başında en yaygın olarak kullanılan magnetron saçtırma (magnetron

sputtering), atomik katman depolama (atomic layer deposition), sol-gel, sprej piroliz, elektro-kimyasal biriktirme ve kimyasal banyo yöntemi gibi yöntemler gelmektedir [57-58-59].

#### *Magnetron Saçtırma ile ZnO İnce Film Üretimi*

Magnetron saçtırma yöntemi kullanılarak ile ZnO ince film üretimi yüksek üretim hızına sahip olması, film kalınlığının kontrol edilebiliyor olması ve yüksek saflıkta ince film kaplanabiliyor olması gibi avantajlarından dolayı oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Magnetron saçtırma yönteminde kaplanacak malzemenin atomları veya molekülleri kaplanacak yüzeye bombardıman edilerek yüzeyde birikmesi sağlanarak kaplama yapılır. Vakum altında ve azot atmosferinde gerçekleştiren kaplama prosesi ile de yüksek saflıkta ince film elde etmek mümkündür. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için esnek alt taşlara da kolaylıkla uygulanabilmektedir [56]. Ayrıca vakum altında magnetron sputtering ile yüksek saflıkta ve homojenitede üretilen ince filmlerin kalınlığını da kontrol etmek kolaydır. Bu şekilde elde edilen ince filmler aynı zamanda 1 veya 3 boyutlu ZnO ince filmlerin üretilmesi için çekirdeklenme tabakası olarak adlandırılan zemin katman olarak da kullanılabilir.

#### *Sprej Piroliz Yöntemi ile ZnO İnce Film Üretimi*

Sprej piroliz basit bir üretim yöntemi olması, düşük ekipman maliyetine sahip olması ve büyük yüzeylere kolaylıkla uygulanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Büyük yüzeylere uygulanabilmesi endüstriye entegre edilmesini ve seri üretimin de önünü açmaktadır [56]. Rajagopalan ve ekibinin 2016 yılında yaptıkları çalışmada esnek alt taş üzerine sprej piroliz yöntemi ile ZnO depolamışlardır. Bu yöntem ile ZnO ince film üretilirken alt taş sıcaklığı değiştirilerek ve bu sayede ince filmin piezoelektrik özellikleri kontrol edilebildiğini raporlamışlardır [60]. 2020 yılında yayınlanan başka bir çalışmada ise Chen ve ekibi sprej piroliz yöntemi kullanarak indiyum katkılı kalay oksit iletken tabaka (ITO) kaplı alt taş üzerine farklı oranlarda Ag katkılanmış ZnO ince filmler üretmişler ve katkılama yüzdesinin ince filmlerin foto-elektrokimyasal performansına etkisini incelemişlerdir [61].

#### *Kimyasal Banyo Yöntemi ile ZnO İnce Film Üretimi*

Solüsyon temelli yöntemlerden biri olan kimyasal banyo ile depolama yöntemi (chemical bath deposition) kullanılarak ZnO ince film üretimi de oldukça yaygındır.

Kimyasal banyo yöntemi doğa dostu bir üretim yöntemi olmasının yanı sıra pek çok parametre değişikliğine izin vererek üretilecek olan film özellikleri üzerinde değişiklik yapmaya olanak sağlamaktadır [62]. Ayrıca kimyasal banyo yöntemi ile nano boyutta 1-3 boyutlu morfolojilere sahip ince filmler üretilebilmektedir. Farklı morfolojiye sahip ince filmler kullanılacakları alana göre çeşitli avantajlar sağlanmaktadır.

Çeşitli morfolojilerin arasında yüksek kararlılığa sahip olması, kolay üretim yollarına sahip olmasından dolayı en yaygın olarak tercih edilen ise nano çubuk nano yapıları ince filmlerdir. ZnO nano çubuk nano yapıları kullanılarak farklı alanlarda yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak güneş pili çalışmalarında nano boyutta yüzey alanını arttırmak bu sayede daha fazla ışık soğurmasını, ışığın film içerisindeki saçılmalarında faydalanabilmek ve böylece ışığın içeride daha fazla zaman geçirmesini sağlamak için 3 boyutlu ve kararlı nano yapıları da geliştirilmek üzere çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. 2021 yılında Sankır ve ekibi tarafından yayınlanan çalışmada kimyasal banyo yöntemiyle üretilen nano çubuk ve nano çiçek morfolojilerine sahip ince filmlerin ZnO/ CIGS/ InS konfigürasyonuna sahip foto-elektrokimyasal güneş pilinin total performansına etkisi kıyaslanmış ve 3 boyutlu morfolojinin 1 boyutlu nazaran daha yüksek soğurma kabiliyetine ve verime sahip olduğu raporlanmıştır [64].

Farklı nano yapıları sahip ZnO ince filmler perovskit güneş pillerinde de kullanılmaktadır. 2013 yılında Kumar ve ekibi tarafından yapılan çalışmada kimyasal banyo ile biriktirme yöntemiyle ürettikleri ZnO nanoçubuk nano yapıları ince filmi esnek ve katı alt taş üstüne kaplayarak perovskit güneş piline elektron taşıyıcı tabaka olarak entegre etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda esnek ve katı alt taşta üretilmiş perovskit güneş pillerinde sırasıyla %2,6 ve %8,9 PCE elde etmişlerdir [65]. Park ve ekibinin 2014 yılında yaptıkları çalışmada ise nano çubuklarının üretimi sırasında tepkime başlatıcının konsantrasyonunu değiştirerek, tepkime süresini değiştirerek nano çubukların çapı ve uzunluğunu kontrol edilebildiğini raporlamışlardır. Ayrıca bu çalışmada TiO<sub>2</sub> nano çubuk yerine ZnO nano çubuk ince filmi perovskit güneş pilinde elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanıldığında %1,1'lik farkla daha iyi bir performans gösterdiği raporlamışlardır [66].

Daha büyük çaptaki nano çubuk, perovskit güneş pilinde saçılma etkisini arttırmak için önemli bir etkidir [67]. Işık saçılma etkisinin artması güneş pilinde gelen ışığın

saçılmadan dolayı pil içerisindeki yolunu uzatarak soğurma kabiliyetini geliştirmeyi ve geçirgenliğini azaltmayı sağlar [41].

Perovskit güneş pillerinin verimliliğini arttırmak için diğer nano yapılarda kullanılmaktadır. Özellikle üç boyutlu nano yapılar kullanılarak nano boyutta yüzey alanı artırılarak soğurma kabiliyeti geliştirilmektedir. Üç boyutlu yapılarda saçılma etkisinin maksimuma taşıyan bir diğer etkidir [41].

Chu ve ekibinin 2016 yılında yaptığı çalışmada kimyasal banyo ile ürettikleri nano duvar yapılı elektron taşıyıcı tabaka olarak kullandıkları perovskit güneş pilinde %13,6'lık bir verim elde etmişlerdir [68].

### 2.1.1.2. Perovskit tabaka

$ABX_3$  formundaki perovskit malzemeler, içeriklerine göre organik ve inorganik perovskitler olarak sınıflandırılmaktadırlar. İnorganik perovskitler ise  $CsMX_3$  olarak sınıflandırılabilir. Burada B Pb veya Sn, X ise Br veya I olarak değişiklik göstermektedir. Cs içeren inorganik perovskitler  $MA^+/FA^+$  içeren organik perovskitlere kıyasla daha nem ve ısıya karşı kararlıdır.  $CsPbX_3$  içeren perovskitler ise temelde  $CsPbI_3$ ,  $CsPbBr_3$  ve  $CsPbCl_3$  olarak üç gruba ayrılmaktadırlar. Aralarında en iyi olan ise  $CsPbBr_3$ 'dür [69].  $CsPbI_3$  yaklaşık olarak 1,73 eV yasak bölge bant aralığına sahip olmasından dolayı yaygın bir şekilde çalışılmaktadır ve yapılan çalışmalarla yaklaşık %19 verime ulaşılmıştır. Ancak oda sıcaklığında aşırı kararsız olmalarından dolayı istenmeyen faz geçişleri ve verim düşüşleri meydana gelmektedir.  $CsPbCl_3$  ise yasak bant aralığı 3,0 eV'un üzerinde olduğu için güneş pili çalışmaları için uygun değildir.  $CsPbBr_3$ 'ün  $CsPbI_3$ 'e kıyasla 2,3 eV gibi geniş bant aralığına sahip olması ve oda sıcaklığında çok daha kararlı olması  $CsPbBr_3$ 'ü perovskit katman olarak kullanmak için iyi bir alternatif haline getirmektedir.

$CsPbBr_3$  oda sıcaklığında ortorombik yapıya sahiptir.  $CsPbBr_3$  ince filmi sarı renklidir bu da gelen ışığın düşük enerjili yüksek dalga boylu kısmını soğuracağı anlamına gelmektedir. Ayrıca CsBr ve  $PbBr_2$  oranları kontrol edilerek ince filmin kristal yapısında ve yasak bant aralığında değişiklik yapmak mümkündür [69].

$CsPbBr_3$  ince filmi döndürmeli kaplama, dipping gibi solüsyon tabanlı çeşitli yöntemler ile üretilebileceği gibi yüksek kalite de ince film elde etmek için buhar depolama gibi yöntemlerle de üretilebilmektedir [73]. Solüsyon temelli yöntemler

uygulama kolaylığı ve maliyet etkin olmasından dolayı çokça tercih edilmektedir [70]. Solüsyon temelli kaplama yönteminde tek aşamalı ve iki aşamalı olarak adlandırılan iki yöntem bulunmaktadır. İki aşamalı yöntem ile tek aşamalı yöntemde karşılaşılan CsBr'ün çözünmeme problemini aşmak için geliştirilmiştir. İki aşamalı solüsyon temelli üretim yönteminde temel parametreler solüsyon konsantrasyonu, metanol solüsyonun sıcaklığı ve kaplama koşullarıdır. Tang ve ekibi 2018 yılında yaptıkları çalışmada döndürmeli kaplama yönteminde birden fazla basamak kaplama yaparak CsPbBr<sub>3</sub> üretmişlerdir [71]. M. Kulbak ve ekibi tarafından yayınlanan çalışmada da iki basamaklı solüsyon temelli üretim yöntemi kullanılarak perovskit tabaka ürettiklerini ve FTO/ m-TiO<sub>2</sub>/ Perovskit/ HTM/ Au mimarisine sahip güneş pilleri üretmişlerdir. Ürettikleri güneş hücrelerinde farlı boşlu taşıyıcı katman kullanarak 4,09 ile 5,95 arasında değişen verimler elde ettiklerini raporlamışlardır [72]. Tez kapsamında üretilecek perovskit güneş pillerinde de perovskit katman olarak iki aşamalı döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak CsPbBr<sub>3</sub> ince film üretilecektir.

### **2.1.1.3. Perovskit güneş pillerinde boşluk taşıyıcı tabakalar**

Perovskit güneş pillerinde yer alan boşluk taşıyıcı tabakalar da en az elektron taşıyıcı tabakalar kadar cihaz performansı üzerinde etkilidir. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak p-tipi yarı iletkenler kullanılmaktadır. Bu tabakalar yüksek boşluk hareketliliği sayesinde boşluk taşıma verimliliğini artırarak cihaz performansına olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Boşluk taşıyıcı tabaka metal-perovskit ara yüzeyinde oluşabilecek bozulmalardan veya geleneksel güneş pili olarak adlandırılan n-i-p sıralamasına sahip güneş pillerinde perovskit katmanı korozyon gibi dış etkilerden koruduğu da söylenebilmektedir. Boşluk taşıyıcı tabakaların cihaz performansı ve kararlılığı üzerindeki bu etkileri dışında rekombinasyonları geciktirerek verime de önemli bir katkı sağlamaktadır. İyi tasarlanmış cihaz mimarisinde boşluk taşıyıcı tabakalar büyük önem arz etmektedir [74]. Boşluk taşıyıcı tabakaların cihaz verimi ve kararlılığını olumlu yönde etkileyebilmesi için seçilen malzeme cihaz tasarımına uygun yasak bant enerji aralığına, boşluk iletimini kolaylaştırmak ve yük rekombinasyonunu azaltmak için yüksek boşluk hareketliliğine sahip olmalıdır [74]. Pek çok p-type malzeme farklı konfigürasyonlardaki yapılara boşluk taşıyıcı tabaka



olarak entegre edilmektedir. Spiro-OMETAD, PEDOT: PSS, PTAA, karbon gibi organik malzemeler ve NiO, CuO<sub>2</sub>, MoO<sub>x</sub>, CuI gibi inorganik malzemeler tasarlanan perovskit güneş piline uygun olacak şekilde literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır [74]. Boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılan malzemelerden bazılarının yasak enerji bant aralıklarının şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmektedir.

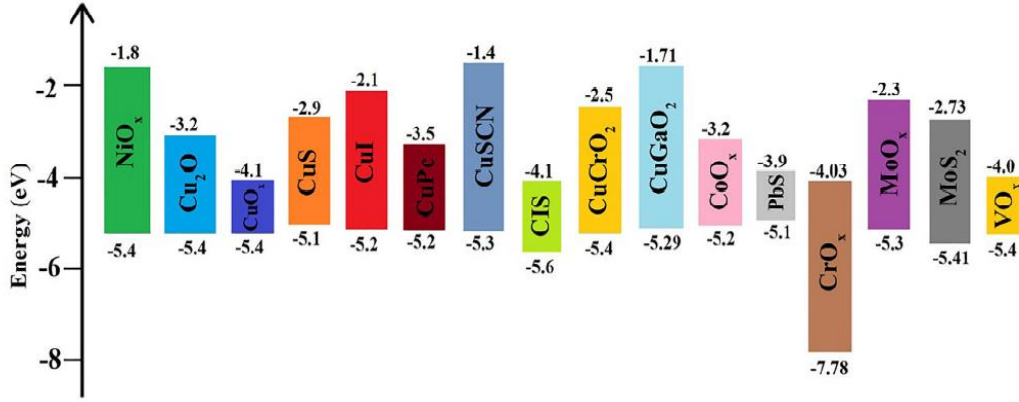
Organik boşluk taşıyıcı tabakaların tercih edilmesinin başlıca sebeplerinden birisi de inorganik boşluk taşıyıcı tabakaların üretimi sırasından daha çok solüsyon temelli yöntemler kullanılması ve genellikle tavlama işlemi içermesi bu üretim basamaklarının perovskit tabakaya zarar vermesidir [75].

#### ***Boşluk taşıyıcı tabaka olarak PEDOT: PSS kullanılması***

PEDOT: PSS boşluk taşıyıcı olarak kullanılan yüksek iletkenliği sahip ve oldukça ucuz bir polimerdir. PEDOT yalnız başına çözünürlüğü oldukça düşük olduğu için PSS ile kullanılmaktadır. 2016 yılında yayınlanan çalışmada PEDOT: PSS boşluk taşıyıcı olarak kullanılmıştır [38]. PEDOT: PSS'in boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı Wang ve ekibi tarafından yayınlanan çalışmada ise PCE değeri %15.7 olarak raporlanmıştır. PEDOT: PSS uygun yasak bant aralığı, yüksek ısı kararlılığı, iyi mekanik esnekliğe sahip olması ve uygulama kolaylığı gibi özelliklerinden dolayı boşluk taşıyıcı tabaka olarak tercih edilen başlıca organik malzemeler arasındadır [33].

Organik boşluk taşıyıcı malzemelere kıyasla inorganik boşluk taşıyıcı tabakaların daha kararlı bir yapıya sahip olması, optik geçirgenliğinin daha fazla olmasından dolayı n-i-p konfigürasyonuna sahip güneş pillerinde kullanıma uygun olmasından dolayı tercih edilmektedirler.

İnorganik p-tipi malzemeler pek çok alanda olduğu gibi perovskit güneş pillerinde kullanımı da son yıllarda oldukça artmıştır. İnorganik p-tipi malzemelerin organik p-tipi malzemeler ile kıyaslandığında daha yüksek kararlılık sağlamaktadırlar [76]. Bunun yanı sıra yüksek geçirgenliğe sahip malzemelerinde aralarında bulunduğu inorganik p-tipi malzemeler hem tersyüz edilmiş hem de geleneksel mimariye sahip perovskit güneş pillerinde kullanım alanı bulmaktadırlar [76].



Şekil 2.6: Boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılan malzemelerin yasak bölge bant aralıklarının şematik gösterimi [76].

### ***Boşluk taşıyıcı tabaka olarak CuI kullanılması***

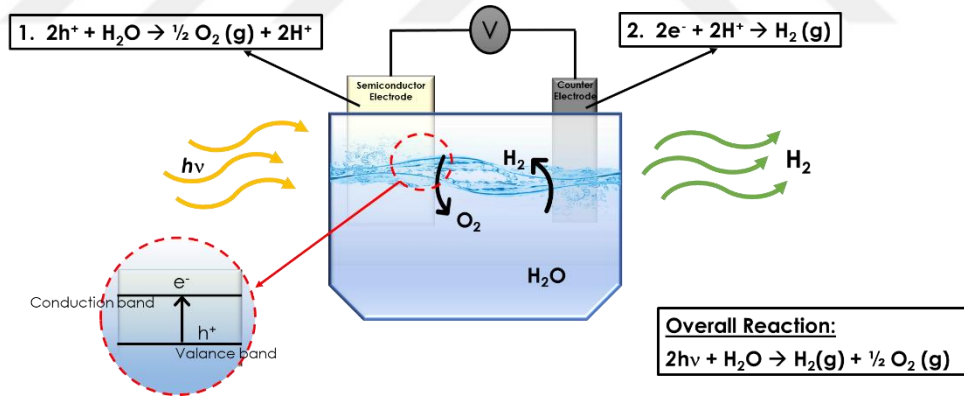
2014 yılında Christians ve ekibi tarafından yayınlana çalışmada CuI ilk olarak gözenekli perovskit güneş pillerinde kullanılmıştır [77]. Bu çalışmada TCO/ cp-TiO<sub>2</sub>/ mp-TiO<sub>2</sub>/ MAPbI<sub>3</sub>/ CuI/ Au mimarisine sahip olan perovskit güneş pilinde CuI tabakası damlatma (drop-casting) yöntemi ile üretilmiş ve bu konfigürasyonda %6'lık PCE verim elde edildiği raporlanmıştır. Spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında CuI boşluk taşıyıcı tabakanın daha yüksek boşluk hareketliliğine sahip olmasına rağmen daha düşük V<sub>oc</sub> değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir [61]. 2015 yılında ise Sepalage ve ekibinin yayınladığı çalışmada ise planar yapıdaki TCO/ cp-TiO<sub>2</sub>/ MAPbI<sub>3</sub>/ CuI/ grafit/ Au konfigürasyonuna sahip perovskit güneş pilinde CuI boşluk taşıyıcı katman olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada ise CuI ince film perovskit tabakanın çözünmesi önlemek ve inorganik boşluk taşıyıcı tabakanın morfolojisini kontrol edebilmek için doctor-blading yöntemi kullanılarak üretilmiş ve %7,5'lük PCE elde edilmiştir [78]. Chen ve ekibi tarafından yapılan çalışmada ise CuI boşluk taşıyıcı katmanına sahip güneş pilinden %13,8'lik PCE elde edildiği raporlanmıştır.

CuI üretim kolaylığı, maliyet etkin ve doğa dostu olmasından dolayı çokça tercih edilmektedir. Tez kapsamında hazırlanacak olan perovskit güneş pilinde de kolay ve doğa dostu üretim yöntemlerden olan döndürmeli kaplama yöntemi ile yüksek geçirgenliğe sahip CuI ince film boşluk taşıyıcı tabaka olarak depolanacaktır.

## 2.2. Foto-Elektrokimyasal Güneş Pilleri

Foto-elektrokimyasal sistemler suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen elde edilen sistemlerdir. Foto-elektrokimyasal sistemlerde üretilen güneş pili katı güneş pillerinden farklı olarak elektrolit solüsyonu içerisine daldırılmaktadır. Şekil 2.7’de foto-elektrokimyasal sistemin şematik gösterimi verilmektedir. Sistem foto-anot, katot ve elektrolit sıvısından meydana gelmektedir [79].

Gelen ışığın etkisiyle solüsyon içerisindeki güneş pili yüzeyinde elektron boşluk çiftleri oluşur ve oluşan boşluklar elektronlardan ayrılarak elektrolit solüsyonundaki su ile tepkimeye girer ve bu reaksiyon sonucunda oksijen açığa çıkarılır (denklem 2.1). Oluşan elektronlar ise dış devreden dolaşarak katoda ulaşır ve elektrolit solüsyonunda suyun ayrışmasıyla ortaya çıkan hidrojen iyonları ile tepkimeye girerek hidrojen gazı açığa çıkarılır (denklem 2.2) [81]. Foto-elektrokimyasal sistemin çalışma prensibi detaylı olarak şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Foto-elektrokimyasal sistemin şematik gösterimi.

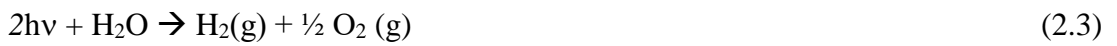
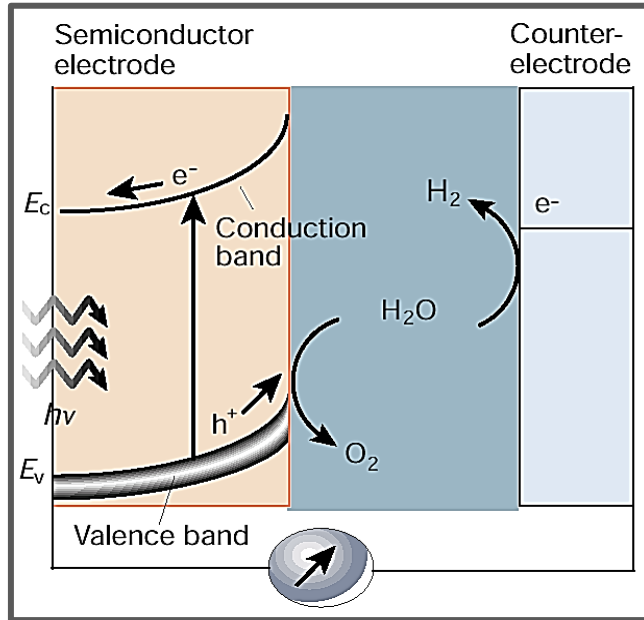


Foto-elektrokimyasal sistemler doğa dostu yenilenebilir enerji üretim sistemlerinin en önemlileri arasındadır. Foto-anot olarak kullanılan malzeme oldukça büyük önem taşımaktadır. Çok katmanlı güneş pilleri foto-elektrokimyasal sistemler foto-anot olarak kullanılabilirdiği gibi sadece tek katmandan oluşan yarı iletken malzemelerde foto anot olarak kullanılabilmektedir [80]. Nano yapılı ZnO malzemeler foto-elektrokimyasal sistemlerde foto-anot olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Üretim yöntemine bağlı olarak ZnO ince filmin opto-elektronik özellikleri, foto-elektrokimyasal performansı üzerinde iyileştirmeler yapmak mümkündür. Morfoloji farkı da aynı şekilde foto-elektrokimyasal performans üzerinde etkili olan parametrelerdendir. Çeşitli üretim yöntemleri ile ZnO ince film üretilebildiği için düşük sıcaklıklarda esnek alt taşlara da ince film depolamak mümkündür. 2019 yılında Sankır ve ekibi tarafından yayınlanan çalışmada nano yapılı ZnO ince filmler esnek paslanmaz çelik alt taşlar üzerine depolanmış ve mekanik olarak ince film kaplı alt taşı bükmenin ince filmin foto-elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır [82].



Şekil 2.8: Foto-elektrokimyasal güneş pili çalışma prensibi şematik gösterimi [87].

### 2.3. Foto-Elektrokimyasal Sistemlerde Perovskit Güneş Pilleri

Perovskit malzemeler fotovoltaik güneş pilleri sistemlerinde yaygın bir şekilde çalışılmakta ve bu alanda önemli başarılar elde edilmiş bulunmaktadır. Ancak bunun yanı sıra yüksek ışık soğurma kabiliyeti gibi benzersiz özelliklerinden dolayı perovskit malzemeler foto-elektrokimyasal olarak su ayrıştırma ile hidrojen elde edilmesi alanında da kullanılması için dikkat çeken bir malzeme haline gelmiştir [20]. Foto-elektrokimyasal güneş pillerinde genelde metal oksitler foto-anot olarak kullanılmaktadır. Fakat perovskit malzemeler ile kıyaslandığında daha dar bir yasak bant aralığına sahip olan metal oksitlerin gelen güneş ışığını soğurabilme kabiliyeti daha düşüktür [20]. Perovskit malzemeler çalışılan diğer malzeme türlerine göre daha belirgin avantajlar sağlamaktadır [21]. Bunların en başında hem katotsal hidrojen çıkış reaksiyonu hem de anotsal oksijen çıkış reaksiyonu için uygun yasak enerji bant aralığına sahip olmasıdır [21]. İkinci olarak, perovskit örgü yapısında A ve B ile ifade edilen katyonların değiştirilebilmesinden dolayı foto-fiziksel özellikler üzerinde öneli ölçüde kontrol sağlanabilir veya değiştirilebilir olmasıdır. Üçüncü olarak ise, perovskitlerin ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleri fotokatalitik aktivitelerini geliştirme potansiyeline sahiptir [21]. Literatürde foto-elektrokimyasal sistemlerde kullanılmak üzere geniş ışık spektrumdan faydalanabilmek için farklı şekillerde tasarlanmış perovskit malzemeler ve güneş pilleri bulunmaktadır [21].

İlk olarak 2015 yılından Da ve arkadaşları tarafından raporlanan çalışmada perovskit temelli foto-anot hücre foto-elektrokimyasal su ayrıştırma için elektrolit sıvısına direkt olarak daldırılmıştır. Bu çalışmada FTO kaplı cam alt taş üzerine  $TiO_2$  elektron taşıyıcı tabakası,  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskit tabaka ve boşluk taşıyıcı tabaka olarak spirio-OMETAD tabakası ve son olarak üst kontak olarak Au kullanılmıştır. Hücrenin en üst katmanına pasifleştirme amaçlı magnetron saçırma yöntemi ile Ni katkılanmıştır. Bu çalışmada yapılan foto-elektrokimyasal performans ölçümlerinde hazırlanan örneğin 20 dakikaya kadar dayanabildiği raporlanmıştır [22]. 2016 yılında Hoang ve ekibi tarafından yayınlanan çalışmada ise benzer bir hücre tasarlanmış ve en üst katmanını su geçirmez hale getirebilmek için koruyucu tabaka olarak karbon nano tüp-polimer kompozit malzeme kullanılmıştır. Bu sayede hücrenin kararlılığının 30 dakikaya çıkarıldığı raporlanmıştır [23]. Bu çalışmaları takiben 2017 yılında ise Yang ve ekibi

yaptığı çalışmada hücrenin su ile temasını önlemek için Ni kullanmış ve 30 dakika boyunca  $2.08 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu elde etmişlerdir [24]. Daha yakın dönemde yayınlanan bir diğer çalışmada ise Oh ve ekibi alkali elektrolitte 6 saat boyunca kararlılığa ulaşan metal kapsüllü perovskit fotoanotları üretmek için yöntem geliştirmiştir [25]. Bu çalışmalar perovskit güneş pilleri alanında öncü çalışmalar olmuştur.

Perovskit güneş pilleri birden fazla katmana sahip olması ve her bir katmanın kendi için çeşitli alternatiflerinin olması perovskit güneş pillerini çeşitli konfigürasyonlarda üretmeye imkân tanımaktadır.



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında  $TiO_2$  ve farklı morfolojilere sahip ZnO ince filmler elektron taşıyıcı tabaka olarak üretilecek olup, en yüksek performansa sahip olan elektron taşıyıcı tabaka olarak seçilecektir. Seçilen ince film üzerine perovskit katman çıkılacaktır. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak ise ETT/ Perovskit katmanlarından oluşan örnek üzerine tandem yapılarda solüsyon ile temas edecek şekilde kullanılması için C, dış hücrede kullanılması için ise CuI ince film depolanacaktır. Çizelge 3.1’de de üretilecek olan ince filmler verilmiştir.

Çizelge 3.1: Tez kapsamında üretilecek olan ince filmler.

Elektron Taşıyıcı Tabaka	$TiO_2$	
	<i>Bir boyutlu</i>	ZnO Nano çubuk
		ZnO Nano tel
<i>Üç boyutlu</i>	ZnO Nano çiçek (pH optimizasyonu ve Ga katkılama)	
En iyi performansa sahip olan katkısız ince film seçilerek		

↓

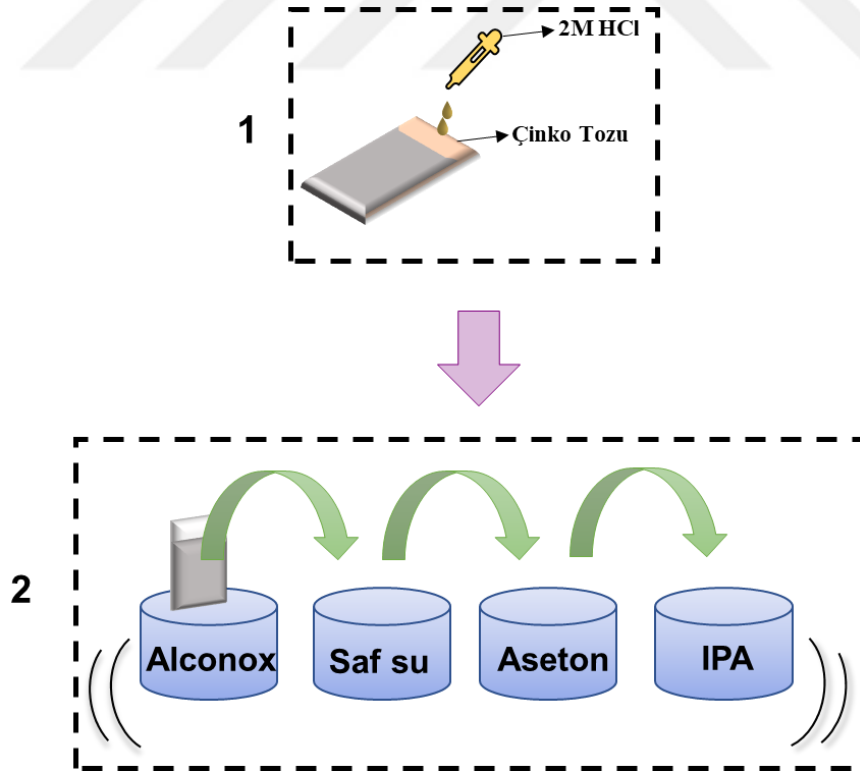
Perovskit Tabaka	
CsPbBr <sub>3</sub>	

↓

Boşluk Taşıyıcı Tabaka	
<i>Dış hücrede kullanılması için</i>	CuI
<i>İç hücrede kullanılması için</i>	C

### 3.1. Kullanılacak olan alt taşların hazırlanması

Yapılan deneysel çalışmalarda  $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  boyutlarında yüzeyi florin katkıli kalay oksit (FTO) kaplı camlar alt taş olarak kullanılmıştır. Arka kontak için kullanılacak alt taşların, FTO kaplaması kısmen kimyasal kaldırma yöntemiyle kaldırılmıştır. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi FTO kaplaması kaldırılmak istenen bölgenin dışında kalan alan iletken tabakanın zarar görmemesi için alüminyum bant ile kaplanmıştır. Daha sonra kaldırılmak istenen bölgeye ise çinko tozu konulmuş ve üzerine 2M’lık HCl asit damlatılmak suretiyle reaksiyon gerçekleştirilmiş ve o bölgenin FTO kaplaması kaldırılmıştır. Kısmen iletken tabakası kaldırılan alt taşlar önce saf su ile durulanıp sonra sırasıyla Alconox, saf su, aseton ve izopropil alkol (IPA) içerisinde ultrasonik banyoda 10’ar dakika bekletilerek temizlenmiştir. Ultrasonik banyo aşaması bittikten sonra alt taşların yüzeyleri Azot gaz akışı ile kurutulularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

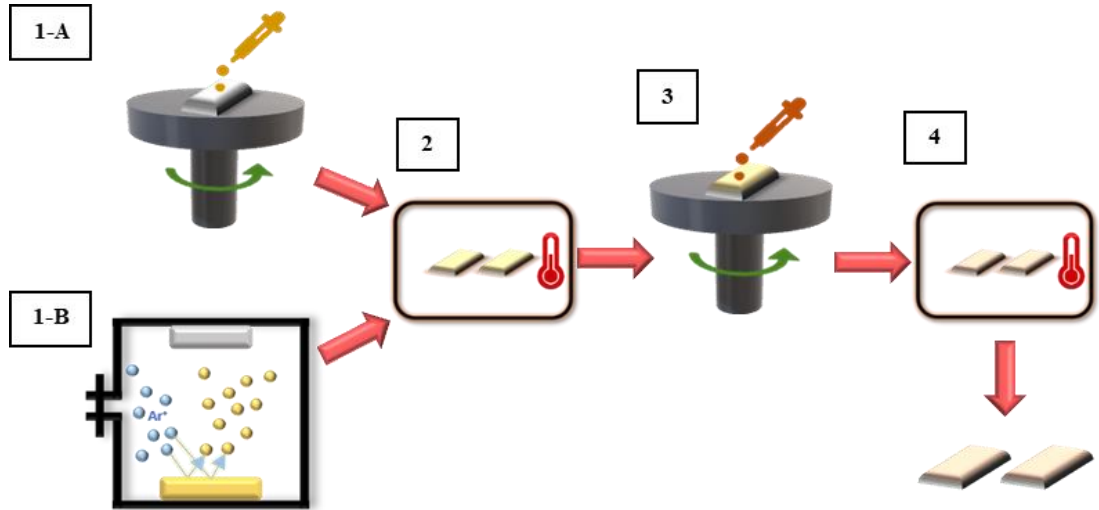


Şekil 3.1: Alt taşların temizlik aşamalarının şematik gösterimi.



### 3.2. Elektron taşıyıcı tabaka olarak TiO<sub>2</sub> ince film üretilmesi

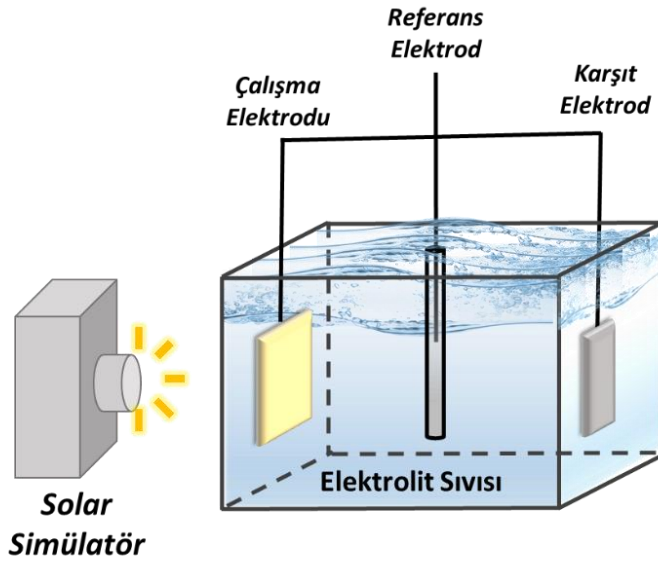
Tez kapsamında hazırlanan TiO<sub>2</sub> ince filmler yoğun ve gözenekli olmak üzere iki katmandan oluşmaktadır. Şekil 3.2’de üretilen ince filmlerin işlem aşamaları sırayla gösterilmektedir. TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yoğun TiO<sub>2</sub> tabakası (d-TiO<sub>2</sub>) RF magnetron saçırma ve döndürmeli kaplama yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak üretilmektedir. RF Magnetron saçırma yöntemi ile üretilen d-TiO<sub>2</sub> tabakası  $7.6 \times 10^{-6}$  Torr basınçta 100 W güçte 16 dakika boyunca kaplanır ve 160 °C’de ve 500 °C’de 30’ar 30 dakika tavllanır. Döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilen d-TiO<sub>2</sub> ince filmi için hazırlanan 0,30 M’lık Ti(izopropoksit)bisasetonasetonat çözeltisi, 2000 rpm, 60s koşullarında alt taşlara kaplanır 160 °C ve 500 °C’de 30’ar dakika tavllanır. 2 farklı yöntemle üretilen d-TiO<sub>2</sub> ince filmler kaplı olan alt taşlar oda sıcaklığına geldikten sonra gözenekli yapıdaki TiO<sub>2</sub> ince filmi çıkarılır. Gözenekli TiO<sub>2</sub> (m-TiO<sub>2</sub>) katmanı için hacimce 1:6 oranlarında hazırlanan TiO<sub>2</sub> pasta – 1 bütanol karışımı 4000 rpm, 60 saniye koşullarında döndürmeli kaplamalı yöntemi ile üretilir 160 °C ve 500 °C’de 1’er saat tavllanır.



Şekil 3.2: TiO<sub>2</sub> ince filmlerin hazırlanma aşamalarının şematik olarak gösterimi;

1A-3) döndürmeli kaplama yöntemi ile 1B) saçırmalı kaplama yöntemi ile TiO<sub>2</sub> kaplama, 2-4) tavlama işlemleri.

Tez kapsamında hazırlanan örneklerin foto-elektrokimyasal verim ölçümleri yapılmıştır. Foto-elektrokimyasal ölçümler 3 elektrotlu sistemde kullanılarak yapılmıştır. 3 elektrotlu sistem çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşmaktadır. Şematik olarak Şekil 3.3’de de gösterildiği üzere analizlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin kullanılmıştır. Çalışma elektrotu ise hazırlanan ince filmlerden oluşmaktadır. Sisteme yerleştirilen örnek solar simülatör kullanılarak arkadan aydınlatılmış ve -1V-0,4V aralığında potansiyel uygulanarak I-V ölçümleri alınmıştır. Elektrolit sıvısı olarak ise 0,30M Na<sub>2</sub>S 0,35M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 250ml saf suda çözülmesiyle elde edilen solüsyon kullanılmıştır. Hazırlanan tüm örneklerin I-V ölçümleri aynı sistem ve koşullarda yapılmıştır. Hazırlanan ince filmler Şekil 3.3’te gösterilen şekildeki foto-elektro kimyasal sistemine yerleştirilmiş ve performans analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrolit solüsyonu içerisinde -1V ile 0,4V aralığında potansiyel uygulanarak karanlık ve AM 1.5 aydınlatma koşulları altında akım-potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3’teki şematik gösterimde olduğu gibi üç elektrotlu foto-elektrokimyasal ölçüm sisteminde yapılan analizde referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Foto-elektrokimyasal ölçüm sistemi şematik gösterimi.

Hazırlanan tüm örnekler Gamry Potansiyostat cihazı kullanılarak foto-elektrokimyasal ölçümlere tabi tutulmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda alınan veriler ile IPCE ve ABPE olarak kısaltılan '*Incident-Photon-to-Current-Efficiency*' ve '*Applied Bias Photon-to-Current Efficiency*' verim değerleri hesaplanmıştır. IPCE gelen fotonun verime dönüşme yüzdesini, ABPE ise uygulanan potansiyele karşılık gelen fotonun verime dönüşme yüzdesini ifade etmektedir. IPCE formülü 3.1'de, ABPE formülü ise 3.2'de verilmektedir.  $J_{sc}$ ; aydınlık ve karanlıktaki akım yoğunluğunu,  $P$ ; ışık kaynağının gücünü simgelemektedir. RHE '*reversible hydrogen electrode*' teriminin kısaltmasından gelmektedir ve  $V_{RHE}$  referans elektroda karşı oluşan potansiyeli ifade etmektedir.

$$\% IPCE = \frac{J_{sc}(mA/cm^2)}{P(W/cm^2)} \times \frac{1240}{\lambda (nm)} \times 100 \quad (3.1)$$

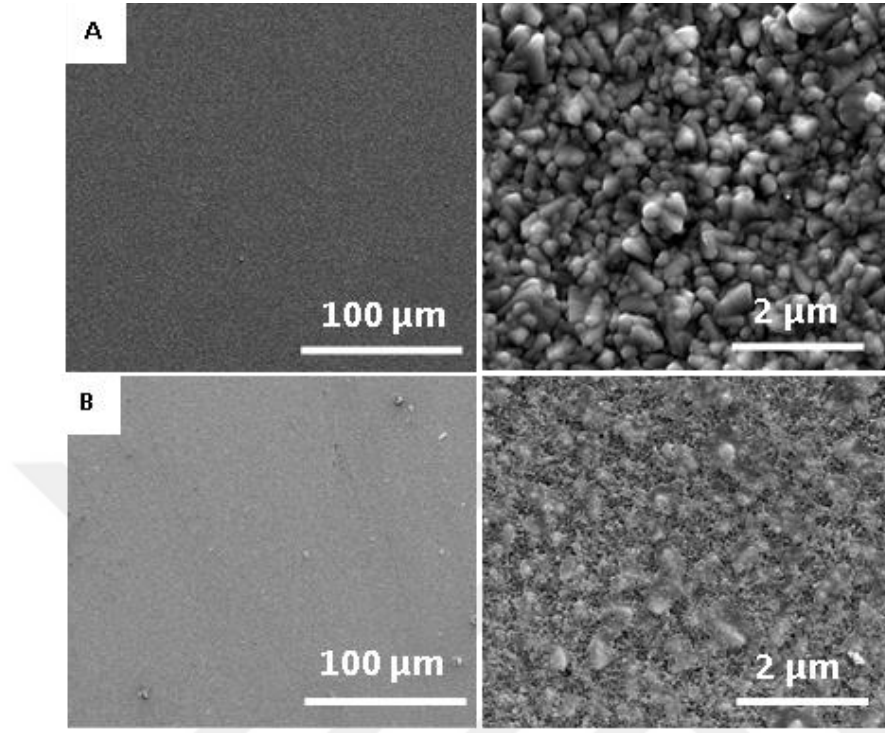
$$\% ABPE = \frac{(J_{light} - J_{dark})(mA/cm^2) \times (1,23 - V_{RHE})(V)}{P_{sunlight}(W/cm^2)} \times 100 \quad (3.2)$$

$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0,059pH + V_{Ag/AgCl}^0 \quad (3.3)$$

$$V_{Ag/AgCl}^0 = 0,199V (25^{\circ}de) \quad (3.4)$$

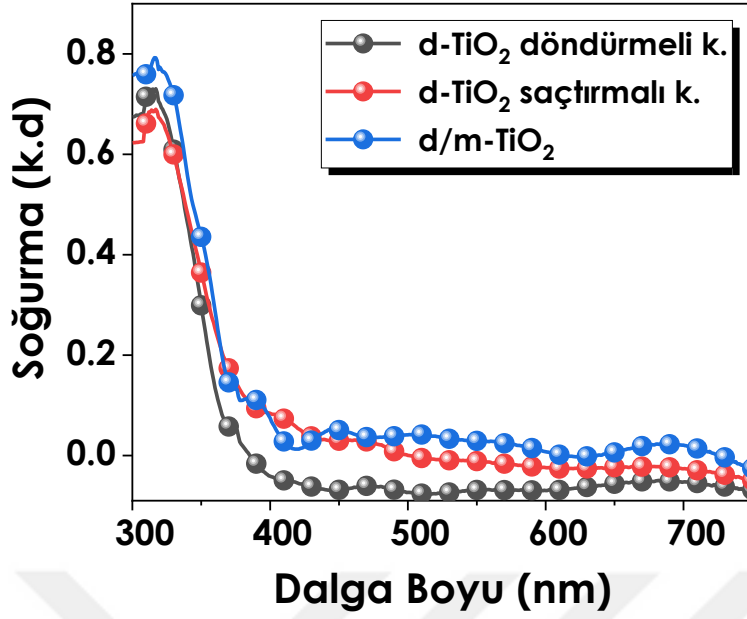
### 3.2.1. Sonuçlar ve Bulgular

Tez kapsamından solüsyon temelli üretim yöntemi olan döndürmeli kaplama yöntemi ve fiziksel buhar depolama yöntemi olan RF saçtırmalı kaplama yöntemi ile üretilen iki farklı d-TiO<sub>2</sub> ince filmleri üretilmiş olup bu filmlere ait taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri Şekil 3.4'te verilmektedir. Burada, RF saçtırmalı kaplama yöntemi ile üretilen ince filmin diğer ince filme kıyasla daha homojen yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir.



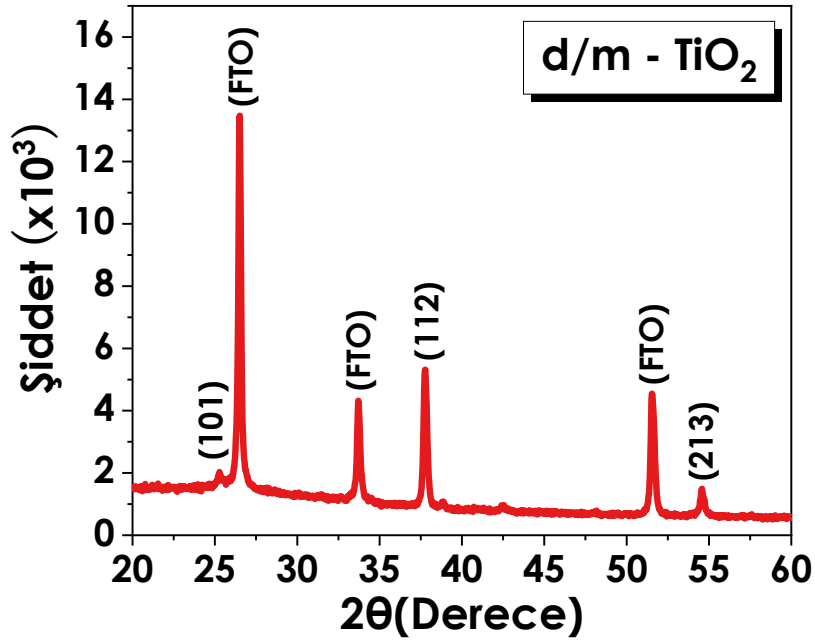
Şekil 3.4: A) RF saçırma yöntemi ile B) Döndürmeli kaplama yöntemiyle elde edilen yoğun TiO<sub>2</sub> tabakaların SEM görüntüleri

Hazırlanan TiO<sub>2</sub> kaplı örneklerin 300 nm ile 800 nm dalga boyları arasındaki soğurma kabiliyeti analizi UV/Vis spektra (PerkinElmer – Labmda 650S) cihazı ile analiz edilmiştir. İki farklı yöntemle üretilmiş olan d-TiO<sub>2</sub> ince film örneklerine ait UV/Vis analiz sonuçları incelendiğinde ise SEM görüntülerinde daha homojen bir yapıya sahip olduğu görülen RF saçırma yöntemi ile üretilmiş olan ince filmin soğurma kabiliyetinin diğer yöntemle üretilmiş olana kıyasla daha yüksek olduğu Şekil 3.5’de verilen grafikte görülmektedir. Elektron taşıyıcı tabakanın soğurma kabiliyetini geliştirmek adına tez kapsamında üretilecek olan TiO<sub>2</sub> elektron taşıyıcı tabakalarının d-TiO<sub>2</sub> katmanı RF saçırma yöntemi ile üretilmeye karar verilmiştir. Bu katman üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile gözenekli yapıdaki m-TiO<sub>2</sub> katmanı çıkılarak d/m TiO<sub>2</sub> yapılı elektron taşıyıcı tabaka elde edilmiştir. Şekil 3.5’de verilen grafikte d/m TiO<sub>2</sub> ince filmine ait görüldüğü soğurma grafiği de iki ayrı d-TiO<sub>2</sub> tabakasıyla kıyaslamalı olarak verilmiş ve gözenekli TiO<sub>2</sub> katmanı çıkılarak soğurma kabiliyetinin arttığı görülmüştür.



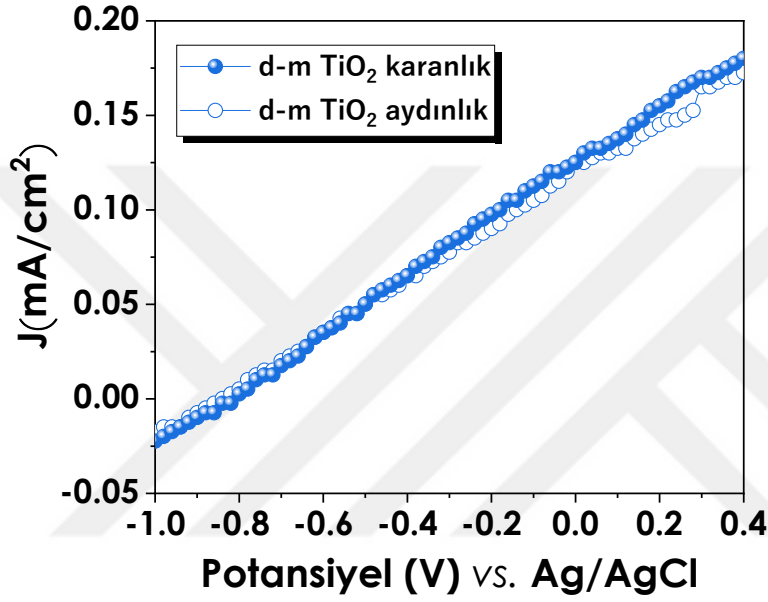
Şekil 3.5: Farklı yöntemler ile üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerine ait UV/Vis grafileeri.

Hazırlanan ince filmlerin kristal yapılarının incelenmesi için örnekler X-Işını kırınımı (XRD) analizine tabi tutulmuştur. Şekil 3.6'da analiz sonucunda elde edilen d/m-TiO<sub>2</sub> ince filmine XRD spektrumunu verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde 26,5°, 37,8° ve 65,6° derecelerindeki (101), (112) ve (213) düzlemlerine ait olan pikler görülmekte ve üretilen filimin kristal yapısının tetragonal anataz kristal yapısına ait spektrum (JCPDS Kart No.: 21-1272) ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 3.6: d/m TiO<sub>2</sub> ince filmine ait XRD grafiğı.

Şekil 3.7’de d/m TiO<sub>2</sub> ince filmine ait karanlık ve AM 1.5 aydınlatma koşullarında potansiyele karşılık akım yoğunlu grafiği verilmektedir. Elde edilen grafikte de görüleceği üzere aydınlık ve karanlık koşullarında neredeyse aynı oranda akım üretmiştir. Bu da üretilen d/m TiO<sub>2</sub> ince filmin ışık hassasiyetinin çok düşük olduğunu göstermektedir.



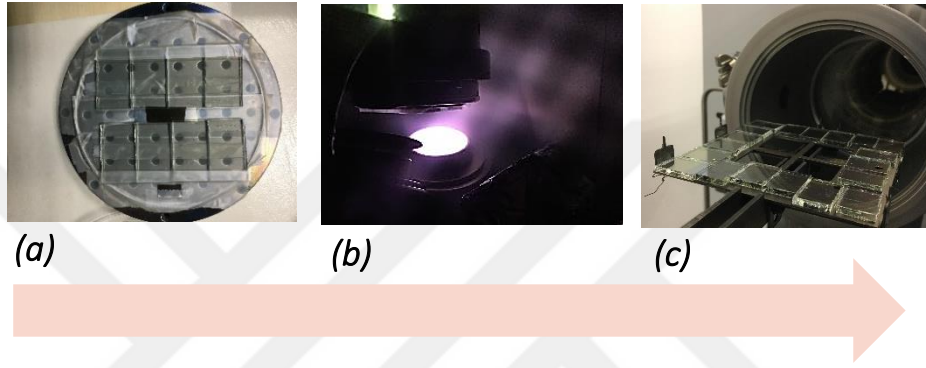
Şekil 3.7: d-m TiO<sub>2</sub> ince filmine ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

### 3.3. Elektron taşıyıcı tabaka olarak ZnO ince filmlerin üretilmesi

#### 3.3.1. ZnO çekirdeklenme tabakasının kaplanması

Tez kapsamında hazırlanan tüm ZnO nanoyapılı örnekler FTO kaplı alttaşlar üzerine kaplanmış olan çekirdeklenme tabakası üzerinde büyütülmüştür. ZnO naoyapıların büyüebilmesi için zemin hazırlayan ve çekirdeklenme tabakası olarak adlandırılan ZnO ince filmler FTO kaplı cam alt taşlar üzerinde fiziksel buhar depolama yöntemi (PVD) olan RF magnetron saçtırma ile üretilmiştir. 3.1. başlığı altında anlatıldığı gibi temizlik prosesine tabi tutulan FTO kaplı camlara  $7.6 \times 10^{-6}$  Torr basınç altında 60 W güçte 7 dakika boyunca Vaksis Midas PVD MT/2M2T sistemi kullanılarak ZnO çekirdeklenme tabakası kaplanmıştır. PVD yöntemi ile ZnO ince film kaplanan alt taşların ince film kalitesinin artması ve kristal yapısının iyileşmesi için 300 °C’de 30 dakika vakum ortamında Vaksis RTA cihazı ile hızlı tavlama (Rapid thermal

annealing-RTA) işlemi yapılmıştır. RF magnetron ile ZnO ince filmin kaplanması ve RTA işlemleri sonucunda 1-3B nanoyapılı ZnO ince filmlerin depolanabileceği alt taşlar elde edilmiştir. Tez kapsamında üretilecek olan 1-3B nanoyapılı ZnO ince filmlerin hepsi yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanmış olan alt taşlar ile üretilmiştir. Şekil 3.8'de de ZnO çekirdeklenme tabakasının kaplanması ve RTA işlem basamaklarına ait bazı görseller bulunmaktadır.



Şekil 3.8: (a) RF Magnetron saçtırma yöntemi ile kaplama yapılması için cihaz aparatına yerleştirilmiş olan FTO kaplı camlar (b) ZnO çekirdek tabakasının kaplanması (c) Vakum ortamında hızlı tavlama işlemi yapılması için cihaza yerleştirilmiş ZnO çekirdeklenme tabakası kaplanmış örnekler.

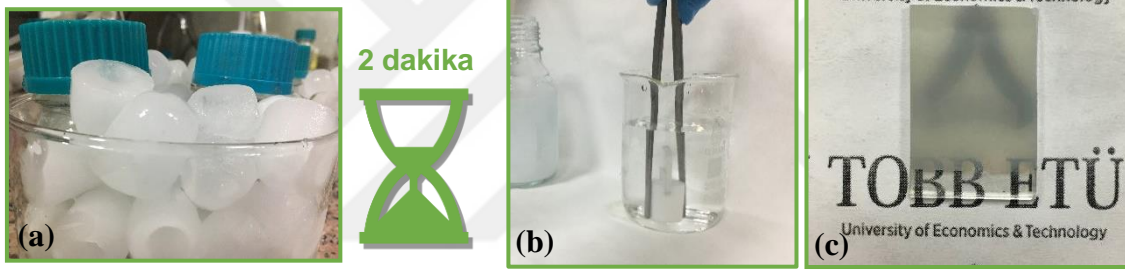
### 3.3.2. Kimyasal banyo yöntemi ile farklı morfolojilerde ZnO nano yapılı ince filmlerin depolanması

Kimyasal banyo yöntemi ile ince film üretilmesi, üretim aşamasında reaksiyon süresi, kullanılan kimyasallar, kimyasal banyo çözeltisinin pH değeri gibi pek çok parametrenin kolaylıkla değiştirilmesine olanak sağlayan ve böylece film kalitesinin, morfolojisinin ve üretilen filmin opto-elektronik özelliklerinin geliştirilmesini mümkün kılan bir ince film depolama yöntemidir. Hazırlanan tez kapsamında üretilen 1-3B nano yapılı ZnO ince filmlerin üretimi sırasında çeşitli deney parametreleri değiştirilerek farklı morfolojilere sahip olan 1 boyutlu ZnO nano çubuk, nano tel ve 3 boyutlu nano çiçek nano yapılı ince filmleri üretilmiştir. Nano çiçek morfolojisinden maksimum verim elde etmek için pH optimizasyonu yapılmıştır.

### 3.3.2.1. Bir boyutlu nano yapıya sahip ZnO ince filmlerin kimyasal banyo depolama yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu

#### ZnO nano çubuk nano yapılı ince filmlerin üretilmesi

ZnO nano çubuk nano yapılı ince filmler, 0.03M  $ZnCl_2$  ve 0.06M heksametilentetramin (HTMA) çözeltisinin 100 mL saf suda çözünmesi ile elde edilen kimyasal banyo çözeltisine yerleştirilen ZnO ince film kaplı FTO alt taşların 80°C fırında 3 saat bekletildikten sonra fırından çıkartılan reaksiyonun gerçekleştiği bora silikat şişe buz banyosuna daldırılıp 2 dakika bekletilerek elde edilmiştir. Bu sürenin sonunda çıkarılan örnekler saf suya daldırmak sureti ile temizlenerek oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.9'da işlem basamaklarından görseller bulunmaktadır.



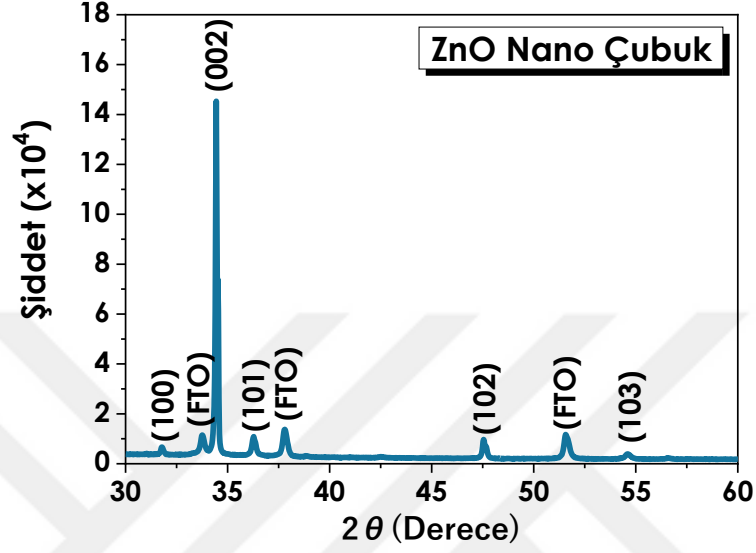
Şekil 3.9: (a) 1 saatlik reaksiyon sonucunda buz banyosuna daldırılan borasilikat şişelerin görüntüsü, (b) Reaksiyondan çıkarılan ince filmin saf su ile durulanması, (c) ZnO nanoçubuk ince filmin kaplı alt taş.

#### Sonuçlar ve bulgular

Hazırlanan ZnO nano çubuk nanoyapılı ince filmlerin kristal yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 3.10'da verilmiş olan analiz sonuçlarında da görüldüğü üzere yaklaşık olarak 31,5°; 34,5°; 36,5°; 47,5° ve 54,5° derecelerinde gözlemlenen sırasıyla (100), (002), (101), (102) ve (103) düzlemlerine ait olan pikler 36-1451 numaralı JCPDS kartı ile karşılaştırıldığında üretilmiş olan nano çubuk yapılı ZnO ince filmin hegzagonal vürzit kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. (002) düzlemine ait pik şiddetinin diğer düzlemlere kıyasla daha yüksek olması ise analiz edilen örneğin nanoyapısının tek boyutlu olduğunu doğrulamaktadır. FTO kaplı camlar üzerine kimyasal banyo yöntemi ile depolanmış ince filmlerin XRD analiz

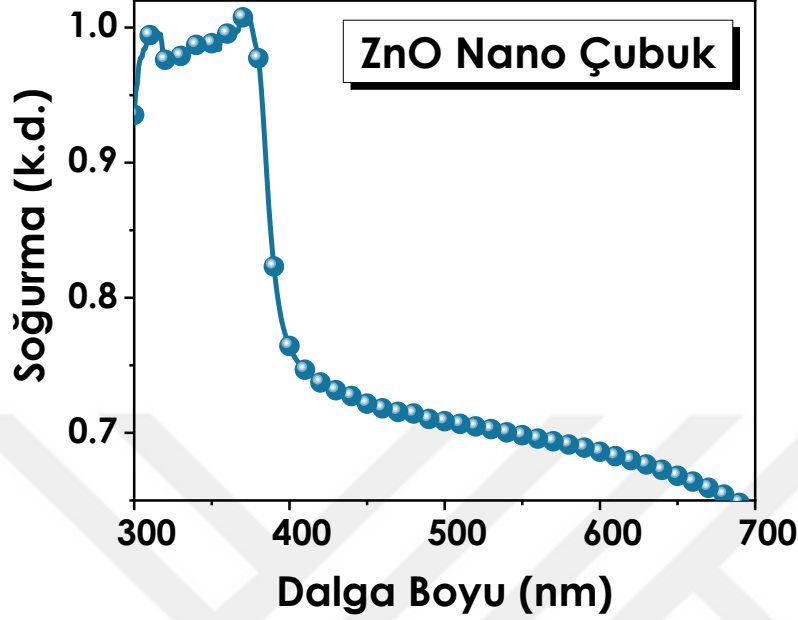


sonuçlarında ZnO hegzagonal vürzit kristal yapının yanı sıra alt taş olan FTO kaplamadan gelen pikler de görülmektedir.



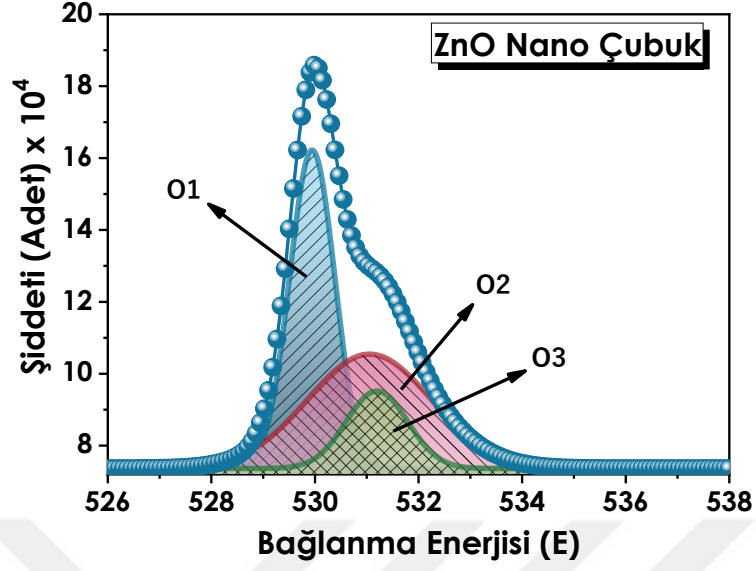
Şekil 3.10: ZnO nano çubuk yapıları ince filmin XRD analizi.

Hazırlanan ZnO nano çubuk nano yapıları örneklerinin 300 nm ile 800 nm dalga boyları arasındaki soğurma kabiliyeti analizi UV/Vis spektra ile yapılmıştır. UV-Vis analizi sonucunda elde edilen dalga boyuna karşılık soğurma kabiliyeti grafiği üretilen ince filmin yasak bölge bant aralığı ve böylece elektron-boşluk çiftlerinin uyarılarak akım üretilmesi için gerekli enerji hakkında bilgi verir. Şekil 3.11'de verilen grafikte de görüldüğü üzere nano çubuk nano yapıları ZnO ince filmlerin sahip olduğu yasak bölge enerji aralığına bağlı olarak yaklaşık olarak 300 nm ile 400 nm arasındaki UV ile görünür bölgenin bir kısmına tekabül eden dalga boyları arasında soğurma kabiliyetinin yüksek olduğu, yaklaşık olarak 400 nm dalga boyunda soğurma kabiliyetinin hızla düştüğü ve giderek azaldığı görülmektedir. 400 nm dalga boyundan sonra gelen ışığın dalga boyunun artması ile ZnO ince filmin yasak bölge bant aralığı dışında kalmasından dolayı gelen ışık ince film yüzeyinden yansımakta veya film boyunca soğurulmadan geçmektedir. Bu yüzden soğurma kabiliyeti 400nm ile 700 nm dalga boyları arasında artan dalga boyuyla giderek azalmaktadır.



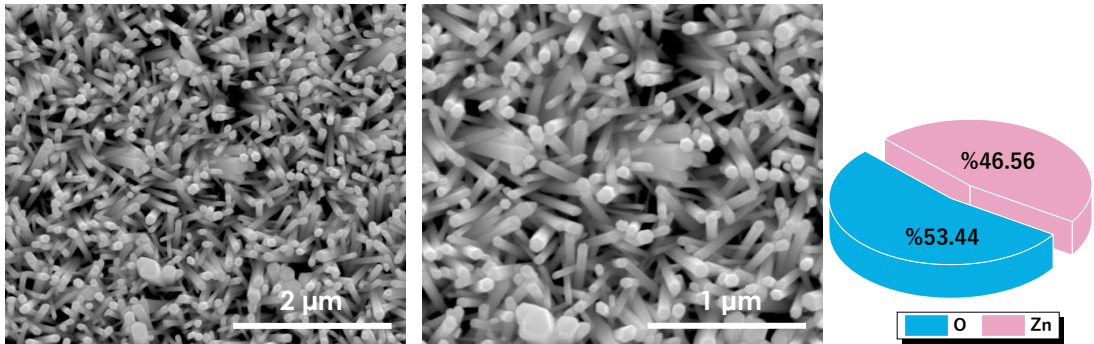
Şekil 3.11: ZnO Nano çubuk ince filmlerin UV/Vis grafiği

ZnO nano çubuk nano yapılu ince filmdeki oksijen eksiklik oranının tespit edilmesi için X-Ray Foto-elektron Spektroskopi (XPS) analizi yapılmıştır. ZnO ince filmlerde oksijen eksikliği yani çinko fazlalığı foto-elektrokimyasal performansa olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Şekil 3.12'deki grafikte ZnO nano çubuk morfolojisine sahip ince filme ait O1s spektrumu verilmektedir. XPS analiz sonucu Gauss dağılımına uygun olarak O1, O2 ve O3 ile gösterilen üç pike ayrıştırılmıştır. O1 ile gösterilen pik kristal yapıdaki Zn-O bağındaki  $O^{2-}$  iyonları, O2 piki kristal yapıdaki oksijence eksik bölgeler ve O3 piki ise OH hidroksil grubu gibi yüzeydeki gevşek bağlı oksijenin varlığı ile ilgilidir. Bu pikler altında kalan alanlar  $O3/(O1+O2+O3)$  şeklinde oranlanarak ince filminin oksijence eksikliği hakkında fikir vermektedir.



Şekil 3.12: ZnO Nano çubuk ince filmin XPS grafiği.

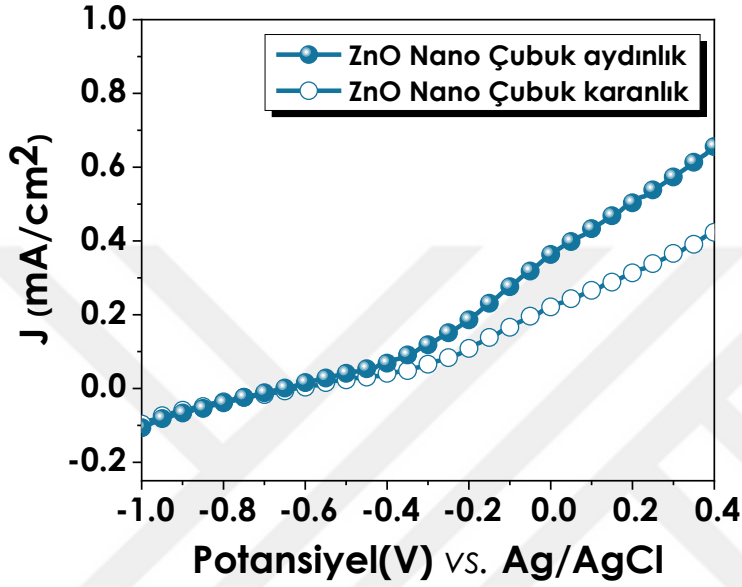
Üretilen ZnO ince filmlerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Şekil 3.13’de ZnO nano çubuk nano yapıları ince filmlerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri ve EDAX analiz sonuçları verilmektedir. Tüm film yüzeyini kaplayan altıgen prizma şeklindeki ince filmler de ismini veren çubuk benzeri nano yapılar görülmektedir. Kimyasal banyo işleminin son aşaması olarak reaksiyon gerçekleşen şişe buz banyosuna daldırılıp, 2 dk buz banyosunda bekletilerek reaksiyonun anında bitmesi sağlanmıştır. Böylece SEM görüntülerinde görüldüğü üzere nano çubuk yapıların büyümesi anında durdurularak nano boyuttaki çubuk benzeri yapıların uçlara doğru incelmeden altıgen kesit görüntüsü elde edilmiştir.



Şekil 3.13: ZnO nano çubuk ince filmine ait SEM görüntüleri ve EDAX grafiği.

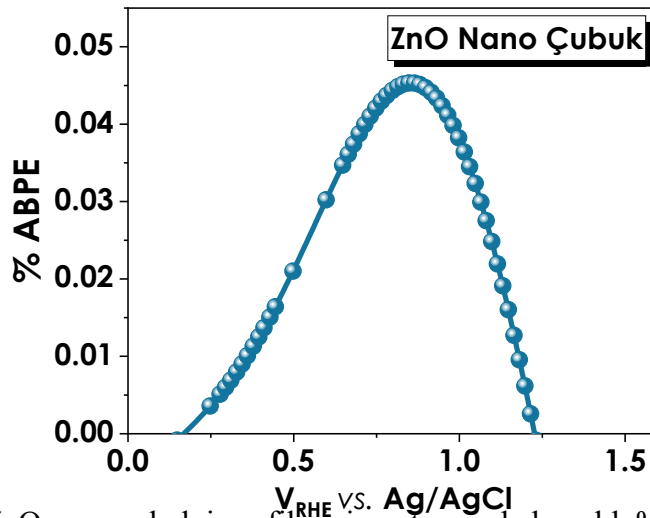
ZnO nano çubuk ince filmler performans analizlerine tabi tutulmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen akım yoğunluğu – potansiyel grafiği Şekil 3.14’de

verilmektedir. Verilen grafikte de görüleceği üzere AM 1.5 aydınlatmada 0 V potansiyel uygulandığında ZnO nano çubuk ince film  $1 \text{ cm}^2$ 'lik aktif alanda 0,36 mA herhangi bir aydınlatma olmadan karanlıkta alınan ölçümde ise  $1 \text{ cm}^2$ 'lik aktif alanda 0,22 mA akım üretmiştir.



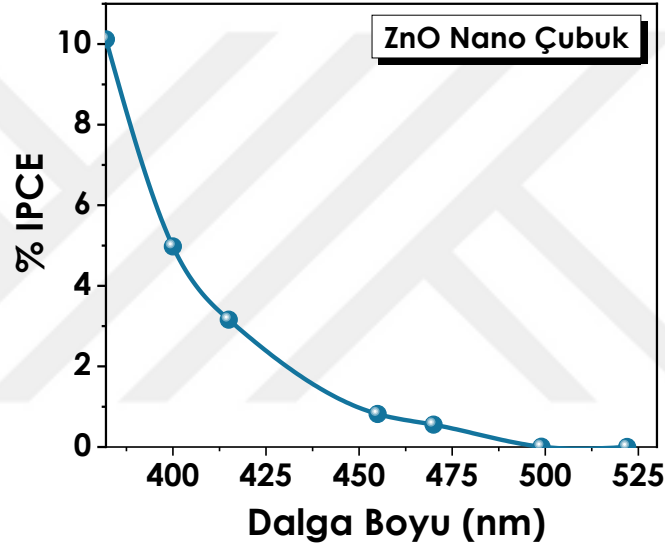
Şekil 3.14: ZnO nano çubuk ince filmine ait potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

Alınan akım yoğunluğu verileri ile % ABPE değeri hesaplanmış ve uygulanan potansiyel aralığı boyunca maksimum %0,045 değerine ulaştığı raporlanmıştır. Şekil 3.15'de verilmektedir.



Şekil 3.15: ZnO nano çubuk ince filminin potansiyele karşılık %ABPE grafiği

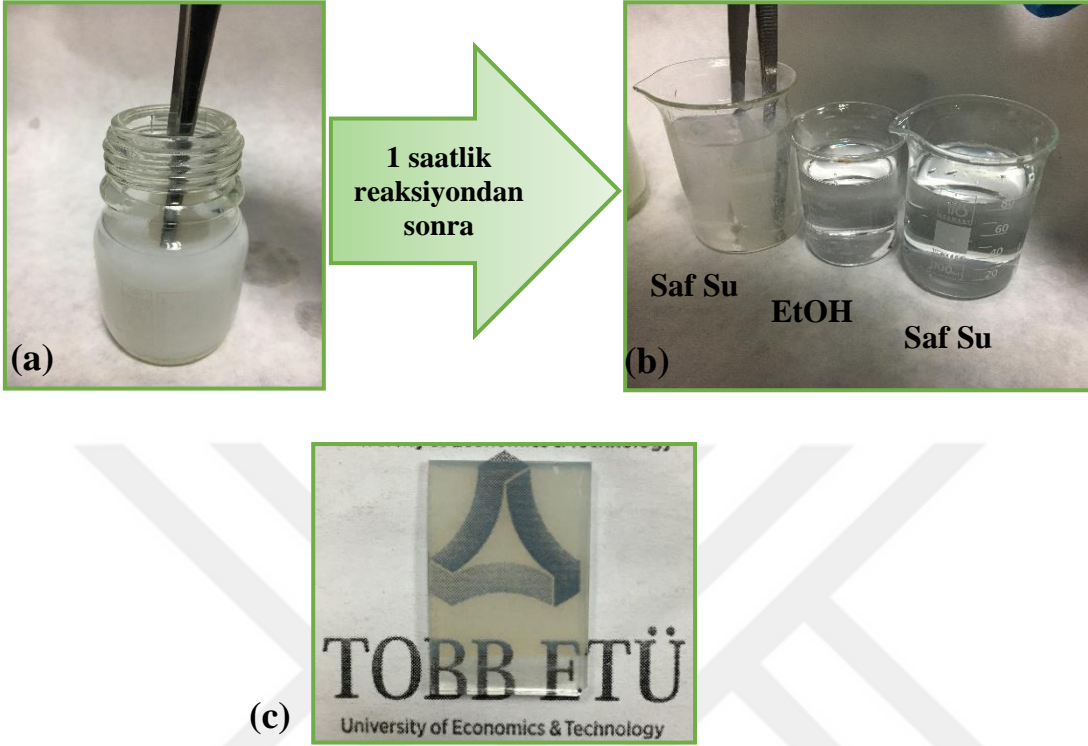
Hazırlanan örneklerin monokromatik ışık kaynağı kullanılarak 367 nm ile 525 nm dalga boyları arasındaki farklı dalga boylarında ışığa maruz kaldığında ürettiği akım ölçümleri yapılarak % IPCE değerleri 3.1 formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 3.16'da verilen grafikte ZnO nano çubuk ince filmine ait farklı dalga boylarına karşılık elde edilen % IPCE değerleri verilmektedir. Yapılan ölçümlere göre 367 nm'de en yüksek verim elde edilmiş ve artan dalga boyuyla elde edilen verim giderek azalmıştır. ZnO nano çubuk ince filmleri için elde edilen maksimum IPCE değeri Şekil 3.16'daki grafikte de görüldüğü üzere %10 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.16: ZnO nano çubuk ince filmine ait dalga boyuna karşılık hesaplanan %IPCE değer grafiği.

#### ZnO nano tel nano yapıli ince filmlerin depolanması

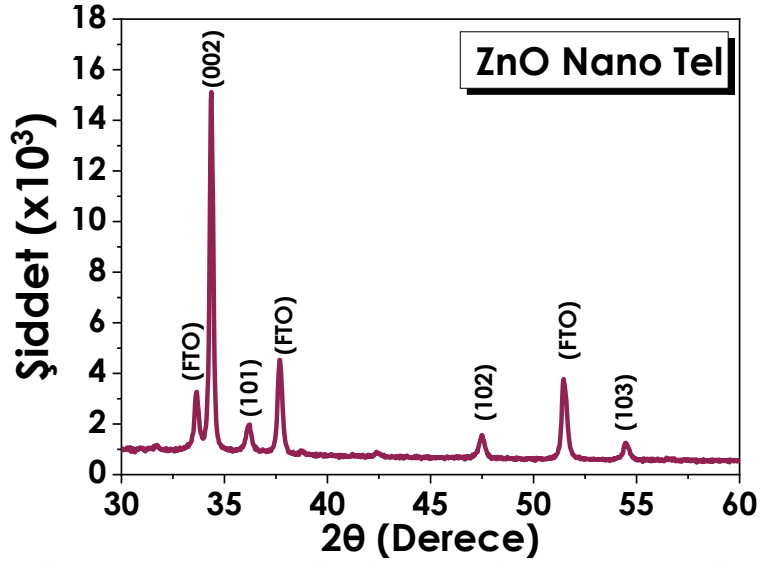
ZnO nano tel nano yapıli ince filmler, 0.1M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 4 mL amonyum hidroksit çözeltisinin 196 mL saf su ile karışımı ile elde edilen çözelti 30 dakika boyunca oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve bu sürenin sonunda ZnO çekirdeklenme tabakası kaplı alt taşlar karışımı olan çözelti içerisine yerleştirilip 1 saat boyunca 80°C fırında bekletilmesi sonucu elde edilmiştir. 1 saatin sonunda solüsyondan çıkarılan örnekler sırasıyla su, etil alkol ve suya daldırılmak suretiyle temizlenmiş ve 300 °C'de 30 dakika tavlama prosesine tabi tutularak elde edilmiştir. Şekil 3.17'de işlem basamaklarında görseller verilmektedir.



Şekil 3.17: (a) ZnO çekirdeklenme tabakası kaplı alt taşın reaksiyon gerçekleştirilecek şişeye yerleştirilmesi (b) Reaksiyon tamamlandıktan sonra çıkan örneğin sırasıyla saf su, etanol ve tekrar saf su ile durulanması, (c) ZnO nano tel kaplı ince film kaplı örnek.

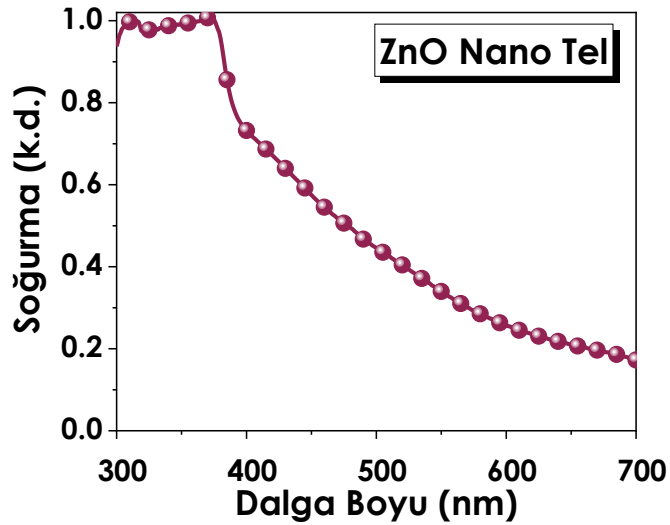
### Sonuçlar ve bulgular

Kimyasal banyo depolama yöntemi ile üretilmiş olan ZnO nano tel nano yapılı ince filmlerden elde edilen XRD spektrumu Şekil 3.18’de verilmektedir. Verilen spektrumda görüldüğü üzere yaklaşık olarak 31,5; 34,5; 36,5; 47,5 ve 54,5 derecelerinde gözlemlenen ve (100), (002), (101), (102) ve (103) düzlemlerine ait olan pikler 36-1451 numaralı JCPDS kartı ile karşılaştırıldığında hegzagonal vürzit kristal yapaya ait spektrumu ile örtüştüğü görülmektedir. ZnO nano çubuk yapıda olduğu gibi nano tel morfolojisine sahip ince filmlerin XRD analiz sonucunda da (002) düzlemine ait pik şiddetinin diğer düzlemlere kıyasla çok daha yüksektir. Bu durum nano çubukla aynı şekilde örneğin sahip olduğu nano yapının tek boyutlu olduğunu doğrular niteliktedir. FTO kaplı camlar üzerine kimyasal banyo yöntemi ile depolanmış ZnO nano tel ince filmlerin XRD analiz sonuçlarında da ZnO hegzagonal vürzit kristal yapının yanı sıra alt taş olan FTO kaplamadan gelen pikler de gözlemlenmiştir.



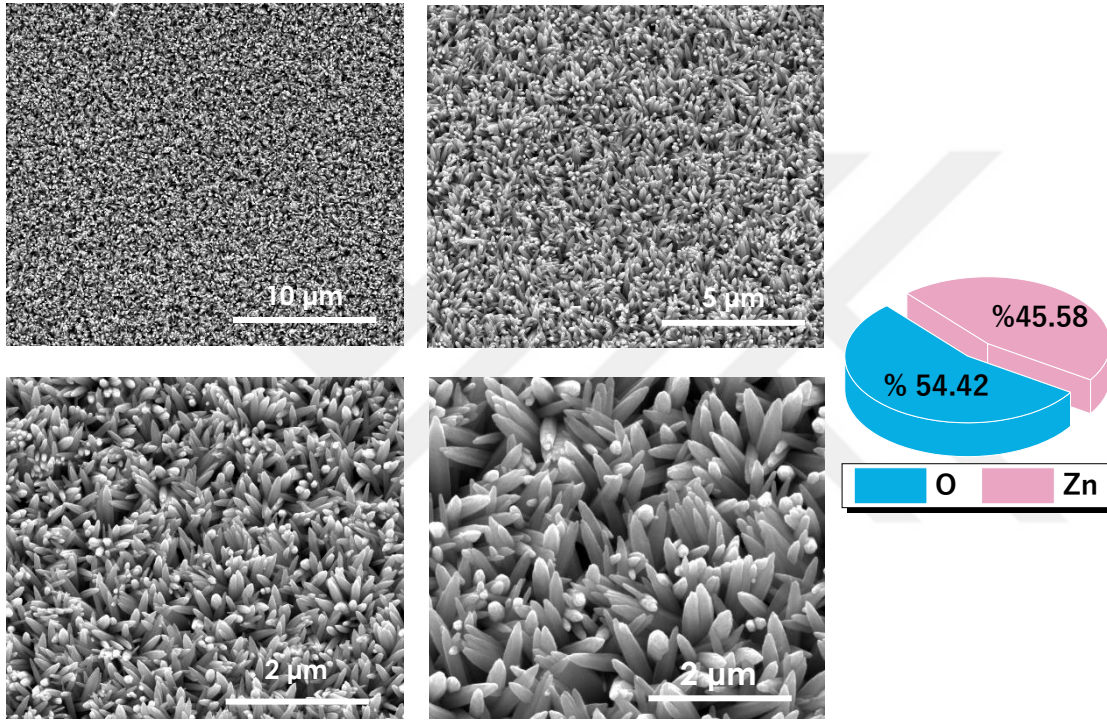
Şekil 3.18: ZnO nano tel ince filmine ait XRD grafiği.

ZnO nano tel nano yapılı ince filmlerin UV/Vis spektra analiziyle edilen dalga boyuna karşılık gelen soğurma kabiliyeti grafiği Şekil 3.19’da verilmektedir. Analiz edilen örneğin yasak bölge enerji aralığına uygun bir şekilde soğurma kabiliyetinin yaklaşık olarak 300 nm ile 400 nm dalga boyları arasında 600 nm ile 700 nm dalga boylarına nazaran çok daha yüksek olduğu görülmektedir. 400 nm’den sonra soğurma kabiliyetinin giderek azaldığı görülmektedir. ZnO nano çubuk ince filmine kıyasla 400-600 nm dalga boyu aralığındaki düşüş daha azdır. Bir diğer ifade ile açıklamak gerekirse bu dalga boyları arasında nano tel yapılı ince filmin nano çubuk yapılı ince filme kıyasla daha iyi soğurma kabiliyetine sahip olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 3.19: ZnO nano tel ince filmine ait UV/Vis analiz grafiği.

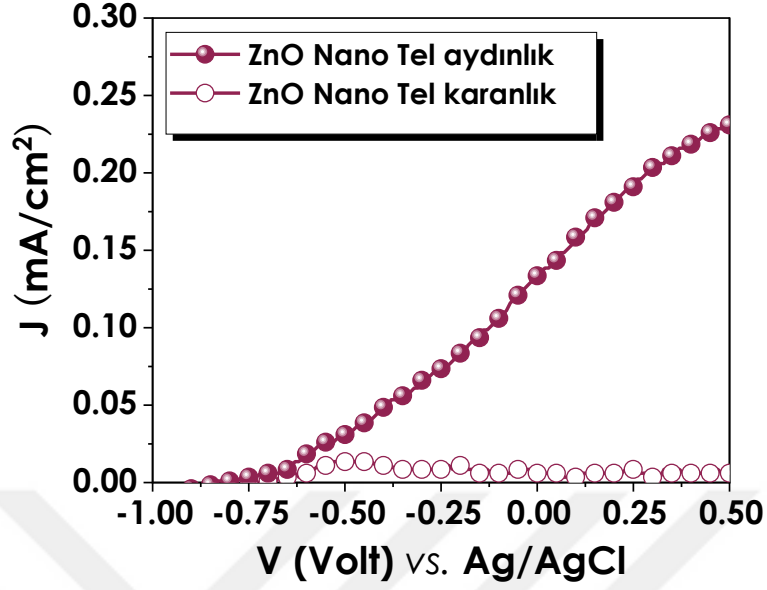
Şekil 3.20’de ZnO nanotel nano yapılı ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmektedir. Daha düşük büyütmelelerde alınan SEM görüntülerinde filmin homojen bir şekilde tüm alt taş yüzeyini kapladığı görülmektedir. Nano tel yapı nano çubuk morfolojisinden farklı olarak Şekil 3.20’de görüldüğü üzere çubuk yapısı uca doğru daralıp sivrilmiş bir geometriye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.20: ZnO nanotel ince filmine ait SEM görüntüleri ve EDAX grafiği.

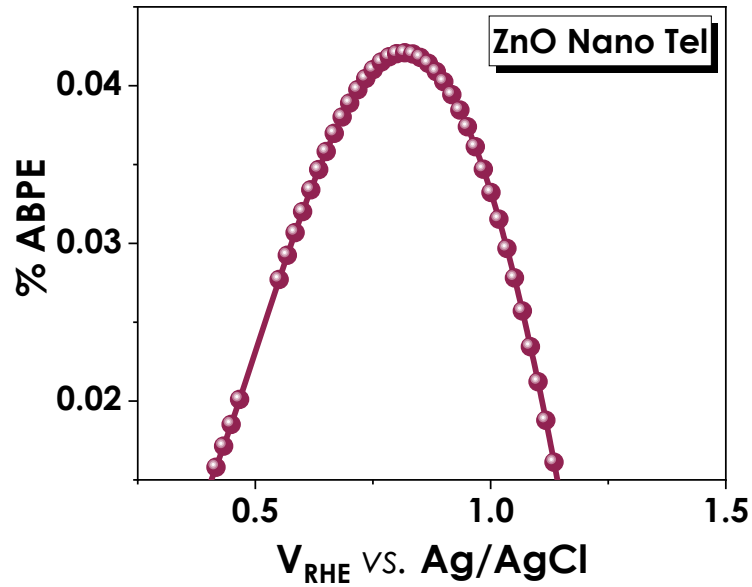
ZnO nanotel nanoyapılı ince filmlere ait elektrolit soölyon içerisinde -1V ile 0,4V aralığında potansiyel uygulanarak karanlık ve AM 1.5 aydınlatma koşulları altında akım-potansiyel ölçümlerinden elde edilen grafik Şekil 3.21’de verilmiştir. AM 1.5 aydınlatmada 0 V potansiyel uygulandığında ZnO nanotel yapılı ince filmin 1 cm<sup>2</sup>’lik aktif alanda yaklaşık olarak 0,125 mA akım ürettiği raporlanmıştır. Karanlıkta ise 1 cm<sup>2</sup>’lik aktif alanda yaklaşık 0,12 mA akım üretmiştir. Nano çubuk yapılı ZnO ince film ile kıyaslandığında nano tel morfolojisine sahip ince filmin karanlıkta neredeyse akım üretmemesi ve kararlı olması elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılması için önemli bir etkidir.





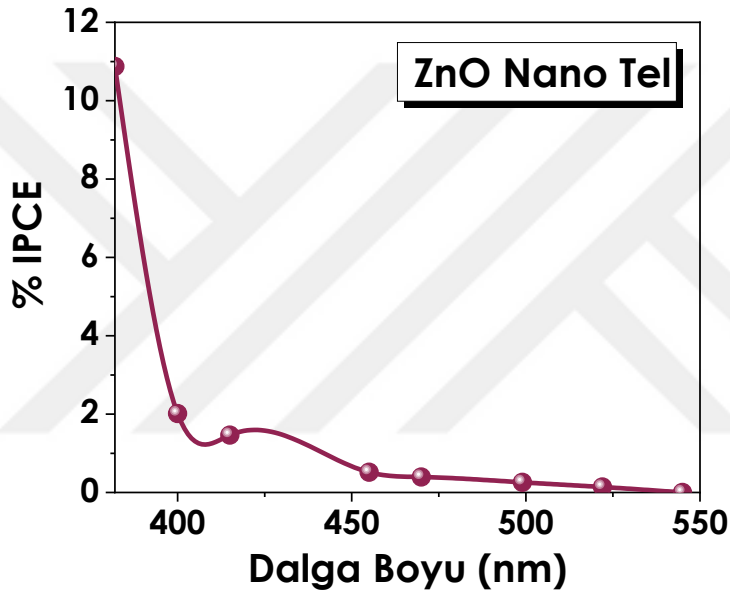
Şekil 3.21: ZnO nano tel ince filmine ait potansiyele karşılık akım yoğunluğu grafiği.

Nano çubuk ZnO ince filmde olduğu gibi nano tel ZnO ince filme ait J-V verileri kullanılarak %ABPE değeri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen grafik Şekil 3.22’de verilmektedir. ZnO nano tel ince filmin maksimum %ABPE değeri 0.042 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.22: ZnO nano tel ince filmine ait %ABPE grafiği.

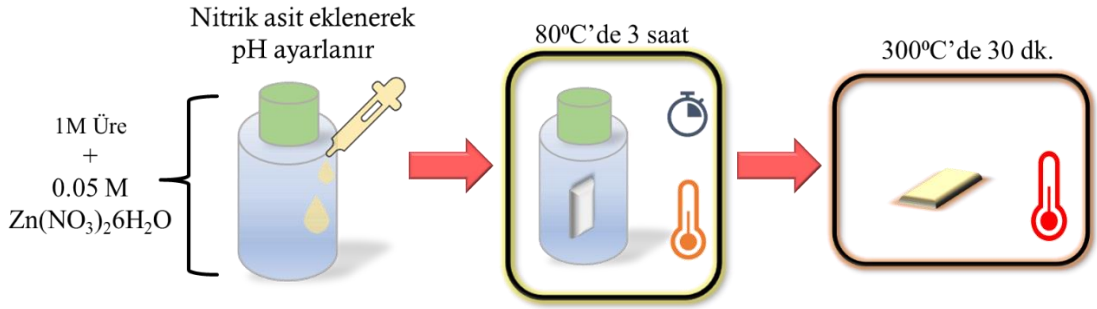
Hazırlanan örneklerin IPCE ölçümleri ve verim hesaplamaları yapıldığında ise 367 nm'de %11'dir. Şekil 3.23'de verilen grafikte ZnO nanotel nano yapılı ince filmine ait dalga boylarına karşılık elde edilen % IPCE değerleri grafiği verilmektedir. Maksimum verim değerine 367 nm dalga boyuna sahip ışığa maruz kaldığında elde etmiştir. Artan dalga boyu ile ZnO nanotel ince filminden elde edilen IPCE verimi de azalmaktadır.



Şekil 3.23: ZnO nano tel ince filmine ait %IPCE grafiği.

### 3.3.2.2. Üç Boyutlu Nanoapıya sahip ZnO nanoçiçek ince filmlerin üretilmesinde kimyasal banyo solüsyonunun pH değerinin etkisinin araştırılması ve optimize edilmesi

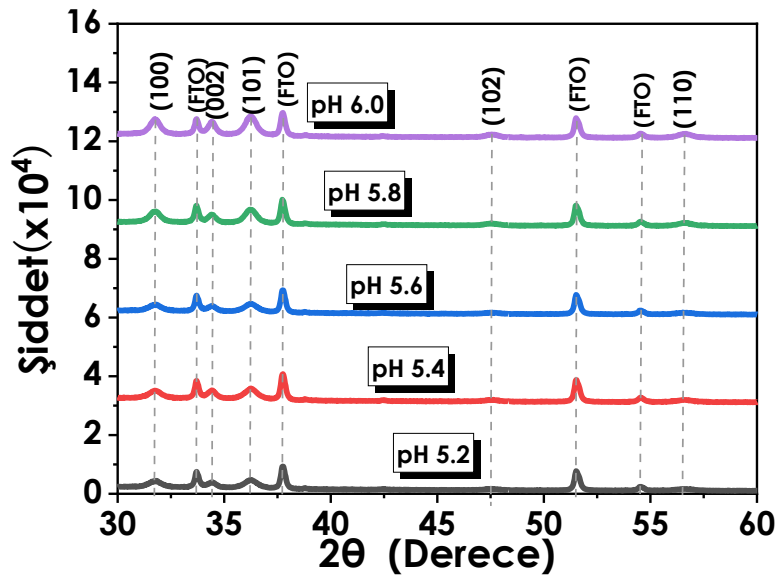
ZnO nanoçiçek yapılı ince filmlerin depolanması için 1M üre ve 0.05M çinko nitrat heksahidrat 100 mL saf suda çözündürülerek elde edilen çözeltinin pH değeri nitrik asit eklenerek pH 5.2, 5.4, 5.6, 5.8 ve 6.0 olarak ayarlanmıştır. Elde edilen kimyasal banyo çözeltisine yerleştirilen ZnO ince film kaplı FTO alt taşlar 80°C fırında 3 saat bekletilerek 3 boyutlu nano yapılı ince filmler depolanmıştır. 3 saatin sonunda fırından çıkarılan örnekler saf suya daldırmak sureti ile temizlenerek 300 °C'de 30 dakika kalsine edilmiştir. Şekil 3.24'de ince film üretim basamaklarının şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.24: 3 boyutlu nano yapıya sahip ZnO ince film üretimi şematik gösterimi.

### 3.3.2.3.Sonuçlar ve Bulgular

Farklı pH değerine sahip kimyasal banyo çözeltileri kullanılarak hazırlanan örneklerin XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda elde edilen XRD spektrumları Şekil 3.25'te verilmektedir. Şekil 3.25'te verilen XRD analiz sonucu incelendiğinde, farklı pH değerlerine sahip solüsyonlarda hazırlanan örneklerin XRD sonuçlarının aynı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum pH 5.2 ile 6.0 arasında değişen kimyasal banyo çözeltilerinde hazırlanan ince filmlerin aynı kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. XRD sonuçlarında yaklaşık olarak 31,5; 34,5; 36,5; 47,5 ve 54,5 derecelerdeki hegzagonal vürztit yapıya ait pikler gözlemlenmiştir. Pik şiddetlerindeki farklılık ise kristal yapı kalitesi ve kristal boyutu hakkında ön fikir vermektedir.



Şekil 3.25: Farklı pH değerlerinde hazırlanmış ince filmlere ait XRD grafikleri.

XRD analizinden elde edilen veriler ile 3.5 numara ile gösterilen Debye-Scherrer formülü kullanılarak üretilmiş olan ince filmlerin ortalama kristal boyutları ve 3.6 ile verilen formül kullanılarak örgü gerinim değerleri hesaplanmıştır. 3.5 numaralı formülde D kristal yapı boyutu, K sabit,  $\lambda$  gelen X-Ray ışının dalga boyu ve  $\theta$  Bragg açısını göstermektedir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (3.5)$$

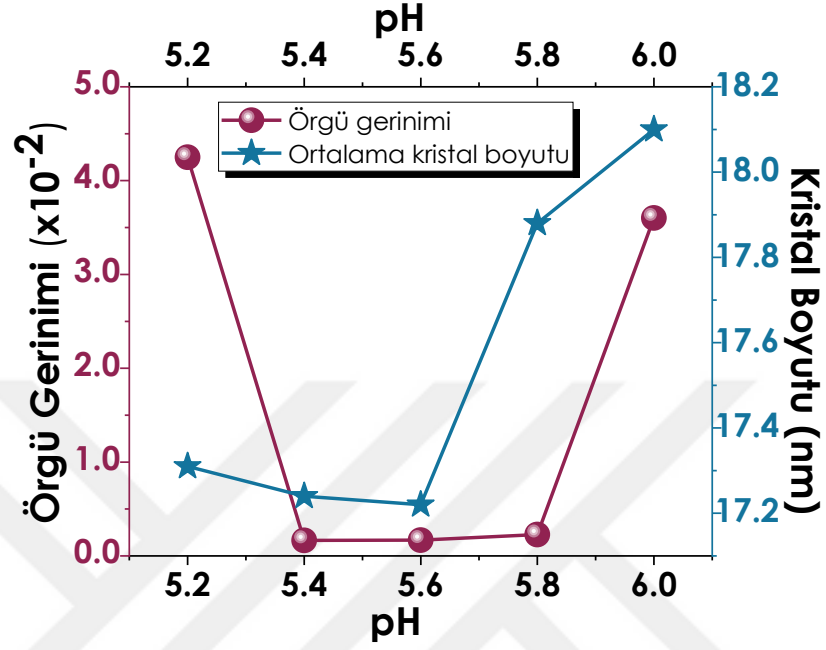
$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (3.6)$$

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (3.7)$$

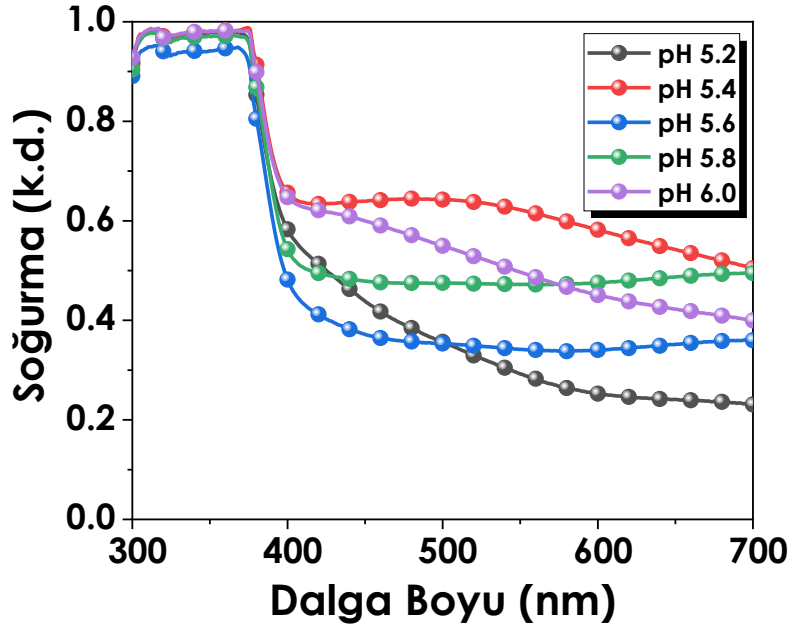
Ortalama kristal boyutu pH 5.2, 5.4, 5.6, 5.8 ve 6.0 örnekleri için sırasıyla yaklaşık olarak 17,31; 17,24; 17,22; 17,88; ve 18.10 nm olarak hesaplanmıştır. pH 5.2, 5.4, 5.6 değerlerine sahip örneklerin kristal boyutları birbirine yakınken pH değerinin nötre yaklaşmasıyla pH 5.8 ve 6.0 örneklerinin kristal boyutlarının diğerlerine kıyasla daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Örgü gerinim değerlerinin hesaplanması sonucunda ise pH 5.4, 5.6 ve 5.8 örneklerinde birbirine yakın değerlere sahip olduğu ve pH 5.2 ve 6.0 örneklerine kıyasla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar şekil 3.26'da verilmektedir.

5.2 ile 6.0 aralığında değişen pH değerlerine sahip solüsyonlarda hazırlanan ince filmlerin optik özelliklerinin saptanması için UV/Vis analizleri yapılmıştır. Şekil 3.27'de verilen analiz sonuçlarında görüldüğü üzere tüm numuneler 300 ile 400 nm dalga boyları arasında gelen ışıkta maksimum soğurmaya ulaşmıştır. 400 ile 750 nm dalga boyuna sahip gelen ışığın soğurulmasında 300 – 400 nm aralığına nispeten daha az bir soğrulma görülmektedir. Bu aralıkta farklı pH değerlerine sahip örnekler kendi arasında kıyaslandığında ise pH değeri 5.4 olan örneğin soğurma kabiliyetinin diğerlerine göre daha yüksek bir soğurma kabiliyeti olduğu görülmektedir. Şekil 3.27'de verilen grafikten de görüleceği üzere tüm pH değerleri için  $\lambda_{\text{cut-off}}$  değerlerinin

nerdeyse aynı olması yasak bant aralığı değerlerinin de neredeyse aynı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.26: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlere ait kristal boyutu ve örgü gerinim değerleri grafiği.

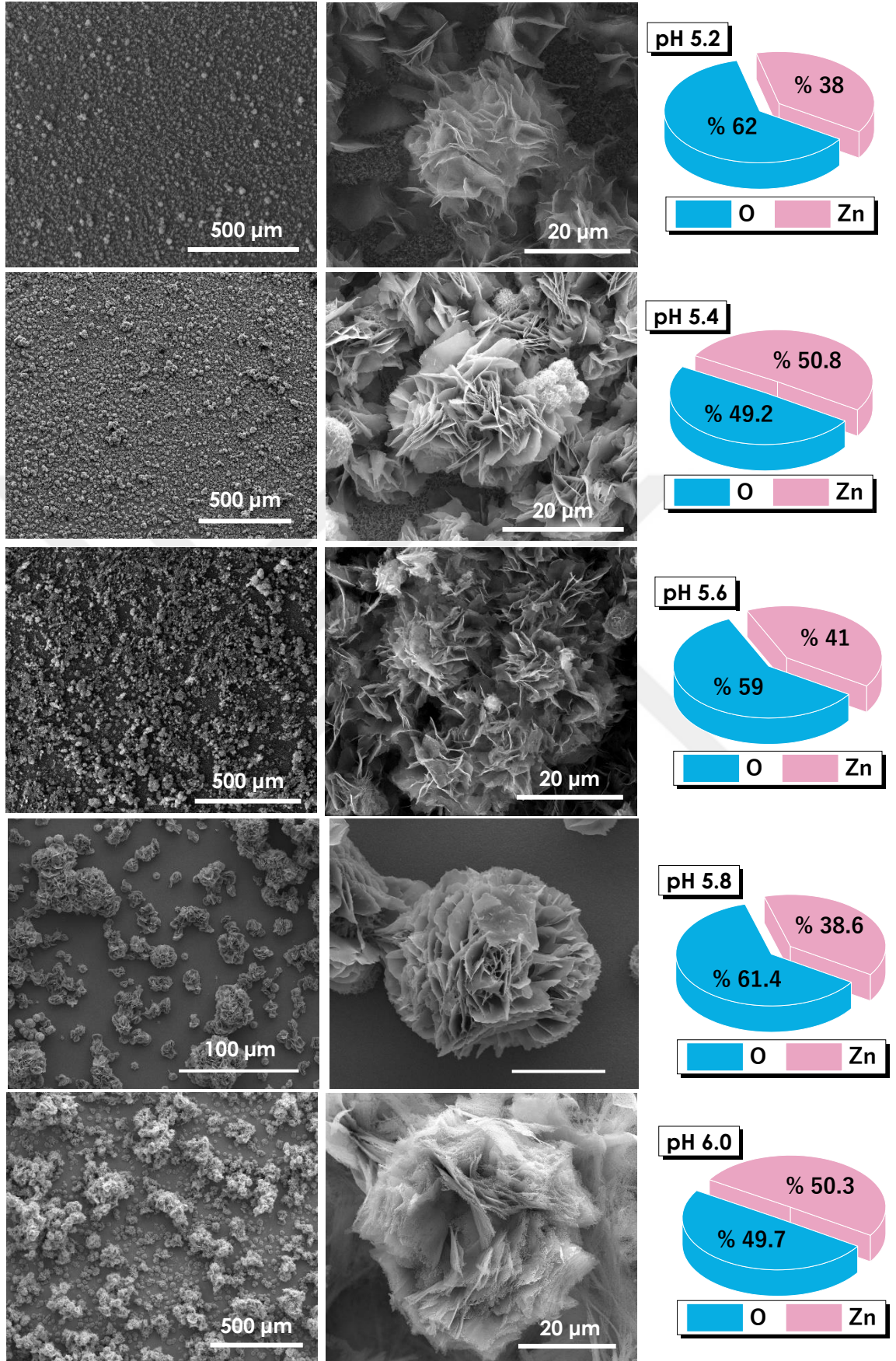


Şekil 3.27: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlere ait dalga boyuna karşılık soğurma grafiği.

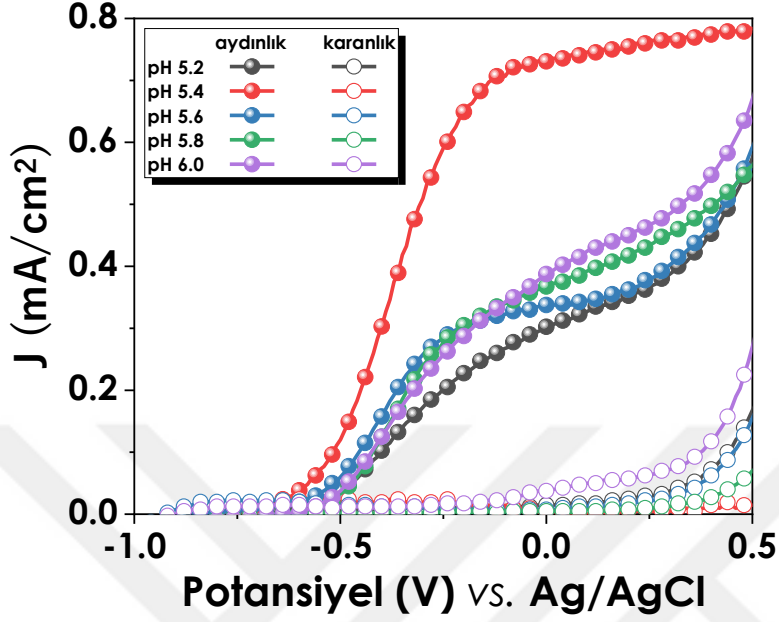
Farklı pH değerlerine sahip örneklerin soğurma kabiliyetlerinde farklılıklara sebep olan bir diğer etkende morfolojileridir. Kimyasal banyo çözeltisinin değişen pH değerinin ince filmlerin nano boyuttaki morfolojilerine etkisinin incelenmesi için hazırlanan örneklerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında görüntüleri alınarak incelenmiştir. Örneklere ait SEM görüntüleri Şekil 3.28’de verilmektedir. Tüm pH değerlerinde levhalardan oluşan çiçek benzeri topçuklar gözlemlenmiştir fakat bu çiçek benzeri yapıları oluşturan levhaların kalitesi, topçuk boyutu ve film yüzeyindeki dağılımı değişiklik göstermektedir. Film yüzeyini kaplayan çiçek benzeri nano yapılar en fazla pH değeri 5.4 olan ince filmde gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra pH 5.2 ve 5.4’te çiçek benzeri yapıların altında yüzeyi kaplayan ince nano tel morfolojisi de gözlemlenmiştir. Bu halı benzeri nano tel yapı pH değeri 5.6, 5.8 ve 6.0 olan ince filmlerde gözlemlenmemiştir.

pH değeri 5.2 ile 6.0 arasında değişen kimyasal banyo çözeltileri ile üretilen ZnO ince filmler performans analizlerine tabi tutulmuştur. Diğer örneklerde olduğu gibi Ag/AgCl referans elektrot ve platinin karşıt elektrot olarak kullanıldığı 3 elektrotlu sistemde karanlık ve AM 1.5G aydınlatma koşullarında ölçüm yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde AM 1.5G aydınlatmada 0V’da 1 cm<sup>2</sup>’lik aktif alanda yaklaşık olarak 0,8 mA akım ürettiği tespit edilmiştir. Şekil 3.29’da verilen akım yoğunluğu – voltaj grafiğinden de görüldüğü üzere pH 5.4 değerlerine nazaran çok daha yüksek akım üretmiştir. Diğer pH değerlerinde hazırlanan örnekler ise yaklaşık olarak benzer sonuçlar vermiştir. Karanlık ortamda da neredeyse hiç akım üretmemesi de gelen foton ile uyarılarak akım ürettiğini doğrular niteliktedir.

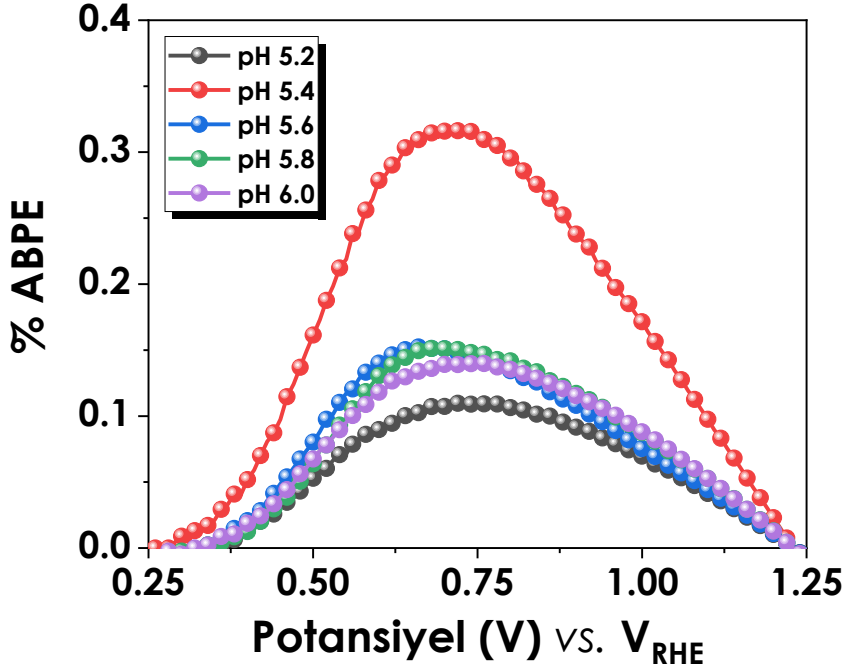
Şekil 3.29’da verilen potansiyele karşılık akım yoğunluğu değerleri 3.2 formülü kullanılarak her bir pH değeri için ABPE değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplama sonucunda elde edilen grafik Şekil 3.30’da verilmektedir. pH 5.4 değerindeki solüsyonda hazırlanan ince filmin ABPE değerinin diğer filmlere kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. pH 5.4 değerine sahip solüsyonda hazırlanan ZnO ince filmin %ABPE değeri yaklaşık olarak 0,35’dir. Önceki bölümlerde analizleri yapılan ZnO nano çubuk ve nano tel tek boyutlu ince filmlerine kıyasla da pH 5.4 örneğinin %ABPE değeri oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3.28: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDAX grafikleri.



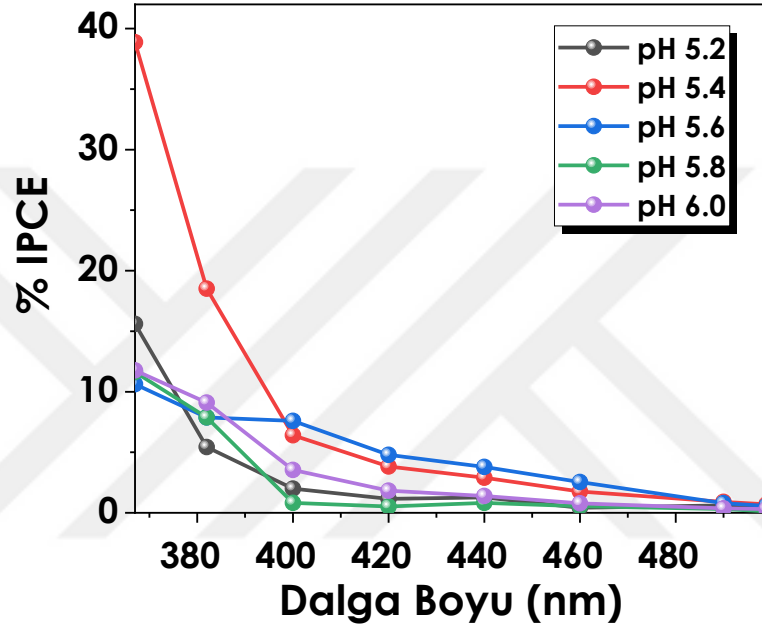
Şekil 3.29: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlere ait potansiyele karşılık akım yoğunluğu grafiği.



Şekil 3.30 Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince film örneklerine ait potansiyele karşılık %ABPE grafiği.



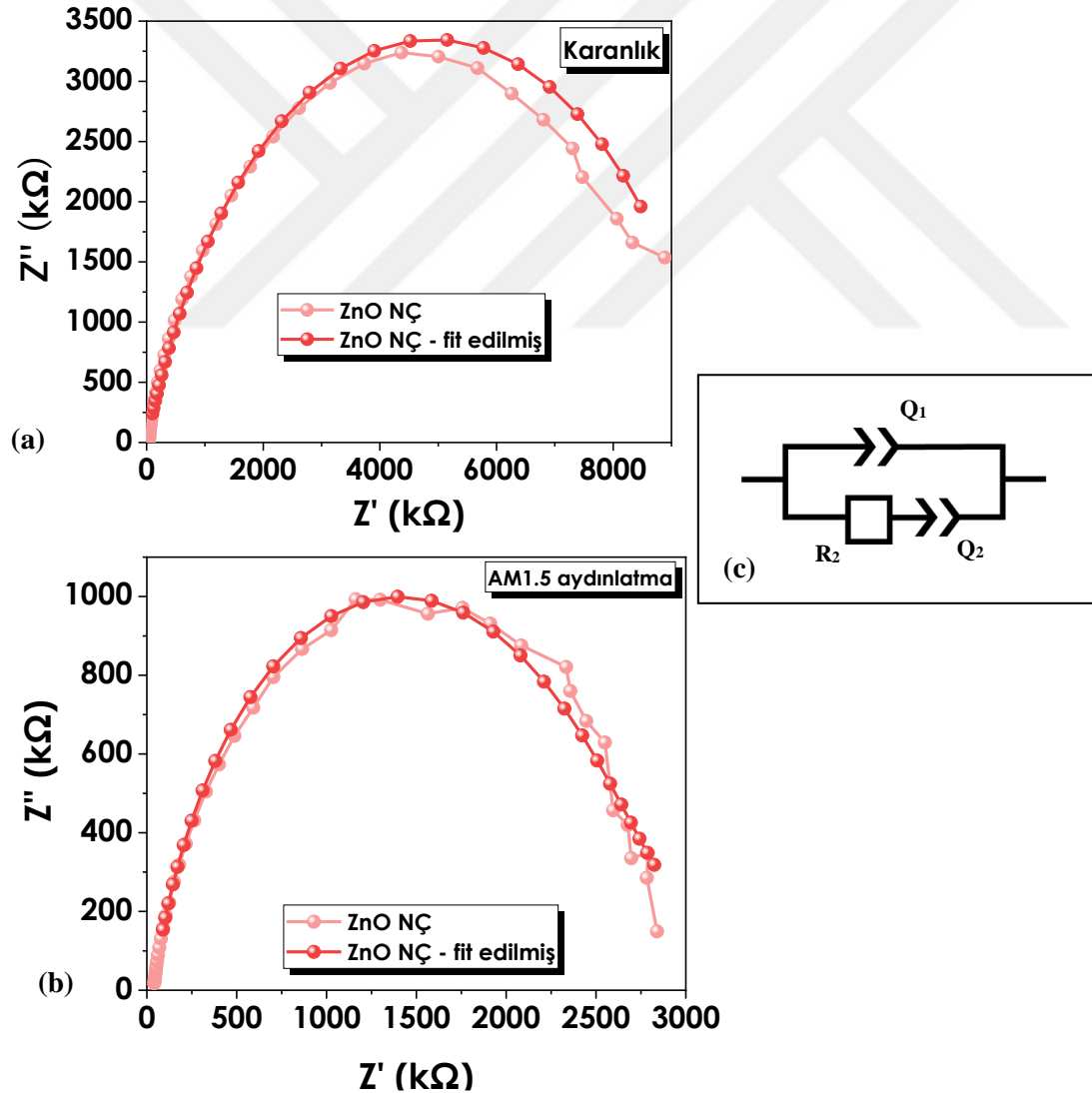
ZnO nano çubuk ve nano tel nanoyapılı ince filmlerinde olduğu gibi monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılarak pH değerinin IPCE üzerindeki etkisi araştırılmıştır. AM 1.5 aydınlatmada olduğu gibi pH değeri 5.4 olan örnekten diğerlerine kıyasla çok daha yüksek verim elde edilmiştir. Şekil 3.30'da da görüldüğü üzere 367 nm dalga boyundaki aydınlatmada %38 IPCE elde edilmiştir.



Şekil 3.31: Farklı pH değerlerinde hazırlanan ZnO ince filmlere ait dalga boyuna karşılık %IPCE grafiği.

Yapılan analizler sonucunda 5.4 pH değerine sahip ince filmin hem diğer pH değerlerinde hazırlanan 3 boyutlu nano yapıya sahip ince filmlere hem de tek boyutlu nano tel ve nano çubuk olarak adlandırılan ince filmlere nazaran çok daha yüksek soğurma kabiliyetine ve %ABPE, %IPCE verimlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tez içeriğindeki diğer bölümlerde pH 5.4 değerine sahip solüsyonda hazırlanan en yüksek verime sahip olan ince film çiçek benzeri morfolojisinden dolayı ZnO nano çiçek olarak adlandırılmış ve ZnO NÇ ile gösterilmiştir. Bu yüzden hazırlanacak olan perovskit güneş pili elektron taşıyıcı tabakası olarak ve foto-elektrokimyasal güneş pili foto-anod olarak kullanılması için en ideal ince filmin ZnO nano çiçek ince filmi olduğu kararlaştırılmıştır.

Üretilen tün ZnO ince filmleri arasında en yüksek performansa sahip olan ZnO NÇ örneği ayrıca foto-anot ve karşıt elektrot ile elektrolit arasında meydana gelen yük taşıma proseslerinin daha iyi anlaşılabilmesi için karanlık ve AM1.5 aydınlatma koşullarında ve  $10^2$ -  $10^6$  Hz frekans aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.32’de verilmektedir. Grafiklerin ikisi de Şekil 3.32 C’de verilen elektrokimyasal devreye göre fit edilmiştir. R1 örnek ışığa maruz bırakıldığında her iki elektrotta oluşan direnci, Q ise sabit faz elemanını temsil etmektedir. Şekil 3.32’de verilen grafiklerden de görüleceği üzere aydınlatma ile direnç oldukça düşmektedir. Bu da elektrot ile elektrolit arasında meydana gelen yük transferini arttırdığını göstermektedir.

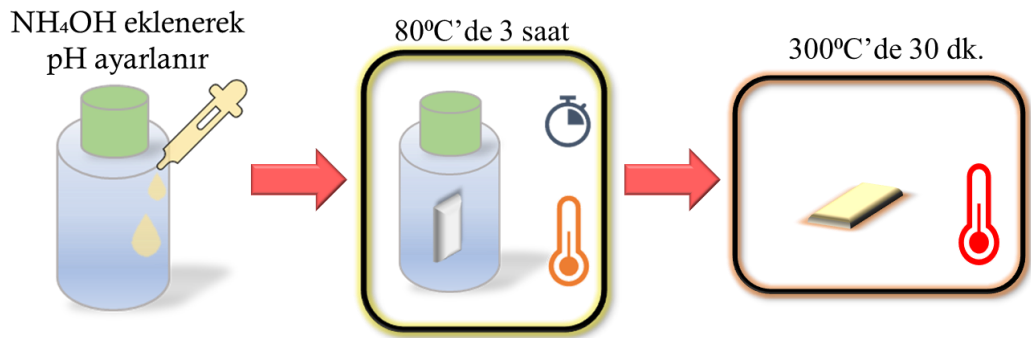


Şekil 3.32: (a) ZnO NÇ örneğinin karanlık (b) AM1.5 aydınlatma koşullarında  $10^2$ -  $10^6$  Hz frekans aralığında elde edilen elektrokimyasal empedans ölçüm sonuçları (c) Grafikler fit edilirken kullanılan devrenin şematik gösterimi.

### 3.3.2.4. Ga katkılı Nanoçiçek nanoyapılı ZnO ince filmlerin kimyasal banyo yöntemi ile üretilmesi

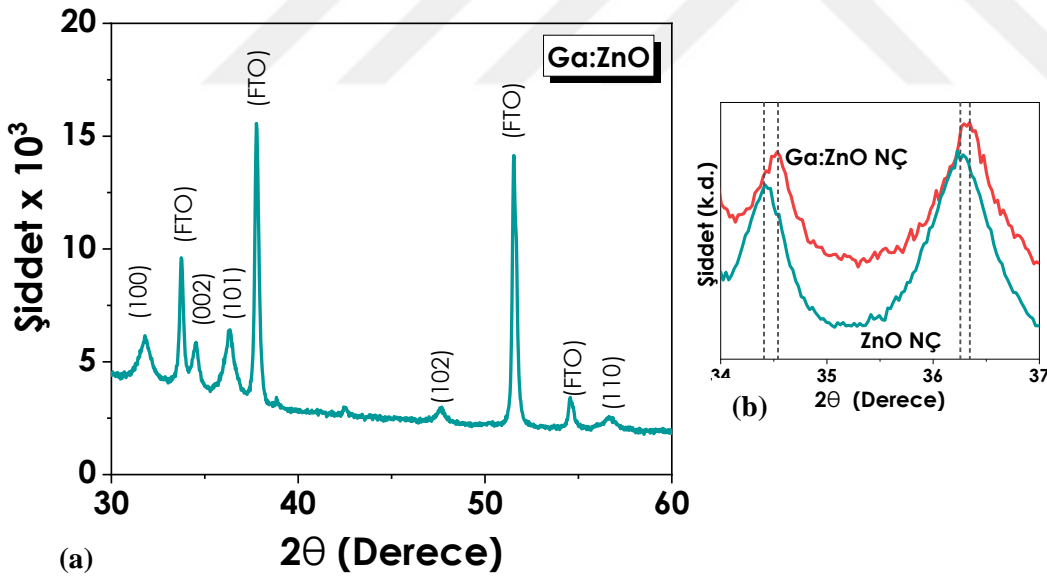
Kimyasal banyo ile depolama yöntemi pek çok parametre değişikliğine izin verdiği gibi üretilen ince filmde katkılama yapmak da oldukça kolaydır. Bu katkılanan atomlar ZnO kristal atomlarının arasına yerleşerek ince filmin opto-elektronik özelliklerini iyileştirmektedir. pH optimizasyonu yapılarak elde edilen en yüksek verimli ZnO NÇ ince filmin performansının daha da yukarı çekilmesi adına Ga katkılama yapılmıştır. Düşük direnç ve yüksek geçirgenliğe sahip ZnO ince filmler elde etmek için Ga katkılama yapılmıştır. Ga atomları Zn iyonlarının yerine geçerek oda sıcaklığında iletim bandından elektron salınmasını sağlamaktadır [88-89].

%1 oranında Ga katkılı ZnO ince filmlerin üretilmesi için 1M üre ve 0.045M çinko nitrat heksahidrat ve 0.005 M galyum (III) nitrat 100 mL saf suda çözülürülerek kimyasal banyo çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin 3.9 olan pH değeri solüsyona amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) eklenerek 5.4'e getirilmiştir. Elde edilen kimyasal banyo çözeltisine yerleştirilen ZnO ince film kaplı FTO alt taşlar  $80^\circ\text{C}$  fırında 3 saat bekletilmiştir. 3 saatin sonunda fırından çıkarılan örnekler saf suya daldırmak sureti ile temizlenerek  $300^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika tavlama işlemine tabi tutularak Ga katkılı ZnO ince filmler elde edilmiştir. Şekil 3.33'de ince film üretim basamaklarının şematik gösterimi yer almaktadır.



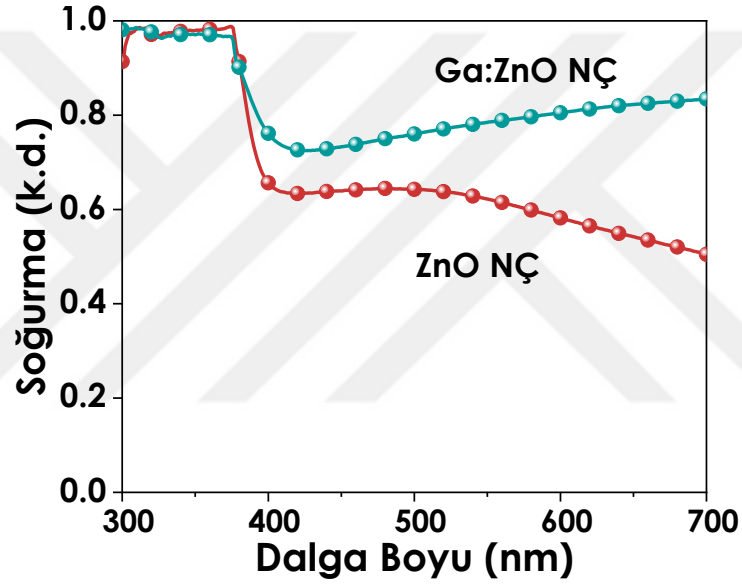
Şekil 3.33: Ga katkılı ZnO nano çiçek ince film üretimi sürecinin şematik gösterimi.

%1 oranında Ga katkılama yapılan ZnO nano çiçek nano yapılı ince filmde katkılama işleminin kristal yapıya etkisinin tespit edilmesi için XRD analizine tabi tutulmuştur. Yapılan analiz sonucunda elde edilen Ga katkılı ZnO (Ga:ZnO) ince filmine XRD analiz sonucu Şekil 3.34'de verilmektedir. XRD sonuçlarında yaklaşık olarak 31,5; 34,5; 36,5; 47,5 ve 54,5 derecelerdeki (100), (002), (101), (102) ve (110) düzlemlerine ait pikler görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda Ga:ZnO nano çiçek ince filminin hegzagonal vürztit kristal yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ga katkılamanın kristal yapıyı değiştirmedığı fakat ZnO nano çiçek (NÇ) ve Ga: ZnO nano çiçek örneklerine ait XRD analiz sonuçları üst üste çakıştırılarak çizdirildiğinde düzlem pikleriğnde az da olsa kaymalar meydana geldiği görülmektedir. Bu kaymalar hegzagonal vürzx,t kristal yapısına sahip ZnO atomları arasına yerleşmiş olan Ga atomlarından kaynaklanmaktadır.



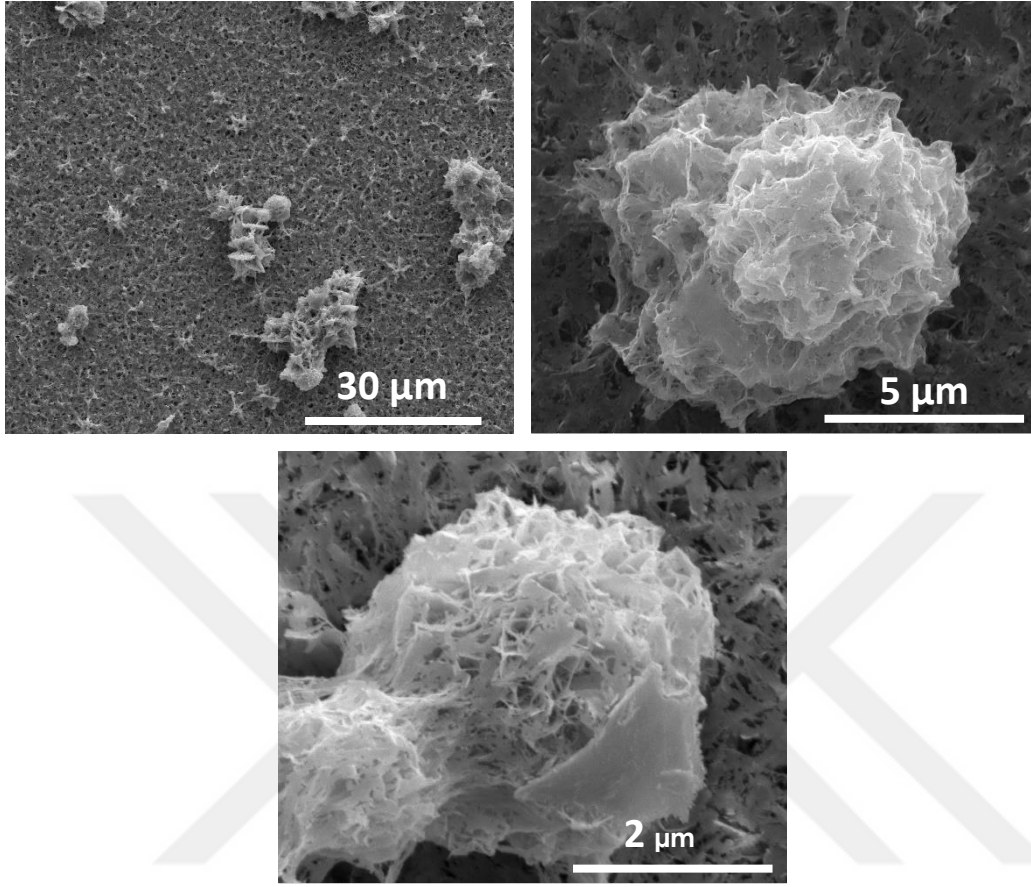
Şekil 3.34: (a) Ga:ZnO NÇ ince filmine ait XRD grafiği (b) ZnO NÇ ve Ga:ZnO NÇ filmlerine ait XRD grafiklerinin karşılaştırması.

Hazırlanan örneklerin soğurma kapasitesinin tespit edilmesi UV/Vis analizleri yapılmıştır. Şekil 3.35’deki grafikte ZnO NÇ ve Ga:ZnO NÇ ince filmlerine ait dalga boyuna karşılık soğurma grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere Ga katkısı ile yaklaşık olarak 400- 700 nm dalga boyları arasında ZnO nanoçiçek ince filmin soğurma kabiliyetinde artış sağlanmıştır. Böylelikle görünür bölgede daha iyi ışık soğurma kapasitesi ile foto-elektrokimyasal performansında artış beklenmektedir.



Şekil 3.35: Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ ince filmlerine aşt UV/Vis grafikleri.

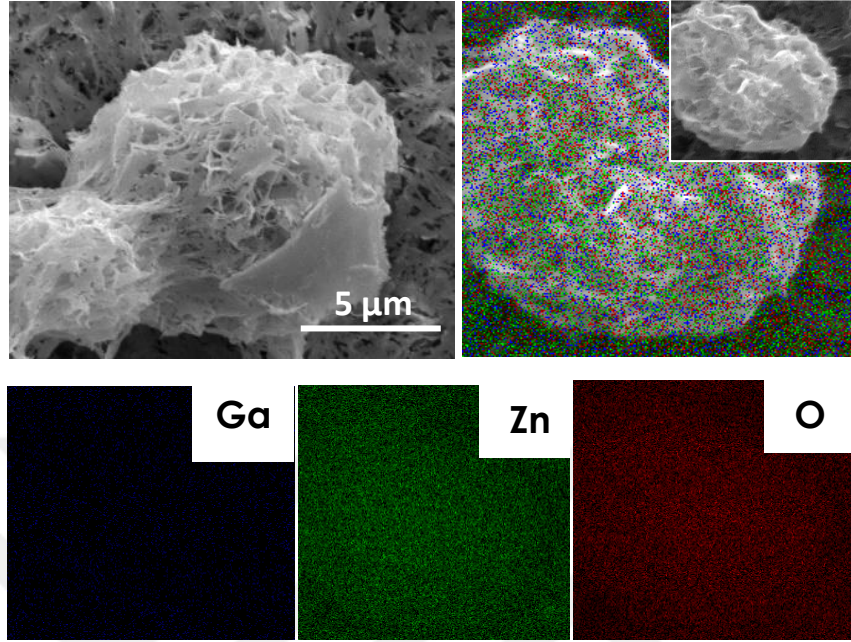
%1 oranında Ga katkılanan ZnO ince filmlere ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 3.36’de verilmiştir. Ga katkılı ZnO ince film yüzeyinde de ZnO nano çiçek ince filmindeki gibi topçuk benzeri nano yapılar gözlemlenmiştir. Ancak detaylı incelendiğinde Şekil 3.28’de verilen pH 5.4 örneğinin ait SEM görüntülerinde görüldüğü üzere katkılanmamış örnekte levhalardan oluşan çiçek benzeri nano yapılar bulunurken Ga katkılama sonucunda gözenekli topçuk benzeri nano yapıların oluştuğu Şekil 3.35’de görülmektedir. Ayrıca pH 5.4 ZnO ince filminde çiçek benzeri yapının altında neredeyse filmin tüm yüzeyinin kaplayan küçük nano tel benzeri yapı da yerini ince levha benzeri nano yapıya bıraktığı gözlemlenmiştir.



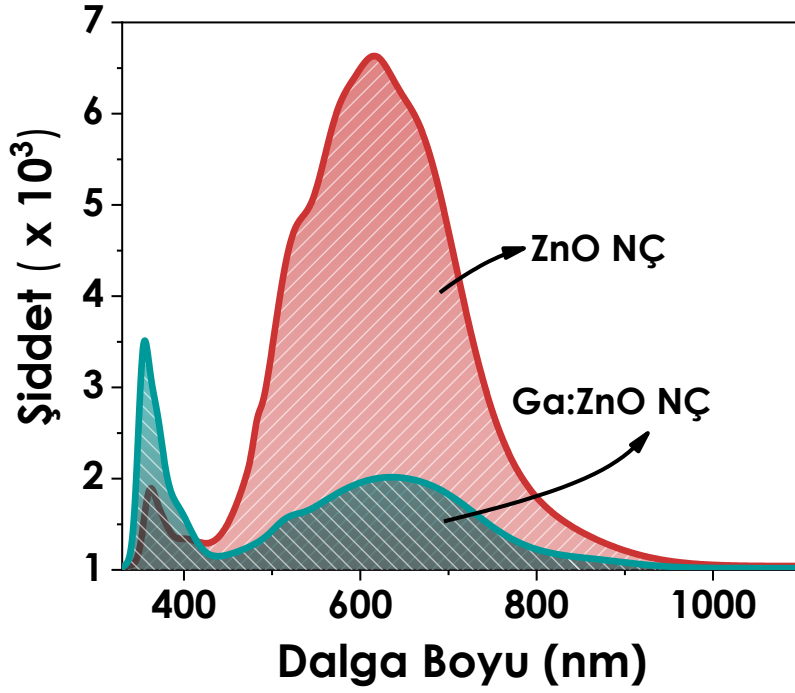
Şekil 3.36: Ga:ZnO nano çiçek filmine ait SEM görüntüleri.

Ga katkılı örneğe element haritalaması işlemi yapılarak üretilen ince filmdeki element dağılımı incelenmiştir. Şekil 3.37’de verilen elementsel haritalama analiz sonuçlarından da görülebileceği üzere nano çiçek nano yapısı üzerinde homojen bir element dağılımı olduğu görülmektedir.

Hem Ga katkılı ve hem de katkısız ZnO nano çiçek nano yapıları ince filmlere ait fotoluminesans (PL) analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.38’de verilmiştir. PL analiz sonuçlarında Ga: ZnO NÇ ince filminin PL şiddetinde 400 nm ile 800 nm dalga boyları arasında ciddi bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

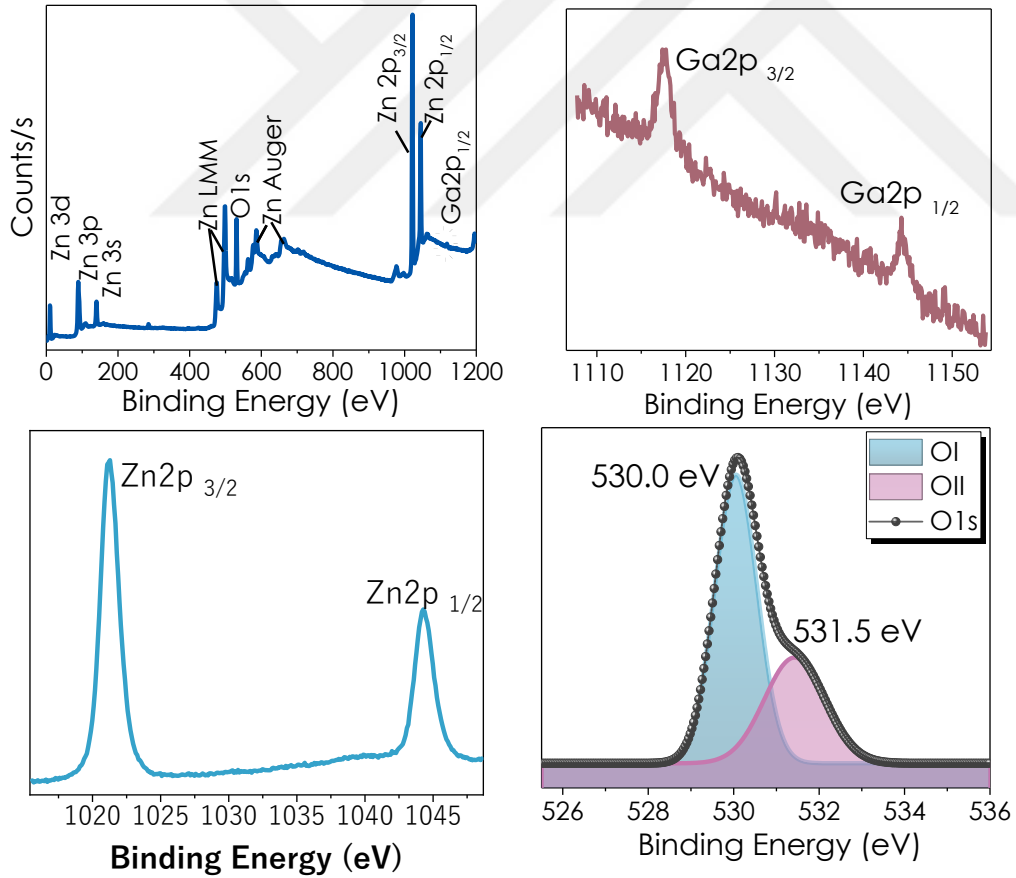


Şekil 3.37: Ga:ZnO NÇ ince filmine ait elementsel haritalama sonuçları.



Şekil 3.38: ZnO NÇ ve Ga:ZnO NÇ örneklerine ait PL analiz sonuçları.

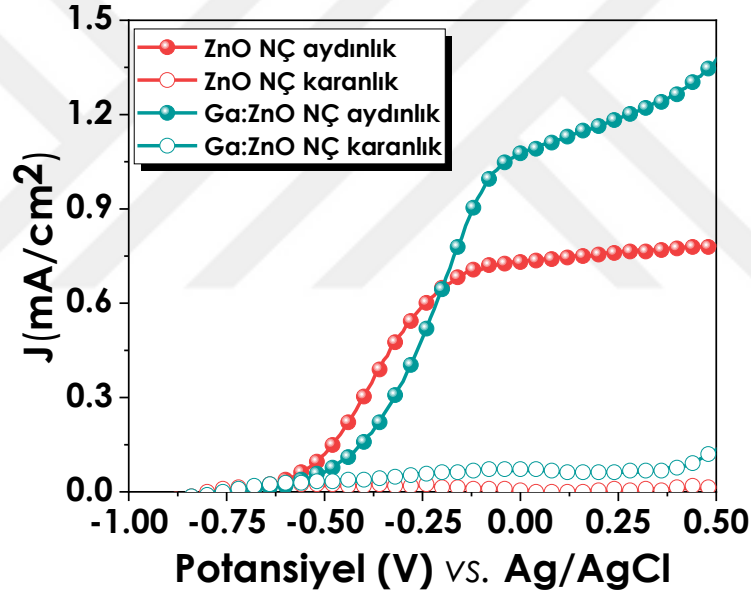
Şekil 3.39’de Ga:ZnO örneğine ait XPS analiz sonuçları verilmektedir. Şekil 3.38’deki A grafiğinde Ga:ZnO NÇ örneğine ait Zn ve O elementlerinin bağlanma enerjileri görülmektedir. Aynı grafikte yer alan Ga 2p pikininde oldukça düşük şiddette olduğu gözlemlenmektedir. Diğer detay grafikler olan Şekil 3.39’deki B ve C grafiklerinde ise her bir elementin karakteristik pikleri daha net gözlemlenebilmektedir. Ga<sup>+3</sup> ile ilgili olan Ga 2p<sub>3/2</sub> ve Ga 2p<sub>1/2</sub> pikleri 1117,6 eV ve 1144,2 eV’ da bulunmaktadır. Zn<sup>+2</sup> oksidasyon basamağına ait Zn 2p<sub>3/2</sub> ve Zn 2p<sub>1/2</sub> pikler ise sırasıyla 1021,3 eV ve 1044,4 eV’ da gözlemlenmiştir. O 1s grafiği Şekil 3.39 D grafiğinde olduğu gibi Gaussian pikleri oksijen ve yüzeydeki hidroksil gruplardan tespit edilenler şeklinde sırasıyla 530 ve 531.5 eV’da yer alan ikiye ayrıştırılabilmektedir.



Şekil 3.39: Ga:ZnO ince filmine ait XPS analiz sonuçları.

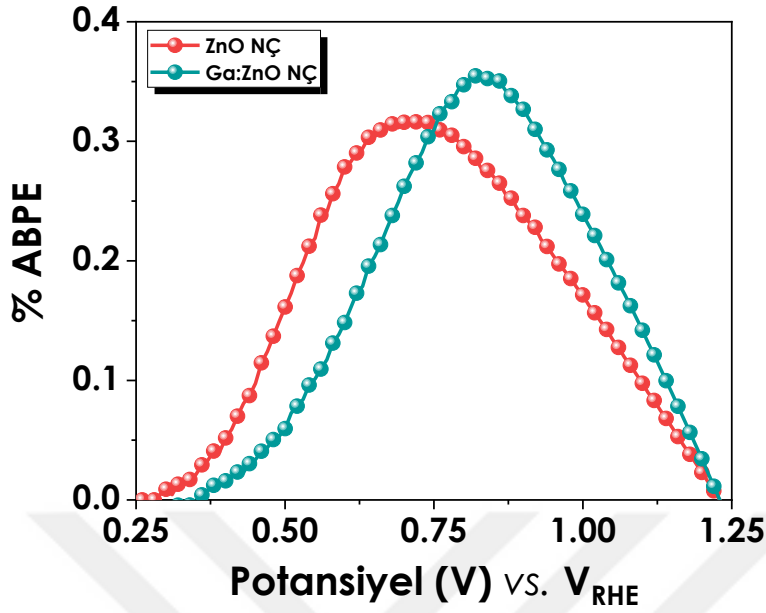


Hazırlanan Ga:ZnO NÇ örneğinin karanlık ve AM 1.5 aydınlatma koşullarında foto-elektrokimyasal performans analiz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ga katkılamanın foto-elektrokimyasal performans üzerindeki etkiyi gözlemleyebilmek adına Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ örneklerine ait potansiyele karşılık akım yoğunluğu grafiği karşılaştırmalı olarak Şekil 3.40'da verilmektedir. Grafiktende görüleceği üzere Ga katkılı ZnO nano çiçek ince filmi saf ZnO nano çiçek ince filmine nazaran 0V'da daha yüksek akım üretmiştir. Ga:ZnO NÇ ince filminin karanlıkta neredeyse akım üretmemesi de Ga katkılama işleminin ZnO NÇ filminin foto-hassasiyetini koruduğunu göstermektedir.



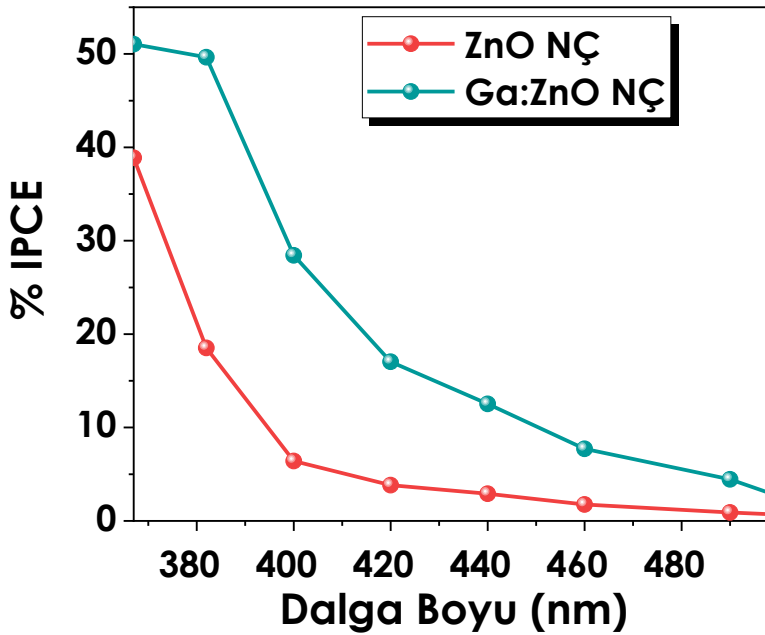
Şekil 3.40: Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ ince filmlerine ait potansiyele karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

Şekil 3.41'de verilen potansiyele karşılık akım yoğunluğu değerleri 3.2 formülü kullanılarak %ABPE değerleri hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.41'de verilmektedir. Ga katkılama ile %ABPE değerinde de artış gözlemlenmiştir.



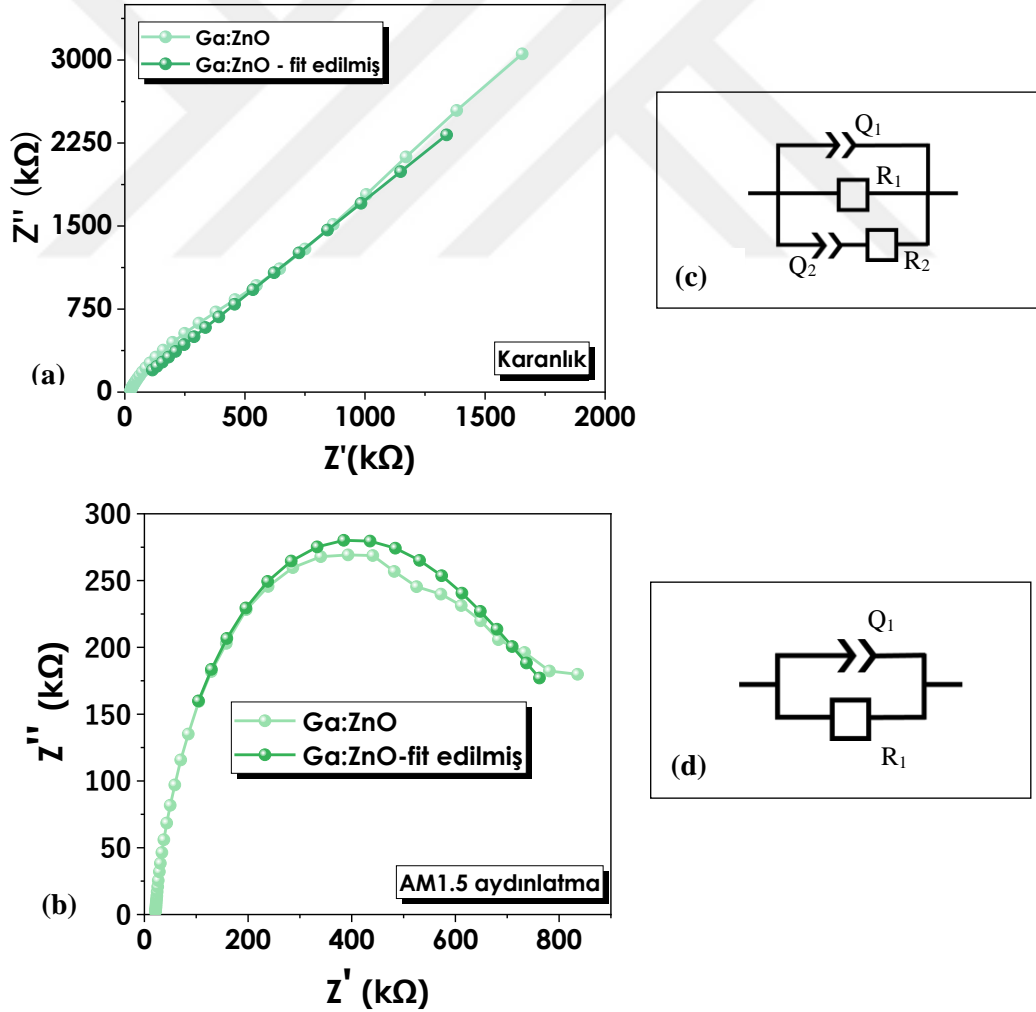
Şekil 3.41: Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ potansiyele karşılık % ABPE grafikleri.

Ga katkılı ZnO nano çiçek ince film monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılarak elde edilen değerler ile %IPCE değeri hesaplanmıştır. Şekil 3.42’de Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ ince filmlerine ait %IPCE değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Katkılama sonucunda 367 nm dalga boyunda elde edilen verimin %38’den %52’ye yükseldiği aynı şekilde artan dalga boyu ile verimdeki düşüşünde katkılama olmayan ZnO ince filmine kıyasla daha az olduğu görülmüştür.



Şekil 3.42: Ga:ZnO NÇ ve ZnO NÇ ince filmlerine ait %IPCE grafikler.

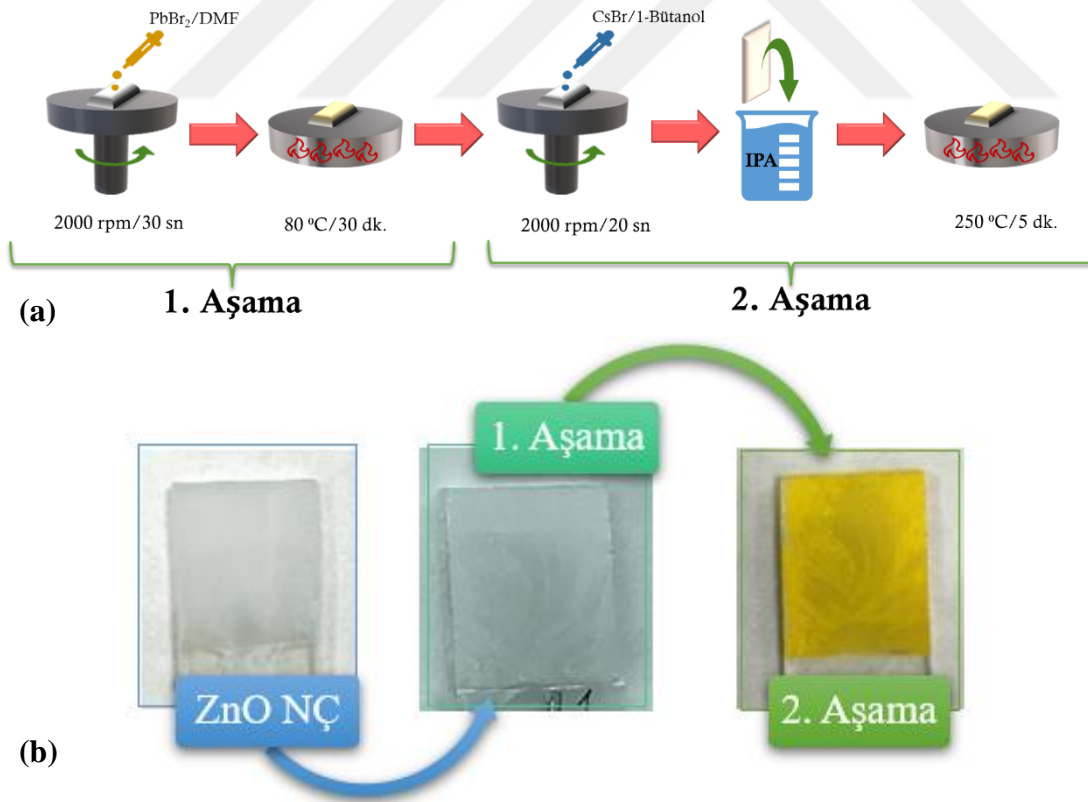
Ga katkılı ZnO NÇ örneği de %1'lik Ga katkısının fotoanot ve katot elektrot ile elektrolit arasında yük taşıma proseslerine etkisinin gözlemlenebilmesi adına elektrokimyasal empedans analizine tabi tutulmuştur. Ölçümler ZnO NÇ örneğinde olduğu gibi  $10^2$ -  $10^6$  Hz frekans aralığında karanlık ve AM1.5 aydınlatma koşullarında alınmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.43 A ve B'de verilmektedir. Şekil 3.43 C'de karanlıkta elde edilen sonuç fit edilirken, D'de ise AM1.5 aydınlatmada elde edilen sonuç fit edilirken kullanılan elektrokimyasal devrelerin şematik gösterimi verilmiştir. Burada R örnek ışığa maruz bırakıldığında her iki elektrotta oluşan dirençleri, Q ise sabit faz elemanlarını temsil etmektedir. Şekil 3.43'de verilen grafiklerden de görüleceği üzere aydınlatma ile direnç oldukça düşmektedir. Bu da elektrot ile elektrolit arasında meydana gelen yük transferini arttırdığını göstermektedir.



Şekil 3.43: A) ZnO NÇ örneğinin karanlık B) AM1.5 aydınlatma koşullarında  $10^2$ -  $10^6$  Hz frekans aralığında elde edilen elektrokimyasal empedans ölçüm sonuçları C) Grafikler fit edilirken kullanılan devrenin şematik gösterimi.

### 3.4. Perovskit tabaka olarak CsPbBr<sub>3</sub> ince filminin üretilmesi

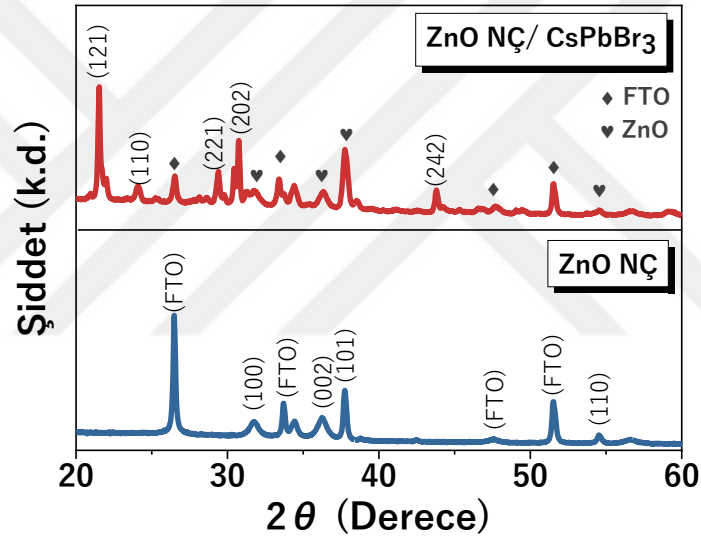
Elektron taşıyıcı tabaka olarak TiO<sub>2</sub> veya ZnO ince filmleri kaplanmış olan alt taşlara perovskit tabaka olarak CsPbBr<sub>3</sub> ince filmi kaplanır. 734 mg kurşun bromür (PbBr<sub>2</sub>), 2 ml N,N-dimetilformamid (DMF) çözeltisi içerisinde 80 °C’de 30 dakika karıştırılarak çözdürülerek 1M’lık çözelti elde edilir. Hazırlanan sıcak çözelti elektron taşıyıcı tabaka kaplı olan alt taşlara döndürmeli kaplama yöntemi ile 2000 rpm, 30 saniye koşullarında kaplanır ve 80 °C’de 30 dakika bekletilerek kurutulur. Bu işlemin ardından 0,07 M’lık sezyum bromür (CsBr) metanol çözeltisi yine 2000 rpm, 30 saniye koşullarında kaplanır ve örnek isopropanol ile yıkanarak fazla DMF uzaklaştırılır, 250 °C’de 5 dakika bekletilerek CsPbBr<sub>3</sub> katmanı elde edilir. Şekil 3.44 (a)’da perovskit katman üretim basamaklarının şematik gösterimi, (b)’de ise perovskit kaplanan ZnO NÇ örneğine ait görseller verilmektedir.



Şekil 3.44: (a) Perovskit ince film üretim sürecinin şematik görselleri (b) üretim basamaklarına göre ince film görselleri.

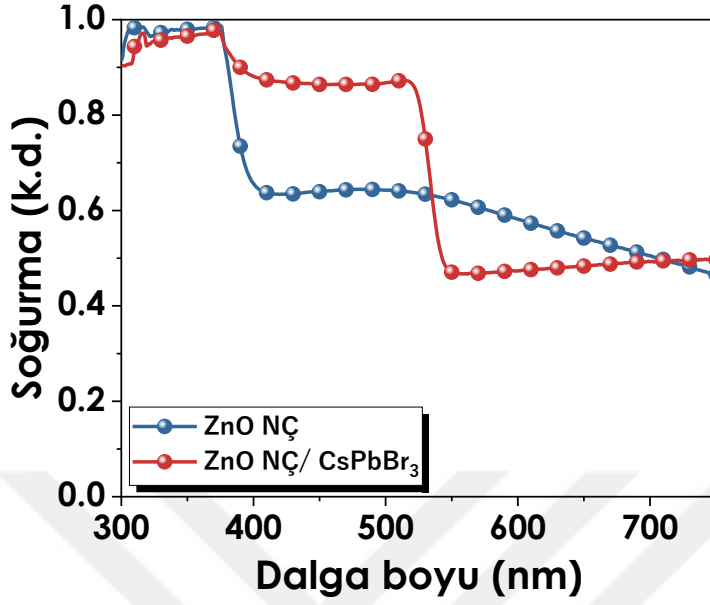
### 3.4.1. Sonuçlar ve Bulgular

CsPbBr<sub>3</sub> kaplı ZnO ince filmler kristal yapı tayini için XRD analizine tabi tutulmuştur. Şekil 3.45’de karşılaştırmalı olarak ZnO N ve ZnO N/ CsPbBr<sub>3</sub> örneklerinin XRD analizleri verilmektedir. CsPbBr<sub>3</sub> ince filmine ait (121), (110), (221), (202) ve (242) düzlem pikleri gözlemlenmiştir. Aynı zamanda alt katmandaki ZnO tabakasına ve alt taştta bulunan FTO tabakası ait düzlem pikleri de gözlemlenmiştir. XRD analizi sonucuna göre CsPbBr<sub>3</sub> ince filminin kristal yapısını ortorombik (ICSD #97851) olduğu görölmektedir



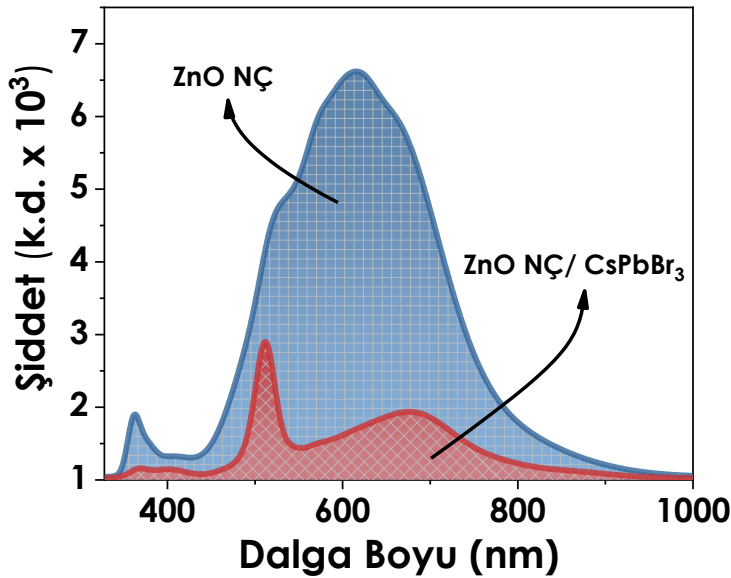
Şekil 3.45: ZnO N ve ZnO N/ CsPbBr<sub>3</sub> örneklerinin XRD analiz sonuçları.

Şekil 3.46’da ZnO N ve ZnO N/ CsPbBr<sub>3</sub> örneklerine ait dalga boyu-soğurma grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere elektron taşıyıcı tabaka üzerine perovskit tabaka çıkılarak yaklaşık olarak 400 ile 530 nm dalga boyları arasındaki soğurma kabiliyeti arttırılmıştır. Bu sayede gelen ışıktan daha fazla yararlanılabilecek ve daha fazla akım üretilebilecektir.



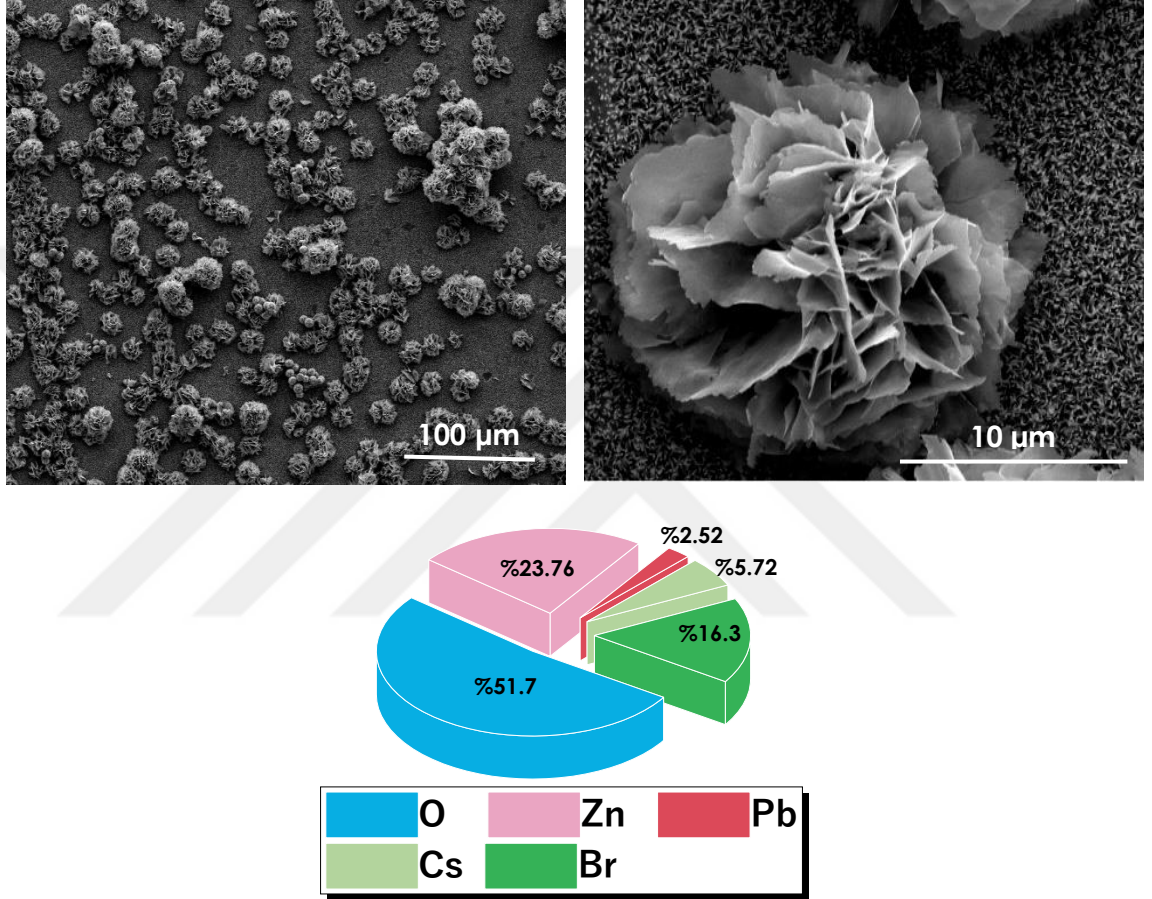
Şekil 3.46: ZnO NÇ ve ZnO NÇ/CsPbBr<sub>3</sub> örneklerine ait UV/Vis grafikleri.

ZnO NÇ ve ZnO NÇ/CsPbBr<sub>3</sub> örneklerine ait fotoluminesans- dalga boyu grafikleri de karşılaştırmalı olarak Şekil 3.47’de verilmiştir. Şekil 3.46’de verilen soğurma grafiği birlikte değerlendirildiğinde soğurma kabiliyeti ve foto-lüminesans şiddeti ters orantılı olduğu görülmektedir. ZnO elektron taşıyıcı tabaka üzerine CsPbBr<sub>3</sub> perovskit tabakası kaplanmasıyla örneğin soğurma kabiliyeti artmış bununla birlikte PL şiddeti azalmıştır.



Şekil 3.47: ZnO NÇ ve Perovskit kaplı ZnO NÇ örneklerine ait PL grafikleri.

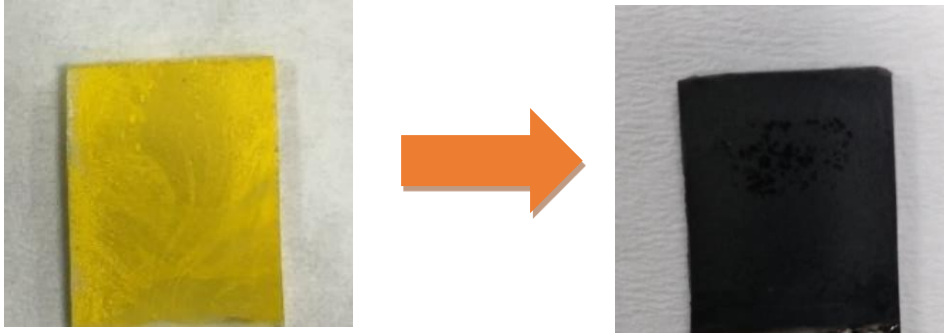
ZnO nano çiçek ince filmin CsPbBr<sub>3</sub> perovskit tabakası çıkıldıktan sonra morfolojide oluşabilecek değişiklikleri saptamak için yapılan SEM analiz sonucunda elde edilen görüntüler ve EDAX element analizi Şekil 3.48’de verilmektedir. Perovskit kaplama işlemleri sonucunda nano çiçek morfolojilerinin korunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.48: ZnO NÇ/ Perovskit kaplı örneğe ait SEM görüntüleri ve EDAX grafiği.

### 3.5. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak C ince filminin üretilmesi

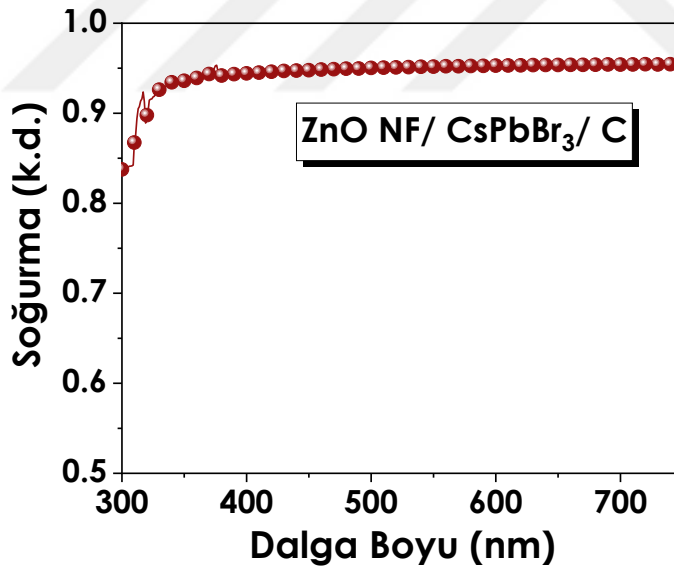
FTO kaplı cam alt taşlar üzerine sırasıyla önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde elektron taşıyıcı tabaka olarak ZnO NÇ ve perovskit tabaka olarak CsPbBr<sub>3</sub> ince filmleri kaplanmıştır. Hazırlanan örnekler üzerine C solüsyonu damlatılarak oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Bu işlem yaklaşık 10 dakika sürmektedir ve 3 kez tekrarlandıktan sonra 80 °C’de kurutulmuştur. Şekil 3.48’de ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> örneğinin C kaplamadan önce ve sonraki görselleri verilmektedir.



Şekil 3.48: C kaplama yapılmadan önce ve sonraki ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> örnek görselleri.

### 3.5.1. Sonuçlar ve Bulgular

ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ C örneğine ait UV/Vis analiz sonucu Şekil 3.49'de verilmektedir. C kaplanmanın etkisi ile yansımaya ve geçirgenliğe minimuma indirilmiş, soğurma kabiliyeti ise maksimuma taşınmıştır.

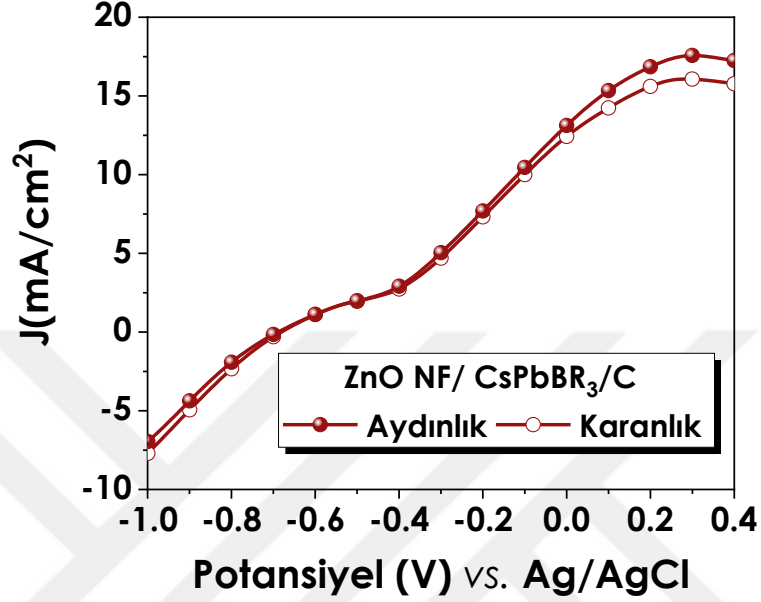


Şekil 3.49: ZnO NÇ/CsPbBr<sub>3</sub>/ C örneğine ait UV/Vis grafiği.

Elektron taşıyıcı, perovskit ve boşluk taşıyıcı tabaklarının üst üste kaplanmasıyla elde edilen perovskit güneş pilinin foto anot olarak kullanılıp kullanılmayacağı test edilmek amacıyla karanlık ve AM1.5 aydınlatma koşulları altında ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ C örneği foto-anot olarak kullanılarak foto-elektrokimyasal ölçüm sistemine yerleştirilerek analiz yapılmıştır. Yapılan ölçümden elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel grafiği Şekil 3.50'de verilmiştir. Her ne kadar Şekil 3.49'da verilen

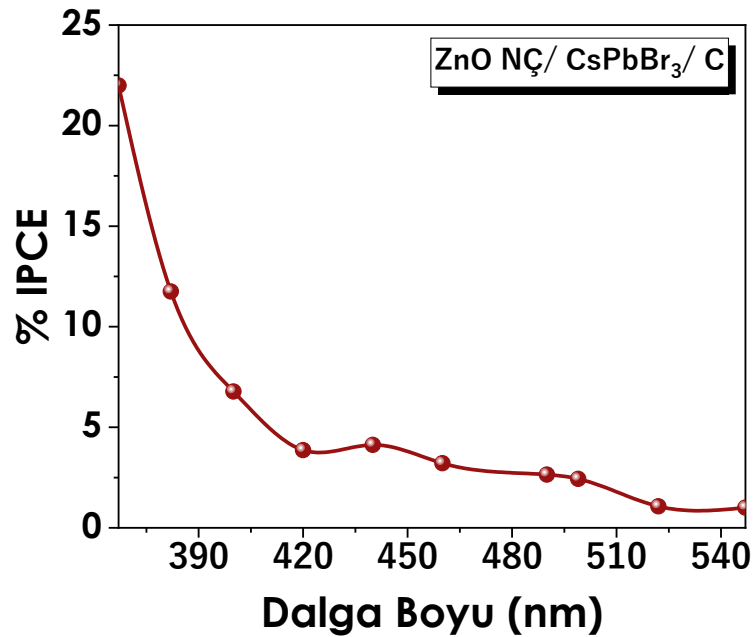


soğurma grafiğinden soğurma kabiliyetinin maksimuma yaklaştığı gözlemlenmiş olsa da Şekil 3.50'deki grafikten örnek 0V'da ışığa maruz kaldığında aydınlık ve karanlıkta da neredeyse aynı oranda akım ürettiği gözlemlenmiştir



Şekil 3.50: ZnO NF/ CsPbBr<sub>3</sub>/ C örneğine ait akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.

ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ C örneğinin monokromatik ışık altında yapılan analizi sonucunda elde edilen %IPCE değer grafiği Şekil 3.51'de verilmektedir. 367 nm dalga boyunda %22 IPCE elde edilmiştir.



Şekil 3.51: ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ C örneğine ait %IPCE grafiği

### 3.6. Boşluk taşıyıcı tabaka olarak CuI ince filminin üretilmesi

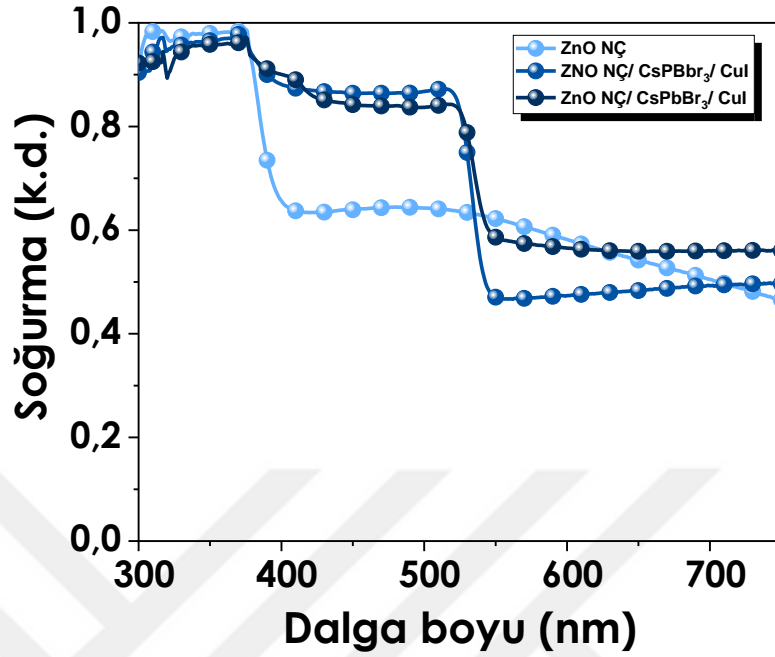
Elektron taşıyıcı katman üzerine perovskit tabaka çıkılmış olan örnek üzerine boşluk taşıyıcı tabaka olarak bakır iyodür (CuI) ince filmi döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Hazırlanan 10 mg/mL CuI-asetonitril çözeltisi döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak 3000 rpm, 60 saniye koşullarında ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> örneği üzerine kaplanıp 120 °C’de 5 dakika bekletilerek tavlınır. Şekil 3.52’de CuI kaplamadan önce ve sonraki ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> örnek görselleri verilmektedir. Görsellerden de görüleceği üzere transparan CuI tabakanın kaplanması örnek renginde değişikliğe sebep olmamıştır.



Şekil 3.52: CuI kaplamadan önce ve sonraki ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> örnek görselleri.

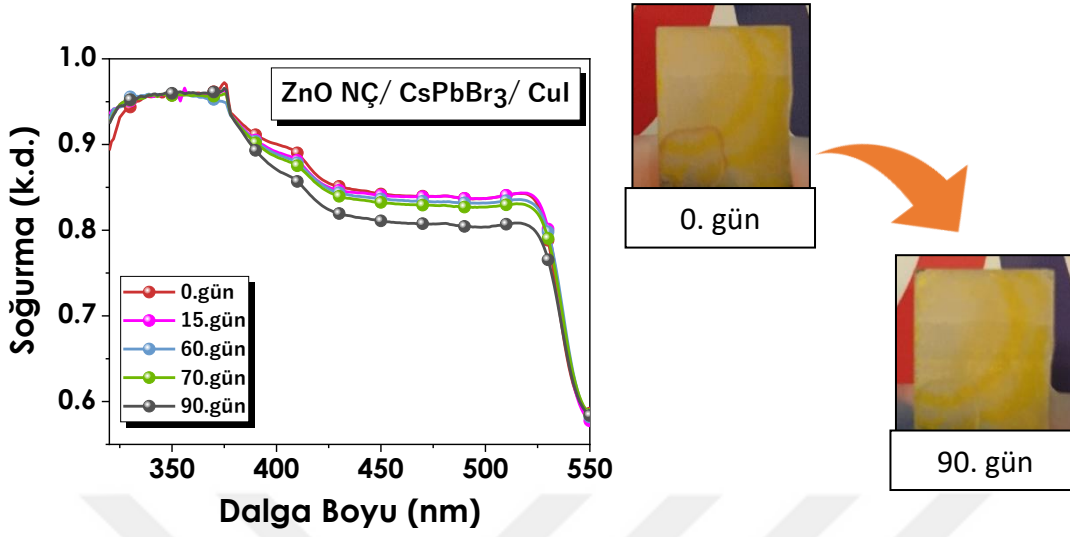
#### 3.6.1. Sonuçlar ve Bulgular

Elektron taşıyıcı, perovskit ve boşluk taşıyıcı tabakaların üst üste çıkılarak p-i-n yapısına sahip perovskit güneş pili elde edilmiştir. Şekil 3.53’de kaplamaların üst üste yapılmasıyla örneğin soğurma kabiliyetindeki değişimin gelen ışın dalga boyuna bağlı olarak grafiği verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere CuI boşluk taşıyıcı tabakanın kaplanmasıyla örneğin 550 ile 750 nm dalga boyları arasındaki soğurma kabiliyeti artmıştır. Bu sayede farklı dalga boylarında gelen ışıktan daha fazla yararlanılabilecektir. Aynı zamanda CuI boşluk taşıyıcı tabakanın perovskit katman için koruyucu bir bariyer görevi görüp perovskitin hava ile temasını geciktirerek bozunması geciktirmesi de beklenmektedir. Böylece perovskit güneş hücresinin daha uzun ömürlü olması hedeflenmektedir.



Şekil 3.53: ZnO NÇ, ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>, ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI kaplı örneklerin UV/Vis analiz sonuçları.

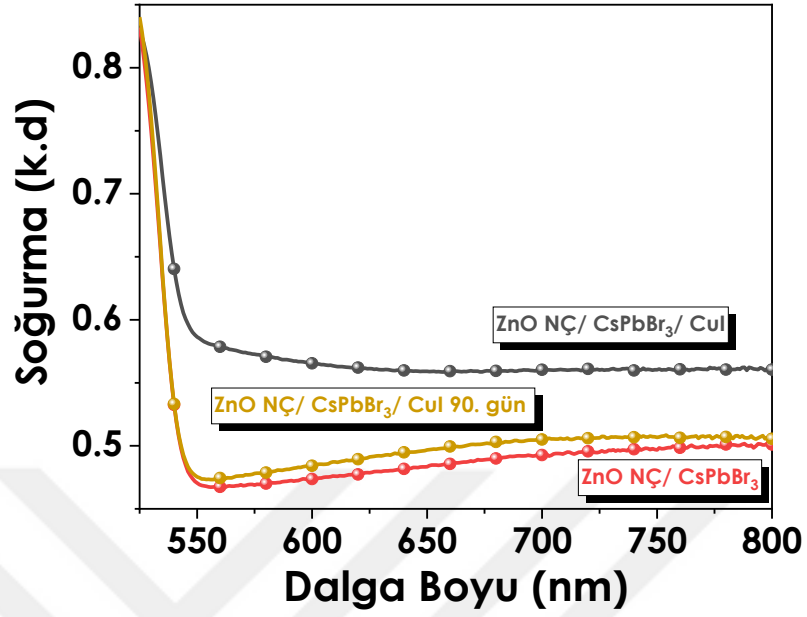
ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI örneğine oda koşullarında yaşlandırma testi uygulanmıştır. Yaşlandırma testi perovskitin kararlılığını ölçmek için örneği oda koşullarında bırakılması herhangi bir yan işlem olmadan sadece düzenli aralıklarla UV/Vis ölçümlerinin alınmasıdır. Tez kapsamında hazırlanan örnek 90 gün boyunca yaşlandırmaya maruz bırakılmış ve düzenli aralıklarla ölçüm alınmıştır. Bu ölçümlerden alınan değerler Şekil 3.54'de verilmektedir. Yaşlandırma test sonuçları incelendiğinde örnekten alınan 0. Gün ve 15. Gün ölçümleri arasında oldukça az bir fark olduğu, 15. Gün ile 60. Gün sonuçları arasında da fark oldukça az olduğu gözlemlenmektedir. 60. Günden sonra soğurma kabiliyetinin öncesine kıyasla daha hızlı azaldığı görülmektedir. 70. ve 90. Günlerde alınan ölçümlerin arasındaki farkın 0-60. Gün arasındaki farka kıyasla çok daha fazla olduğu bariz bir şekilde görülmektedir.



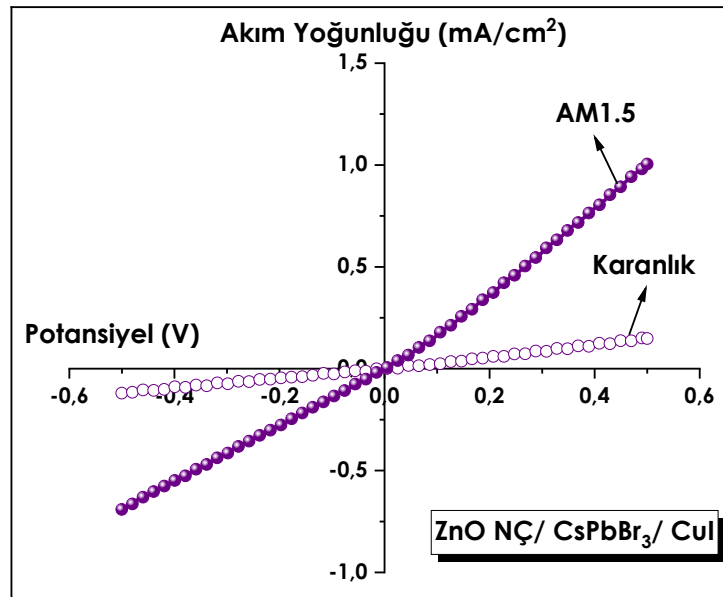
Şekil 3.54: Yaşlandırma testine tabi tutulan ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI örneğine ait UV/vis grafiği ve örnek görselleri.

Boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılan CuI ince filmin perovskit katman için koruyucu görevi görüp görmediği anlaşılabilmesi adına ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI örneğinin yaşlandırma test sonucunda elde edilen UV/Vis grafikleri, CuI ince film kaplanmamış ve yaşlandırmaya maruz kalmamış ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> örneğinin UV/Vis grafiği ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3.55’de verilmiştir. Şekil 3.55’deki grafik incelendiğinde 90 gün yaşlandırmaya maruz kalan ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI örneğinin soğurma kabiliyeti yaşlandırma yapılmamış ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> örneğinin soğurma kabiliyetinin az bir farkla da olsa üzerinde olduğu görülmektedir.

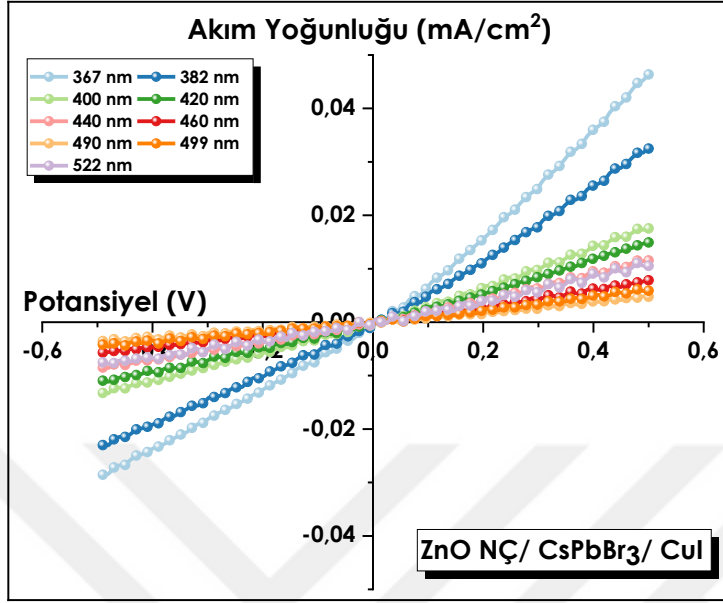
ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> /CuI örneği ışık hassasiyeti analizi için J-V testine etabi tutulmuştur. -0,5 ile 0,5 V aralığında potansiyel uygulanarak, karanlık ve AM1.5 aydınlatma koşullarında elde edilen potansiyele karşılık akım yoğunluğu grafiği Şekil 3.56’te verilmiştir. Grafikteki karanlık ve aydınlık arasındaki fark örneğin ışık hassasiyetini göstermektedir. ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> /CuI örneğinin monokromatör ışık kaynağı kullanılarak farklı dalga boylarında aydınlatılması sonucunda elde edilen potansiyele karşılık akım yoğunluğu grafiği ise Şekil 3.57’de verilmektedir. En yüksek akım yoğunluğu 367 nm dalga boyuna sahip ışık ile aydınlatıldığında elde edilmiştir.



Şekil 3.55: ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI 0.gün (yaşlandırma testine tabi tutulmadan önce) ve yaşlandırma testine tabi tutulan ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI ve ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub> örneklerine ait UV/Vis analiz grafikleri.



Şekil 3.56: ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI örneğine ait AM1.5 aydınlatma koşullarında potansiyele karşılık akım yoğunluğu grafiği.



Şekil 3.57: ZnO NÇ/ CsPbBr<sub>3</sub>/ CuI örneğinin farklı dalga boyuna sahip aydınlatmalar altında potansiyel-akım yoğunluğu grafiği.

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında tandem perovskit foto-elektrokimyasal güneş pilleri için elektron taşıyıcı tabakaların geliştirilmesi kapsamında literatürde yaygın bir şekilde kullanılan  $TiO_2$  yerine doğa dostu ve maliyet etkin üretim yöntemleri kullanılarak ZnO ince filmler üretilmiştir. Nano çubuk, nano tel ve nano çiçek olmak üzere üç farklı ZnO ince film üretilmiştir. 1B nano yapılara nazaran 3B nano yapıda nano boyutta yüzey alanının artışı ile daha fazla ışık soğurma sağlanmıştır. Aynı zamanda 3B nano yapı sayesinde ince film yüzeyindeki yansıma ve saçılmalardan kaynaklı kayıplar da minimize edilmiştir. Böylelikle gelen ışıktan daha fazla faydalanmış ve daha fazla akım üretilmiştir. 3B ZnO ince film perovskit güneş pilinin alt katmanında yer aldığıda üzerine kaplanan perovskit malzeminnide yüzey alanının artmasına ve daha fazla ışık soğurmasını sağlamıştır. Literatürde gözenekli  $TiO_2$  ince film yapısı ile sağlanan iç yapıdaki saçılmalardan faydalanma etkisi ZnO nano yapı ile elde edilmiştir. 3 boyutlu nano yapıya sahip ZnO nano çiçek ince filmi üretiminde kimyasal banyo solüsyonu için pH optimizasyonu yapılarak maksimum verim iyileştirilmiştir. Çalışmalarda elektron ve boşluk taşıyıcı tabakaların etkisinin gözlemlenebilmesi için perovskit katman sabit tutulmuştur. Perovskit malzeme olarak inorganik ve çevre koşulları daha dayanıklı olmasından dolayı  $CsPbBr_3$  tercih edilmiştir. Boşluk taşıyıcı tabakaların geliştirilmesi kapsamında ise perovskit güneş pilinin foto-anot olarak kullanılabilceği çalışmalar için C, perovskit güneş pilinin foto anot ile tandem yapılabileceği çalışmalar için ise CuI ince film üretilmiştir. Yapılan yaşlandırma testinin sonuncun CuI ince filmin aynı zamanda perovskit katman için oda koşullarında koruyucu katman görevi de gördüğü gözlemlenmiştir.





## 5. KAYNAKLAR

- [1] **Rabaia M. K. H., Abdelkareema M., Sayed E. T., Elsaid K., Chae K., Wilberforce T., Olabi A.G.,** (2021). *Environmental impacts of solar energy systems: A review*, 745, 141989.
- [2] **Hisatomi, T., Domen, K.,** (2019). *Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts.*
- [3] **Rosen, M. A., Koohi-Fayegh, S.,** (2016). *The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems*, Energy, Ecology and Environment, 1, 10-29.
- [4] **Green, M. A.,** (2009). *The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 17, 183-189.
- [5] **O'Regan, B., Gratzel, M.,** (1991). *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*, Nature, 353, 737–740.
- [6] **Sharma, S. K., Khurma, A.,** *Solar Cells: From Materials to Device Technology*, (Sf. 57), Switzerland, Springer, (2020).
- [7] **Pan, H., Zhao, X., Gong, X., Li, H., Ladi, N. H., Zhang, X. L., Huang, W., Ahmad, S., Ding, Liming Y. S., Wang M., Fu Y.,** (2020). *Advances in design engineering and merits of electron transporting layers in perovskite solar cells*, RSC Materil Horizon, 7, 2276.
- [8] **Green, M. A., Ho-Baillie, A., Snaith, H. J.,** (2014). *The emergence of perovskite solar cells*, Nature Photonics, 8, 506-514.
- [9] **Park, N.,** (2015). *Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology*, Materials Today, 18, 65-72.
- [10] **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.

- [11] **Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T.,** (2009). *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells*, Journal of American Chemical Society, 131, 6050-6051.
- [12] **Im, J., Lee, C., Lee, J., Park, S., Park, N.,** (2011). *6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell*, Nanoscale, 3, 4088.
- [13] **Zheng, L., Wang, J., Xuan, Y., Yan, M., Yu, X., Peng, Y., Cheng, Y.,** (2019). *A perovskite/silicon hybrid system with a solar-to-electric power conversion efficiency of 25.5%*, RSC Journal of Material Chemistry A, 7, 26749.
- [14] **Lee, J., Bae, S., Marco, N. D., Hsieh, Y., Dai, Z., Yang, Y.,** (2017). *The role of grain boundaries in perovskite solar cells*, Materials Today Energy, 1-12.
- [15] **Lee, J., Dai, Z., Han, T., Choi, C., Chang, S., Lee, S., Marco, N. D., Zhao, H., Sun, P., Huang, Y., Yang Y.,** (2018), *2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells*, Nature Communication, 9, 3021.
- [16] **Li, M., Wang, Z., Liang, M., Liu, L., Wang, X., Z. Sun, Xue, S.,** (2018). *Low-Cost Carbazole-Based Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Influence of S,N-Heterocycle*, ACS Journal of Physical Chemistry C, 42, 24014-24024.
- [17] **Yang, S., Wang, Y., Liu, P., Cheng, Y., Zhao, H. J., Yang, H. G.,** (2016). *Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules*, Nature Energy, 1, 1-7.
- [18] **Chen, W., Li, X., Li, Y., Li Y.,** (2020). *A review: crystal growth for high-performance all-inorganic perovskite solar cells*, RSC Energy and Environmental Science, 13, 1971.
- [19] **Wang, Y., Liu, X., Zhang, T., Wang, X., Kan, M., Shi, J., Zhao Y.,** (2019). *The Role of Dimethylammonium Iodide in cspb13 Perovskite Fabrication: Additive or Dopant?*, Angewandte Chemie, 131, 16844 – 16849.

- [20] **Kim, D., Lee, D., Kim, S. M., Park, W., Sim, W.,** (2020). *Photoelectrochemical Water Splitting Reaction System Based on Metal-Organic Halide Perovskites*, 13, 210.
- [21] **Moniruddin, M, Ilyassov, B., Zhao, X., Smith, E., Serikov, T., Ibrayev, N., Asmatulu, R., Nuraje, N.,** (2018). *Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications*, *Materials Today Energy*, 7, 246-259.
- [22] **Da, P., Cha, M., Sun, L., Wu, Y., Wang, Z., Zheng G.,** (2015). *High Performance Perovskite Photoanode Enabled by Ni Passivation and Catalysis*, *ACS Nano Letters*, 15, 3452-3457.
- [23] **Hoang, P. T., Salazar, N., Porkka, T. N., Joshi, K., Liu, T., Dickens, T. J., Yu, Z.,** (2016). *Engineering Crack Formation in Carbon Nanotube-Silver Nanoparticle Composite Films for Sensitive and Durable Piezoresistive Sensors*, *Nanoscale Research Letters*, 11, 422.
- [24] **Wang, C., Yang, S., Chen, X., Wen, T., Yang, H. G.,** (2017). *Surface-functionalized perovskite films for stable photoelectrochemical water splitting*, *RSC Journal of Material Chemistry A*, 5, 910.
- [25] **Nam, S., Mai, C. T. K., Oh, I.,** (2018). *Ultrastable photoelectrodes for solar water splitting based on organic metal halide perovskite fabricated by lift-off process*, *ACS Applied Materials Interfaces*, 17, 14659–14664.
- [26] **Roy, P., Sinha, N. K., Tiwari, S., Khare, A.,** (2020). *A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status*, *Solar Energy*, 198, 665-688.
- [27] **Kim, H., Lee, C., Im, J., Lee, K., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S., Humphry-Baker, R., Yum, J., Moser, J. E., Gratzel, M., Park N.,** (2012). *Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%*, *Scientific Reports*, 2- 591.
- [28] **Hussain, I., Tran, H. P., Jaksik, J., Moore, J., Islam, N., Uddin, M. J.,** (2018). *Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell*, *Emergent Materials*, 1, 133-154.

- [29] **Hossain, I. M., Hudry, D., Mathies, Abzieher, T., Moghadamzadeh, F., S., Rueda-Delgado, D., Schackmar, F., Bruns, M., Andriessen, R., Aernouts, T., Giacomo, F. D., Lemmer, U., Richards, B. S., Paetzold, U. W., Hadipour A.,** (2019). *Scalable Processing of Low-Temperature TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for High-Efficiency Perovskite Solar Cells*, ACS applied Energy Materials, 2, 47-58.
- [30] **Song, Z., Wathage, S. C., Phillips, A. B., Heben M. J.,** (2016). *Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications*, Journal of Photonics for Energy, 6, 022001.
- [31] **Fu, K. Ho-Baillie, An. W. Y., Mulmudi, H. K., Trang, P. T. T.,** Perovskite Solar Cells Technology and Practices, (Sf. 95), Apple Academic Press, USA, (2019).
- [32] **Salim, T., Sun, S., Abe, Y., Krishna, A., Grimsdale, A. C., Lam, Y. M.,** (2015). *Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance*, RSC Journal of Material Chemistry A, 3, 8943.
- [33] **Wang, R., Mujahid, M., Duan, Y., Wang, Z., Xue, J., Yang Y.,** (2019). *A Review of Perovskites Solar Cell Stability*, Advanced Functional Materials, 29, 1808843.
- [34] **Zuo, C., Bolink, H. J., Han, H., Huang, J., Cahen, D., Ding, L.,** (2016). *Advances in Perovskite Solar Cells*, Advanced Science, 3, 1500324.
- [35] **Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A., Snaith, H. J.,** (2013). *Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells*, RSC Energy and Environmental Science, 6, 1739.
- [36] **Liu, M., Johnston, M. B., Snaith, H. J.,** (2013). *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*, Nature, 501, 395.

- [37] **Liu, D., Kelly, T. L.,** (2014). *Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques*, *Nature Photonics*, 8, 133.
- [38] **Wang, Q., Chueh, C., Eslamian, M., Jen, A. K.,** (2016). *Modulation of *pedot:pss* *ph* for efficient inverted perovskite solar cells with reduced potential loss and enhanced stability*, *ACS Applied Material Interfaces*, 8, 32068-32076.
- [39] **Hu, L., Sun, K., Wang, M., Chen, W., Yang, B., Fu, J., Xiong, Z., Li, X., Tang, X., Zang, Z., Zhang, S., Sun, L., Li, M.,** (2017). *Inverted Planar Perovskite Solar Cells with a High Fill Factor and Negligible Hysteresis by the Dual Effect of NaCl-Doped PEDOT:PSS*, *ACS Applied Material Interfaces*, 9, 43902–43909.
- [40] **Luo, D., Yang, W., Wang, Z., Sadhanala, A., Hu, Q., Su, R., Shivanna, R., Trindade, G. F., Watts, J. F., Xu, Z., Liu, T., Chen, K., Ye, F., Wu, P., Zhao, L., Wu, J., Tu, Y., Zhang, Y., Yang, X., Zhang, W., Friend, R. H., Gong, Q., Snaith, H. J., Zhu, R.,** (2018). *Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells*, *Science*, 360, 1442–1446.
- [41] **Noh, M. F. M., Teh, C. H., Daik, R., Lim, E. L., Yap, C. C., Ibrahim, M. A., Ludin, N. A., Yusoff, A. R. M., Jange, J. Teridi, M. A. M.,** (2018). *The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell*, *Journal of Material Chemistry C*, 6, 682.
- [42] **Juarez-Perez, E. J., Wußler, M., Fabregat-Santiago, F., Lakus-Wollny, K., Mankel, E., Mayer, T., Jaegermann, W., Mora-Sero, I.,** (2014). *Role of the selective contacts in the performance of lead halide perovskite solar cells*. *J Physical Chemistry Letters*, 5, 680-685.
- [43] **Zhang, Y., Liu, M., Eperon, G. E., Leijtens, T. C., McMeekin, D., Saliba, M., Zhang, W., Bastiani, M., Petrozza, A., Herz, L. M., Johnston, M. B., Lin, H., Snaith, H. J.,** (2018). *The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell*, *Journal of Material Chemistry C*, 6, 682-712.

- [44] **Singh, T., Singh, J., Miyasaka, T.,** (2016). *Role of Metal Oxide Electron-Transport Layer Modification on the Stability of High Performing Perovskite Solar Cells*, ChemSusChem, 9, 2559-2566.
- [45] **Mahmood, K., Sarwarb, S., Mehran, M. T.,** (2017). *Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties*, RSC Advances, 7, 17044.
- [46] **Zhang, Y., Liu, M., Eperon, G. E., Leijtens, T. C., McMeekin, D., Saliba, M., Zhang, W., Bastiani, M., Petrozza, A., Herz, L. M., Johnston, M. B., Lin, H., Snaith, H. J.,** (2015). *Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic–inorganic perovskite solar cells*, Material Horizon, 2, 315-322.
- [47] **Jiang, Q., Zhang, X., You, J.,** (2018). *SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells*, Small, 14, 1801154.
- [48] **Li, Y., Zhu, J., Huang, Y., Liu, F., Lv, M., Chen, S., Hu, L., Tang, J., Yaod, J., Dai, S.,** (2015). *Mesoporous SnO<sub>2</sub> nanoparticle films as electron-transporting material in perovskite solar cells*, RSC Advances, 5, 28424-28429.
- [49] **Dong, Q., Shi, Y., Wang, K., Li, Y., Wang, S., Zhang, H., Xing, Y., Du, Y., Bai, X., Ma, T.,** (2015) *Insight into perovskite solar cells based on SnO<sub>2</sub> compact electron-selective layer*, Journal of Physical Chemistry C, 19, 10212–10217.
- [50] **Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S., Morkoç, H.,** (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Applied Physics Review, 98, 041301.
- [51] **Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Ho-Baillie, A. W. Y.,** (2017). *Solar Cell Efficiency Tables (Version 49)*, Progress in Photovoltaics, 25, 3-13.
- [52] **Kamble, A. S., Sinha, B. B., Chung, K., Gil, M. G., Burungale, V., Park, C., Kim, J. H., Patil, P. S.,** (2014). *Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays*, Electrochimica Acta, 149, 386-393.

- [53] **Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., Dutt, A.,** (2020). *Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review*, *Nanomaterials*, 10, 857.
- [54] **Zhang, P. Wu, J., Zhang, T., Wang, Y., Liu, D., Chen, H., Ji, L., Liu, C., Ahmad, W., Chen, Z. D., Li S.,** (2018). *Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials*, *Advanced Materials*, 30, 1703737.
- [55] **Wang, K., Olthof, S., Subhani, W. S., Jiang, X., Cao, Y., Duan, L., Wang, H., Du, M., Liu, S.,** (2020). *Novel inorganic electron transport layers for planar perovskite solar cells: progress and prospective*, *Nano Energy*, 68, 104289.
- [56] **Rong, P., Ren, S., Yu Q.,** (2019). *Fabrications and Applications of ZnO Nanomaterials in Flexible Functional Devices-A Review*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 4, 336–349.
- [57] **Hou R., Fu Y. Q., Hutson D., Zhao C., Gimenez E., Kirk K. J.,** (2016). *Use of sputtered zinc oxide film on aluminium foil substrate to produce a flexible and low profile ultrasonic transducer*, *Ultrasonics*, 68, 54-60.
- [58] **Lin, C., Tsai, S., Chang, M.,** (2017). *Spontaneous growth by sol-gel process of low temperature ZnO as cathode buffer layer in flexible inverted organic solar cells*, *Organic Electronics*, 46, 218-225.
- [59] **Kayacı, F., Ozgit-Akgun, C., Donmez I., Bıyıklı, Uyar T.,** (2012). *Polymer–Inorganic Core–Shell Nanofibers by Electrospinning and Atomic Layer Deposition: Flexible Nylon–ZnO Core–Shell Nanofiber Mats and Their Photocatalytic Activity*, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11, 6185-6194.

- [60] **Rajagopalan, P., Singh, V., Palani, I. A.,** (2016). *Investigations on the influence of substrate temperature in developing enhanced response ZnO nano generators on flexible polyimide using spray pyrolysis technique*, Materials Research Bulletin, 84, 340-345.
- [61] **Kung, P., Li, M., Lin, P., Chiang, Y., Chan, C., Guo, T., Chen, P.,** (2018). *A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells*, Advanced Materials Interfaces, 5, 1800882.
- [62] **Altaf, Ç. T., Yolacan, D., Sankır, N. D.,** (2019). *Decoration of 3D ZnO nanoelectrodes with CuInS<sub>2</sub> for solar water splitting*, Materials Letters, 236, 710-714.
- [63] **Wang, Z. L.,** (2004). *Nanostructures of Zinc Oxide*, Materials Today, 26-33.
- [64] **Altaf, C. T., Abdullayeva, N., Coskun, O., Kumtepe, A., Yıldırım, I. D., Erdem, E. Liu, M., Bozbey, A., Agar, E. Sankır, M., Sankır, N. D.,** (2021). *Efficiency enhancement in photoelectrochemical water splitting: Defect passivation and boosted charge transfer kinetics of zinc oxide nanostructures via chalcopyrite/chalcogenide mix sensitization*, Physical Review Materials, 5, 125403.
- [65] **Kumar, M. H., Yantara, N., Dharani, S. Graetzel, M., Mhaisalkar, S., Boix, P. P., Mathews, N.,** (2013). *Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells*, RSC ChemComm, 49, 11089.
- [66] **Son, D., Im, J., Kim, H., Park, N.,** (2014). *11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System*, Journal of Physical Chemistry C, 30, 16567–16573.
- [67] **Shital, S., Dutta, V.,** (2015). *Proceedings of the 2015 COMSOL Conference, Pune, 2015, pp. 1–5.*
- [68] **Tang, J., Tseng, Z., Chen, L., Chu, S.,** (2016). *ZnO nanowalls grown at low-temperature for electron collection in high-efficiency perovskite solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 154, 18–22.



- [69] **Duan, J., Xu, H., Sha, W. E. I., Zhao, Y., Wang, Y., Yang, X., Tang, Q.,** (2019). *Inorganic perovskite solar cells: an emerging member of the photovoltaic community*, Journal of Material Chemistry A, 7, 21036.
- [70] **Cao, X., Zhang, G., Jiang, L., Cai, Y., Wang, Y., He, X., Zeng, Q., Chen, J., Jia, Y., Wei, Ji.,** (2021). *Achieving environment-friendly production of CsPbBr<sub>3</sub> films for efficient solar cells via precursor engineering*, RSC Green Chemistry, 23. 2104.
- [71] **Duan, J., Zhao, Y., He, B., Tang, Q.,** (2018). *High-Purity Inorganic Perovskite Films for Solar Cells with 9.72 % Efficiency*, Angewandte Chemie, 130, 3849-3853.
- [72] **Chen, H., Xiang, S., Li, W., Liu, H., Zhu, L., Yang, S.,** (2018). *Inorganic Perovskite Solar Cells: A Rapidly Growing Field*, Solar RRL, 2, 1700188.
- [73] **Tong, G., Ono, L. K., Qi, Y.,** (2019). *Recent Progress of All-Bromide Inorganic Perovskite Solar Cells*, Energy Technology, 1900961.
- [74] **Pitchaiya, S., Natarajan, M., Santhanam, A., Asokan, V., Yuvapragasam, A., Ramakrishnan, V. M., Palanisamy, S. E., Sundaram, S., Velauthapillai D.,** (2020). *A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application*, Arabian Journal of Chemistry, 13, 2526–2557.
- [75] **Kim, G., Choi, H., Kim, M., Lee, J., Son, S. Y., Park, T.,** (2020). *Hole Transport Materials in Conventional Structural (n-i-p) Perovskite Solar Cells: From Past to the Future*, Advanced Energy Materials, 10, 1903403.
- [76] **Arumugam, G. M., Karunakaran, S. K., Liu, C., Zhang, C., Guo, F., Wu, S., Mai, Y.,** (2021). *Inorganic hole transport layers in inverted perovskite solar cells: A review*, Nano Select, 2, 1081–1116.
- [77] **Christians, J. A., Fung, R. C. M., Kamat, P. V.,** (2014). *An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide*, Journal of American Chemical Society, 136, 758.

- [78] **Sepalage, G. A., Meyer, S., Pascoe, A., Scully, A. D., Huang, F., Bach, U., Cheng, Y., Spiccia, L.,** (2015). *Copper(I) Iodide as Hole-Conductor in Planar Perovskite Solar Cells: Probing the Origin of J–V Hysteresis*, *Advanced Functional Materials*, 25, 5650-5661.
- [79] **Dinçer, İ., Ahmed, M.,** (2019). *A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 2474 – 2507.
- [80] **Altaf, Ç. T., Şahsuvar, N. S., Abdullayeva, N., Coşkun, Ö., Kumtepe, A., Karagöz E., Sankır, M., Sankır, N. D.,** (2020). *Inverted Configuration of Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> on 3D-ZnO/ZnSnO<sub>3</sub> Bilayer System for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting*,
- [81] **Sankır, N. D., Sankır, M.,** *Photoelectrochemical solar cells*, Springer, (2018).
- [82] **Abdullayeva, N., Altaf, Ç. T., Mintas, M., Özer, A., Sankır, M., Sankır, N. D.,** (2019). *Investigation of strain effects on photoelectrochemical performance of flexible ZnO electrodes*, *Scientific Reports*, 9.1-14.
- [83] **Fujishima, A., Honda, K.,** (1972). *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, *Nature*, 238, 37.
- [84] **Bailie, C. D., McGehee, M. D.,** (2015). *High-efficiency tandem perovskite solar cells*, *MRS Bulletin*, 40, 682.
- [85] **Leijtens, T., Bush, K. A., Prasanna, R., McGehee, M. D.,** (2018). *Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors*, 3, 828-838.
- [86] **Gratzel, M.,** (2001). *Photoelectrochemical cells*, *Nature*, 414, 338-344.
- [87] **Gandla, S., Gollu, S. R., Sharma, R., Sarangi, V., Gupta, D.,** (2015). *Dual role of boron in improving electrical performance and device stability of low temperature solution processed ZnO thin film transistors*, *Applied Physics Letters*, 107, 152102.

- [88] **Jun, M., Park, S., Koh, J.,** (2012). *Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films*, *Nanoscale Research Letters*, 7, 639.
- [89] **G´omez, H., Olvera, M.,** (2006). *Ga-doped ZnO thin films: Effect of deposition temperature, dopant concentration, and vacuum-thermal treatment on the electrical, optical, structural and morphological properties*, *Materials Science and Engineering B*, 134, 20-26.
- Url-1 <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> Eriřim tarihi: 23.02.2022.

