



Performance comparison of planar and mesostructured perovskite solar cells

Mehmet Durmuş Çalışır^{ID}, Ali Kılıç^{ID}

TEMAG Laboratories, Faculty of Textile Technologies and Design, Istanbul Technical University, Istanbul, 34437, Turkey

Highlights:

- Fabrication of perovskite solar cells
- Effect of cell architecture on the performance
- Effect of sub layers on the perovskite formation

Keywords:

- Perovskite solar cell,
- Metal oxides,
- Cell architecture

Article Info:

Received: 08.03.2017

Accepted: 03.10.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416432

Acknowledgement:

This study was supported by TUBİTAK 214M371.

Correspondence:

Author: Ali Kılıç
e-mail: alikilic@itu.edu.tr
phone: +90 212 293 1300
2534

Graphical/Tabular Abstract

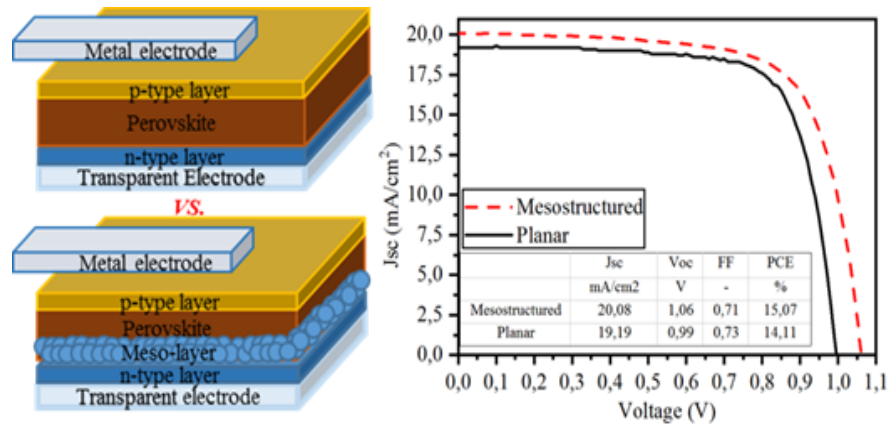


Figure A. Planar and mesostructured PSCs and their J-V performance

Purpose:

In this study, perovskite solar cells were fabricated using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites in planar and meso-structured architecture and relation between architecture and cell performance was investigated in detail.

Theory and Methods:

Perovskite solar cells are sensitized energy harvesting devices where photoelectron generation and collection efficiency are directly related with the amount and quality of photoactive layer and electron transfer layer, respectively. In this report, perovskite solar cells were fabricated with/without mesoporous layer and the effect of mesoporous layer on the performance of solar cell was investigated via XRD, UV-Vis spectrophotometer, I-V and EQE analysis. It is expected that meso-structured solar cells have higher light absorption, because of the larger amount of deposited photoactive layer. Also use of mesoporous layer provides higher contact surface between the perovskite and electron transfer layers.

Results:

According to XRD results, formation of perovskite structure was found to be more difficult in mesostructured cells. However, the solar cell performance of meso-structured PSCs was found 6,08% higher than the planar ones. Additionally light absorption performance was found to be much better for mesostructured solar cell. The mesostructured perovskite solar cell with a short circuit current of 20.08 mA/cm² and an open circuit voltage of 1.06 V exhibited the highest efficiency around 15.07%.

Conclusion:

The difference in solar efficiency records of the mesoporous and planar cells produced by the same procedures was 6,08%. However, the planar architecture was shown to be more advantageous, because of higher perovskite quality, fewer steps in the production and lack of need for high temperature to sinter the mesoporous layer.



Düzlemsel ve mesoyapılı perovskit güneş pillerinin performans açısından karşılaştırılması

Mehmet Durmuş Çalışır^{ID}, Ali Kılıç*^{ID}

TEMAG Laboratuvarı, İTÜ Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, İstanbul, 34437, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Perovskit güneş pillerinin üretimi
- Pil mimarisinin performansa etkisi
- Perovskit oluşumuna alt katman etkisi

Makale Bilgileri

Geliş: 08.03.2017

Kabul: 03.10.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416432

Anahtar Kelimeler:

Perovskit güneş pili,
Metal oksitler,
Pil yapısı

ÖZET

Perovskit güneş pillerinde kullanılan mimari pil performans değerlerini doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada perovskit güneş pilleri düzlemsel ve mezoyapılı mimaride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit yapısı kullanılarak üretilmiş ve pil performansının mimariye bağımlılığı detaylı olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda tüm üretim basamakları açıkça ve detaylı olarak verilmiş, ideal perovskit yapısının özellikleri belirtilmiştir. Sonuç olarak mezoyapılı mimaride perovskit yapısı oluşumunun daha zor olmasına rağmen ışık soğurma ve pil performans değerlerinin daha iyi olduğu görülmüştür. $20,08 \text{ mA/cm}^2$ kısa devre akısı, $1,06 \text{ V}$ açık devre gerilimi ve %15,08 verim değeri ile mezoyapılı perovskit güneş pili en yüksek performansı göstermiştir.

Performance comparison of planar and mesostructured perovskite solar cells

H I G H L I G H T S

- Fabrication of perovskite solar cells
- Effect of cell architecture on the performance
- Effect of sub layers on the perovskite formation

Article Info

Received: 08.03.2017

Accepted: 03.10.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416432

Keywords:

Perovskite solar cell,
Metal oxides,
Cell architecture

ABSTRACT

Solar cell architecture directly affects the performance of perovskite solar cells. In this study, perovskite solar cells were fabricated using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites in planar and meso-structured architecture and relation between architecture and cell performance was investigated in detail. In experimental section, all production steps and properties of the ideal perovskite structure were given and discussed. Though the formation of perovskite structure was more difficult in mesostructured cells, it has been found that the light absorption and performance values were much better. The mesostructured perovskite solar cell with a short circuit current of 20.08 mA/cm^2 , an open circuit voltage of 1.06 V exhibited the highest efficiency around 15.08%.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: alikilic@itu.edu.tr / Tel: +90 212 293 1300 - 2534

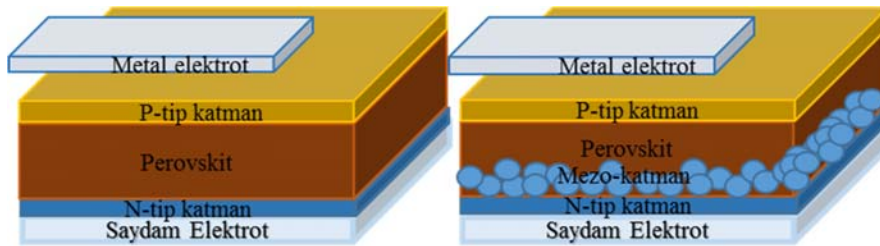
1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Perovskit güneş pilleri adı yapılarında aktif katman olarak kullanılan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{XY}_3$ (X: Pb, Sn; Y: Cl, Br, I) kimyasal formülüne sahip, perovskit minerali şeklinde kristalleşen malzemeden almaktadır. Yüksek emilim katsayısı, geniş emilim spektrumu, uzun elektron-boşluk difüzyon mesafesi ve yüksek yük taşıma mobilitesi özellikleriyle perovskitler son zamanlarda yoğun olarak çalışılmaktadır [1, 2]. Optik özelliklerinin yanı sıra düşük maliyeti, nispeten kolay üretimi ve yüksek verimi ile perovskit güneş pilleri (PGP) üzerine çalışmalar Kim vd.'nin 2009 yılında yayınladığı çalışmanın ardından başlamıştır. Perovskit tipi güneş pillerinin verim değerleri son 3 yıl içinde %9,7'den [3] %22,1'e [4] çıkmıştır.

Perovskit güneş pilleri genel olarak düzlemsel ve mezoyapılı mimaride üretilmektedir (Şekil 1). Düzlemsel mimari iletken ve ışık geçirgen altlık üzerinde sırasıyla n-tip katman, perovskit, p-tip katman ve karşı elektrottan oluşmaktadır. Mezoyapılı mimaride ise düzlemsel mimariye ilaveten n-tip katman üzerinde mezogözenekli ikinci bir katman kullanılmaktadır. Bu katman ile daha fazla fotoaktif maddenin pil yapısında bulundurulması amaçlanmaktadır [5]. İki mimaride de genellikle n-tip yarı-iletken olarak TiO_2 , p-tip malzeme olarak 2,2', 7,7'- tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenyl-amine) -9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) kullanılmaktadır. Anlık soğurma çalışma sonuçlarına göre elektronlar perovskit katmandan mezogözenekli veya kompakt TiO_2 katmana aktarılırken, boşluklar da boşluk iletken katmana aktarılmaktadır [6]. Ayrıca Al_2O_3 gibi yalıtkan malzemelerin mezogözenekli katman olarak kullanıldığı yapılar da bulunmakta olup, bu yapılar mezo-süperyapılı perovskit güneş hücreleri adı verilmiştir [7]. Bu yapılarda mezogözenekli katman elektron iletimine herhangi bir katkı sağlamamakta, sadece perovskit için bir iskele görevi görmektedir. Ayrıca yalıtkan özelliğinden ötürü yük rekombinasyonunu azalttığı ve daha yüksek V_{oc} oluşturduğu raporlanmıştır [8].

Hem düzlemsel hem de mezoyapılı mimaride yüksek performanslı (> 15 %) güneş hücreleri üretilebilmektedir [4, 9]. Ancak perovskit katmanda kullanılan halojen türleri ve oranları, katman üretim metotları, katmanın kristal boyutları ve kalınlıkları değiştiğinde farklı optik ve elektronik özellikler elde edilmekte, yüksek performanslı pil üretimi için uygun

pil mimarileri seçimi gerekmektedir. Strank vd. [10] en çok kullanılan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit yapılarını elektron – boşluk difüzyon mesafeleri açısından incelemiş, bu mesafeleri sırasıyla yaklaşık olarak 100 nm ve 1 μm olarak tespit etmişlerdir. Edri ve arkadaşlarına [11] göre klorlu yapının yüksek difüzyon mesafesi düzlemsel ve mezo-süper- yapıda yüksek performans sağlarken, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ yapısının elektron difüzyonunun mesafesini arttırmak ve dengelemek için mezogözenekli TiO_2 katman kullanımı gerekmektedir. Shi vd. [12] yaptıkları bir çalışmada düzlemsel ve mezoyapılı mimaride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ kullanarak perovskit güneş hücresi üretmişler ve en yüksek performans değerlerini düzlemsel mimaride %12,67 ile $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 'lu yapıdan ve mezoyapılı mimaride %14,05 ile $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'lu yapıdan elde etmişlerdir. Ancak bu çalışmada $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ yapıların farklı metotlar (sırasıyla 1-basamaklı ve 2-basamaklı yöntemler) ile üretilmesi, bu yapıların birbiriyle karşılaştırılmasında eksiklik oluşturmaktadır. Mimarinin perovskit katmana etkisi üzerine bir diğer çalışmada Listorti vd. [8], mezoyapılı hücrelerde elde edilen $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit kristal boyutunun düzlemsel yapılara göre daha küçük olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca hücrede bulunan perovskit miktarı ile elde edilen foto-akım arasında doğru orantılı bir ilişki gözlemlenmişler, iki mezogözenekli yapıda da (Al_2O_3 ve TiO_2) daha kalın ve yoğun perovskit katman oluşmasıyla düzlemsel yapıya göre %47 oranında performans iyileşmesi sağlamışlardır. Perovskit katman morfolojisi üzerine etkiyen bir diğer parametre ise kullanılan kaplama yöntemidir. Literatürde yaygın olarak 1-basamaklı ve 2-basamaklı yöntemler kullanılmaktadır. Ahmadian-Yazdi vd. [13] düzlemsel mimari üzerinde iki yöntemi karşılaştırmalı olarak çalışmışlar ve 1-basamaklı yöntemin daha verimli ve tekrarlanabilir PGP üretiminde hızlı bir yöntem olduğunu raporlamışlardır. Ayrıca 1- basamaklı kaplama metodunda bir anti-çözücü ile yıkama işlemi perovskit katmanın morfoloji üzerinde çok etkili olduğunu belirtmişlerdir. Kara vd. [14] çeşitli organik anti-çözücüler ile yapılan yıkamanın düzgün, homojen ve tekrarlanabilir PGP üretimi için gerekli olduğunu raporlamışlardır. Bu işlem ile perovskit çözücüsünün kaplamadan hızlıca uzaklaştırılarak hızlı ve homojen bir çekirdeklenme sağlanmaktadır. Bu çalışmada anti-çözücü yıkama yöntemiyle modifiye edilmiş 1-basamaklı yöntem kullanılarak hem düzlemsel hem de mezoyapılı mimaride perovskit güneş pilleri üretilmiş, farklı



Şekil 1. Düzlemsel ve mezoyapılı perovskit güneş pillerinin mimari yapıları
(Schematic presentation of planar and mesostructured perovskite solar cells)

pil mimarilerinin perovskit katmanın optik özelliklerine, kristal yapısına ve üretilen pillerin performansına etkileri incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Methods)

Kompakt elektron taşıyıcı katman (ETK) üretiminde Tokyo Chemical Industry (TCI) firmasından alınan titanyum tetraisopropoksit (TTIP), 2-propanol (IPA), hidroklorik asit (HCl, 1 M) kullanılmıştır. İçinde 2 mL IPA olan iki şişenin ilkinde 70 µl TTIP, diğerine ise 20 µl HCl eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda bir miktar karıştırıldıktan sonra birinci karışım diğerine damla damla ilave edilmiş ve 10 dakika daha karıştırılmıştır. Sonrasında 0,45 µl'lik PVDF filtreden geçirilmiş ve bir gün içinde tüketilmiştir. Ayrıca mezogözenekli ETK için DYESOL firmasının 18NR-T pastası, etanol ile ağırlıkça 1:7 oranında seyreltilerek kullanılmıştır.

Perovskit üretiminde süper kuru dimetilformamid (DMF), klorobenzen (KB), kurşun iyodür (Strem Chemicals, %99,9 saflıkta, PbI₂) ve metilamonyum iyodür (CH₃NH₃I, MAI) kullanılmıştır. MAI literatürde verilen reçeteye göre hazırlanmış [13], diğer kimyasallar TCI firmasından temin edilmiştir. Buna göre 12 ml hidroiyodik asit (HI, ağırlıkça %57 sulu çözelti, Sigma-Aldrich) ve 24 ml metilamin (CH₃NH₂, ağırlıkça %33 etanol çözeltisi) buz banyosunda, 100 ml etanol içerisinde 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen solüsyondaki sıvı faz, döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış ve MAI sentezi gerçekleştirilmiştir. 3 kez dietilerle ile yıkanan MAI, etanol içinde yeniden kristallendirilerek içindeki olası safsızlıklar giderilmiştir. Vakum etüvünde kurutularak beyaz MAI kristalleri elde edilmiştir. 1:1 mol oranında MAI ve PbI₂ ağırlıkça %40'lık çözelti olacak şekilde olacak şekilde DMF içinde çözülerek perovskit çözeltisi hazırlanmıştır.

Boşluk iletken katman (BTK) için 1 ml klorobenzen içinde 72,3mg Spiro-OMeTAD, 28,8µL 4-tert-butilpridin ve 17,5µl lityum bis(tri-florometilsulfonil)imid (520 mg/ml'lik asetonitril içinde seyreltilmiş) çözünmüştür [14]. Spiro-OMeTAD'ın boşluk iletkenliğinin iyileştirilmesi için yapılan katkılandırılma işleminin tamamlanması için çözelti, bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda, 60°C'de karıştırılmıştır. Önceden desenlendirilmiş flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam mor ötesi-Ozon temizleyicide 15 dakika bekletilerek FTO yüzeyine bağlı organik kirlilikler yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Temizlenen camlar önceden hazırlanan ETK solüsyonu kullanılarak döner-kaplama cihazı ile 3000 rpm'de 30 saniye süreyle kaplanmıştır. Kaplama öncesinde karşı elektrot bölgesinin de kaplanmaması için bu bölgeler yapışkan bant ile kapatılmıştır. Kaplanan camlar 450°C'de 30 dakika boyunca bekletilmiş, böylece cam üzerinde kompakt, elektron taşıyıcı TiO₂ (k-TiO₂) kristal yapısı oluşturulmuştur. Mezogözenekli pil için kompakt katman üzerine önceden hazırlanan

solüsyon aynı yöntem ve parametreler ile uygulanmış, 450°C de 30 dakika ısıl işlem sonucunda mezogözenekli TiO₂ katman (m-TiO₂) elde edilmiştir. TiO₂ kaplı FTO camlar soğuduktan sonra perovskit ve BTK üretimi için azot (N₂) atmosferli eldivenli kabin içine alınmıştır. Perovskit katmanı için hazırlanan solüsyon, döner kaplama metodu ile TiO₂ kaplı camlar üzerine uygulanmış; işlemin son basamağında perovskit filmin kristal boyutunu küçültmek, homojenliğini ve yüzey yayılımını iyileştirmek üzere bir damla (≈100 µl) klorobenzen damlatılmıştır. İşlem basamakları Tablo 1'de verilmiştir. Kaplanan camlar 100°C'deki ısıtıcıda 10 dk boyunca bekletilerek çözünün uzaklaştırılması ve yapının kristallenmesi sağlanmıştır. 10 dk sonrasında camlar metal bir yüzey üzerine alınıp, hızlı bir şekilde soğutulmuştur.

Tablo 1. Döner kaplama metodu ile perovskit film üretim basamakları

(Spin coating steps for coating of perovskite layer)

1. Basamak	3 sn	500 rpm
2. Basamak	7 sn	4000 rpm
KB damlatma		
3. Basamak	2 sn	4000 rpm

Boşluk taşıyıcı katman çözeltisi perovskit film üzerine yine döner kaplama metodu ile 3 saniye 500 rpm ve 40 saniye 2200 rpm olmak üzere iki basamaklı olarak kaplanmıştır. BTK kaplanan camlar bir gece boyunca düşük oksijen ve nem içeren bir desikatör içinde bekletilerek BTK katmanın oksitlenmesi, boşluk taşıyıcı özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmıştır. Son olarak da termal buharlaştırıcı cihazında, 100 nm kalınlığında altın karşı elektrot 1 cm²'lik aktif alan olacak şekilde maskelenerek, 10⁻⁵ torr vakumda kaplanmıştır.

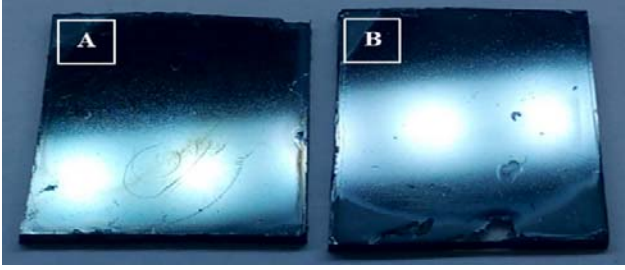
2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of Materials)

Farklı altlıklar üzerine üretilen perovskit yapılarının optik özellikleri Shimadzu UV-2600 spektrofotometre cihazı, faz analizleri ise Scintag XDS2000 X-ışınları difraksiyon cihazı ile tespit edilmiştir. Hazırlanan pillerin *J-V* karakteristiği Keithley 4200 ile entegre edilmiş solar simülatörü (100 mW/cm², AM1,5G) ile 0,01 cm²'lik maske kullanılarak ölçülmüştür. Gelen ışığı akıma dönüştürme verimliliği (IPCE) ölçümleri ise zenon ışık kaynağının sabit güçte monokromatik fotona dönüştürülmesi ile elde edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

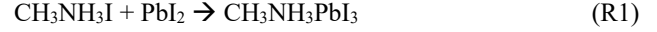
İdeal bir perovskit katmanın hem mezogözenekli katman içinde hem de her iki TiO₂ katmanın üst yüzeyinde homojen dağılması, yüzeyi tamamen kaplaması ve düzgün, pürüzsüz bir film oluşturması çok önemlidir ve elde edilen yüzeyin ayna gibi parlaması istenilen özelliklerde bir perovskit kaplama yapıldığının göstergesidir [15]. Ancak perovskit katmanın her defasında aynı özelliklerde üretilmesinin zorluğu, performans değerleri açısından tekrar edilebilir

sonuçlar eldesinde sorun oluşturmaktadır. Kaplamanın son aşamasında yüzeye perovskit kristallerini çözmeyen bir anti-çözücünün (tolüen, klorobenzen gibi) damlatılması, ideal özelliklerde bir perovskit katmanı üretme yollarından biridir. Bu yöntemde damlatılan çözücünün miktarı, damlatma zamanı ve damlanın yüzeye düştüğü nokta önemlidir. Bu şartlardan herhangi birinin değişimi ideal perovskit yapısının oluşmamasına neden olacaktır. Şekil 2’de düzlemsel ve mezogözenekli TiO₂ katmanlar üzerine 1-basamaklı yöntem ve klorobenzen damlatılması ile üretilen perovskit filmlerinin görüntüsü verilmiştir.



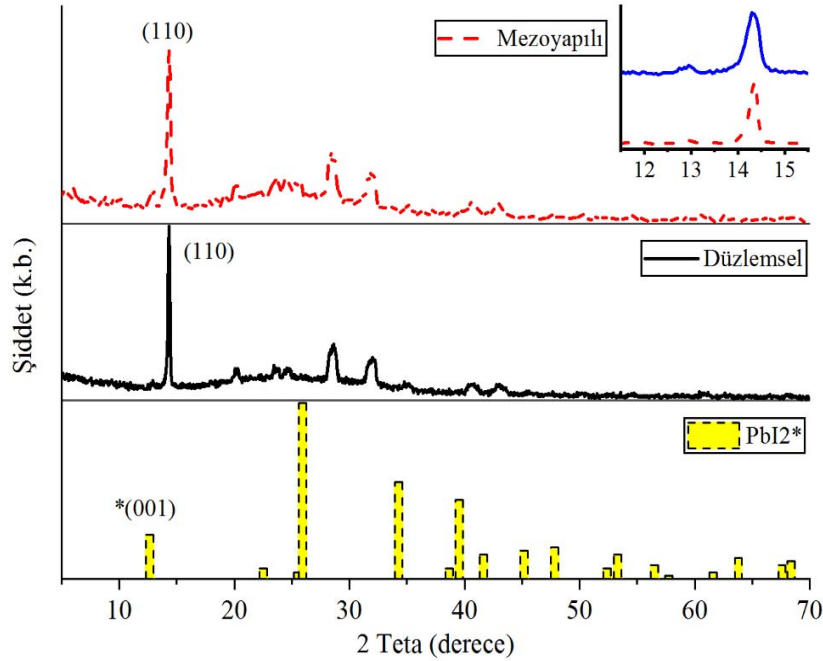
Şekil 2. a) Düzlemsel ve b) mezogözenekli TiO₂ katmanları üzerine üretilen perovskit yapılarının görüntüsü (Photograph of perovskite layers on a) planar and b) mesoporous TiO₂ layers)

Kaplama yüzeylerinin ayna gibi parlak görüntüye sahip olmaları perovskit yapının istenilen özelliklerde olduğunu göstermektedir. Metilamonyum iyodür ve kurşun iyodür arasında gerçekleşen perovskit reaksiyonu Reak. 1’de verilmiştir.



Mezogözenekli ve düzlemsel TiO₂ katmanlar üzerine oluşturulan perovskit yapıların kristalinitesi XRD yöntemiyle incelenmiştir. Şekil 3’te gösterildiği üzere iki mimaride de tetragonal perovskit yapısı (14,08° ve 28,42°) oluşmuştur [16]. Ancak mezogözenekli mimaride 12,65°’de PbI₂ fazının 001 düzlemine ait küçük şiddetli bir pik görülmüştür. Bu durum yapının tamamen perovskite dönüşmediğini, mezogözeneklerin yüksek yüzey alanı sağlamasına rağmen yapıda reaksiyona girmemiş PbI₂ fazı bulunduğunun göstergesidir. Düzlemsel mimaride ise PbI₂ tamamen perovskite dönüşmüştür. 14,08°’deki 110 düzlemine ait pikin yarı şiddette maksimum pik genişlik değerleri mezogözenekli ve düzlemsel yapı için sırasıyla 0,3 ve 0,19 olarak tespit edilmiştir. Perovskit yapısının düzlemsel mimaride daha dar ve şiddetli pik vermesi daha büyük kristal boyutlarına ve yüksek kristaliniteye sahip olduğu göstermektedir [8]. Her iki TiO₂ katmanın üzerine üretilen perovskit katmanlarının ışık soğurma kabiliyetleri Şekil 4’te verilmiştir. 400 ile 800 nm arasında alınan ölçüm değerlerine göre soğurma değerleri mezogözenekli mimaride daha yüksek olarak elde edilmiştir. Soğurma değerinin yapı içindeki perovskit miktarı ile doğrudan ilişkisi vardır.

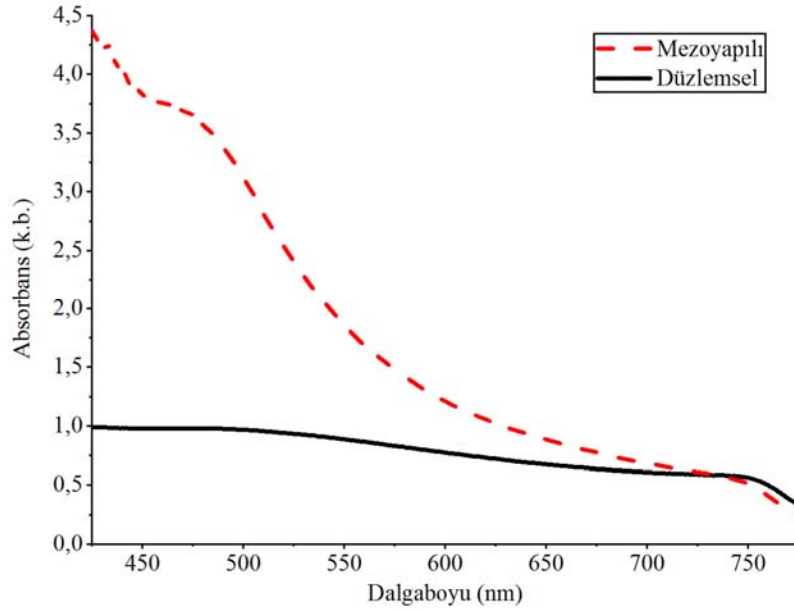
Mezogözenekli mimaride düzlemsel yapıdan fazla olarak mezogözeneklerin de perovskit solüsyonu ile doldurulduğu düşünüldüğünde soğurma değerlerin mezogözenekli mimaride yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur [12]. Akım yoğunluğu-gerilim (J-V) eğrileri güneş pillerinin performanslarının değerlendirilmesinde çok önemli olan V_{oc},



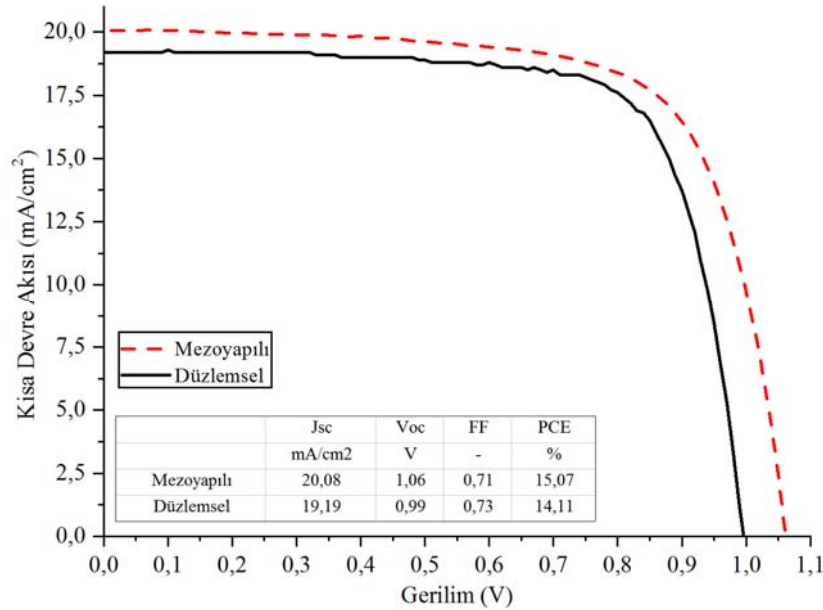
Şekil 3. Mezogözenekli ve düzlemsel TiO₂ katman üzerine üretilen perovskit yapılarının X-ışınları difraksiyonu (XRD patterns of perovskite structures on planar (blue) and mesoporous (red) TiO₂ layers)

J_{sc} , η ve FF gibi parametreleri belirleyen eğriler olup, güneş pilinin, gücü bilinen bir ışık altında test edilmesi ile tespit edilir. Normalde, karanlık altında diyot karakterine sahip güneş pilleri, ışık ile uyarıldığında akım üretmeye başlar ve karakteristik diyot eğrisi aşağı yönlü kayar. Eğrideki kayma miktarı ışık kaynaklı olduğu için güneş pilinin performansı ile doğrudan alakalıdır. Bu çalışmada üretilen perovskit güneş pillerine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrileri ve fotovoltaik parametreler Şekil 5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre 20,08 mA/cm² kısa devre akısı (J_{sc}), 1,06 V açık devre

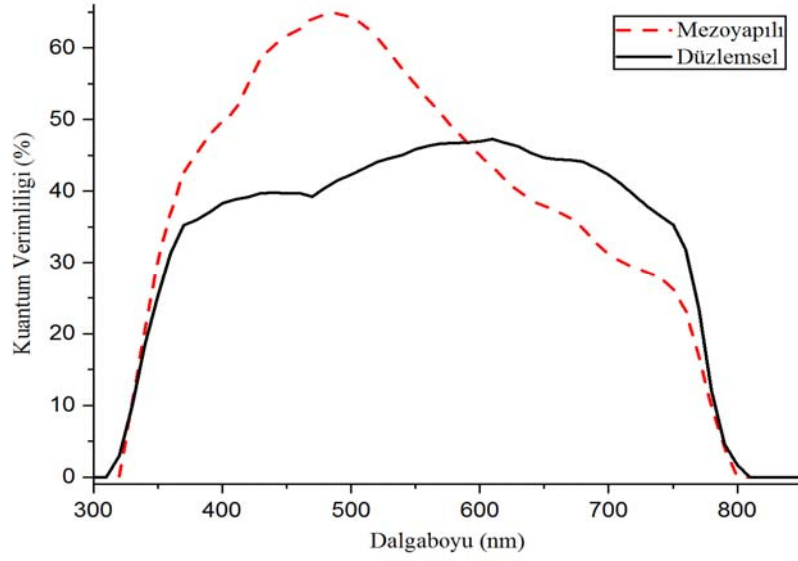
gerilimi (V_{oc}) ve %15,08 verim (η) değeri ile mezoyapılı perovskit güneş pili en yüksek performansı sergilemiştir. Ayrıca Şekil 6'da verilen IPCE eğrilerine göre yaklaşık 400 ile 600 nm görünür bölge ışık aralığında mezogözenekli yapının gelen ışığı daha yüksek verimle akıma dönüştürdüğü görülmektedir. Bu sonuçlar 4'te verilen soğurma ölçümleri ile paralel netice vermektedir. Mezogözenekli yapıda perovskit dönüşümünün zor olmasına rağmen, daha çok miktarda perovskit bulundurmasından ötürü görünür bölgede çok daha iyi dönüşüm sağladığı görülmektedir.



Şekil 4. İki mimaride üretilen perovskit yapılarının dalga boyu - soğurma eğrileri
(Wavelength dependent absorbance behavior of perovskite layers on planar (black) and mesoporous (red) TiO₂ layers)



Şekil 5. Mezoyapılı ve düzlemsel mimaride üretilen pillerin J-V eğrileri ve fotovoltaik parametreler
(J-V curves of planar and mesostructured PSCs and their photovoltaic parameters)



Şekil 6. Mezoyapılı ve düzlemsel mimaride üretilen pillerin IPCE eğrileri (IPCE curves of planar and mesostructured PSCs)

4. SİMGELER (SYMBOLS)

V_{oc}	: Açık devre gerilimi
J_{sc}	: Kısa devre akımı
η	: Pil verimi
FF	: Doluluk oranı

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada düzlemsel ve mezoyapılı mimarilerin perovskit güneş pillerinin performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda tüm üretim basamakları açıkça ve detaylı olarak verilmiş, ideal perovskit yapısının özellikleri belirtilmiştir. Sonuç olarak mezoyapılı mimaride PbI_2 fazının perovskite dönüşümü daha zor olsa da yapı içindeki perovskit miktarı arttıkça soğurulan ışık miktarı artmaktadır. Ayrıca mezoyapılı mimaride perovskit kristalleri ile TiO_2 elektron geçirgen katman arasında temas yüzeyinin artması uyarılan elektronların daha etkin şekilde toplanmasına olanak sağlamıştır. Ancak aynı prosedürlerle üretilen perovskit güneş pillerinden düzlemsel ile mezoyapılı pillerin verimliliği arasındaki fark sadece %0,9 olmuştur. Verim farkının düşük olması, üretim aşamasında daha az basamak içermesi ve mezogözenekli mimarideki mezogözenekli katmanın yüksek sıcaklık gereksiniminden ötürü düzlemsel mimarinin daha avantajlı olduğu görülmektedir. Ayrıca polimer esaslı transparan elektrotların (ör. ITO-PET) dayanabileceği sıcaklık değerlerinde elde edilebilen kompakt ETK geliştirilmesi ile perovskit güneş pillerinin düzlemsel mimari ile esnek olarak üretimi de mümkün olacaktır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Yenilenebilir enerji alanındaki bilimsel çalışmalara yoğun destek sağlayan TÜBİTAK bu çalışmaya, TÜBİTAK

214M371 nolu “Katı hal boyarmadde uyarımlı güneş pillerinin üretimi ve endüstriyel üretimine yönelik sistem tasarımı ve imalatı” başlıklı proje kapsamında destek sağlamıştır. Desteklerinden ve bilime katkılarından dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Edri E., Kirmayer S., Cahen D., Hodes G., High open-circuit voltage solar cells based on organic–inorganic lead bromide perovskite, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (6), 897–902, 2013.
2. Ke W., Zhao D., Grice C.R., Cimaroli A.J., Fang G., Yan Y., Efficient fully-vacuum-processed perovskite solar cells using copper phthalocyanine as hole selective layers, *J. Mater. Chem. A*, 3 (47), 23888–23894, 2015.
3. Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.-G., Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.*, 2, 591, 2012.
4. Saliba M., Matsui T., Seo J.-Y., Domanski K., Correa-Baena J.-P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M., Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.*, 9 (6), 1989–1997, 2016.
5. Salim T., Sun S., Abe Y., Krishna A., Grimsdale A.C., Lam Y.M., Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance, *J. Mater. Chem. A*, 3 (17), 8943–8969, 2015.
6. Piatkowski P., Cohen B., Ramos F.J., Nunzio M.D., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Ahmad S., Douhal A., Direct monitoring of ultrafast electron and hole

- dynamics in perovskite solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (22), 14674–14684, 2015.
7. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J., Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites, *Science*, 338 (6107), 643–647, 2012.
 8. Listorti A., Juarez-Perez E.J., Frontera C., Rofailo V., Garcia-Andrade L., Colella S., Rizzo A., Ortiz P., Mora-Sero I., Effect of mesostructured layer upon crystalline properties and device performance on perovskite solar cells., *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (9), 1628–1637, 2015.
 9. Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499 (7458) 316–319, 2013.
 10. Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J.P., Leijtens T., Herz L.M., Petrozza A., Snaith H.J., Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber, *Science*, 342 (6156), 341–344, 2013.
 11. Edri E., Kirmayer S., Henning A., Mukhopadhyay S., Gartsman K., Rosenwaks Y., Hodes G., Cahen D., Why lead methylammonium tri-iodide perovskite-based solar cells require a mesoporous electron transporting scaffold (but not necessarily a hole conductor), *Nano Lett.*, 14 (2), 1000–1004, 2014.
 12. Shi Y., Xing Y., Li Y., Dong Q., Wang K., Du Y., Bai X., Wang S., Chen Z., Ma T. , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ in planar or mesoporous perovskite solar cells: comprehensive insight into the dependence of performance on architecture, *J. Phys. Chem. C*, 119 (28), 15868–15873, 2015.
 13. Ahmadian-Yazdi M.R., Zabihi F., Habibi M., Eslamian M., Effects of process parameters on the characteristics of mixed-halide perovskite solar cells fabricated by one-step and two-step sequential coating, *Nanoscale Res. Lett.*, 11, 2016.
 14. Kara K., Kara D.A., Kırbıyık C., Ersoz M., Usluer O., Briseno A.L., Kus M., Solvent washing with toluene enhances efficiency and increases reproducibility in perovskite solar cells, *RSC Adv.*, 6 (32), 26606–26611, 2016.
 15. Guo Y., Liu C., Inoue K., Harano K., Tanaka H., Nakamura E., Enhancement in the efficiency of an organic–inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer, *J. Mater. Chem. A*, 2 (34), 13827–13830, 2014.
 16. Aldibaja F.K., Badia L., Mas-Marzá E., Sánchez R.S., Barea E.M., Mora-Sero I., Effect of different lead precursors on perovskite solar cell performance and stability, *J. Mater. Chem. A*, 3 (17), 9194–9200, 2015.
 17. Wu Y., Chen W., Yue Y., Liu J., Bi E., Yang X., Islam A., Han L., Consecutive morphology controlling operations for highly reproducible mesostructured perovskite solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (37), 20707–20713, 2015.
 18. Baikie T., Fang Y., Kadro J.M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S.G., Graetzel M., White T.J., Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitized solar cell applications, *J. Mater. Chem. A*, 1 (18), 5628–5641, 2013.