



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**PEROVSKİTE GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
DEGREASYON MEKANİZMALARININ
İNCELENMESİ VE KARARLILIĞIN
ARTTIRILMASI**

Doktora Tezi

Adem MUTLU

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

İzmir
2021

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**PEROVSKİTE GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
DEGRDASYON MEKANİZMALARININ
İNCELENMESİ VE KARARLILIĞIN
ARTTIRILMASI**

Adem MUTLU

Danışmanı: Prof. Dr. Ceylan ZAFER

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı
Enerji Teknolojisi Doktora Programı

İzmir
2021

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “**Perovskite Güneş Hücrelerinde Degredasyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Kararlılığın Arttırılması**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

15/12/2021

Adem MUTLU



ÖZET**PEROVSKİTE GÜNEŞ HÜCRELERİNDE DEGREDASYON
MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ VE KARARLILIĞIN
ARTTIRILMASI**

MUTLU, Adem

Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Enstitüsü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ceylan ZAFER

Aralık, 127

Fotovoltaik araştırmalarındaki en yeni başarı örneklerinden biri, güneşten elektrige yüksek güç dönüşüm verimliliği (PCE) sunan organometal kurşun halojenür perovskite güneş hücrelerinin ortaya çıkmasıdır. Bununla birlikte, toksik kurşunun varlığı ve kararsızlığı, toksik olmayan, çevre dostu, doğada daha çok bulunan, daha basit ve yapısal olarak daha kararlı, yüksek performansla çalışabilecek yeni ışık soğuran malzemelerin arayışına yol açmıştır. Bu tezin ilk bölümünde, benzil klorür (BCl) ve benzil bromür (BBr) gibi iki farklı reaktif, tek aşamalı kaplama yöntemi ile oluşturulan üçlü katyon perovskite ince filmlerde Kornblum oksidasyon reaksiyonları kullanılarak yapısal deformasyonları ve kararlılık problemlerini ortadan kaldırmak için anti-çözücü olarak uygulanmıştır. BBr anti-çözücüsü ile yıkanarak üretilen perovskite güneş hücresinde (PSC) yük rekombinasyonunu azalttığı ve referans klorobenzen (CB) ile yıkamaya kıyasla 1100 mV' luk daha yüksek bir açık devre gerilimi (V_{OC}), iyileştirilmiş yük aktarımı ile %19,2 güç dönüştürme verimliliği (PCE) sağlayarak en iyi aygıt performansı elde edilmiştir. BBr ile yıkanan ince filmlerde artık kalan DMSO ve Pb-DMSO komplekslerinin tamamen uzaklaştırılmasıyla, aygıt performanslarında 1 ay sonra ilk günkü verimliliğin %94' ünü koruyan daha kararlı ve yüksek verimli güneş hücreleri elde edilmiştir.

İkinci bölümde, yüksek kristallige sahip, yüzey kusurları içermeyen, pürüzsüz metilamonyum bizmut iyodür (MBI) aktif katmanı elde etmek için çeşitli yeşil çözücü sistemleri kullanılmıştır. Tetrahidrofuran: 2-etoksietanol (THF:2ETO) çözücü sistemi ile hazırlanan MBI yapısının en yüksek film kalitesine sahip olduğu bulunmuştur. Yardımcı çözücü olarak 0,05 M 2ETO eklemek, yüksek kaliteli BiI_3

ve MBI ince filmler üretmek için yeterlidir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizlerine göre, ana çözügen olan THF' ye eklenen 2ETO konsantrasyonuna göre BiI₃ ve 2ETO arasında bir etkileşim olduğu gösterilmiştir. Bu çalışma ile, yüksek kaliteli BiI₃ veya MBI ince filmler oluşturarak bizmut tabanlı güneş hücrelerinin evrimini hızlandırabilecek olan THF-2ETO çözücü sisteminin önemi ortaya koyulmuştur.

Üçüncü bölümde, Ag₃BiI₆ güneş hücrelerinde karşılaşılan metalik Bi⁰ türlerini bastırmak için bakır (I) bromür (CuBr) eklenerek cihaz verimi ve kararlılığı artırılmıştır. XPS ölçümleri, az miktarda CuBr eklenmesinin, üretim sürecinde karşılaşılan, kararlılığı ve verimi olumsuz etkileyen az miktarda metalik Bi⁰ oluşumunu baskıladığını göstermiştir. En yüksek verimliliğe sahip CuBr-AgI-BiI₃ sistemi ile üretilen cihazlar, kontrol cihazının performansını %0,4' ten %0,7' ye yükseltmiştir ve dayanıklılığı önemli ölçüde artırılmıştır. 7 haftalık kararlılık testi sırasında, kontrol cihazının başlangıç verimliliğinde %40' lık bir düşüş gözlemlenirken, az miktarlarda CuBr eklendiğinde ise verimlilikte %11,4' lük bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu çalışma, Ag₃BiI₆ güneş hücrelerinin üretim sürecinde ortaya çıkan metalik Bi⁰ türlerini bastırmak ve cihaz verimliliğini ve kararlılığını artırmak için bakır (Cu) katkısını içeren oldukça etkili bir yaklaşım sunmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Anti-çözücü, üçlü katyon perovskite, kurşunsuz perovskite, metil amonyum bizmut iyodür, gümüş bizmut iyodür, güneş hücresi, verim, kararlılık

ABSTRACT**INVESTIGATION OF THE DEGRADATION MECHANISMS IN
PEROVSKITE SOLAR CELLS AND STABILITY IMPROVEMENT**

MUTLU, Adem

PhD in Solar Energy Institute

Supervisor: Prof. Dr. Ceylan ZAFER

December, 127

One of the most recent examples of success in photovoltaic research is the emergence of organometal lead halide perovskite solar cells that offer high power conversion efficiency (PCE) from solar to electricity. However, the presence and instability of toxic lead has led to the search for new light-absorbing materials that are non-toxic, environmentally friendly, more abundant in nature, simpler and more structurally stable, and capable of operating with high performance. In the first chapter of this thesis, two different reagents such as benzyl chloride (BCl) and benzyl bromide (BBr) are applied as anti-solvents to eliminate the structural deformations and stability problems utilizing the Kornblum oxidation reactions in the triple-cation perovskite thin films formed by the one-step coating method. In the perovskite solar cell fabricated by washing with BBr antisolvent, it reduces the charge recombination in perovskite solar cell (PSC) and provides a higher open circuit voltage (V_{oc}) of 1100 mV compared to washing with reference chlorobenzene (CB), yielding a 19.2% power conversion efficiency (PCE) with improved charge transport. Removal of the residual DMSO and Pb-DMSO complexes via washing with BBr results in achieving more stable and highly efficient solar cells, which maintained 94% of the initial efficiency after 1 month.

In chapter 2, various green solvent systems have been used to obtain a smooth methylammonium bismuth iodide (MBI) active layer with high crystallinity, pin-hole free. The MBI structure prepared with tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol (THF-2ETO) solvent system was found to have the best film quality. Adding 0.05M 2ETO as the co-solvent is sufficient to produce high quality BiI_3 and MBI thin films. According to the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyzes, we have demonstrated that there is an interaction between BiI_3 and 2ETO according to the

concentration of 2ETO added to the main THF. Our study clarifies the importance of THF-2ETO solvent system that can accelerate the evolution of the bismuth based solar cells by creating high-quality BiI₃ or MBI thin films.

In chapter 3 of this thesis, to suppress metallic Bi⁰ species encountered in Ag₃BiI₆ solar cells, copper (I) bromide (CuBr) was added to increase device efficiency and stability. XPS measurements have shown that the addition of a small amount of CuBr suppresses the formation of a small amount of metallic Bi⁰ from the manufacturing process. The devices produced with the highest efficiency CuBr-AgI-BiI₃ system increased the performance of the control device from 0.4% to 0.7% and substantially improved durability. During the 7-week stability test, we observed an 40% decrease in the initial efficiency of the control device, while we noticed an 11.4% decrease in the efficiency when adding small amounts of CuBr. This study offers a highly effective approach that involves Cu doping to suppress metallic Bi⁰ species that appear in the production process of Ag₃BiI₆ solar cells and increase device efficiency and stability.

Keywords: Anti-solvent, triple-cation perovskite, lead-free perovskite, methyl ammonium bismuth iodide, silver bismuth iodide, solar cell, efficiency, stability

ÖNSÖZ

Organik-inorganik halojenür perovskiteler, benzersiz fotovoltaiik özellikleri ve üretim kolaylığı nedeniyle son yıllarda büyük araştırma konusu olmuştur. Bununla birlikte, bu malzeme sınıfının ticari fotovoltaiiklere karşı gerçek bir yarışmacı olması için küçük alandan geniş alana ölçeklendirme yapılırken performans ve kararlılıktan ödün verilmemesi gerekmektedir. Tezin ilk bölümünde, yüksek verimli ve daha kararlı üçlü katyon perovskite güneş hücreleri üretmek için anti-çözücü yaklaşımıyla benzil klorür ve benzil bromür gibi iki farklı reaktif kullanılmıştır. Şimdiye kadar perovskite yapısından tamamen uzaklaştırılamayan artık olarak kalan dimetilsülfoksit ve kurşun-dimetilsülfoksit kompleksleri, bu iki reaktif ve Kornblum reaksiyonları sayesinde tamamen çıkarılarak aygıt verimliliği ve kararlılığına olan etkileri araştırılmıştır. Perovskite teknolojisinin gelişimi çok hızlı olsa da kurşunun toksisitesi ve ortam koşullarında henüz yeterli kararlılığa ulaşılamaması ticarileşmenin önündeki diğer engellerden sayılabilir. İkinci bölümde, kurşuna göre daha stabil ve daha az toksik olan bizmut kullanılarak bizmut tabanlı güneş hücre çalışmaları yapılmıştır. Metil amonyum bizmut iyodür yapısında karşılaşılan morfolojik problemler, yeşil çözgen sistemi kullanılarak ortandan kaldırılmış olup, çözgen sistemindeki çözgen oranları değiştirilerek kristalizasyon dinamikleri incelenerek aygıt performansı üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Üçüncü bölümde, gümüş bizmut iyodür tabanlı güneş hücrelerinde üretim aşamasında ortaya çıkan, aygıt verimliliğini ve kararlılığını olumsuz etkileyen metalik Bi⁰ türleri CuBr sayesinde elimine edilerek hem verim hem de uzun süreli kararlılık sağlanmıştır.

İZMİR

15/12/2021

ADEM MUTLU



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇ KAPAK	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.2 Perovskite güneş hücrelerinin genel yapısı ve özellikleri	15
2.3 Organometal halojenür perovskite güneş hücreleri	15
2.4 Perovskite Güneş Hücre Mimarisi	17
2.5 Bizmut tabanlı güneş hücreleri	18

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	25
3.1 Gereçler.....	25
3.2 Yöntem.....	27
3.2.1 Yüksek performanslı kurşun bazlı düzlemsel üçlü katyon perovskite güneş hücreleri üretimi	27
3.2.2 Kurşunsuz bizmut tabanlı güneş hücreleri üretimi	28
3.2.2.1 $(CH_3HN_3)_3Bi_2I_9$ güneş hücreleri üretimi	28
3.2.2.2 Ag_3BiI_6 tabanlı güneş hücre üretimi.....	28
4. BULGULAR.....	30
5. TARTIŞMA	95
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	999
KAYNAKLAR DİZİNİ	1011
TEŞEKKÜR.....	124
ÖZGEÇMİŞ	125
EKLER.....	127

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 a) Karanlık ve b) aydınlık altındaki I-V grafikleri (Li, 2019).....	7
2.2 Aydınlık ve karanlık altındaki güneş hücresinin elektriksel parametreleri...9	9
2.3 Teorik Shockley Queisser bant aralığının bir fonksiyonu olarak farklı malzemelerin verimlilik limitleri (Polman et al., 2016).....	12
2.4 Farklı güneş hücresi teknolojilerinin sınıflandırılması.....	14
2.5 Farklı hücre teknolojilerinin verimlilik tablosu (NREL, Erişim Tarihi: 16 Ağustos)	14
2.6 (A) Perovskitin yapısının şematik gösterimi ve yapıdaki farklı konumları işgal eden tipik elementler, (B) Perovskite yapısındaki farklı element kombinasyonlarıyla elde edilebilen yasak enerji aralığı değerleri (Anaya et al., 2017).....	15
2.7 Farklı katyonlar için hesaplanmış tolerans faktörleri (τ) (Han et al., 2018) 16	16
2.8 Yaygın olarak kullanılan perovskite hücre yapıları, a) gözenekli yapı, b) düzlemsel n-i-p yapı ve c) düzlemsel p-i-n yapısı.....	17
2.9 MBI kristal yapısı: (a) $\text{Bi}_2\text{I}_9^{3-}$ anyonunun yerel yapısı; (b) birim hücredeki katyon ve anyon konumları (Chang, 2019).....	20
2.10 0D $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ve 2D $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Cl}_3$ 'ün yapı karşılaştırması (McCall et al., 2019)	22
2.11 $\text{A}_a\text{B}_b\text{X}_x$ halit rudorffites (Turkevych et al., 2017).....	23
4.1 BBr ile yıkanarak üretilen PSC' nin a) Enerji diyagramı; b) Cihaz mimarisi ve c) SEM kesit görüntüsü	30

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.2 a) 100 µl CB, BCl and BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinin XRD desenleri, b) sadece DMF ve c) DMSO-DMF ile hazırlanan 100 µl CB, BCl and BBr ile yıkanmış PbI ₂ ince filmlerinin XRD desenleri. İçteki grafik, 12,6° deki tepe noktasının daha büyük bir açığa kaymasını temsil etmektedir.	30
4.3 a) 5 ve b) 10 gün sonra CB, BCl and BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen XRD desenleri	31
4.4 Farklı hacimlerde CB ile yıkanan perovskite ince filmlerinin XRD desenleri	33
4.5 Farklı hacimlerde BCl ile yıkanan perovskite ince filmlerinin XRD desenleri	34
4.6 Farklı hacimlerde BBr ile yıkanan perovskite ince filmlerinin XRD desenleri	34
4.7 a) 400 µl CB, BCl ve BBr ile DMF ile hazırlanmış PbI ₂ ince filmlerinden elde edilen XRD desenleri, b) 400 µl CB, BCl ve BBr ile DMSO-DMF ile hazırlanmış PbI ₂ ince filmlerinden elde edilen XRD desenleri	35
4.8 100 µl a, d) CB, b, e) BCl and c, f) BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen film kalınlıkları ve optik görüntüleri (10µm x 10µm)	36
4.9 100 µl CB ile yıkanmış perovskite ince film yüzeylerinden elde edilen a) SEM, b) AFM and c) 3D AFM görüntüleri, 100 µl BCl ile yıkanmış d) SEM, e) AFM, f) 3D AFM görüntüleri ve 100 µl BBr ile yıkanmış g) SEM, h) AFM ve i) 3D AFM görüntüleri.....	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10 (a) UV-Vis absorpsiyon spektrumları (içteki resimler perovskite ince film görüntüleri ve Tauc grafiklerini temsil etmektedir), (b) 100 µl CB, BCl ve BBr ile yıkanmış sadece DMF, (c) DMSO-DMF ile hazırlanmış PbI ₂ ince filmlerinin absorpsiyon grafikleri (d) 100 µl BBr ile yıkanmış DMF-DMSO ile hazırlanmış PbI ₂ ince filmlerini farklı sıcaklıklarda tavlayarak elde edilen absorpsiyon grafikleri (e) 100 µl CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinin emisyon grafikleri, (f) 100 µl CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinin TRPL spektrumları	41
4.11 Farklı hacimlerdeki CB ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	42
4.12. Farklı hacimlerdeki BCl ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	43
4.13. Farklı hacimlerdeki BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	43
4.14 (a) Kornblum oksidasyon reaksiyon mekanizması and, (b) Isıtmalı ve ısıtmasız eşit molardaki DMSO+BCL ve DMSO+BBr karışımlarının FTIR spektrumları.....	44
4.15 100 µl (a, b, c, d) CB; (e, f, g, h) BCl ve (I, j, k, l) BBr ile yıkanmış PbI ₂ ince filmlerinden elde edilen AFM (2x2µm ²) ve faz görüntüleri, RMS değerleri ve profil görüntüleri	46
4.16 CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince film yüzeylerinden elde edilen yüksek çözünürlükteki (a) üst üste binmiş Br 3d, (b) CB, (c) BCl, (d) BBr ile yıkanmış yüzeylerdeki Br 3d pikleri ve (e) S 2p pikleri.	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.17 CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen (a) ışık altında ileri besleme altındaki J-V karakteristikleri ve (b) glovebox içinde hücrelerin 35 günlük kararlılık test sonuçları (her bir anti-çözücü için, 10 adet aygıt) (c) J_{sc} , (d) V_{oc} , (e) FF and (f) PCE dağılımları. Cihaz elektriksel parametreleri, ileri besleme altında J-V taramalarından elde edilmiştir.....	50
4.18 CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite hücrelerinin IPCE spektrumları	52
4.19 Aydınlatma altında a) CB, b) BCl ve c) BBr ile yıkanan PSC' nin ileri ve geri besleme altındaki J-V grafikleri	53
4.20 a) 0 V voltajda aydınlatma altındaki cihazların Nyquist grafiği, b) Uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kapasitans ölçümleri, b) $V=V_{oc}$, c) $V=0$	55
4.21 a) Düşük frekansta ve b) yüksek frekans bölgesinde, c) rekombinasyon direncinde ve d) tepki sürelerinde eşdeğer devre parametrelerinden üretilen kapasitans değerleri.	55
4.22 Uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kapasitans ölçümleri.....	57
4.23 Sezyum tabanlı bizmut güneş hücresinin J-V grafiği.....	58
4.24 BiI_3 kaplı filmleri etanol içinde MA gazına maruz bırakarak MBI yapısını elde etmek için kullanılan şema.....	59
4.25 Farklı çözücü sistemlerinde hazırlanan BiI_3 ince filmlerinin (a) XRD, (b) UV-Vis grafikleri, farklı çözücü sistemlerinde hazırlanan MBI ince filmlerinin (c) XRD, (d) UV-Vis grafikleri.	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.26 Azot ortamında THF-1MEO sisteminde hazırlanan MBI yapısının XRD analizi.	62
4.27 Farklı çözücü sistemleri ile elde edilen MBI ince filmlerinin optik bant aralıkları.	63
4.28 a) THF-CB, b) THF-2ETO çözücü sistemleri ile hazırlanmış BiI ₃ ve MBI ince filmlerinin fotoğrafları.....	65
4.29 Farklı çözücü sistemleri ile elde edilen MBI ince filmlerinin XRD verilerinden hesaplanan W-H grafikleri.....	66
4.30 Farklı sürelerde MA gazına maruz bırakılan MBI ince filmin a) XRD, b) UV-Vis grafikleri, THF' e eklenen 2ETO'nun farklı hacimlerinde hazırlanan MBI ince filmlerinin c) XRD, d) UV-Vis grafikleri ve e) MBI' nin farklı sürelerde MA gazına maruz kalmasıyla hazırlanan MBI ince filmlerinden elde edilen WH grafikleri	67
4.31 MA gazına maruz kalma süresine bağlı olarak elde edilen MBI ince filmlerin optik görüntüleri, (a) BiI ₃ , (b) 5 dk., (c) 10 dk., (d) 20 dk., (e) 30 dk., (f) 40 dk., (g) 50 dk. ve (h) 60 dk.....	69
4.32 BiI ₃ ve MBI filmlerinin fotoğrafları (soldan sağa: BiI ₃ , 5 dk., 10 dk., 20 dk., 30 dk., 40 dk., 50 dk., 60 dk.) ve 2x2µm ² AFM görüntüleri MBI ince filmler, b) BiI ₃ , c) 5 dk., d) 10 dk., e) 20 dk., f) 30 dk., g) 40 dk., h) 50 dk. ve i) 60 dk.....	71
4.33 MA gazına maruz kalma süresine bağlı olarak elde edilen MBI yapısının FTIR spektrumları.....	72
4.34 Hem etanol hem de su içinde MA gazı ile üretilen MBI ince filmlerinin XRD analizi.	73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.35 Farklı hacimlerde 2ETO (a, b, c) 0,05M, (d, e, f) 0,1M, (g, h, i) 0,2M ile hazırlanan MBI ince filmlerinin SEM görüntüleri	74
4.36 THF-0,05M 2ETO ile hazırlanan MBI ince filmlerinin SEM kesit görüntüleri	75
4.37 (a) Farklı hacimde 2ETO ile hazırlanan MBI ince filmlerin fotoğrafları, ince filmler üstte sağdan sola: BiI ₃ -THF-0,05M, BiI ₃ -THF-0,1M, BiI ₃ -THF-0,2M, BiI ₃ -THF-0,3M, BiI ₃ -THF-0,4M ve BiI ₃ -THF-0,5M, altta sağdan sola ince filmler: MBI-THF-0,05M, MBI-THF-0,1M, MBI-THF-0,2M, MBI-THF-0,3M, MBI-THF-0,4M ve MBI-THF-0,5M, farklı hacimde 2ETO (b) 0,05M, (c) 0,1M, (d) 0,2, (e) 0,3M, (f) 0,4M ve (g) 0,5M ile hazırlanmış MBI ince filmlerin 2x2µm ² AFM görüntüleri.....	77
4.38 Farklı hacimler eklenerek hazırlanan MBI ince filmlerin pürüzlülük, görünen tane boyutu ve temas açıları grafikleri 2ETO	77
4.39 Farklı hacimlerde 2ETO eklenerek hazırlanan MBI güneş hücrelerinin J-V karakteristik eğrileri.....	79
4.40 V _{oc} karanlıkta MBI cihazlarının Nyquist grafikleri	79
4.41 MBI güneş hücrelerinin eşdeğer devresi	80
4.42 1-15 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek elde edilen Ag ₃ BiI ₆ ince filmlerinin a) ve b) XRD analizleri, c) W-H metodundan elde edilen gerinim değerleri.....	82
4.43 1-15 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek elde edilen Ag ₃ BiI ₆ ince filmlerinin a) absorpsiyon, b) Tauc grafikleri.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.44 (a, b, c) 0 mg, (d, e, f) 1 mg, (g, h, i) 2 mg, (j, k, l) 3 mg, (m, n, o) 6 mg, (ö, p, r) 9 mg ve (s, ş, t) 12 mg ve (u, ü, v) 15 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmlerinin sırasıyla optik, topografya, 3D yüzey görüntüleri	86
4.45 1-9 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmlerinin a) Ag 3d, b) Bi 4f, c) I 3d, d) Br 3d, e) Cu 2p ve f) O 1s Xps analizleri	89
4.46 a) 1 mg, b) 2 mg, c) 3 mg, d) 6 mg ve e) 9 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmlerinin yüksek çözünürlüklü Br 3d spektrumları.....	90
4.47 1 ve 2 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 tabanlı hücrelerin a) kontrol, b) 1 mg ve c) 2mg için ileri ve geri besleme altında J-V grafikleri	92
4.48 1 ve 2 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 tabanlı hücrelerin a) J-V, b) IPCE grafikleri	92



TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar	26
4.1 Farklı anti-çözücülerle yıkanmış perovskite ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)	36
4.2 Anti-çözücülerin fiziksel özellikleri	37
4.3 DMSO-DMF ile hazırlanmış PbI_2 ince filmlerinin farklı anti-çözücüler ile yıkandıktan sonraki yüzey pürüzlülük değerleri RMS ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)	47
4.4 CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince film yüzeyleri için Br atomunun karşılık gelen bağlanma enerjisi değerleri.	47
4.5 CB, BCl ve BBr ile yıkanmış PSC' nin en iyi ve ortalama fotovoltaik parametrelerini özetleyen tablo.....	51
4.6 CB, BCl ve BBr ile yıkanan PCS cihazlarının fotovoltaik performansı.....	51
4.7 Kapasitans ölçümlerinden çıkarılan parametreler.	57
4.8 Yardımcı çözücülerin fiziksel özellikleri.....	64
4.9 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 'de MA gazına farklı maruz kalma sürelerine bağlı olarak elde edilen MBI ince filmlerinin pürüzlülüğü ve görünen tane boyutları.....	70
4.10 Farklı hacimlerde 2ETO eklenerek kaplı MBI ince film yüzeylerinin pürüzlülük ve görünen tanecik boyutları	76
4.11 Farklı hacimlerde 2ETO eklenerek hazırlanan MBI güneş hücrelerinin fotovoltaik parametrelerinin özeti.....	78

TABLolar DİZİNİ (devam)

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.12 Empedans ölçümlerinden çıkarılan parametreler.....	81
4.13 Eklenen CuBr miktarına bağlı olarak Ag_3BiI_6 ince film yüzeylerinden elde edilen RMS değerleri ve W-H metodundan hesaplanan kristal boyutları...	84
4.14 1-9 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmler için Br 3d'ye karşılık gelen bağlanma enerjisi değerleri.....	89
4.15 1-15 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek oluşturulan Ag_3BiI_6 perovskite yapısı ile üretilen hücrelerden elde edilen elektriksel parametreler	93
4.16 1 ve 2 mg CuBr eklenerek oluşturulan Ag_3BiI_6 perovskite yapısı ile üretilen hücrelerden ileri ve geri besleme altında elde edilen elektriksel parametreler ve HO değerleri.....	93
4.17 1-15 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek oluşturulan Ag_3BiI_6 perovskite yapısı ile üretilen hücrelerden elde edilen verimlerin 7 haftalık kararlılık testi	94

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angstrom
Ag	Gümüş
Au	Altın
Bi	Bizmut
Br ⁻	Bromür
°C	Celcius
C	Karbon
C ₁ ve C ₂	Kapasitans
Cl ⁻	Klorür
Cs	Sezyum
Cu	Bakır
D	Dipol moment
<i>e</i>	Elektron yükü
E _g	Yasak enerji aralığı
F	Flor
Ga	Galyum
Ge	Germanyum

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
H	Hidrojen
I	İyodür
I_0	Karanlık akım
$I_{\text{difüzyon}}$	Difüzyon akımı
I_{drift}	Sürüklenme akımı
IF	Orta frekans
I_L	Fotoakım
I_m	Maksimum akım
In	İndiyum
I_{sc}	Kısa devre akımı
k	Boltzmann sabiti
K	Kelvin
K	Potasyum
Li	Lityum
m	Metre
M	Molar

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
N	Azot
η	Verim
O	Oksijen
Pb	Kurşun
P_{in}	Işık kaynağından gelen güç
P_{max}	Maksimum güç
Rb	Rubidyum
R_{bulk}	Direnç
R_p	Paralel direnç
R_s	Seri direnç
S	Kükürt
s	Saniye
Si	Silikon
Sn	Kalay
T	Sıcaklık
t	Tolerans faktörü

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
V	Uygulanan ters gerilim
V _m	Maksimum gerilim
V _{oc}	Açık devre gerilimi
W	Watt
ε	Dielektrik sabiti
μL	Mikro litre
μm	Mikrometre
τ ₁ , τ ₂ ve τ ₃	Yaşam ömürleri
τ _{rec}	Rekombinasyon ömrü
τ _{tr}	Yük geçiş süresi
θ	Teta açısı
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
0D	Sıfır boyut
1MEO	1-metoksi 2-propanol
2D	İki boyutlu
2ETO	2-etoksi etanol

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
2MEO	2-metoksi etanol
3D	Üç boyutlu
4-tBP	4-tert bütül piridin
ACN	Asetonitril
AFM	Atomik kuvvet mikroskopu
AgI	Gümüş iyodür
AM1.5	Hava kütlesi 1.5
B.P.	Kaynama noktası
BBr	Benzil bromür
BCl	Benzil klorür
BiI ₃	Bizmut iyodür
BiOI	Bizmut oksiiyodür
CB	Klorobenzen
C _{bulk}	Geometrik kapasitans
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Metil amonyum kurşun iyodür
cm	Santimetre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
c-PbI ₂	Kristal kurşun iyodür
c-TiO ₂	Kompakt titanyum dioksit
Cu ₂ O	Bakır I oksit
CuBr	Bakır bromür
CuO	Bakır II oksit
DCB	1,2-diklorobenzen
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
EB	Bağlanma enerjisi
EQE	Harici kuantum verimliliği
ETL	Elektron transfer malzemesi
eV	Elektron volt
FAI	Formamidyum iyodür
FF	Dolum faktörü
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
FTO	Flor katkılı kalay oksit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
HCl	Hidroklorik asit
HI	Hidroiyodik asit
HO	Histerezis oranı
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
HTL	Boşluk taşıyıcı katman
IPA	İzopropil alkol
IPCE	Gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği
IQE	Dahili kuantum verimliliği
ITO	İndiyum katkılı kalay oksit
I-V	Akım-gerilim
İB	İletkenlik bandı
J-V	Akım yoğunluğu-gerilim
LF	Düşük frekans
Li-TFSI	Bis (trifluoromethane) sulfonimide lityum tuzu
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
M.P.	Erime noktası

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MA	Metilamin gazı
mA	Miliamper
MA ⁺	Metilamonyum katyonu
MAPbI ₃	Metil amonyum kurşun iyodür
MBI	Metil amonyum bizmut iyodür
mg	Miligram
ml	Mililitre
m-TiO ₂	Poroz titanyum dioksit
nm	Nanometre
ns	Nanosaniye
P3HT	poli (3-hexylthiophene)
PbI ₂	Kurşun iyodür
PCE	Fotovoltaik güç dönüşüm verimi
PL	Fotoluminesans
PSC	Perovskite güneş hücreleri
PV	Fotovoltaik

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
QE	Kuantum verimliliği
RMS	Kök kare ortalama
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-Tetrakis [N, N-di (4-methoxyphenyl) amino]-9,9'-spirobifluorene
THF	Tetrahidrofuran
TiO ₂	Titanyum dioksit
TPRL	Zaman çözünümlü PL
UV-Vis	Ultraviyole görünür absorpsiyon spektroskopisi
VB	Valans bandı
V _{bi}	İç potansiyel
W-H	Williamson-Hall
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı
FAPbI ₃	Formamidyum kurşun iyodür

1. GİRİŞ

Organik-inorganik metal halojen perovskite güneş hücreleri (PSC), yüksek absorpsiyon katsayıları, kolay üretilibilmeleri, esnek altlıklarla uyumluluğu ve halojen değişikliğiyle band boşluğunun kolay ayarlanabilir olmasından dolayı fotovoltaik camiası tarafından son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir (Chen et al., 2015; Filip et al., 2014; Kojima et al., 2009; Stranks et al., 2013; Yadav et al., 2017; Yang et al., 2017; Zhao et al., 2016). 2009 yılında ilk defa üretilen tek katyonlu metil amonyum kurşun iyodür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) tabanlı PSC %3,8 verim ile çalışmaktayken, günümüzde ulaşılan verim değeri %25' i aşmaktadır (NREL, 2020). Ancak, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ yapısının termal olarak kararsızlığı, halojen ayrılmasının kolay olması, UV ışığa ve neme karşı oldukça hassas ve kontrolsüz hızlı kristallenme gibi aşılması gereken problemleri vardır (Burschka et al., 2013; Nayak et al., 2016; Sun et al., 2017; Yang et al., 2015). Perovskite yapısının bozunma süreci, uçucu organik türlerin ortamdan uzaklaşıp kurşun II iyodür (PbI_2) yapısının ortaya çıkmasıyla başlamaktadır (Bahadur et al., 2019; Niu et al., 2014). Fakat, yapı ve kompozisyonunda yapılacak değişikliklerle daha homojen ve daha büyük görünen tanecik sınırlarına sahip yüzey elde edilerek perovskite kararlılığının artırılması mümkündür (Xie et al., 2017; Zhao et al., 2018). Metilamonyum (MA^+) iyonunun formamidyum (FA^+) ve sezyum (Cs^+) gibi katyonlarla değiştirilmesi ve I^- , Br^- ve Cl^- halojen oranlarının iyi ayarlanmasıyla oluşturulan karma perovskite yapısı, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kıyasla önemli ölçüde performans ve kararlılık artışı sağlamıştır. Üçlü katyon perovskite olarak adlandırılan $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$, (CsFAMA), tek katyonlu yapıya kıyasla en ideal yapı olarak karşımıza çıkmaktadır (Deepa et al., 2017; Matsui et al., 2019; Saliba et al., 2016; Salim et al., 2018; Tan et al., 2018). Birkaç halojenin bir arada olduğu bu üçlü katyon yapısındaki kararlık ve performanstaki olağanüstü artışlar, i) az miktarda bile olsa Cs katyonunun ortama eklenmesiyle fotoaktif olmayan formamidyum kurşun iyodür ($\delta\text{-FAPbI}_3$) oluşumunun engellenmesi, ii) az miktardaki MA' un ortamda olmasıyla FAPbI_3 perovskite yapısının kristallenme dinamiğini kontrol etmesinden kaynaklanmaktadır (Deepa et al., 2017; Matsui et al., 2019; Saliba et al., 2016; Tan et al., 2018). PSC' nin gelişimi çok hızlı olsa da, kurşunun (Pb) toksisitesi ve ortam koşullarında düşük kararlılığı, ticarileşmenin

önündeki başlıca engeller olarak görülmektedir (Li et al., 2020). Kalay (Sn) ile üretilen ilk kurşunsuz PSC için %6 lık verim rapor edilmiştir fakat Sn^{+2} ' nin hızlı bir şekilde Sn^{+4} 'e oksidasyonu farklı alternatifleri gündeme getirmiştir (Leijtens et al., 2017). Ek olarak, son yapılan çalışmalarda, Sn' nin Pb'ye göre toksisitesinin daha yüksek olduğu bulunmuştur (Babayigit et al., 2016). Farklı bir alternatif olan germanyum (Ge) kurşun ile değiştirilmeye çalışılsa da verimler çok düşük kalmıştır (Krishnamoorthy et al., 2015). Son zamanlarda çalışılan, toksisitesi düşük, ortam koşullarında kararlı ve kurşuna göre daha çevre dostu olan bizmut (Bi) tabanlı güneş hücreleri ön plana çıkmaktadır. Pb' a göre daha kararlı ve daha az toksik olan bizmutun Bi^{+3} iyonu aynı $6s^2$ çiftini içeren Pb^{+2} ye izoelektroniktir ve benzer elektronegatiflik göstermektedirler. Ayrıca, Bi^{+3} ' ün iyonik yarıçapı Pb ile kıyaslanabilir büyüklüktedir (Bi^{+3} 113 pm; Pb^{+2} 119 pm) (Jain et al., 2019; Johansson et al., 2016).

Hızlı kristalizasyon işlemi, perovskite büyümesini ve morfolojisini kontrol etmeyi zorlaştıran bir durumdur. Küçük tanecik boyutu, tanecik sınırlarında yüksek yük rekombinasyonuna neden olacağından, aygıtın açık devre geriliminin (V_{oc}) düşmesine neden olmaktadır (Chen et al., 2019; H. Do Kim et al., 2016). Ayrıca, yüksek pürüzlülüğe sahip yüzeyler, boşluk taşıyıcı katman (HTL)' ı delerek perovskite/metal kontak arasında doğrudan temasa neden olmaktadır. Bu tür bir temas, cihaz performansını önemli ölçüde etkileyecektir. Yüksek kalitede perovskite ince filmleri elde etmek amacıyla, tek veya iki-adımda kaplama, anti-çözücü, kimyasal buhar biriktirme ve termal buharlaştırma gibi bir çok metot geliştirilmiştir (Burschka et al., 2013; Chen et al., 2014; Han et al., 2015; Jeon et al., 2014a; M. M. Lee et al., 2012; Malinkiewicz et al., 2014; Tavakoli et al., 2015). Bu metotlar arasındaki, düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir olan tek adımda kaplama yöntemi, perovskite kristal dinamiğini kontrol ederek hem yüksek verimli hem de kararlı güneş hücrelerinin üretiminde oldukça başarılıdır. Bilindiği üzere, dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) polar aprotik çözümleri perovskite ön başlatıcılarının çözünmesi ve film oluşum dinamiklerini düzenledikleri için bu yöntem yardımıyla yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Wu et al., 2014). Ancak, bu çözümlerin PbI_2 ile etkileşime girip farklı kompleksler oluşturduğu ve geride artık olarak kaldıkları anlaşıldıktan sonra yapıdan

uzaklaştırma zorunluluğu doğmuştur (Fu et al., 2016; Jeon et al., 2014a; Lee and Baik, 2018; Li et al., 2015; H. Zhang et al., 2017). Çünkü, artık olarak kalan çözenler kristal yapıyı bozmakla kalmayıp hem iyon göçünü hem de arayüzeylerde yük birikimiyle birlikte perovskite yapısının kararlılığını bozmaktadır (Yuan and Huang, 2016). Ayrıca, oluşan DMSO.PbI₂ komplekslerinin 550 nm den uzun dalga boylarında absorpsiyon yapan komplekslerinin kinetik olarak stabil olmadıkları bilinmektedir (Sanches et al., 2019). Bunları ortadan kaldırma pahasına perovskite üzerine uygulanana uzun süreli yüksek sıcaklık uygulaması ise yüzeydeki kusurları arttırmakla kalmayıp aygıt performansını da düşürmektedir (Wei et al., 2018). Dolayısıyla, kristal büyüme sürecinin kontrolü, tanecik boyutlarının arttırılması, yüzey homojenliğinin iyileştirilmesi ve geride kalan çözen ve komplekslerinin ortadan kaldırılması için uygulanan anti-çözücü yöntemi hayati bir öneme sahiptir (Lee et al., 2016). Döndürerek kaplama sırasında damlatılan anti-çözücüler arasında toluen, klorobenzen (CB), dietileter, izopropil alkol (IPA), etil asetat, izobütanol, anisol, kloroform vb. yer almaktadır (Yavari et al., 2018; Yin et al., 2016; Zhang et al., 2016). Wu ve ark. yapmış olduğu çalışmada düşük dielektrik sabiti ve dipol momente sahip toluen kullandıklarında perovskite ısı tavlama sırasında çekirdeklenme ve tanecik büyüme oranlarında artış olduğu, perovskite başlangıç malzemesiyle anti-çözücü arasındaki oranın da 1:3 olduğu görülmüştür (Lee et al., 2017). Yine, düşük dielektrik katsayısı, düşük polarite ve düşük kaynama sıcaklığına sahip dietileter anti-çözücüsü kullanılarak kararlılık ve performans arttırılan çalışmalar yapılmıştır (Ahn et al., 2015). Nam-gyu ve ark. DMSO ve DMF komplekslerini ortadan kaldırmak için aynı şekilde dietil eter kullanmıştır (Zhang et al., 2020). Yadav ve ark. CB ve IPA çözenlerini kullanarak, üçlü katyon perovskite yapısına morfolojik ve optoelektronik olarak etkilerini incelemiştir. IPA ile üretilen ince filmlerin daha homojen ve büyük görünen tanecik sınırlarına sahip olduğu, yük rekombinasyonlarının CB göre azaldığı ve arayüzeylerdeki yük transferinin iyileştirildiği gösterilmiştir (Prochowicz et al., 2018). Ancak, yukarıda kullanılan anti-çözücülere rağmen, güneş hücrelerinin yapısını bozan ve uzun süreli kararlılığını önemli ölçüde etkileyen fazlalık DMSO ve DMSO.PbI₂ kompleksleri tamamen ortadan kaldırılamamıştır. Çözelti fazında hazırlanabilen perovskite güneş ince filminin ısı tavlama esnasında organik türler yapıdan uzaklaşma eğilimindedir ve rekombinasyon merkezi olarak işlev gören

koordine olmayan Pb^{+2} kusurlarını geride bırakmaktadır (Z. Wu et al., 2020). Ayrıca, Pb^0 türlerinin PSC üretimi ve ince film oluşturma esnasında oluşan diğer zararlı kusur olduğu da bildirilmiştir (Cho et al., 2015; Wang et al., 2019). Bu türler, PSC' nin hem performansını negatif etkilemekte hem de uzun süreli kararlılıklarını azaltmaktadır. Aynı durum bizmut tabanlı güneş hücrelerinde henüz tam olarak açıklanamamıştır.

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde, termal tavlama sonrası filmlerde kalan kinetik olarak stabil olmayan $DMSO.PbI_2$ komplekslerini ve fazlalık $DMSO$ çözgenini ortadan kaldırmak amacıyla benzil klorür (BCl) ve benzil bromür (BBr) anti-çözücülerini kullanılmıştır. Referans olarak kullanılan CB anti-çözücüsüne kıyasla, perovskite yapısı üzerine etkilerini görmek için hem morfolojik hem de optoelektronik olarak sistematik incelemeleri yapılmıştır. Kornblum oksidasyonu gereğince, ısı altında $DMSO$ ile benzil bromürün etkileşmesiyle, bildiğimiz kadarıyla şu ana kadar ortamdaki kaldırılamayan komplekslerin, UV-Vis, XPS ve XRD analizlerine göre ortamdaki kaldırıldığı gösterilmiştir. Bu sayede hem $DMSO$ ' nun perovskite kristallenmesine hem de morfolojiye olan etkisi korunmuş olup hem de yapı oluştuktan sonra ortamdaki uzaklaştırılarak aygıt kararlılığı artırılmıştır. Uzun süreli performans analizleri incelendiğinde, BBr ile üretilen hücreler ilk günkü veriminin %96'nı koruduğu görülmüştür.

İkinci bölümünde, pürüzsüz, daha homojen ve yüksek kristalliteye sahip metilamonyum bizmut iyodür (MBI) yapısını oluşturmak için ana çözgen tetrahidrofuran (THF) ile yardımcı çözücü olarak 2-metoksi etanol (2MEO), 1-metoksi 2-propanol (1MEO) ve 2-etoksi etanol (2ETO), CB ve 1,2-diklorobenzen (DCB) olmak üzere beş farklı çözücü sistemi önerilmiştir. Bizmut III iyodür (BiI_3) kaplı ince filmleri metilamin (MA) gazına maruz bırakarak yüksek kaliteli MBI ince film elde etme çalışmaları yürütülmüştür. Kurşun içeren perovskite yapısında MA gazı ile yüksek kaliteli, tekrarlanabilir ve pürüzsüz perovskite oluşturmak için yaygın olarak kullanılsa da bildiğimiz kadarıyla bizmut bazlı güneş hücreleri oluşturmaya yönelik tek bir çalışma bulunmaktadır (Stümmeler et al., 2019). Farklı çözücü sistemlerinin MBI ince film oluşumuna etkisi, BiI_3 ince filmin MA gazının maruz kalma süresine bağlı olarak yapısındaki değişiklikler ve son olarak çözücü

konsantrasyonunun yapısal, optik ve morfolojik etkileri XRD, WH, UV-Vis, FTIR, XPS ve AFM teknikleri ile incelenmiştir.

Son bölümünde ise, çözelti fazında hazırlanan Ag_3BiI_6 güneş hücrelerinin üretimi sırasında oluşan metalik Bi^0 türleri, başlangıç çözeltisine CuBr eklenerek baskılanmıştır. CuBr ikamesinin güneş hücrelerinde aktif bir katman olan Ag_3BiI_6 yarı iletkeninin yapısını, optoelektronik özelliklerini, morfolojisini ve performansını nasıl etkilediği sistematik olarak araştırılmıştır. Az miktarda Cu katkılama ile Ag_3BiI_6 güneş hücrelerinin tüm elektrik parametrelerinde iyileşmeler elde edilmiştir. CuBr-AgI- BiI_3 sistemi ile üretilen güneş hücrelerinin potansiyelini değerlendirmek için uzun vadeli kararlılık testleri yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

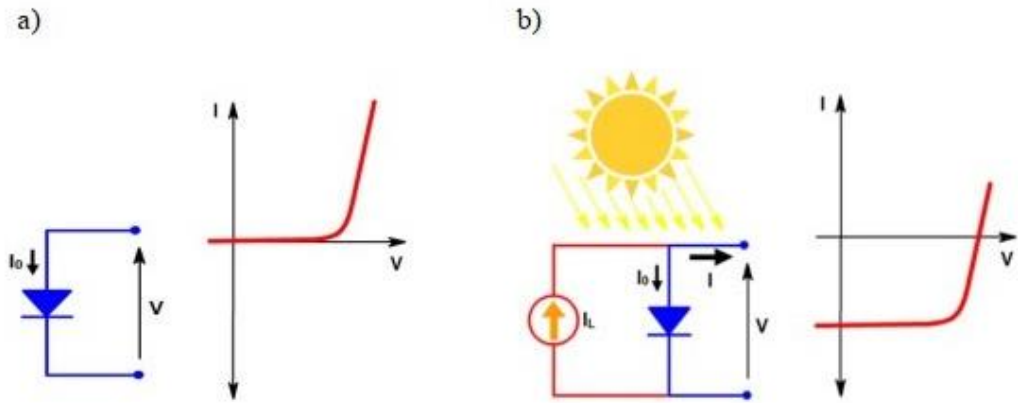
2.1 Güneş hücreleri hakkında genel bilgiler

Günümüzde fosil yakıtlar, dünyanın enerji ihtiyacının büyük çoğunluğunu karşılamaktadır. Bu kaynaklar sayesinde teknoloji, toplum ve ekonomi muazzam bir şekilde gelişmiştir. Ancak, fosil yakıtları sonsuza kadar tüketmek uygun değildir. Fosil yakıtların kullanıldığı süreçlerde karbondioksit (CO₂) gibi büyük miktarda küresel ısınmaya yol açan sera gazı açığa çıkmaktadır (Alsayegh et al., 2020). Ayrıca, fosil yakıt rezervleri sınırlıdır ve gelecek nesiller için fosil yakıtların yerini alacak daha güvenilir enerji kaynakları kullanılmalıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları, temiz, sürdürülebilir ve belirli teknolojilerle birlikte kullanılabilen güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, hidrojen enerjisi, biyokütle enerjisi ve dalga enerjisini içermektedir. Bu kaynaklar arasında güneş enerjisi, ekonomik büyümeyi sürdürülebilir şekilde desteklemek için kullanılacak olan en bol, güvenli ve temiz enerji kaynağıdır (Tang and Science, 2019).

Güneş ışığını bir enerji kaynağı olarak kullanmanın en verimli ve pratik yollarından biri, güneş hücrelerini kullanarak onu elektriğe dönüştürmektir. Güneş hücrelerinin temel çalışma prensibi “fotovoltaik etki” olarak bilenen fizik kuramına dayanmaktadır. Bu etki, yarıiletken bir malzemeye, yarıiletkenin yasak enerji aralığı (E_g) kadar veya daha yüksek enerjiye sahip ışıkla aydınlatıldığında meydana gelir. Yasak enerji aralığı tüm yarıiletken malzemeler için valans bandının (VB) maksimumu ile iletkenlik bandının (İB) minimumu arasındaki enerji farkıdır. Valans bandı, atom çekirdeğinden en uzaktaki elektronların enerji seviyesi iken, iletkenlik bandı malzemeyi iletken hale getirmek için elektronların uyarılması gereken enerji seviyesi olarak tanımlanır. Yasak enerji aralığı organik yarıiletkenler için HOMO-LUMO enerji boşluğu olarak adlandırılır ve burada en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkı olarak verilir.

Farklı türde yarıiletken malzemeler kullanılarak üretilen birçok güneş hücresi bulunmaktadır. Kullanılan yarıiletkenler arasında silikon (Si), galyum (Ga), germanyum (Ge), indiyum (In), Bi vb. gibi elementler bulunur. Kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum selenit (CIS), galyum arsenit (GaAs) ve bakır indiyum galyum selenit (CIGS) ve benzeri gibi birden fazla elementin kombinasyonu da yarı iletken bileşikler oluşturabilir. Bunlardan yola çıkarak, 1954 yılında Bell laboratuvarlarında p-n eklemine dayalı olarak icat edilen silikon güneş hücreleri fotovoltajik teknolojisine öncülük etmiştir.

Bir n-tipi ve bir p-tipi iki yarıiletkenin fiziksel olarak bir araya getirilmesi sonucunda p-n tipli yeni eklem oluşmaktadır. P-n eklemi, güneş hücrelerinde yaygın olarak bulunur; burada elektronlar ve boşluklar, akım üretmek için seçici olarak iki farklı terminalinden toplanabilir (Neamen, 2006). Güneş hücreleri yarı iletken ve fotovoltajik özelliğinden dolayı karanlıkta diyot görevi görürken ışık altında fotovoltaj üretir. Güneş hücrelerinin akım-gerilim (I-V) eğrisi ölçümü, güneş hücrelerinin performansını karakterize etmektedir. Şekil 2.1 karanlık ve ışık altındaki bir güneş hücresinin I-V eğrilerini göstermektedir.



Şekil 2.1. a) Karanlık ve b) aydınlık altındaki I-V grafikleri (Li, 2019).

Dışarıdan bir elektrik alan uygulanmadığı zaman denge durumundaki bir p-n eklemi üzerinden geçen net akım sifıra eşittir. Potansiyel engeli aşarak karşıya geçen serbest yük taşıyıcılarının oluşturduğu akım $I_{difüzyon}$, tüketim bölgesinde oluşan elektron ve boşluk yük çiftlerinin oluşturduğu akım I_{drift} ile dengelenmektedir. Eğer p-n eklemine uçlarına büyüklüğü değiştirilerek dış bir

elektrik alan uygulanırsa, eklem üzerinden geçen akım değiştirilebilir. P-n eklemının uçlarına uygulanan gerilim (pozitif veya negatif) ile sistem boyunca fermi enerji seviyesi değişir. Pozitif gerilimin p-tipi bölgeye, negatif gerilimin n-tipi bölgeye uygulandığı duruma ileri besleme durumu denir ve potansiyel engel uygulanan gerilim kadar azaltılır. Çoğunluk yük taşıyıcılarının tüketim bölgesi üzerinden karşı bölgeye geçmesini engelleyen elektrik alan azaldığı için eklem üzerinden geçen akım üstel olarak artar. Pozitif gerilimin n-tipi bölgeye, negatif gerilimin p-tipi bölgeye uygulandığı duruma ise ters besleme durumu denir. Uygulanan gerilimden kaynaklanan elektrik alan ile içsel alan aynı yönde olduğu için eklem bölgesindeki elektrik alan daha da büyüyeceğinden tüketim bölgesi genişler. Bunun sonucunda, yük taşıyıcılarının karşıya geçmeleri zorlaşır ($I_{dif}=0$) ve karanlık akım (I_0) oluşur. İdeal bir p-n ekleminde toplam akım boşaltılmış bölge boyunca sabit olan elektron ve boşluk akımlarının toplamına eşitir. P-n ekleminde toplam akım Eşitlik 1.1'e göre;

$$I(V) = I_0 \left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) \quad (1.1)$$

ifadesi ile verilir (Neamen, 2006). Burada V; uygulanan geri veya ileri besleme durumundaki voltaj değeridir. I_0 ise ters doyum akımı, karanlık akım (reverse-saturation current), e; elektron yükü ($1,6 \times 10^{-19}$ C), k; Boltzmann sabiti ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T; sıcaklıktır. Aydınlatma altında, foton ile üretilen akım (I_L) eklenir ve böylece diyot akımı Eşitlik 1.2'deki şekilde revize edilebilir:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{V_D}{nV_T}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.2)$$

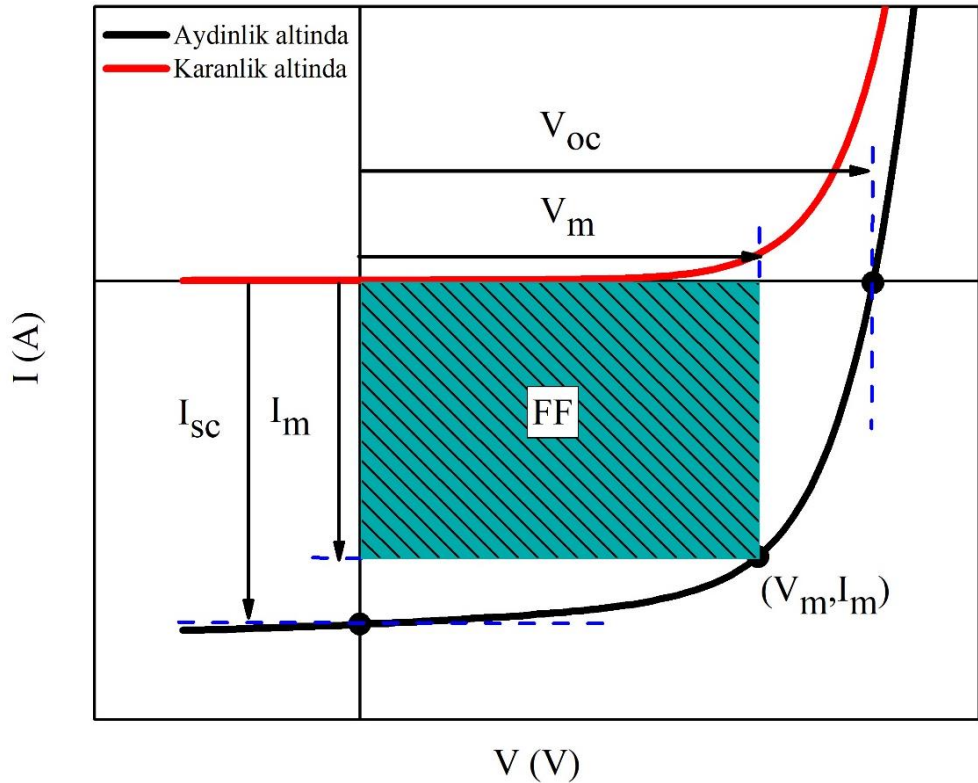
Güneş hücresinin verimini hesaplamak için önemli parametreler kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}) ve dolum faktörüdür (FF) (şekil 2.2).

I_{sc} : Hücredeki gerilim sıfır olduğunda, yani hücre kısa devre yapıldığında güneş hücresi üzerinden akan maksimum akımı ifade etmektedir. İdeal olarak, I_{sc} , enerji kaybı olmadığı varsayıldığında bir güneş hücresinden elde edebilecek maksimum akımdır. Kısa devre akımı, gelen ışık spektrumu ve yoğunluğu, güneş hücresi aktif

alanı, güneş soğurucu tabakanın ışık toplama özellikleri, yük taşıyıcıların yeniden birleştirme oranı vb. dahil olmak üzere diğer parametrelerden etkilenebilir.

V_{oc} : İçinden akım geçmediğinde bir güneş hücresinden elde edilebilecek maksimum voltajı ifade eder. Büyük ölçüde PV malzemelerinin enerji seviyeleri, organik ışık emicilerin HOMO-LUMO boşluğu veya inorganik ve hibrit PV malzemeleri için bant aralığı değeri tarafından belirlenir. Yük taşıyıcılarının rekombinasyon oranı, yük taşıyıcı konsantrasyonu ve ışık kaynağı yoğunluğu dahil olmak üzere diğer özellikler de V_{oc} değerini etkileyebilir ve aşağıdaki Eşitlik 1.3 gibi ifade edilir;

$$V = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_{sc}} + 1 \right) \approx \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_{sc}} \right) \quad (1.3)$$



Şekil 2.2. Aydınlık ve karanlık altındaki güneş hücresinin elektriksel parametreleri

FF: Güneş hücresinden elde edilen maksimum gücün V_{oc} ve I_{sc} çarpımına oranı olarak tanımlanır ve Eşitlik 1.4 ile ifade edilir. V_{oc} ve I_{sc} tarafından tanımlanan kare üzerindeki I-V eğrisine sığabilecek en büyük karenin alan oranı olarak da grafiksel olarak tanımlanabilir. FF bir güneş hücresinin ideal diyot karakteristiğine ne kadar yaklaştığını göstermektedir. FF değeri 0-1 arasında değişmektedir ve bu değer 1'e ne kadar yakınsa o kadar ideal güneş hücresine yakın demektir. FF'nün belirlenmesinde önemli bir rol oynayan yönler, ışığı absorblayan ince filmin görünen tane sınırına bağlı olan rekombinasyon oranı, güneş hücresinin seri direnci ve paralel direncini içerir.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.4)$$

Güç dönüştürme verimliliği (PCE): PCE (η), güneş hücresinin çıkış enerjisinin/gücünün güneşten gelen giriş enerjisine/gücüne oranı olarak tanımlanan güneş hücre performansını doğrudan vermektedir (Eşitlik 1.5). Güneş simülatöründen gelen giriş gücü değeri 1 kW/m^2 ışınımı altındaki güneş hücresinin maksimum çıkış gücü, I-V eğrisinden hesaplanabilir, burada $P_{max} = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF$ şeklindedir. P_{in} : ışık kaynağından gelen güçtür.

$$\eta = \frac{FF V_{oc} I_{sc}}{P_{in}} \quad (1.5)$$

Uzaydaki güneş radyasyonu, dünya yüzeyine ulaşan güneş radyasyonundan farklı bir enerjiye sahiptir, çünkü dünya atmosferindeki gazlarla reaksiyona girer ve enerji kaybeder. Ayrıca yükseklik değişimleri, güneş zenit açısı, havadaki nem içeriği vb. nedeniyle güneş radyasyonunun dünyanın neresinde ölçüldüğüne bağlı olarak da değişmektedir. Bu nedenle güneş hücrelerinin verimini ölçmek için kullanılan evrensel hava kütlesi katsayısı AM 1.5' tir (18). Bu, $48,2^\circ$ lik güneş zenit açısı nedeniyle 1.5'lik bir atmosferik kalınlığa sahiptir ve güneşten gelen 1000 W/m^2 lik gelen güç yoğunluğuna karşılık gelmektedir (Zeman et al., 2016).

Kuantum verimliliği (QE): Bir güneş hücresinin farklı dalga boylarında aydınlatma altında üretebileceği akım miktarını gösterir. İki tür kuantum verimliliği vardır – dahili (IQE) ve harici (EQE). Dış kuantum verimliliği (EQE), güneş hücresi tarafından toplanan yük taşıyıcı sayısı ve gelen fotonlar arasındaki oran olarak tanımlanırken IQE, elektronlara dönüştürülen emilen fotonların oranıdır. İyi bir hücre için EQE mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır. EQE ve IQE' yi hesaplamak için Eşitlik 1.6 ve 1.7 aşağıda gösterilmiştir.

$$EQE = \frac{N_e}{N_p} \cdot 100\% = \frac{1240 J_{sc}}{\lambda \cdot P_{in}} \quad (1.6)$$

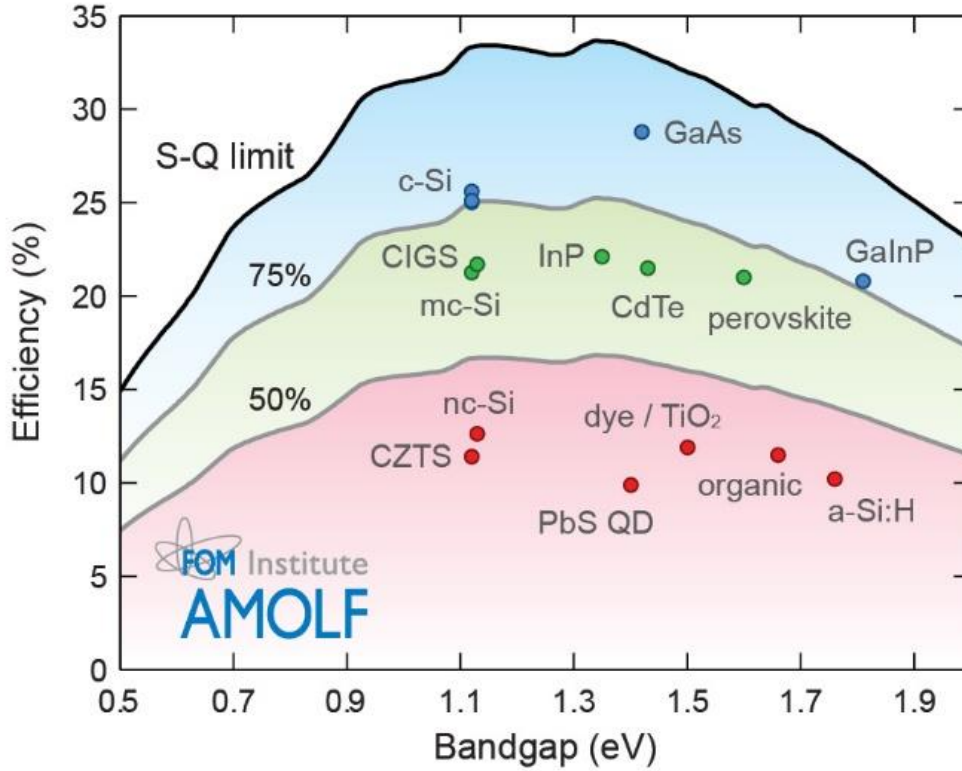
$$IQE = \frac{EQE}{1 - R} \quad (1.7)$$

J_{sc} kısa devre akım yoğunluğu (birim: $A \cdot cm^{-2}$), λ dalga boyu (birim: nm), P_m ışık akısı (birim: $W \cdot cm^{-2}$) ve R yansıtmadır. $1-R$ her zaman 1'den küçük olduğundan, ölçülen IQE, belirli bir cihaz için her zaman EQE' den daha yüksektir. Güneş hücresinin yük toplama yeteneği EQE değerini önemli ölçüde etkiler, burada foton ile oluşturulan eksitonlar ayrılıp arayüzeylerde veya kavşaklarda toplanabilmektedir. IQE kayıpları, yarı iletkenlerdeki kusurlar, sınırlı yük taşıyıcı difüzyon uzunluğu, malzeme arayüzey özellikleri, enerji seviyesi uyumsuzlukları vb. gibi nedenlerle PV malzemesinde foton ile üretilmiş yük taşıyıcılarının yeniden birleştirilmesi nedeniyle meydana gelir. Güneş hücresi çalışmalarında, EQE ayrıca gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) olarak belirtilirken, IQE, absorbe edilen foto-akım verimliliği (APCE) olarak bilinir. EQE eğrisinin tüm dalga boyu aralığı üzerindeki entegrasyonu, güneş hücre cihazının J_{sc} ' sini vermektedir (Zeman et al., 2016).

1961'de William Shockley ve Hans-Joachim Queisser, tek bir p-n eklemi kullanarak maksimum teorik güneş hücre verimliliğini hesaplamışlardır (Şekil 2.3). 1,4 eV bant aralığına sahip tek bir p-n eklemi varsayılarak (AM 1.5 kullanıldığında) maksimum güç dönüşüm verimi %33,7 civarında olmaktadır. Güneş radyasyonu 6000 K kara cisim radyasyonu olarak modellendiğinde maksimum verim bant aralığı enerjisi $E_g=1,4$ eV olduğunda gerçekleşmektedir (Polman et al., 2016).

Fotonlardan enerji kaybına yol açan üç ana sebep vardır:

Kara cisim radyasyonu: Kara cisim radyasyon etkisi, 0 K'nin üzerindeki herhangi bir nesnenin elektromanyetik radyasyon yayacağını ifade eder. Güneş hücresi durumunda, enerji kaybının yaklaşık %7'si, güneş hücresi oda sıcaklığında çalışırken bu kara cisim radyasyon etkisinden kaynaklanır.

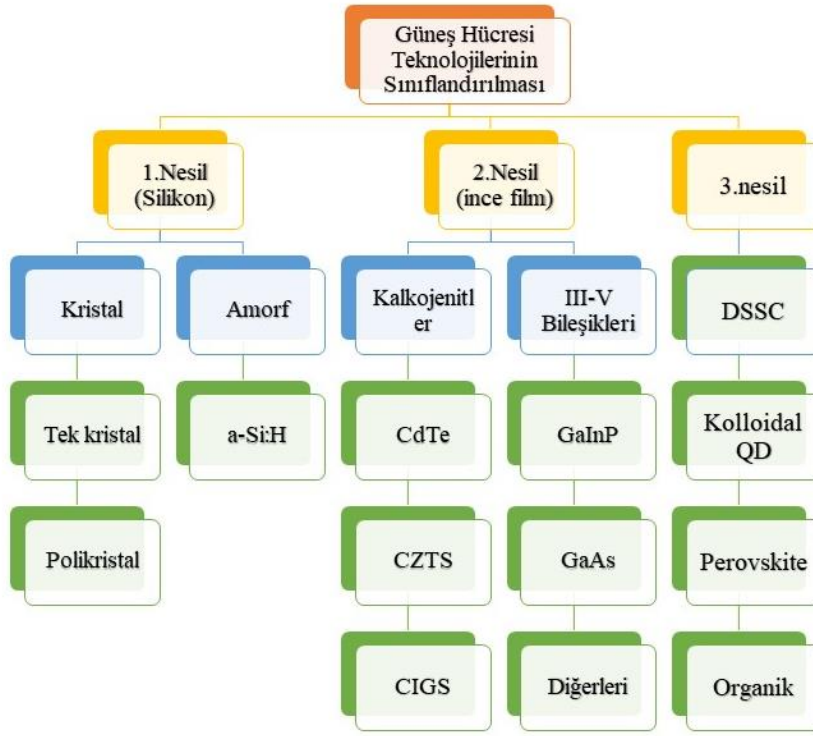


Şekil 2.3. Teorik Shockley Queisser bant aralığının bir fonksiyonu olarak farklı malzemelerin verimlilik limitleri (Polman et al., 2016).

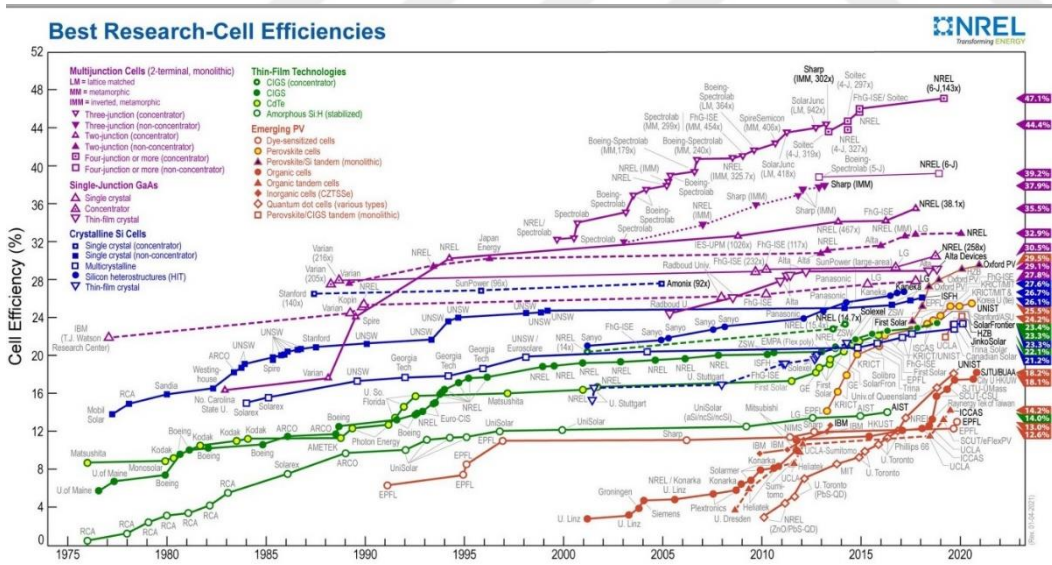
Spektrum kayıpları: Foton ile elektron-boşluk çifti üretebilmek için, gelen fotonun, yarı iletkenin değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkından, yani yasak enerji aralığı değerinden daha büyük enerji taşımasını gerekmektedir. Bu nedenle, yasak enerji aralığından daha az enerjiye sahip fotonlar, güç üretimine katkıda bulunmayacak ve bu da spektrum kaybına yol açacaktır. Teorik çalışma, yaklaşık 1,1 eV bant aralığı değerine sahip silikon bazlı güneş hücreleri için AM 1.5 aydınlatması altında yaklaşık %20' lik bir spektrum kaybına sahip olduğunu göstermektedir.

Elektron-boşluk rekombinasyonu: Fotovoltaik uygulamalar için aydınlatma altında elektron-boşluk çifti üretilmektedir; bununla birlikte, foton ile oluşturulan elektronların ve boşlukların rekombinasyonu aynı zamanda gerçekleşir, özellikle kristal tane sınırları, ara yüzeyler ve kusur noktalarında yaygın olarak rekombinasyon gerçekleşmektedir.

Son yıllarda, yapılan Ar-ge çalışmaları neticesinde fotovoltaik teknolojisi çok hızlı bir büyüme yaşamıştır. Kullanılan malzeme ve üretim tekniklerine bağlı olarak fotovoltaik cihazlar üç ana başlıkta kategorize edilebilir. 1. nesil fotovoltaik cihazlar, polikristal silikon güneş hücreleri ve mono kristal silikon güneş hücreleri dahil olmak üzere silikon güneş hücreleridir. 2. nesil fotovoltaikler arasında yaygın olarak bakır indiyum galyum selenit (CIGS) güneş hücreleri, bakır çinko kalay sülfür (CZTS) güneş hücreleri, galyum arsenit (GaAs) güneş hücreleri vb. bulunur. 3. nesil güneş hücreleri arasında ise organik fotovoltaikler, boyaya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), kuantum nokta güneş hücreleri (QD) ve perovskite güneş hücreleri (PSC) bulunur (Khan and Arsalan, 2016). Farklı güneş hücre teknolojilerinin detaylı sınıflandırılması Şekil 2.4' de verilmiştir. Tüm bu fotovoltaik nesiller arasında, PSC kayda değer bir ilerleme kaydederek tüm ilgiyi üzerine çekmiştir. On yıl gibi kısa bir sürede organik-inorganik kurşun halojenür PSC' nin verimleri %3,8 den %25,5 e yükselmiştir (NREL, 2020) (Şekil 2.5). Perovskite üretim aşamaları oldukça kolay olmakla birlikte ucuz maliyetli olmaları da diğer önemli bir avantajdır. Büyük potansiyelleri göz önüne alındığında, PSC sanayileşme açısından en önemli aday konumundadır.



Şekil 2.4. Farklı güneş hücresi teknolojilerinin sınıflandırılması

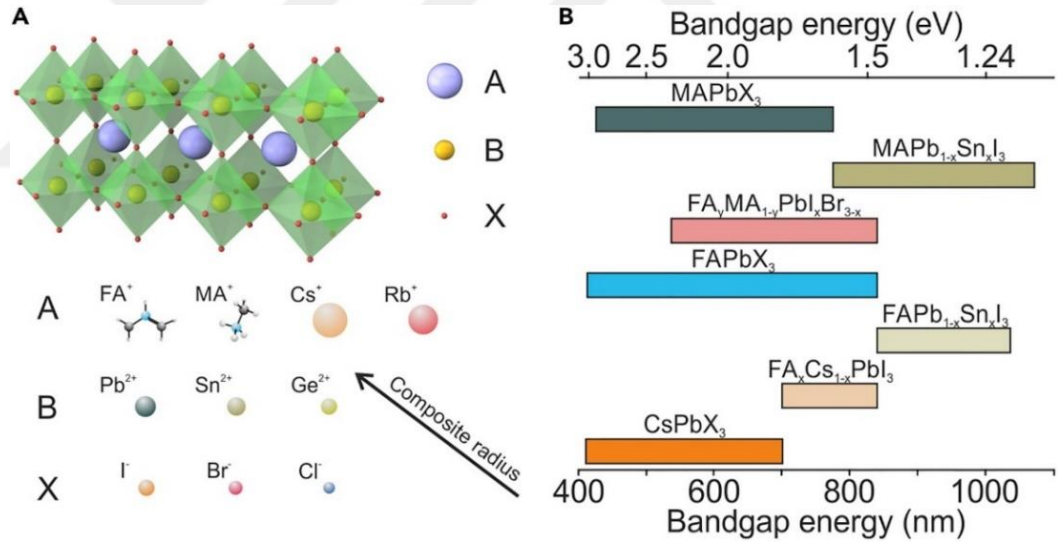


Şekil 2.5. Farklı hücre teknolojilerinin verimlilik tablosu (NREL, Erişim Tarihi: 16 Ağustos)

2.2 Perovskite güneş hücrelerinin genel yapısı ve özellikleri

2.3 Organometal halojenür perovskite güneş hücreleri

Perovskite orijinal olarak kalsiyum titanatın (CaTiO_3) mineral adıdır. Keşfi, Rusya'nın Ural dağlarında Gustav Rose tarafından yapılmıştır ve perovskite yapısı, Rus mineralog L.A. Perovski' nin adını almıştır. ABX_3 kimyasal formülüne sahip perovskite yapısında A ve B katyonları temsil ederken X bir anyonu temsil etmektedir (Kheralla and Chetty, 2021). Tipik olarak A ve B metalik elementlerdir, X ise oksijen (O), karbon (C), azot (N) veya bir halojendir. Şimdiye kadar perovskite kristal yapısına sahip çok sayıda malzeme keşfedilmiştir. Bunlar arasında inorganik ve organik hibrit metal halojenür perovskitelerde kullanılan ABX_3 ($\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (MA^+), $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+), Cs^+ , Rb^+ , vb., $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$, Sn^{2+} , Ge^{2+} ; $\text{X} = \text{I}^-$, Cl^- , Br^-) en çok çalışılan malzemeler arasındadır (Şekil 2.6) (Anaya et al., 2017).

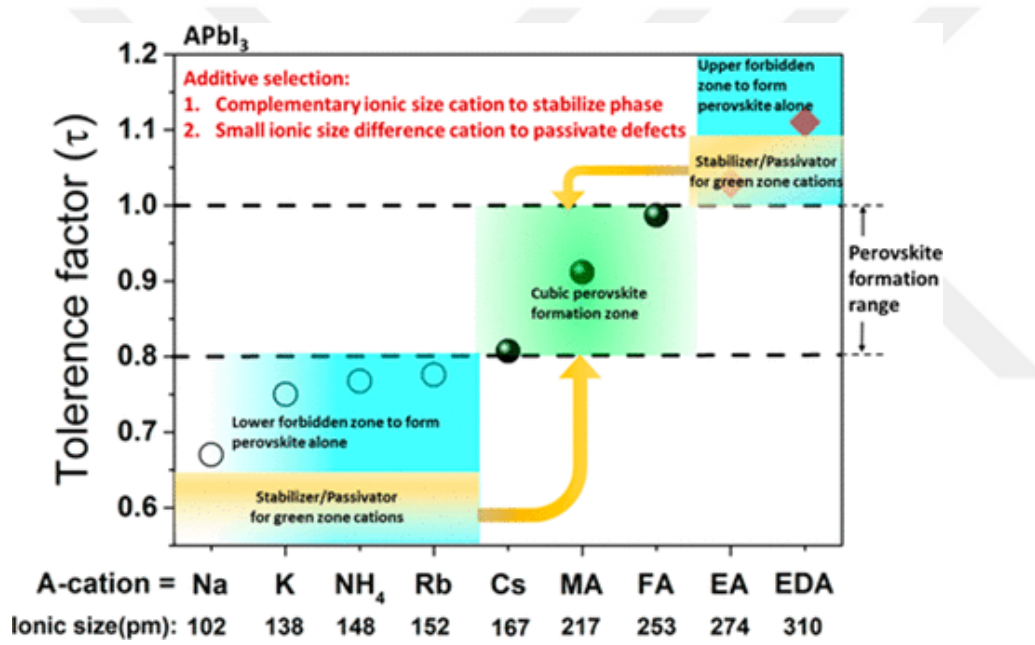


Şekil 2.6. (A) Perovskitin yapısının şematik gösterimi ve yapıdaki farklı konumları işgal eden tipik elementler, (B) Perovskite yapısındaki farklı element kombinasyonlarıyla elde edilebilen yasak enerji aralığı değerleri (Anaya et al., 2017).

Perovskite malzemelerin kolay ayarlanabilir yasak enerji aralığı, yüksek dış kuantum verimliliği, geniş soğurma spektrumu, düşük tuzak durumu yoğunluğu, uzun taşıyıcı difüzyon uzunluğu ve düşük eksiton bağlanma enerjisi gibi önemli avantajları nedeniyle verimli güneş hücresi uygulamaları için yüksek potansiyele sahiptir. Perovskite yapısı, A, B ve X bölgesi iyonlarının çapından oldukça

etkilenmektedir, dolayısıyla halojenür perovskitin kafes kararlılığı da farklılık göstermektedir (Li et al., 2016). Bu kararlılığı aydınlatmak için Eşitlik 2.1' de verilen Goldschmidt tolerans faktörünü (t) tanımlamıştır. Goldschmidt tolerans faktörü, kristal yapıların geometrik kararlılığı ve bozulması değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Han et al., 2018). Eşitlik 2.1 de ifade edilen Goldschmidt tolerans faktörü ifadesinde R_A , R_B ve R_X , ABX_3 yapısındaki iyonik yarıçaplarıdır.

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (2.1)$$

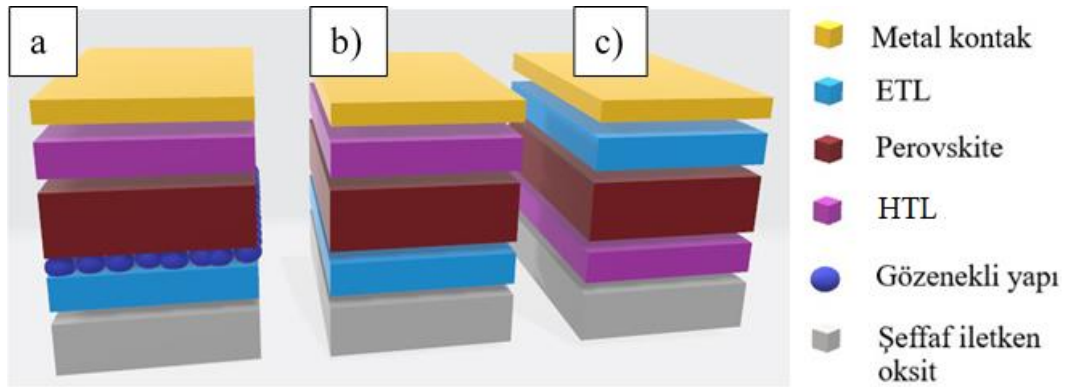


Şekil 2.7. Farklı katyonlar için hesaplanmış tolerans faktörleri (τ) (Han et al., 2018)

İdeal perovskite bileşikleri, $t = 1$ için bir kübiğe yakın paketlenmiş yapıyı temsil etmektedir. İyonik yarıçapların oranı ideal değerden ($t \neq 1$) sapığında, geometrik bir gerinim ve kristal bozulmaları ortaya çıkarmaktadır. $t = 1$ 'den sapma büyüdükçe, kristal kübikten daha düşük simetrik yapıya geçiş olmaktadır. Böylece t hesaplanarak kristal yapı tahmin edilebilir ve geometrik gerinimi ve kararlılığı değerlendirilebilir. Aynı zamanda, farklı iyonların kristal yapı ile uyumluluğunu tahmin etmek için t kullanılabilir. Basitliği ve pratikliği nedeniyle t , çok çeşitli temel ve uygulamalı çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.7).

2.4 Perovskite Güneş Hücre Mimarisi

İlk PSC, MAPbI₃'ün gözenekli bir TiO₂ tabakası üzerinde alternatif bir boya olarak kullanıldığı ve elektrota yük transferi için sıvı bir redoks elektrolitinin kullanıldığı, boyaya duyarlı bir güneş hücresi olarak tasarlanmıştı (Kojima et al., 2009). Elektrolit daha sonra güneş hücrelerinin verimliliğini ve kararlılığını geliştiren katı hal boşluk taşıma malzemeleri ile değiştirilmiştir (Ghosh, 2019). Bu adımdan sonra, PSC iki farklı cihaz mimarisine üzerinde çalışılmıştır: biri gözenekli, diğeri düzlemsel. Her iki durumda da perovskite tabakası, seçici yük taşıma tabakaları olan HTL ve ETL arasına sıkıştırılmıştır. Gözenekli yapıda, perovskite tabakası ile gözenekli bir oksit tabakası iç içe geçmiştir. Daha verimli yük toplanması için, genellikle gözenekli yapı üstünde bir perovskite kaplama tabakası gereklidir. Düzlemsel yapı, kurşun halojenür perovskitlerin uzun taşıyıcı difüzyon uzunluğundan yararlanarak mezo gözenekli katmanların kullanımının önüne geçmektedir. Üretim aşamalarına bağlı olarak, her iki yapı da p (p-tipi seçici katman)-i (iç soğurucu katman)-n (n-tipi seçici katman) veya n-i-p ince film güneş hücreleri olarak ifade edilebilir (Şekil 2.8) (Ghosh, 2019). Genel olarak şeffaf bir iletken cam, üzerine ETL' nin (n-i-p konfigürasyonu için) veya HTL' nin (p-i-n konfigürasyonu için) yerleştirildiği bir alt tabaka görevi görmektedir.



Şekil 2.8. Yaygın olarak kullanılan perovskite hücre yapıları, a) gözenekli yapı, b) düzlemsel n-i-p yapı ve c) düzlemsel p-i-n yapısı

Ardından bir perovskite emici tabaka, bir delik seçici tabaka (n-i-p konfigürasyonu için) veya bir elektron seçici katman (p-i-n konfigürasyonu için) ve daha sonra buharlaştırılan metal bir kontak ile aygıt üretimi tamamlanmaktadır. Gözenekli titanyum dioksit (TiO₂), yüksek sıcaklıkta tavlama adımları gerektirdiğinden (tipik

olarak TiO_2 için 500°C) (Zhao et al., 2008), plastikler gibi düşük erime noktalı alt tabakaların kullanımını engellemektedir. Şekil 2.8b' den görülebileceği gibi, düzlemsel yapılar, şeffaf iletken elektrotun üzerinde hangi seçici kontakın kullanıldığına bağlı olarak normal (n-i-p) ve ters çevrilmiş (p-i-n) cihazları içerir. Düzlemsel heteroeklem güneş hücrelerinin basitliği nedeniyle, uygun HTL/ETL ve ara yüzey mühendisliği için malzeme seçimi ve yüksek kaliteli filmler üretmek için biriktirme teknikleri üzerinde oldukça çaba sarf edilmektedir. Ayrıca, düzlemsel yapı esnek alt tabakalar için daha basitleştirilmiştir ve kısmen daha düşük sıcaklıkta çalışma olanağı sağlar.

2.5 Bizmut tabanlı güneş hücreleri

Pb içermeyen adaylar arasında olan bizmut halojenür yapılar Sn^{+2} ve Ge^{+2} bazlı perovskitlere kıyasla uzun vadeli kararlılıkları nedeniyle daha fazla ilgi görmektedir. Bi, kararlı bir +3 oksidasyon durumuna sahiptir ve Pb' ye kıyasla daha çevre dostu olarak kabul edildiğinden geniş ticari kullanımlar için motive edicidir. Bi^{+3} , Pb^{+2} ile benzer bir elektronik yapıya ve iyonik yarıçapa sahiptir, bu da benzer optoelektronik özelliklerle sonuçlanabilmektedir (Pandiyarajan et al., 2019). Bi^{+3} , polarize olabilen büyük bir katyondur ve yüksek Born efektif yüküne sahip olduğundan yüksek dielektrik sabitlerine sahiptir. Metal halojenür perovskiteleri oluşturan malzemelerden olan PbX_2 gibi BiX_3 de MX_6^{-n} ($M = \text{Pb}, \text{Bi}$; $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) koordinasyon kürelerini oluşturur. Bu MX_6^{-n} oktahedronlar, halometalatlarda en yaygın yapı birimleridir. Bunların dış s^2 elektronları zayıf bir şekilde bağlandığından Pb^{+2} ve Bi^{+3} yumuşak veya polarize edilebilir hale getirir, bu da MX_6^{-n} oktahedronun büyük ölçüde bozulmasına ve toplanmasına izin verir. M-X bağlarının kovalansı nispeten zayıf olduğundan düşük yönlü korelasyonlar sergiler. Bu nedenle, çeşitli yeni halometalat yapıları inşa edilebilir çünkü MX_6^{-n} oktahedronu bozulmalar, boşluklar ve kümelenmeler içeren yapılar oluşturma eğilimindedir. Ek olarak, MX_6^{-n} oktahedronun kümelenmesi sonucunda büyük yapısal çeşitlilik oluşmaktadır (Hamdeh, 2019).

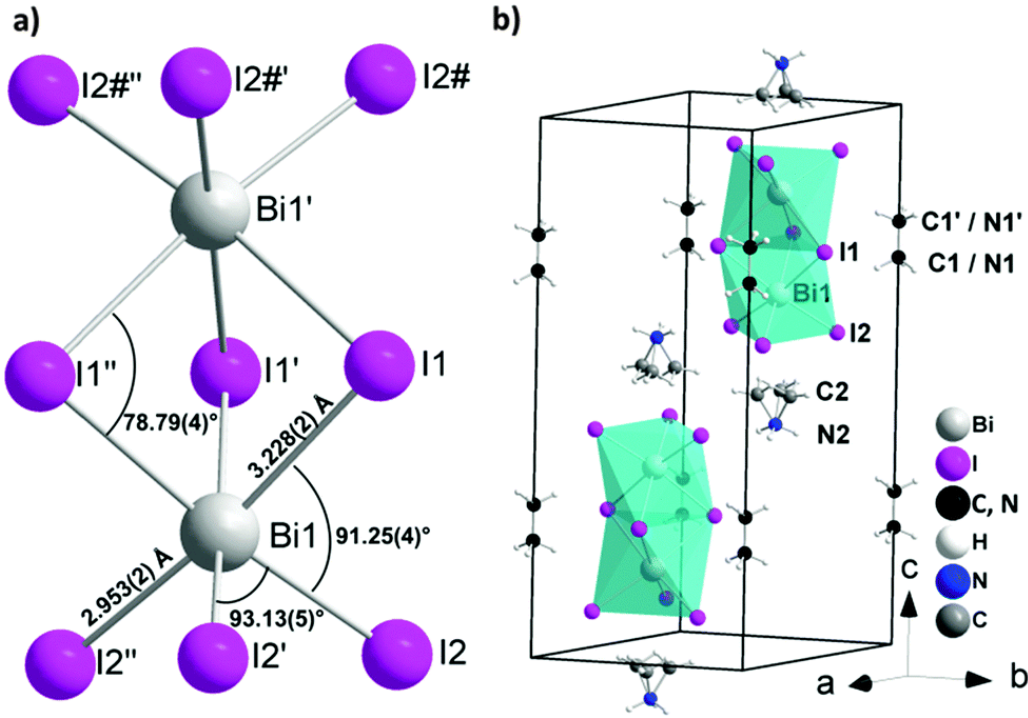
Kurşunsuz güneş hücreleri için iyi bir alternatif olan Bi, halojenür perovskitelerin geleneksel olan ABX_3 formülasyonu ile uyumsuzdur. Bunun yerine,

A^+ tek değerli katyonları ve izole edilmiş $[B_2X_9]^{3-}$ birimlerinden oluşan bir OD $A_3B_2X_9$ ailesinin üyesidir (her $[B_2X_9]$ birimi, iki yüz paylaşılan $[BX_6]$ oktahedrondan oluşur). Bi iyonları +3 yük taşıdıkları için Pb'ye göre daha düşük boyutlu yapılar oluştururlar. Bu ailenin yoğun bir şekilde araştırılan üyelerinden biri olan metilamonyum bizmut iyodür (MBI) “vacancy ordered triple perovskites”, Pb bazlı veya diğer birçok perovskite gibi tek adımlı döndürerek kaplama yöntemiyle geleneksel olarak basit, düşük sıcaklıkta çözelti işlemleri ile üretilmesi mümkündür (Hamdeh et al., 2019b; Liang and Gao, 2018; Maiti et al., 2019) (Şekil 2.9). Tamamen inorganik $A_3Bi_2I_9$ bileşikleri, Cs^+ , Rb^+ ve K^+ gibi tek değerli elementlerle oluşturulurken hibrit organik-inorganik $A_3Bi_2I_9$ bileşikleri ise FA^+ , MA^+ ve NH_4^+ gibi organik tek değerli katyonlarla oluşturulur (Hamdeh, 2019). $A_3Bi_2I_9$ bileşikleri, A bölgesi katyonunun boyutu tarafından belirlenen iki ana yapısal tipe sahiptir. MA^+ ve Cs^+ gibi büyük A bölgesi katyonları, yüz paylaşımli Bi-I oktahedron ile OD kristal yapısını oluşturma eğilimindeyken, NH_4^+ , Rb^+ ve K^+ gibi daha küçük A bölgesi katyonları köşe bağlantılı Bi-I oktahedron katmanlarla 2D kusurlu yapıyı oluşturur.

Kurşun bazlı perovskite türlerinin aksine, $A_3Bi_2I_9$ 'un bant aralığı, A bölgesi katyonundaki değişikliklere karşı daha duyarsızdır (Ghosh, 2019). A bölgesi katyonunun boyutunu değiştirerek, bant aralığı sırasıyla FA^+ ve K^+ katyonları ile 1,48 eV' den 2,19 eV' ye ayarlanabilir. Bununla birlikte, $A_3Bi_2I_9$ için, bant aralığı için raporlanan bant aralıkları 1,9 ila 2,2 eV arasında değişen A-bölgesi katyonundaki kompozisyon değişikliklerinden etkilenmez. Bant aralığı, $MA_3Bi_2I_9$ yapısında gösterildiği gibi kristallik ve tane boyutuna karşı daha hassas olabilir. $A_3Bi_2I_9$ bileşiklerinin bant aralığı, tek eklemlerli fotovoltaikler için optimal bant aralığını aşıya da tandem güneş hücreleri olarak kullanımları düşünülebilir. $CH_3NH_3PbI_3$ yapısı için $1,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ lik absorpsiyon katsayısına kıyasla $MA_3Bi_2I_9$ yapısının 10^5 cm^{-1} e yaklaşan absorpsiyon katsayısı değeri güneş hücresi uygulamaları için kuvvetli bir aday olduğunu göstermektedir (Hamdeh, 2019).

Kurşun tabanlı PSC' ne benzer olarak kaplanabilen MBI yapısı, basit olarak hem BiI_3 hem de MAI aynı ortamda polar çözümler yardımıyla çözülüp tek adımda dönerek kaplama yöntemi kullanılarak kaplanabilmektedir. Ancak, bu yöntemin

sonucunda elde edilen kötü film morfolojisi MBI güneş hücrelerinin verimini sınırlamaktadır (Hamdeh et al., 2019b; Liang and Gao, 2018; Maiti et al., 2019).



Şekil 2.9. MBI kristal yapısı: (a) $\text{Bi}_2\text{I}_9^{3-}$ anyonunun yerel yapısı; (b) birim hücredeki kation ve anyon konumları (Chang, 2019).

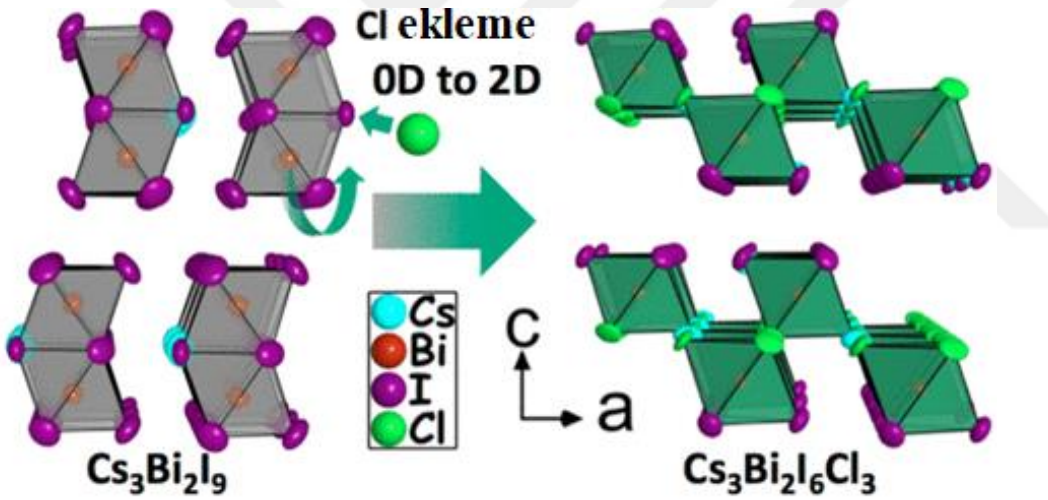
Yüksek performanslı MBI hücreler üretebilmek için ince film morfolojisini, stekiometrisini ve kristallenmesini iyileştirmenin ilk öncelik olduğu anlaşılmaktadır. Bu doğrultuda, anti-çözücü ile kristallendirme, sıralı kaplama yöntemi, çözücü buhar yardımıyla tavlama, termal co-evaporation ve ya kimyasal buhar kaplama yöntemi kullanılarak üretilen ince filmlerde iyileştirmeler olsa da verimler hala düşük kalmaktadır (Ahmad et al., 2019; Chen et al., 2021; Hamdeh et al., 2017; Mali et al., 2017; Momblona et al., 2020; Sanders et al., 2019). Bu performans düşüklüğünün başlıca nedenlerinden birincisi, DMF, DMSO ve gama bütirolakton (GBL) gibi perovskite oluşumu için yaygın olarak kullanılan başlangıç çözücülerinin BiI_3 ile etkileşerek kristal yapı ve film morfolojisinin ciddi şekilde etkilenmesidir. İkinci olarak ise, MAI' ün bu çözeltiler içindeki hızlı kristallenmesinden kaynaklandığı söylenebilir (Hamdeh et al., 2019a; F. Li et al., 2019; Oertel, 1970).

Termal co-evaporation tekniğiyle üretilen ince film kalitesi yüksek, morfolojik olarak pürüzsüz olsa da, yüksek maliyeti nedeniyle pazara girişini zorlaştıracaktır (Momblona et al., 2020; Sofia et al., 2020). Ek olarak, çözelti fazında kullanılan çözümlerle üretilen ince filmlerin tekrarlanabilirliği azalmakta, altlığa homojen olarak yayılmamakta ve ince film yapısını kaplanan yüzeyden yüzeye oldukça değiştirdiği için MBI yapısını iyi bir alternatif olmaktan uzaklaştırmaktadır (Singh et al., 2016). Güçlü koordine edici ligandlar, Bi^{+3} çevresindeki koordinasyon bölgeleri için I- ile rekabet etmesi sonucunda iyodobismutatların oluşumuyla sonuçlanmaktadır (Hamdeh et al., 2019a). Heine ve ark., çözücü ile BiI_3 arasındaki etkileşmeyi azaltmak için BiI_3 yapısındaki I- ile halojen-halojen etkileşmesi yapabilen CB çözügenini kullanmışlardır (Heidary et al., 2017). İlk defa çift katmanlı film oluşumları sağlamış olsalar da BiI_3 'ün CB içindeki çözünürlüğü oldukça düşük olduğundan ana çözügen olarak kullanılması uygun değildir. Bu düşünceler, ince film kristalizasyonunu geliştiren ve sıvı çözücülerin başlangıç malzemeleri ile daha az etkileştiği veya kullanılmadığı yeni yöntemlerin kullanılmasına öncülük yapmıştır. Buhar destekli kaplama metodu (VASP) olarak bilinen yöntemde, önceden kaplanan BiI_3 ince filmlerinin üzerine metil amonyum iyodür (MAI) tozu koyulduktan sonra ısı işlem uygulayarak yüksek kalitede MBI elde edilmiştir (Jain et al., 2018). Aynı metot ile yapılan diğer bir çalışmada, MAI gazı için farklı buharlaştırma sıcaklıkları uygulanarak oluşturulan MBI yapısı için, en optimum sıcaklık aralığının $150\text{-}170^\circ\text{C}$ arasında olduğu bulunmuştur (Pandiyarajan et al., 2019).

BiI_3 veya MBI perovskite ince filmlerini yüksek kalitede kaplamak için kullanılacak çözügen sistemi hayati öneme sahiptir. Panthani ve ark. yaptığı çalışmada, çözelti fazında BiI_3 film morfolojisi ve kaplama alanını iyileştirmek için kullanılan çözücülerin Lewis bazikliğine ve donör sayısına büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermişlerdir (Hamdeh et al., 2019a). THF gibi güçlü Lewis bazlığa sahip çözügenin yanına farklı donör sayılarına sahip DMF, DMSO, n-metil prolidon (NMP) gibi çözümler kullandıklarında BiI_3 ince filmi daha homojen ve tüm yüzeye kaplanabilen kaliteye getirmişlerdir. THF yanına eklenen yardımcı çözücü ile BiI_3 arasındaki molar oranın, kümelenme oluşturmadan ince filmi tüm altlığa yayabilmek ve homojen yüzey elde etmek için ayarlanması gerektiğini ortaya

koymuşlardır. Bununla birlikte, yardımcı çözücü olarak kullanılan bu çözümler seri üretim için uygun olmadığı gibi oldukça zararlı polar çözümler olduğundan, film kalitesini artırırken çözümlü toksisitesinin de azaltılması gerekmektedir (Bu et al., 2017; Jain et al., 2019).

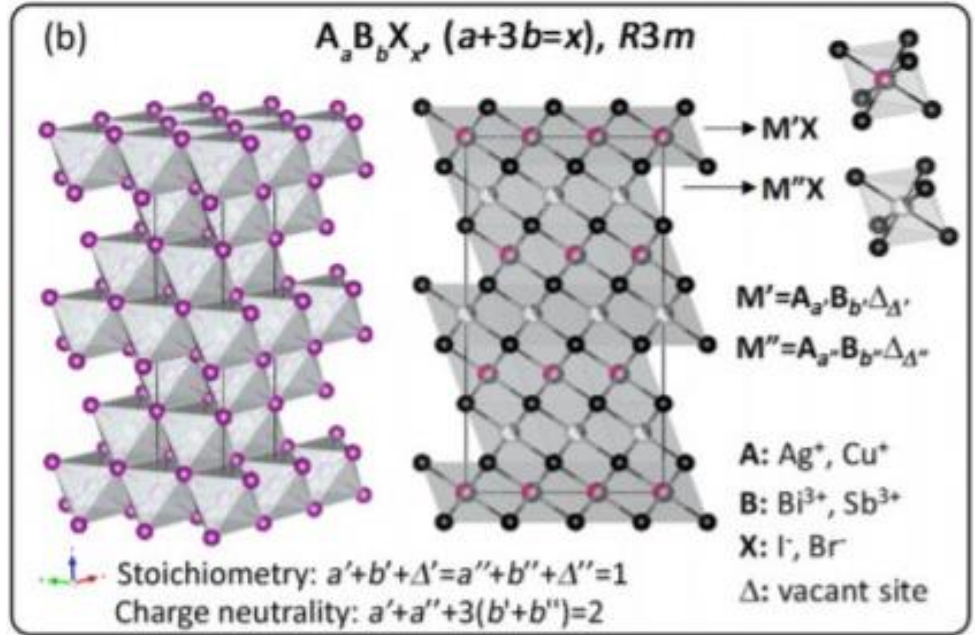
Metilamonyum iyonunun sezyum (Cs) ile değiştirilmesiyle oluşturulan Şekil 2.10' da gösterilen $Cs_3Bi_2I_9$ yapısı aday olarak görülse de oldukça geniş olan yasak enerji aralığı nedeniyle fotovoltaik uygulamalar için pek umut vaat etmemektedir (Hodgkins et al., 2019; Johansson et al., 2019; McCall et al., 2019; Park et al., 2015). Optoelektronik özellikleri nedeniyle fotovoltaik uygulamalar için daha uygun olan bakır (Cu) ve gümüş (Ag) içeren bizmut tabanlı güneş hücre çalışmaları yoğun şekilde devam etmektedir (Y. Kim et al., 2016; Qu et al., 2020; Seo et al., 2020; Zhu et al., 2017).



Şekil 2.10. 0D $Cs_3Bi_2I_9$ ve 2D $Cs_3Bi_2I_6Cl_3$ 'ün yapı karşılaştırması (McCall et al., 2019)

Ag ve Cu içeren yapılar, hibrit organik-inorganik bizmut yapılarına göre hem düşük yasak enerji aralıklarına hem de çözelti fazında daha kararlı ve homojen morfolojiye sahiptirler. 2018 yılında Zheng ve ark. yapmış olduğu çalışmada, Bi-Cu ince filmi ($CuBiI_4$), indiyum katkılı kalay oksit üzerine (ITO) magnetron püskürtme ile kaplanmıştır. $CuBiI_4$ yapısı üzerine, HTL olarak 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) kaplanıp, kontak olarak altın (Au) buharlaştırarak aygıt yapımını tamamlamışlardır. Fotovoltaik dönüşüm olarak %1,119 gibi bir değer elde etmişlerdir. $CuBiI_4$ yapısının 1,79 eV' lik yasak enerji aralığı uygun bir değere sahip olsa da, 6,09 eV'

lik derin değerlik bandı seviyesi uygulamalar için uygun değildir (Zhang et al., 2019). Diğer bir çalışmada, Hayase ve ark., N,N-dimetilasetamid ve hidroyodik asit (HI) çözgen sistemini kullanarak ilk defa çözelti ortamında CuBiI_4 yapısını oluşturmayı başarmıştır (Hu et al., 2018). %0,82 verimle çalışan hücreler 1008 saat gibi uzun süre kararlılığını korusalar da 2,67 eV' lik yasak enerji aralığından dolayı uygulamalar için problem yaratmaktadır. Yeni nesil güneş hücreleri için en umut verici alternatif olarak hem toksik olmayan hem de uygun yasak enerji aralığı nedeniyle rudorffite AgI-BiI_3 tabanlı yapı kendini göstermektedir. Düşük boyutlu kristal yapı (0D veya 2D) sergileyen MA ve Cs' lere dayalı Bi tabanlı malzemelerin keşfetmenin yanı sıra Kim ve ark. komşu iyodobismutat birimlerini bağlamak için Ag^+ kullandıklarında kübik bir yapıya sahip 3D bizmut türevi olan AgBi_2I_7 elde etmişlerdir. Şekil 2.11' de verilen AgI-BiI_3 başlangıç malzemelerinin bileşim oranına bağlı olarak Ag_3BiI_6 , Ag_2BiI_5 , AgBiI_4 , AgBi_2I_7 gibi genel formülü $\text{A}_a\text{B}_b\text{X}_x$ ($x=a+3b$) olan farklı dört ABX halojenür yapısı dikkat çekmektedir (Hosseini et al., 2019; Turkevych et al., 2017). Tüm kompozisyonlar kenar paylaşımli $[\text{AgI}_6]$ ve $[\text{BiI}_6]$ oktahedraya dayanan 3D $R3m$ trigonal kafese sahiptir. AgBiI_4 ve AgBi_2I_7 tek fazlar olarak bulunurken, AgI açısından zengin bileşim Ag_3BiI_6 yalnızca 400 K'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda tek bir faz olarak bulunur.



Şekil 2.11. $\text{A}_a\text{B}_b\text{X}_x$ halit rudorffites (Turkevych et al., 2017)

AgI açısından zengin başka bir bileşim olan Ag_2BiI_5 , az miktarda AgI içermesiyle oda sıcaklığında neredeyse tek fazdır. Ag_3BiI_6 rudorffite yapısıyla, FTO/c-m-TiO₂/Ag₃BiI₆/PTAA/Au mimarisinde üretilen hücrelerden %4,3 gibi yüksek bir verim elde edilmiştir. AgI-BiI₃ yapısına dayalı aygıtların verimlerinin, 2016 da yayınlanan %1,2 verimle çalışan rapordan çok kısa süre sonra %4,3' lere çıkması gelecek için umut vericidir (Turkevych et al., 2017). 2021'in başında Simonov ve ark. Ag_3BiI_6 bileşimine çok az miktarda kükürt ekleyerek %5,44 gibi yüksek bir verim bildirmiştir (Pai et al., 2019). Yakın tarihli bir çalışmada, Snaith ve diğerleri, kararlı bileşik Cu_2AgBiI_6 ' yı, %0,43 PCE ile kuaterner CuI-AgI-BiI₃ sistemi ile tozlar, kristaller ve çözelti ile işlenmiş ince filmler olarak sentezlediler (Sansom et al., 2021). Bu yapı, doğrudan bir bant aralığına (2,06 eV) ve metilamonyum bizmut iyodürden (MAPbI₃) birkaç kat daha yüksek olan yüksek bir absorpsiyon katsayısına sahiptir. Tüm bu özellikler, Cu_2AgBiI_6 yapısının fotovoltaik cihazlarda ince film emici malzeme olarak kullanımını için oldukça umut verici olduğunu göstermektedir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Gereçler

Güneş hücrelerinde 14 ohm/sq direncine sahip iletken flor katkılı kalay oksit (FTO) elektrotlar (FTO OPV-FTO22-15) OPV Tech firmasından temin edilmiştir. Elektron transfer malzemesi olarak kullanılan kompakt titanyum dioksit (c-TiO₂) metal oksiti, sol-jel tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Çıkış malzemesi olarak %97 saflıktaki titanyum (IV) isopropoksit Ti [OCH(CH₃)₂]₄, %37 lik hidroklorik asit (HCl) ve %99,9 saflıktaki (HPLC için) 2-propanol Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Ayrıca gözenekli yapıya sahip (m-TiO₂) pasta (18NR-T) Dyesol firmasından alınmıştır. c-TiO₂ veya m-TiO₂ yüzeyini pasifleştirmek için kullanılan %99,0 saflıktaki Bis(trifluoromethane)sulfonimide lityum tuzu (Li-TFSI) Acros firmasından alınmıştır. Üçlü-kasyon perovskite çözeltisi (CsFAMA) hazırlamak için gerekli olan susuz >%99 saflıktaki N, N-dimetilformamid (DMF) ve >%99,7 saflıktaki dimetil sülfoksit (DMSO) Merck firmasından, %99,99 saflıktaki kurşun iyodür (PbI₂) TCI firmasından, >%99,5 saflıktaki kurşun bromür (PbBr₂), >99,5 saflıktaki metil amonyum bromür (MABr), >%99,5 saflıktaki formamidyum iyodür (FAI) Lumtec firmasından ve %99,999 saflıktaki sezyum iyodür (CsI) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. HTL olarak kullanılan Spiro-OMeTAD Borun firmasından alınmıştır. Spiro-OMeTAD malzemesini çözmek için %99,8 saflıktaki susuz CB Sigma firmasından, iletkenliğini arttırmak için kullanılan Li-TFSI' ı çözmek için %99,8 saflıktaki susuz asetonitril (ACN) ve %98,0 saflıktaki 4-tert bütül piridin (4-tBP) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. (MA)₃BiI₆ yapısını oluşturmak için kullanılan etanol içindeki metilamin (MA) (wt %33) veya su içindeki metilamin solüsyonu (w %40), %99,9 saflıktaki tetrahidrofuran (THF), 99,8 saflıktaki susuz 2-metoksi etanol (2MEO), %99 saflıktaki 2-etoksi etanol (2ETO), %99,5 saflıktaki 1-metoksi etanol (1MEO) ve %99 saflıktaki susuz 1,2-dikolorbenzen (DCB) çözümleri Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. 2ETO ve 1MEO çözümleri moleküler sieve yardımıyla kurutulmuştur. Ag₃BiI₆ yapısını oluşturmak için kullanılan ön başlatıcılar %99,8 saflıktaki bizmut (III) iyodür (BiI₃) Sigma firmasından alınmıştır. Gümüş iyodür (AgI) yarıiletkeni (Glemser and Saur, 1963) referansına göre sentezlenmiştir. Anti-çözücü olarak kullanılan %99,5

saflıktaki toluen Sigma firmasından temin edilmiştir. Katkılama için kullanılan %98 saflıktaki bakır bromür (CuBr) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. HTL olarak kullanılan poly (3-hexylthiophene) (P3HT) polimeri Lumtec firmasından alınmıştır.

Tablo 3.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Cihazlar	Marka
Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis)	Perkin Elmer Lambda 950
Gelen fotonun serbest yük taşıyıcısı çevirim verimliliği (IPCE)	Enlitech QE-R
X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	Thermo Scientific K-Alpha
X-ışını Kırınım Cihazı (XRD)	Rigaku XRD Ultima IV
Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM)	AFM, Park Systems NX20, PPP-NCHR 5M
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Thermo Scientific Apreo S
Fotoluminesans ve yaşam ömrü	Edinburgh Instruments
Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri	Keithley 2400 Akım-Gerilim Ölçer
Güneş Simülatörü	Khs, H. H. Steuernagel Lichttechnik GmbH
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	IM6 electrochemical workstation (Zahner Co.)
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	Perkin Elmer, Spectrum BX
Isıtıcı	IKA, VMS-07 Advanced
Termal Buharlaştırma Cihazı	Nanovak
Glove Box	Mbraun UNILab
Döndürme Kaplama Cihazı	Laurell
Oksijen plazma	Diener, ATTO
Profilometre	Ambios P7

3.2 Yöntem

3.2.1 Yüksek performanslı kurşun bazlı düzlemsel üçlü katyon perovskite güneş hücresi üretimi

2,5 cm x 2,5 cm'lik boyutlarda sınırlandırılmış iletken flor katkılı kalay oksit (FTO) iletken şeffaf camlar ıslak temizleme olarak adlandırılan yöntemle her adımda sırasıyla 50°C' de 20 dakika boyunca saf su, aseton ve izopropil alkol ile ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Kalan organik kalıntıları gidermek için tüm altlıklar 7 dakika boyunca oksijen plazma işlemine tabi tutulmuştur. c-TiO₂ solüsyonu, 5,6 ml 2-propanol, 35 µL HCl, 369 µL titanyum (IV) izopropoksitten oluşan bir öncü solüsyondan 2000 rpm/s ivmelenme ile 2000 rpm' de FTO üzerine kaplanmıştır ve daha sonra sıcak plaka üzerinde 1 saat boyunca 460°C' de tavlama yapılmıştır. Li ile işlem görmüş c-TiO₂ için, asetonitril içinde (30 mg/1 ml) 0,1 M Li-TFSI olacak şekilde hazırlanan çözeltisi, 30 s için 2000 rpm/s' lik bir hızlanma ile 3000 rpm' de döndürerek kaplama yöntemiyle c-TiO₂ tabakası üzerinde kaplanmıştır (Liu et al., 2017). Tüm elektrotlar, havada sıcak bir plaka üzerinde 1 saat boyunca 460°C' de tekrar tavlama yapılmıştır. Üçlü katyon perovskite çözeltisi, DMF:DMSO (v:v 4:1) çözeltisi içinde PbI₂ (1,1M), PbBr₂ (0,22M), MABr (0,2M), FAI (1M) ve CsI (0,05M) içeren bir başlangıç çözeltisinden hazırlanmıştır. Perovskite tabakası, Li ile işlem görmüş c-TiO₂ tabakası üzerinde 2500 rpm' de 25 saniye boyunca 500 rpm/s hızlanma ile ve daha sonra aynı hızlanma ile 20 saniye boyunca 5000 rpm'de tek aşamalı bir kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. 2. adımın 5. saniyesinde perovskite filmlerin merkezine 100 µl susuz CB, BCl veya BBr damlatılmıştır ve glovebox içinde bir sıcak plaka üzerinde 1 saat boyunca 100°C' de tavlansmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, Spiro-OMeTAD, 76 mg/ml konsantrasyonda 1 ml CB içerisinde, 30 µl 4-tBP ve 15 µl Li-TFSI tuzu (520 mg/ml asetonitril stok çözeltisi) eklenerek, perovskite üzerine 4000 rpm de 20 saniye boyunca 500 rpm/sn ile kaplanmıştır. Son olarak, 80 nm Au elektrot 2x10⁻⁶ Torr' da yüksek vakum altında termal buharlaştırma yoluyla HTL' nin üstüne buharlaştırılmıştır. Hücrelerin aktif alanı 0,095 cm²'ye sabitlenmiştir.

3.2.2 Kurşunsuz bizmut tabanlı güneş hücresi üretimi

3.2.2.1 $(CH_3HN_3)_3Bi_2I_9$ güneş hücreleri üretimi

Referans güneş hücresi olarak FTO/c-TiO₂/Li-m-TiO₂/(MA)₃Bi₂I₉/Spiro-OMeTAD/Au yapısı hazırlanmıştır. 2,5 cm x 2,5 cm' lik boyutlarda sınırlandırılmış iletken şeffaf FTO camlar ıslak temizleme yöntemine tabi tutulmuştur. Her bir temizlik aşamasından sonra iletken FTO camlar azot gazı ile kurutulmuştur. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan kompakt titanyum dioksit çözeltisi 3.2.1 bölümünde anlatıldığı şekilde kaplanmıştır. c-TiO₂ kaplı ince filmlerin sıcaklığı 100°C ye indikten sonra kütlece 1/6 oranında etanol ile seyreltilmiş m-TiO₂ pasta 4000 rpm de 35 saniye kaplanmış ve yine 460°C de sıcak bir yüzey üzerinde tavlama işlemi yapılmıştır. Katot elektrotun hazır hale gelmesi için son olarak, asetonitril içinde 0,1M Li-TFSI çözeltisi m-TiO₂ kaplı filmler üzerine 3.2.1 bölümünde anlatıldığı şekilde kaplanmıştır. 0,3 M BiI₃ malzemesi toplamda 1 ml olan THF ve farklı oranlardaki CB, DCB, 2MEO, 1MEO veya 2ETO yardımcı çözümleri ile ayrı ayrı çözülmüştür. Hazırlanan farklı BiI₃ çözeltileri FTO üzerine 4000 rpm de döndürme kaplama yöntemi kullanılarak azot ortamında kaplandıktan sonra 120°C' de 20 dakika tavlama işlemi yapılmıştır. (MA)₃Bi₂I₉ yapısını oluşturmak için, BiI₃ kaplı filmler atmosfer ortamına çıkarıldıktan sonra 150°C' deki sıcak bir yüzey üzerine yerleştirilerek MA gazına maruz bırakılmıştır (Pandiyarajan et al., 2019). MA gazının verilme süresine bağlı olarak 5 dakikadan başlayarak 60 dakikaya kadar süren çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, ana çözümleri olan THF in yanına en uygun olduğu belirlenen yardımcı çözümleri olarak 2ETO' nun 0,05M dan 0,5M' a kadar değişen oranının MBI yapısı, morfolojisi ve güneş hücre verimi üzerine etkileri tartışılmıştır.

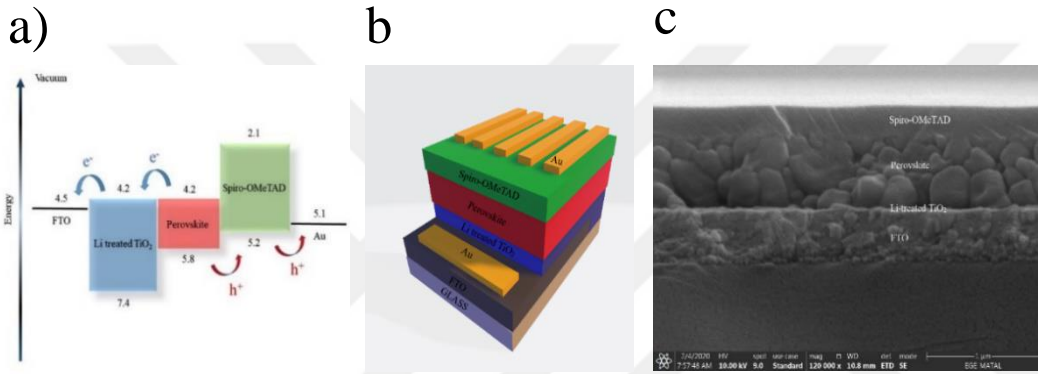
3.2.2.2 Ag_3BiI_6 tabanlı güneş hücre üretimi

Referans güneş hücresi olarak FTO/c-TiO₂/Li-m-TiO₂/Ag₃BiI₆/P3HT/Au yapısı hazırlanmıştır. İlk olarak iletken FTO camlar ıslak temizleme yöntemine göre temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu yöntem, deterjanlı su ile iletken FTO camların yıkanması ve ultra saf su ile ultrasonik su banyo içerisinde 20 dakika,

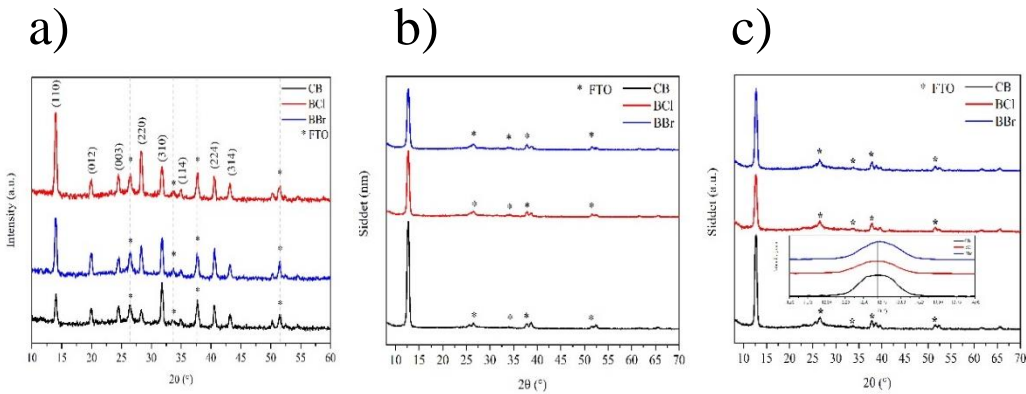
aseton ile 20 dakika ve son olarak izopropil alkol de 20 dakika boyunca ultrasonik su banyoda temizlenme süreçlerinden oluşmaktadır. Temizlenmiş iletken FTO camların yüzeyinde kalan organik kirliliği uzaklaştırmak ve hidrofilik özelliğini arttırmak amacıyla 7 dakika boyunca oksijen plazmaya tutulmuşlardır. c-TiO₂, m-TiO₂ ve 0,1M hazırlanan Li-TFSI çözeltisi 3.2.2.2 bölümünde anlatıldığı gibi kaplanmıştır. Sonraki tüm adımlar glovebox içinde gerçekleştirilmiştir. Ag₃BiI₆ perovskite yapısı için, 0,3 M BiI₃ ve 0,9 M AgI malzemeleri DMSO:DMF:HI çözgen sistemi (toplam hacim 1ml) içinde gece boyunca 100°C de karıştırılarak hazırlanmıştır. 250 μ l lik Ag₃BiI₆ çözeltileri içine 1-15 mg aralığında belirlenen oranlarda CuBr eklenerek farklı 6 çözgen oluşturulmuştur. Referans ve hazırlanan her bir çözeltilerden 80 μ l olacak şekilde, Li ile işlenmiş m-TiO₂ üzerine önce 2000 rpm de 10 saniye ve ardından 5000 rpm de 20 saniye kaplanmıştır. 2.kaplama adımının 10. saniyesinde 300 μ l toluen ile yıkanmıştır. Kaplama sonunda tüm filmler sıcak bir yüzey üzerinde 130°C' de 30 dakika boyunca tavlansmıştır. HTL tabakası olarak, 10 mg/ml CB içinde hazırlanmış P3HT polimeri kullanılmıştır. 3000 rpm de 30 saniye kaplandıktan sonra sıcak bir yüzey üzerinde 120°C' de 10 dakika tavlama yapılmıştır (Y. Kim et al., 2016). Au (60 nm) metali gölgeleme maskesi kullanılarak, 0,3-1,0 Å/s buharlaştırma oranıyla P3HT üzerine vakum ortamında 3×10^{-7} Torr da termal buharlaştırma tekniği ile kaplanmıştır.

4. BULGULAR

Tezin ilk bölümünde, anti-çözücü yaklaşımıyla yüksek performanslı ve kararlılıkta çalışan PSC üretmek için BBr ve BCl reaktifleri kullanılmıştır (Şekil 4.1). Glovebox içinde FTO üzerine döndürerek kaplama yoluyla kaplanan perovskite çözeltileri için referans olarak CB ve belirlenen BBr ve BCl reaktifleri ile kristallenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 100°C' de 1 saat boyunca glovebox içinde tavlama yapılmıştır. Elde edilen ince filmlerin XRD desenleri Şekil 4.2' de verilmiştir.

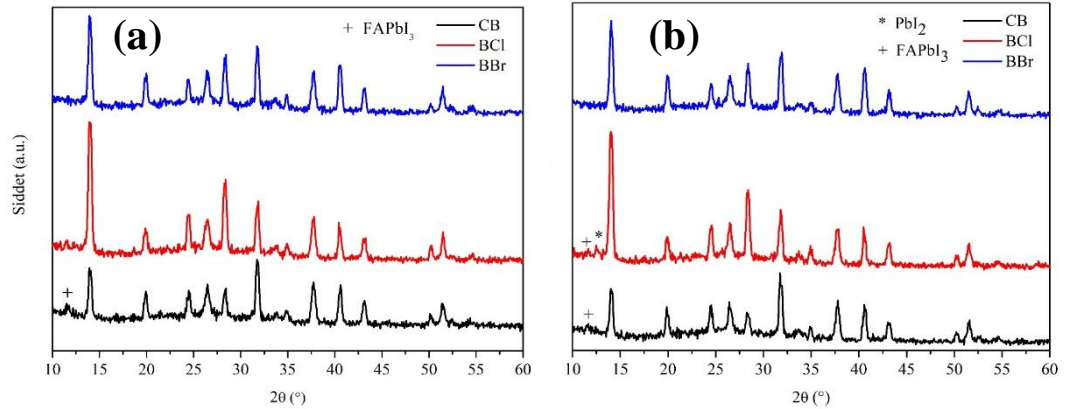


Şekil 4.1. BBr ile yıkanarak üretilen PSC' nin a) Enerji diyagramı; b) Cihaz mimarisi ve c) SEM kesit görüntüsü



Şekil 4.2. a) 100 µl CB, BCl and BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinin XRD desenleri, b) sadece DMF ve c) DMSO-DMF ile hazırlanan 100 µl CB, BCl and BBr ile yıkanmış PbI₂ ince filmlerinin XRD desenleri. İçteki grafik, 12,6°' deki tepe noktasının daha büyük bir açığa kaymasını temsil etmektedir.

FTO karakteristik pikleri olan $26,5^\circ$, $33,7^\circ$, $37,8^\circ$ ve $51,5^\circ$ deki pikleri dışında kalan tüm kırınım pikleri, tetragonal fazdaki üçlü katyon 3D-perovskite tabakasının oluşumu ile iyi bir uyum içindedir (Kong et al., 2017). Perovskite ince filmler farklı anti-çözücüler ile yıkanmasına rağmen, tüm XRD pikleri $14,0^\circ$, 20° , $24,5^\circ$, $28,5^\circ$, $31,8^\circ$, $40,5^\circ$, $43,1^\circ$ ve $50,2^\circ$ (Tyagi et al., 2020) olarak aynı konumlarda görülmektedir (Şekil 4.2a). (110) ve (220)' a karşılık gelen $14,0^\circ$ ve $28,5^\circ$ deki belirgin pik tepe yoğunlukları, CB ile yıkanmış filmde farklıdır. XRD verilerine göre, BCl ve BBr ile yıkanan perovskite filmlerin pik şiddetlerinin CB' den daha yüksek olduğundan kristallenmenin arttığını göstermektedir. BCl ve BBr ile yıkama, özellikle (110) ve (220) yönelimlerdeki perovskite ince filmlerin kristal büyümesini daha da arttırmaktadır. Aynı yönelimlerde büyüme Bakır ve ark. yapmış olduğu çalışmada alkilamin ligandları (AAL'ler) kullanılarak (110) yöneliminde belirgin bir büyüme ve daha düşük tuzak durumları yoğunluğu, artan yük hareketliliği ve difüzyon uzunluğu sergilediğini göstermişlerdir (Zheng et al., 2020).



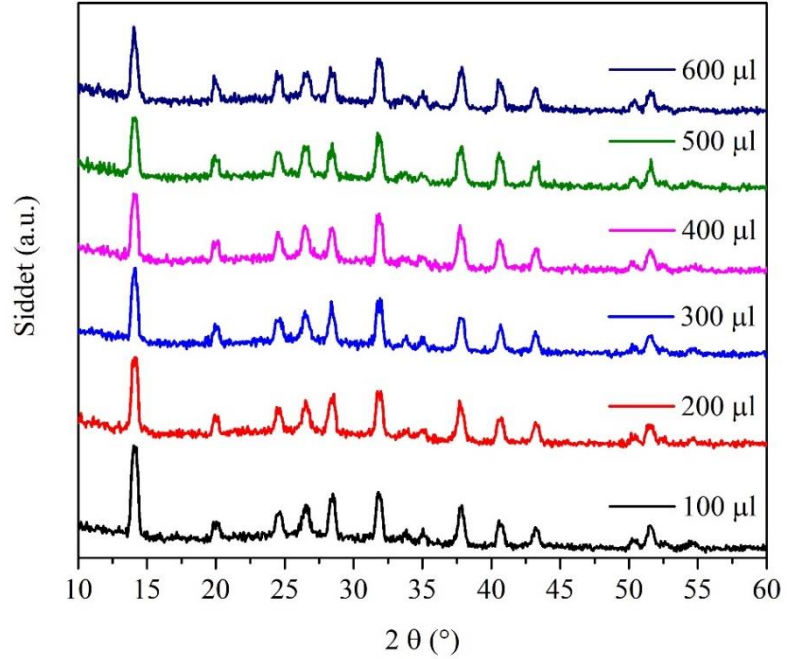
Şekil 4.3. a) 5 ve b) 10 gün sonra CB, BCl and BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen XRD desenleri

Ayrıca, CB, BCl ve BBr ile yıkanan perovskite filmlerde, sarı FAPbI_3 fazına ait $11,6^\circ$ deki karakteristik pik görülmemiştir. Yapısal kararlılığı incelemek için, CB, BCl ve BBr ile yıkanan perovskite filmler, 5 ve 10 gün boyunca havaya maruz bırakıldıktan sonra XRD desenleri izlenmiştir (Şekil 4.3).

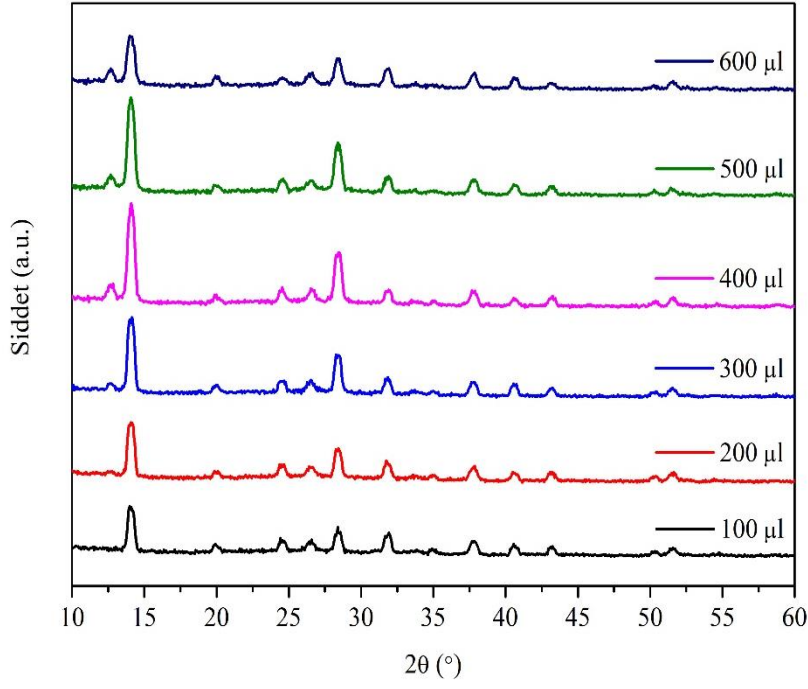
CB ile yıkama yapıldığında BCl ve BBr anti-çözücülere kıyasla sarı faz FAPbI₃'ün 11,6° deki (Xie et al., 2019) yoğunluğu kademeli olarak artmış ve 14,0° ve 28,5° deki piklerin yoğunluğu 5 ve 10 günden sonra azalmıştır. BCl ve BBr ile yıkanan perovskite ince filmler ise 5 gün sonra bozulma göstermemiştir. 10 gün sonra, 11,6° de δ-fazı FAPbI₃'ün karakteristik piki ve 12,6° de PbI₂'nin kırınım pikine karşılık gelen iki ek tepe noktası, BCl ile yıkanmış perovskite filminde ortaya çıkarken, BBr ile yıkanan perovskite film yapısal kararlılığını bu süre zarfında korumuştur.

Perovskite tabakalarının hazırlanmasında kullanılan anti-çözücü hacminin belirlenmesi oldukça önemlidir. Şekil 4.4-4.6 farklı hacimlerde (100-600 μ l) farklı anti-çözücülerle yıkanmış FTO üzerindeki üçlü katyon perovskite ince filmlerin XRD kırınım desenlerini göstermektedir. Perovskite çözeltileri kaplandıktan sonra tüm filmler glovebox içinde 100°C' de 1 saat tavlansmıştır. Her bir anti-çözücünün yıkama hacmi kademeli olarak 100 μ l' den 600 μ l' ye artmasına rağmen, koyu kahverengiden sarıya doğru perovskite ince filmlerinde hiçbir renk değişimi gözlenmemiştir. BCl ile yıkanmış filmlerin XRD desenlerinde PbI₂ gözlenmiştir. PbI₂ sinyal yoğunluğu, BCl' nin yıkama hacminin 300 μ l' den 600 μ l' ye artmasıyla artmıştır (Şekil 4.5). Ek olarak, 14,0° de perovskitin karakteristik pik tepesinin yoğunluğu da azalmıştır. PbI₂ pikinin ortaya çıkması ve karakteristik piklerin yoğunluğundaki değişiklik, döndürerek kaplama işlemi sırasında yüksek hacimli BCl ile yıkanan perovskite ince film yapısının etkilendiğini, yüksek hacimli CB ve BBr ile yıkandığında ise etkilenmediğini göstermektedir. Bu bozunma, BCl' deki perovskite ön başlatıcılarının ve CH₂ (CH₃' te olduğu gibi) grubunun güçlü etkileşiminden kaynaklanıyor olabilir (J. Li et al., 2019). Klorür atomunun nükleofilik yer değiştirmesi bromürden daha zor olduğundan, DMSO ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyon hızı, DMSO ve BBr arasındaki reaksiyondan daha yavaş olabilir. PbI₂, perovskite ön başlatıcılarındaki organik türlerin BCl tarafından süpürülmesiyle serbest bırakılabilir (J. Li et al., 2019). Bu nedenle, artan BCl hacmiyle, XRD spektrumlarında görüldüğü gibi daha düşük kristalliğe sahip, PbI₂ açısından zengin perovskite filmi vermesi muhtemeldir. Bununla birlikte, farklı anti-çözücülerle hazırlanmış film yüzeylerinden alınan XRD verilerinin sonuçları arasındaki gözle görülür en büyük fark pik tepe yoğunluklarıdır.

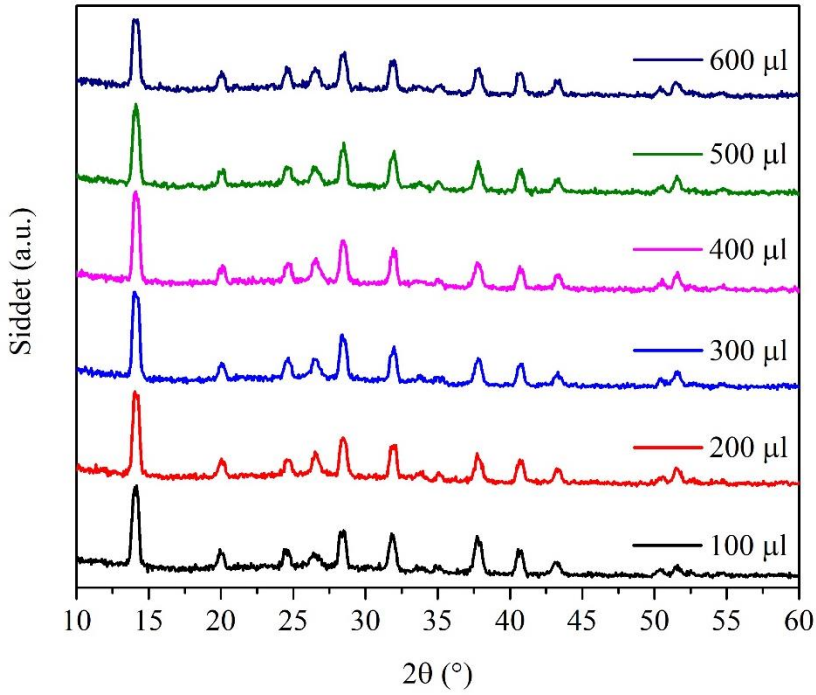
DMF bazlı PbI_2 ince filmler $100 \mu\text{l}$ hem BBr hem de BCl ile yıkandığında, XRD piklerinde azalmalar meydana gelmiştir, ancak UV-Vis ölçümleriyle desteklenen Şekil 4.7a' da gösterildiği gibi $400 \mu\text{l}$ ile yıkandığında bu piklerin yoğunluğu artmıştır. DMF-DMSO bazlı PbI_2 ince filmler için, özellikle BBr ile yıkanmış $12,6^\circ$ ince filmin zirvesinde, yıkama hacminden bağımsız olarak $0,1^\circ$ lik daha büyük bir açığa kayma vardır (Şekil 4.7b). PbI_2 'nin ana pikinde gözlenen geniş açığa hafif kayma, yapıya düşük seviyelerde brom eklenmesinden dolayı meydana gelir (Z. Liu et al., 2018). Muhtemelen benzile bağlı bromür atomunun çapının klor atomunun çapından daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır, bu karbon atomundan ayrılmayı kolaylaştırır. Bundan dolayı, BCl ile yıkanmış filmin $12,6^\circ$ zirvesinde herhangi bir kayma olmamıştır. DMF ile hazırlanan perovskite filmlerinde fazla hacimde anti-çözücü ile yıkandığında farklı koordinasyon oluşumunu teşvik ettiği anlaşılmaktadır. Bu koordinasyonların oluşmasını engellemek kararlılık için çok önemlidir. Ayrıca, havada kararlılık testine bırakılan BBr ile yıkanan perovskite filmlerin 10 gün sonra bile XRD grafiklerinden görüldüğü gibi, herhangi bir bozulma olmamıştır. Bu sonuçlar, BBr ile yıkamanın, hücrelerin uzun süreli verimliliklerini koruması nedeniyle cihaz performansı ve yapısal kararlılıkta çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir.



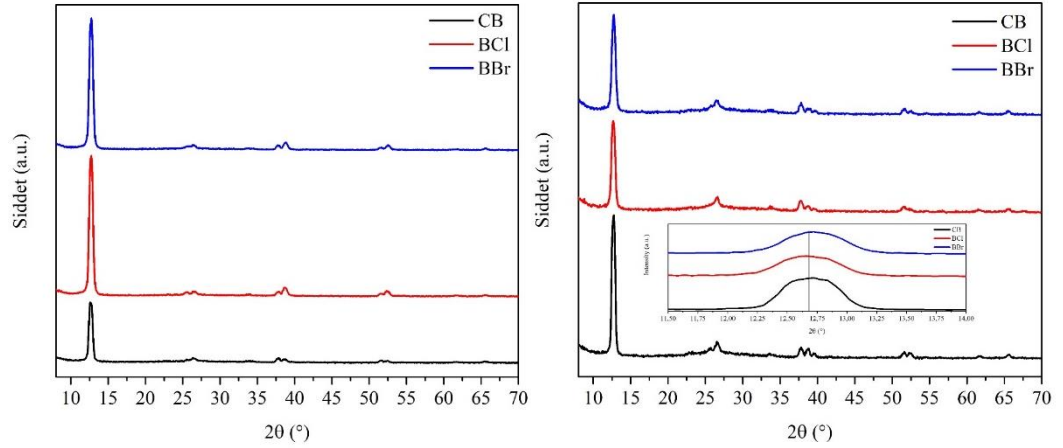
Şekil 4.4. Farklı hacimlerde CB ile yıkanan perovskite ince filmlerinin XRD desenleri



Şekil 4.5. Farklı hacimlerde BCl ile yıkanan perovskite ince filmlerinin XRD desenleri



Şekil 4.6. Farklı hacimlerde BBr ile yıkanan perovskite ince filmlerinin XRD desenleri

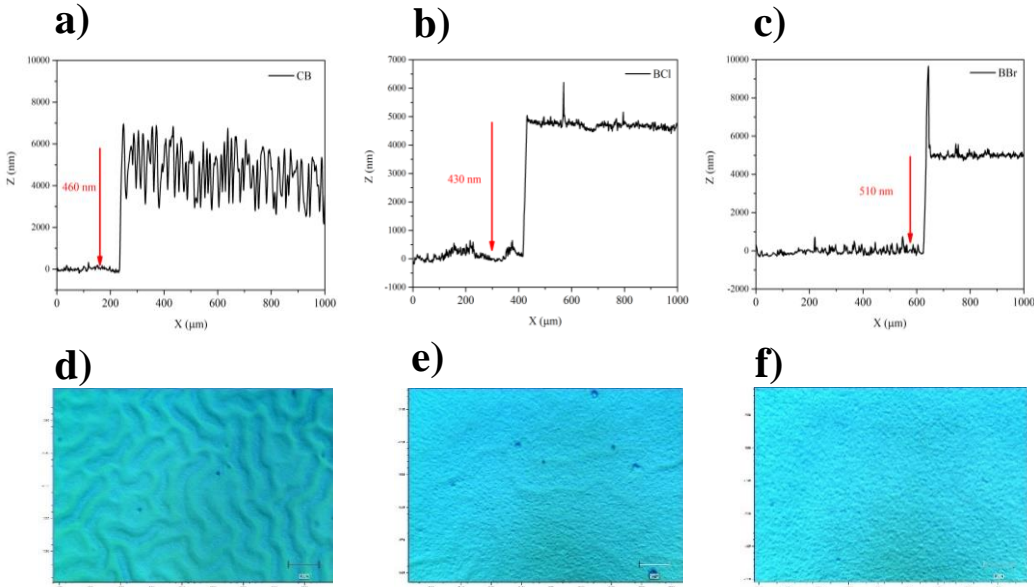


Şekil 4.7. a) 400 μ l CB, BCl ve BBr ile DMF ile hazırlanmış PbI_2 ince filmlerinden elde edilen XRD desenleri, b) 400 μ l CB, BCl ve BBr ile DMSO-DMF ile hazırlanmış PbI_2 ince filmlerinden elde edilen XRD desenleri

Aynı zamanda, anti-çözücülerin kaynama noktaları da film morfolojisi ve kalınlıkları üzerinde etkili olan diğer bir anahtar parametredir. Daha yüksek kaynama noktalı anti-çözücülerle yıkama, genellikle daha ince film kalınlığına neden olur (Zhou et al., 2015). Beklentimizin aksine en ince film BCl ile elde edilirken, en kalın filmde BBr yıkamayla oluşmuştur. En düşük kaynama noktasına ve polariteye sahip olması nedeniyle, CB ile yıkanan perovskite filmlerin kalınlığı Şekil 4.8' de gösterildiği gibi orta film kalınlığı ile sonuçlanmıştır. BBr' nin kaynama noktası BCl' den daha yüksek olmasına rağmen, polariteler hemen hemen aynıdır. Ayrıca BCl' nin organik çözücülerde karışabilirliği BBr' ye göre daha iyidir (Haynes, 2016).

CB, BCL ve BBr' nin perovskite ince film yüzeyi üzerindeki morfolojik etkisini görmek için temassız modda atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.9, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde farklı anti-çözücülerle FTO üzerine kaplanmış perovskite filmlerin AFM ve SEM görüntülerini göstermektedir. AFM ve SEM görüntülerinden de açıkça anlaşılacağı gibi, BCl ve BBr ile yıkama perovskite film yüzey özelliklerini ve kristal boyutlarını değiştirmiş ve bu XRD ölçümleriyle de desteklenmiştir. Film morfolojisindeki en dikkate değer fark, CB' ye kıyasla BCl ve BBr ile yıkanan perovskite ince filmlerde daha büyük görünen perovskite tanecik boyutlarının oluşmasıdır.

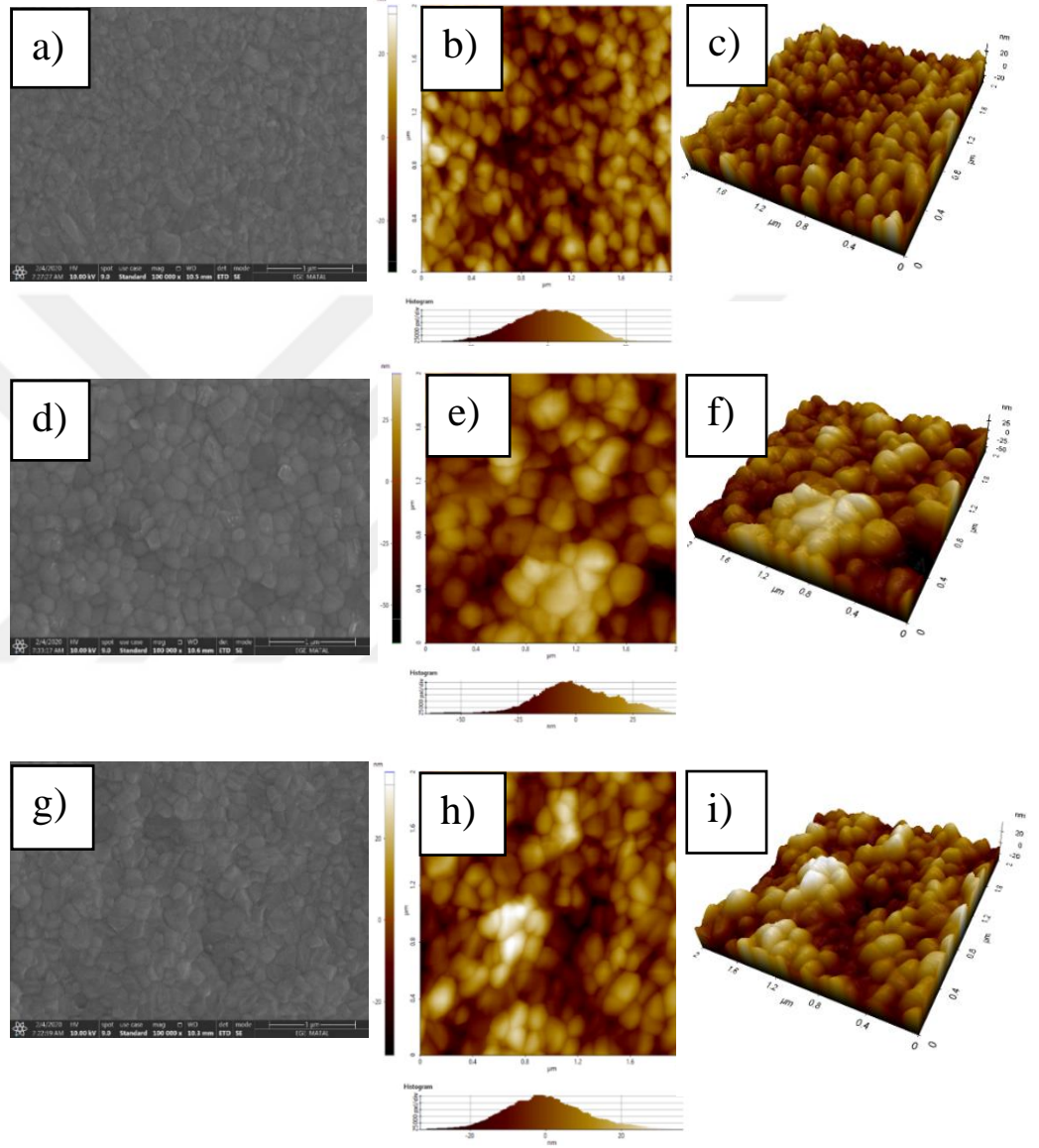
Yüzey morfolojisinin, benzil grubuna bağlı halojenin tipine göre önemli ölçüde değiştiği açıktır. CB ile yıkanmış filmin yüzey pürüzlülük değerinin sadece 7,5 nm olduğu görülmüştür, bu da BBr ile yıkanmış filminden (9,1 nm) daha düşüktür. Aksine, BCl ile yıkanmış film, Tablo 4.1' de listelenen muadili ile karşılaştırıldığında önemli yükseklik farkı göstermektedir (BCl için 13,6 nm). Ayrıca, perovskite ince film yüzeylerinin BBr yıkamasından sonra önemli ölçüde daha az boşluk ve kusurların olduğu optik görüntüleri ile de uyumludur. CB ile karşılaştırıldığında, BBr yıkanmış film daha homojen, daha kusursuz bir yüzeye ve daha büyük görünen tanelere sahiptir. Bu morfolojik değişiklikler, Tablo 4.2 'de gösterildiği gibi CB, BCl ve BBr' nin farklı polaritelerinden kaynaklanmaktadır. BCl ve BBr' nin polaritesi CB' den daha yüksek olduğu için daha büyük görünen tane boyutları oluşmuştur. Ayrıca, BBr ve BCl arasındaki kaynama noktası farkı, yıkanan film yüzeyleri arasındaki partikül boyutu farkını da açıklar. Isıl tavlama sırasında, BCl yapıdan BBr' ye göre daha kolay uzaklaştırıldığı için, Şekil 4.8' deki kalınlık ölçümlerinden gösterilen daha yoğun ve daha pürüzlü ancak daha ince bir film elde edilmiştir. Bu sonuçlar, DMSO kompleksinin benzil grubuna bağlı halojen tipine göre ayarlanmasıyla nihai yapının, morfolojinin ve kalınlığın kontrol edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.8. 100 μl a, d) CB, b, e) BCl and c, f) BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen film kalınlıkları ve optik görüntüleri (10 μm x 10 μm)

Tablo 4.1. Farklı anti-çözücülerle yıkanmış perovskite ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

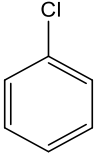
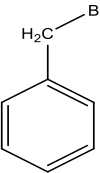
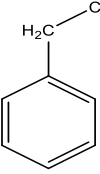
Anti-çözücüler	CB	BCl	BBr
Pürüzlülük (nm)	7,5	13,6	9,1



Şekil 4.9. 100 μl CB ile yıkanmış perovskite ince film yüzeylerinden elde edilen a) SEM, b) AFM and c) 3D AFM görüntüleri, 100 μl BCl ile yıkanmış d) SEM, e) AFM, f) 3D AFM görüntüleri ve 100 μl BBr ile yıkanmış g) SEM, h) AFM ve i) 3D AFM görüntüleri

Bununla birlikte, BCl anti-çözücüsü perovskite başlangıç malzemelerini çözebilir veya süpürebilir ve son perovskite filmi yok edebilir. Bu ifade, Şekil 4.5' teki XRD ölçümü ile bağlantılıdır, artan BCl hacmi ile, $12,6^\circ$ de PbI_2 ile ilgili pik sinyali de artmaktadır, bu da stokiyometrik olmayan perovskite yapı oluşumunu gösterir. CB, toluen ve trifluorotoluen gibi karışabilir anti-çözücülerle yıkanan perovskite filmlerin kalınlığı (yaklaşık 485 nm), dietileter ve ksilen gibi karışmayan çözücülerle (sırasıyla 510 ve 495 nm) yıkanan perovskite ince filmlerin kalınlığına kıyasla daha ince olduğu gösterilmiştir (Haynes, 2016; Paek et al., 2017). CB, BCl ve BBr ile yıkanan perovskite filmler için ortalama film kalınlıkları sırasıyla 460 ± 20 nm, 430 ± 15 nm ve 510 ± 5 nm olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu kalınlıklar, üç farklı noktadan dört farklı numunenin ortalama değerleridir. Benzile bağlı halojen miktarının perovskite kristal yapısını etkileyip etkilemediğini görmek için farklı hacimde anti-çözücülerle yıkanan her ince film için UV-Vis absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. CB ile yıkanan ince film ~ 750 nm' de bir absorpsiyon kenarına sahipken, BCl ve BBr ince filmlerle yıkanan filmlerin absorpsiyonu daha kısa bir dalga boyuna kaymıştır (Şekil 4.11).

Tablo 4.2. Anti-çözücülerin fiziksel özellikleri

Çözücüler	Kimyasal yapıları	M.P (°C)	B.P (°C)	Yoğunluk (g/mL)	Buhar		Dipol moment (D)	Dielektrik sabiti
					basıncı (mm Hg)	Viskozite (cP)		
CB		-45,2	131,7	1,106	8,8	0,8	1,55	5,62 (20 °C)
BBr		-1,5	191	1,44	0,450		1,90	6,64 (20 °C)
BCl		-39,4	174	1,1	1,20	1,354	1,75-1,89 (benzen içinde)	7 (13 °C) 6,40 (20 °C)

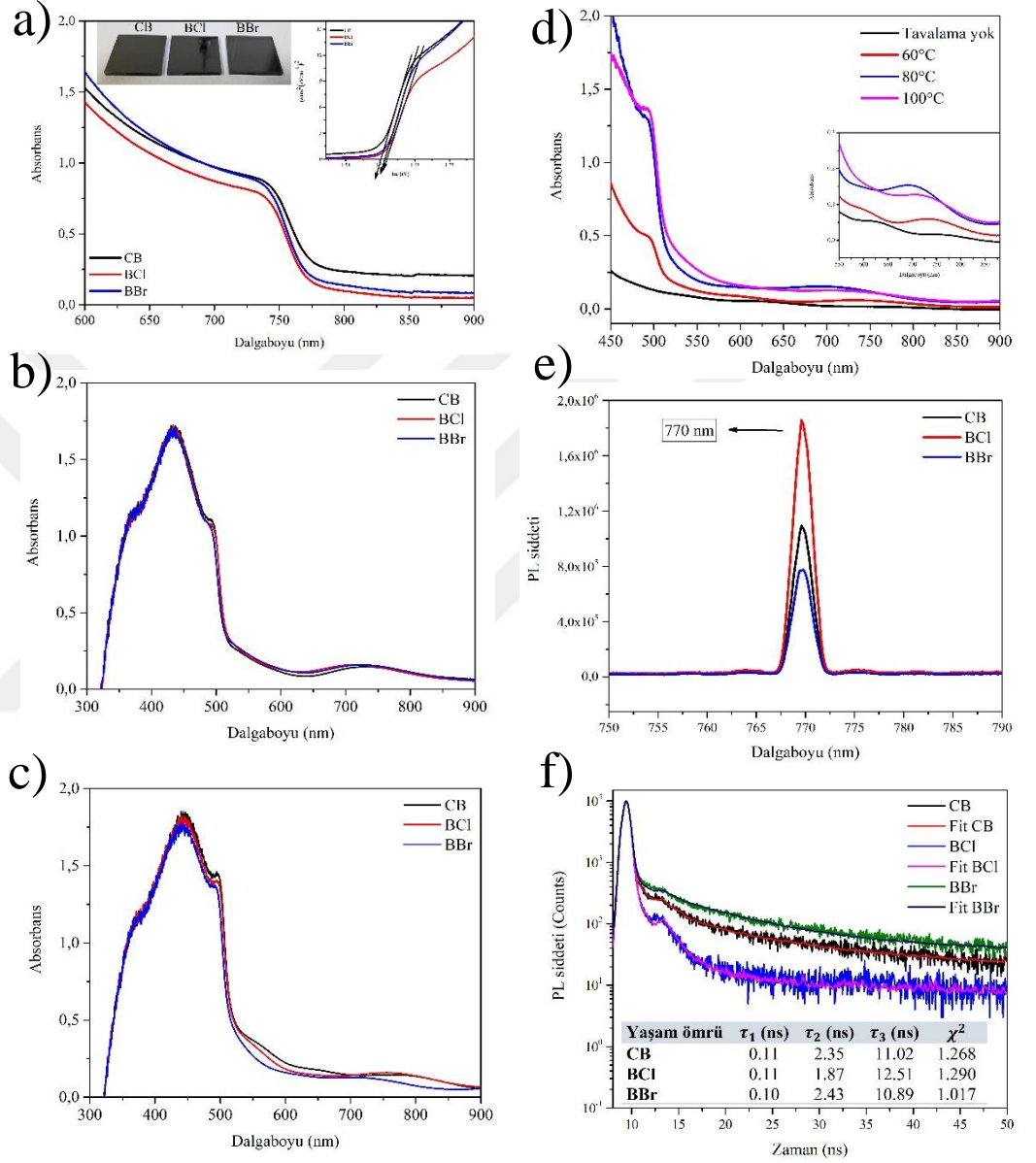
Farklı anti-çözücüler ile yıkanan perovskite filmlerin döndürerek kaplandıklarında farklı film kalınlıkları oluşur. Çözücülerin polariteleri ve dielektrik sabitleri, kristalleşme süresini ve dinamiklerini etkilemektedir. CB, BCL ve BBr' nin fiziksel özellikleri Tablo 4.2' de özetlenmiştir. 20°C' de CB, BCL ve BBr' nin dielektrik sabiti (ϵ) sırasıyla 5,62, 6,40 ve 6,64' tür, bu çözücü polaritesinin bir ölçüsü olarak daha yüksek ϵ daha yüksek polarite anlamına gelir. Başlangıç çözücülerini olan DMF ve DMSO, yüksek konsantrasyonda perovskite ön başlatıcıları elde etmek için kullanılan polar aprotik çözücülerdir. Anti-çözücü kullanmanın amacı, kalan başlangıç çözücülerini hızlı bir şekilde çıkararak aşırı doygunluğa, kristalleşmeye ve düzgün yüzey kaplamasına neden olmaktır. Bu nedenle, anti-çözücünün polaritesi, kalan DMF ve DMSO' yu hızla çıkarmak için yüksek karışılabilirlik elde etmek için çok önemlidir.

Farklı anti-çözücülerle yıkanan perovskite filmlerin fotofiziksel özelliklerini analiz etmek için UV-Vis absorpsiyonu, kararlı hal fotoluminesans (PL) ve zaman çözümlü PL (TRPL) ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.10, cam altlık üzerine kaplanmış üç katyonlu perovskite ince filmlerin absorpsiyon, emisyon ve TRPL spektrumlarını göstermektedir. Ayrıca, farklı anti-çözücüler kullanılarak hazırlanan perovskite ince filmlerin yasak enerji aralığı değişimlerini izlemek için Tauc yöntemi kullanılmıştır. Tauc grafiklerinden CB, BBr ve BCL için sırasıyla 1,611 eV, 1,620 eV ve 1,623 eV optik bant boşlukları hesaplanmıştır. Bant aralığında lokalize olan safsızlıklar ve kusurlardan kaynaklanan tuzak durumları ve yoğunlukları, kararlı durum fotoluminesans (PL) spektroskopisi ile araştırılmıştır (Şekil 4.10e). Uyarma dalga boyu, UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından bant aralığı absorpsiyon dalga boyu olarak belirlenen 770 nm' de bir emisyon veren eksitasyon spektrumlarından 513 nm olarak seçilmiştir. Şekil 4.10e' den görüldüğü gibi, tüm numuneler için FWHM ile 770 nm' de yaklaşık ~5 nm' de kalıcı davranışa sahip çok dar aralıkta emisyon elde edilmiştir. Kurşun iyodür perovskite filmler için literatürde karakteristik olarak verilen geniş bantlı fotoluminesans herhangi bir numune için gözlemlenmemiştir. 770 nm merkezli dar ve yoğun tepe noktası, oda sıcaklığında perovskite filmin tetragonal faz durumunun bant aralığı emisyonuna karşılık gelir. En yüksek emisyon yoğunluğu, CB ve BBr ile yıkanmış filmler için daha zayıf emisyon bandına kıyasla BCL ile yıkanmış filmde elde edilmiştir. BBr

ile yıkanmış film ile elde edilen en düşük PL yoğunluğu, aydınlatma altında iyon ayrımı nedeniyle esas olarak iyodür bakımından zengin alanlardan gelen emisyonla atfedilebilir (B. Zhang et al., 2017). En yüksek iyodür içeriğine sahip azınlık alanları, düşük hacimli fraksiyonlarda bile PL spektrumlarına hakim olabilir, çünkü fotojenere edilmiş taşıyıcılar daha düşük enerji durumlarına gevşer ve bu durumda ağırlıklı olarak en düşük bant aralığı alanlarından iyodür açısından zengin alanlar yayar. Ek olarak, karışım perovskitelerinde, Br bakımından zengin bölgeden gelen emisyon, iyodür bakımından zengin bölgeden önemli ölçüde daha zayıftır, çünkü aydınlatmanın neden olduğu yük taşıyıcıları iyodür bakımından zengin bölgede hızla taşınır ve birikir (Yoon et al., 2016).

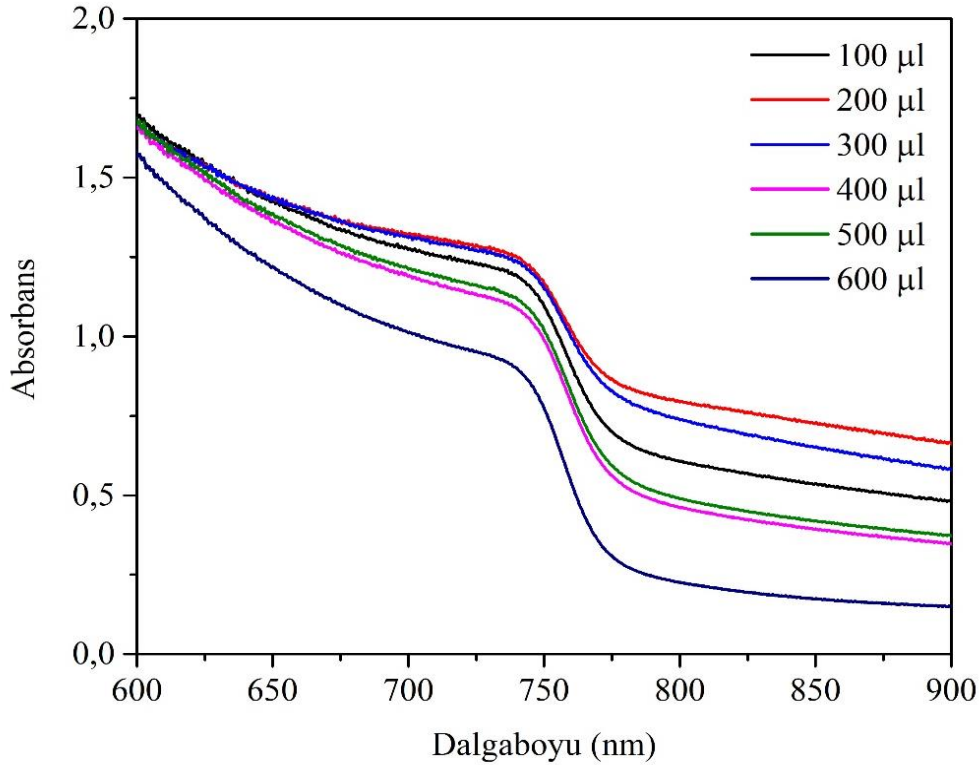
Şekil 4.10f 'de gösterilen 656 nm dalga boyuna sahip uyarma lazeri kullanılarak kristalleşme davranışının fotoluminesans dinamikleri üzerindeki etkisini netleştirmek için 770 nm' de ana PL tepe noktası ile TRPL bozunma ölçümleri yapılmıştır. Eğrileri yerleştirdikten sonra gözlemlenen çoklu bozunma bileşenleri (τ_1 , τ_2 ve τ_3), üç bozunma kanalının varlığını ortaya çıkarmıştır. τ_1 , τ_2 ve τ_3 'ü sırasıyla eksitonlardan, elektron-boşluk çiftlerinden ve serbest yük taşıyıcılarından gelen katkılara bağlayabiliriz (Gautam et al., 2020; Y. Liu et al., 2018; Xing et al., 2020). En hızlı ışımsal bozunma, en kısa ömürle sonuçlanır ve τ_1 (0,1 ns) eksitonların ışımsal rekombinasyonuna karşılık gelmektedir. Çözücülerin üçü için neredeyse aynı kalmıştır, yani eksiton bağlama enerjisi (EB) fazla etkilenmemiştir denebilir. Orta bileşen τ_2 ' nin daha uzun ömrü, iletim bandındaki daha yüksek elektron yoğunluğuna ve değerlik bandındaki boşluklara atfedilir ve bu da daha uzun ışımsal rekombinasyon sağlar. Sırasıyla CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince filmler için bozunma ölçümlerinin hesaplanan 2,35 ns, 1,87 ns ve 2,43 ns luminesans ömürleri sınırlı elektron-boşluk çiftlerinin popülasyonu, bant aralığında bulunan kusurların sayısı ile doğrudan ilişkilidir. Kusurların artması, üretilen elektron-boşluk çiftlerinin azalmasına ve ayrıca τ_2 bileşeninin PL ömründe azalmaya neden olacaktır. En uzun ömür bileşeni τ_3 , yığındaki serbest yük taşıyıcılarının ışımsal rekombinasyonuna karşılık gelir, burada Γ_B ve Γ_V yakınında bulunan sıkı tuzak durumlarının varlığı luminesans ömrünü etkiler. Sıkı durumlar, uzatılmış PL ömrüne sahip bir ışımsal rekombinasyon merkezleri oluşturmak için fotojenere yük taşıyıcıları yakalayabilir. Sırasıyla CB,

BCl ve BBr ile yıkanan perovskite ince filmler için hesaplanan 11,02 ns, 12,51 ns ve 10,89 ns ışımali rekombinasyon ömürleri, BBr yıkama ile yıkanmış filmlerde en düşük sayıda sığ tuzak durumunun varlığını açıkça göstermektedir.

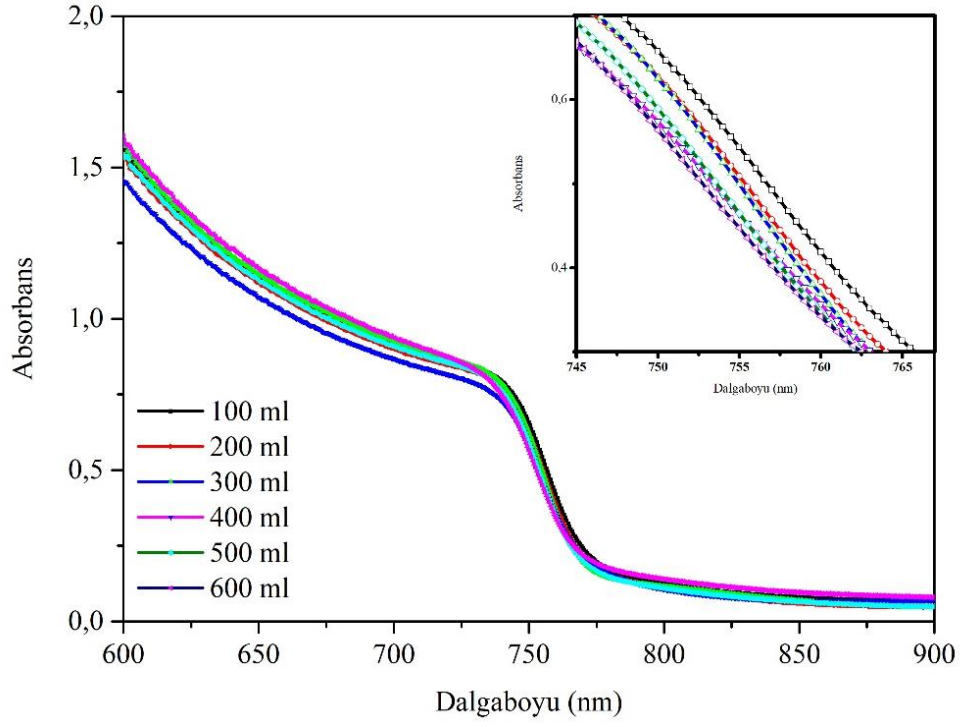


Şekil 4.10. (a) UV-Vis absorpsiyon spektrumları (içteki resimler perovskite ince film görüntüleri ve Tauc grafiklerini temsil etmektedir), (b) 100 μ l CB, BCl ve BBr ile yıkanmış sadece DMF, (c) DMSO-DMF ile hazırlanmış PbI₂ ince filmlerinin absorpsiyon grafikleri (d) 100 μ l BBr ile yıkanmış DMF-DMSO ile hazırlanmış PbI₂ ince filmlerini farklı sıcaklıklarda tavlarken elde edilen absorpsiyon grafikleri (e) 100 μ l CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinin emisyon grafikleri, (f) 100 μ l CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinin TRPL spektrumları

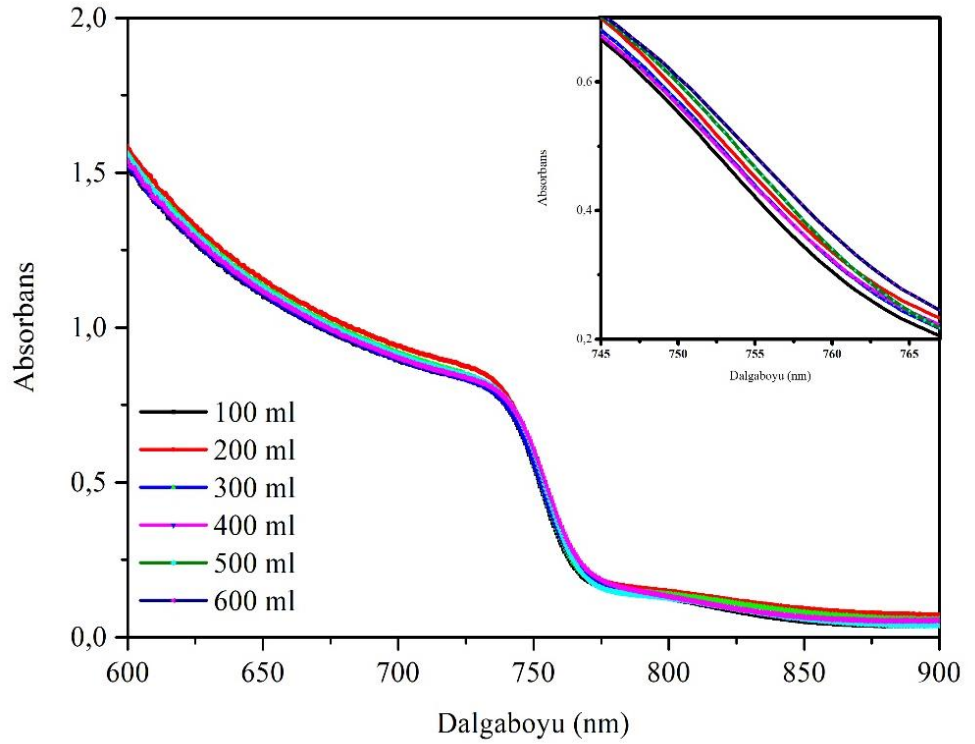
Her bir anti-çözücü için, anti-çözücü yıkama hacminin $100 \mu\text{l}$ ' den $600 \mu\text{l}$ ' ye yükseltilmesi üzerine absorpsiyon kenarında küçük bir maviye kayma gözlenmiştir. (Şekil 4.11-13), bu yasak enerji aralığında bulunan kusur durumlarının giderilmesinden dolayı yasak enerji aralığında hafif bir artış olduğunu göstermektedir. Ek olarak, tüm anti-çözücülerle yıkanan DMF ve DMF-DMSO bazlı PbI_2 filmleri, literatür tarafından da desteklenen yaklaşık 500 nm ' de kayda değer bir absorpsiyon zirvesi göstermiştir. Tüm anti-çözücülerle yıkanan DMF bazlı PbI_2 filmleri için, $\sim 700 \text{ nm}$ ' de bir c- PbI_2 zirvesi vardır ve sadece absorpsiyon yoğunluklarında farklılık vardır (Li et al., 2015; J. Zhang et al., 2017). BBr ile yıkanmış DMSO-DMF bazlı PbI_2 filminin aksine, CB ve BCl ile yıkanan her iki perovskite film için 900 nm ' nin altındaki uzun dalga boyu bölgesinde 500 nm ' den daha yüksek üç ek tepe noktası ortaya çıkmıştır. Beklendiği gibi, bu pikler, DMSO varlığında başlangıç çözeltisinde farklı Pb-DMSO koordinasyonunun oluştuğunu gösterir (Fu et al., 2016; Li et al., 2015; J. Zhang et al., 2017).



Şekil 4.11. Farklı hacimlerdeki CB ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.12. Farklı hacimlerdeki BCl ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları

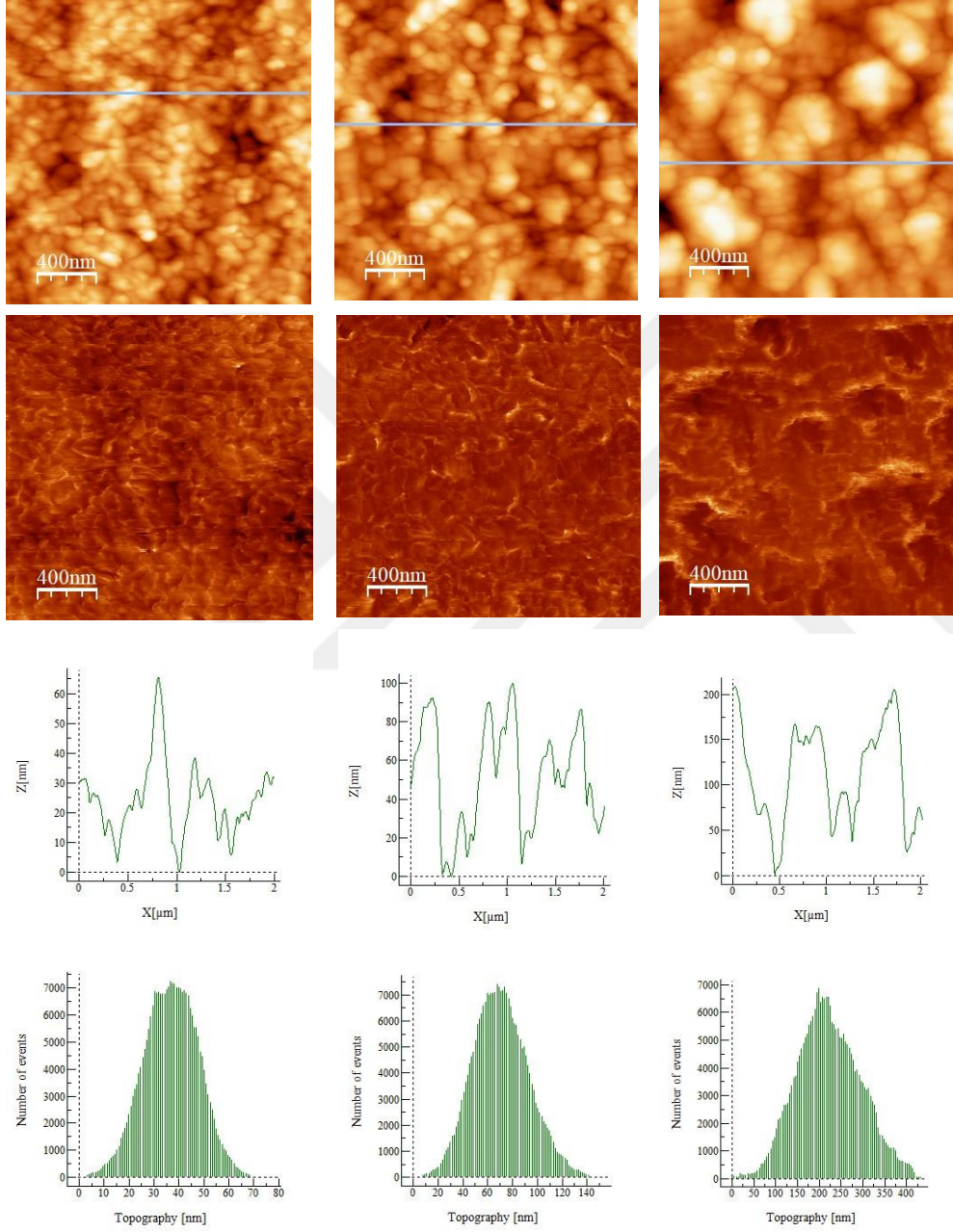


Şekil 4.13. Farklı hacimlerdeki BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları

DMSO ve DMF gibi polar aprotik çözücüler, bir SN_2 reaksiyonunun geçiş durumunda yer alan yük ayrımını stabilize eder. Burada, perovskite çözeltisi TiO_2 kaplı FTO' nun yüzeyi üzerinde döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmıştır ve BBr ve BCl reaktifleri ile yıkandıktan sonra kristal büyümesini başlatmak için 1 saat boyunca $100^\circ C$ ' de termal olarak tavlansmıştır. Ayrıca nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu için $80-100^\circ C$ ısıtma gereklidir. Absorpsiyon spektrumlarına göre, SN_2 reaksiyonu ile ilişkili olabilecek hiçbir DMSO kompleksi gözlemlenmemiştir. Kornblum oksidasyon reaksiyonları, eşmolar DMSO+BCl ve DMSO+BBr kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra FTIR spektroskopisi kullanılarak -C=O sinyali izlenmiştir. İlk olarak, BCl, DMSO ile karıştırılmış ve 1 saat boyunca $100^\circ C$ ' de ısıtılmıştır. KBr kristalleri arasına az miktarda karışım damlatılarak FTIR spektrumu kaydedilmiştir. Hem ısıtılmış hem de ısıtılmamış numuneler için 1698 cm^{-1} de -C=O benzaldehit germe sinyali gözlemlenmemiştir. Aynı deneyler eşmolar DMSO+BBr karışımları ile de yapılmıştır. DMSO+BCl karışımından farklı olarak, Şema 4.14' de gösterildiği gibi 1698 cm^{-1} de keskin -C=O benzaldehit germe sinyali gözlenmiştir. Bu sonuç, iyi bilinen Kornblum oksidasyon reaksiyon mekanizması ile tam uyum içindedir. Tüm ölçümler için $3069-2997\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik -C-H germe sinyalleri gözlenmiştir.

BBr ile yıkanan PbI_2 filmi $\sim 700\text{ nm}$ ' de tek bir c- PbI_2 zirvesi vermiştir. Bu, BBr ile yıkamanın tüm Pb-DMSO tepelerini ortadan kaldırdığını ve ayrıca Pb-DMSO koordinasyonunun bir kısmının kristalize PbI_2 ' ye dönüştüğünü kanıtlamaktadır. Birçok çalışma bu komplekslerin perovskite yapının oluşumunda önemli bir rol oynadığını gösterse de (Fu et al., 2016; Jeon et al., 2014b; Li et al., 2015; J. Zhang et al., 2017) bu çalışmadaki bulgulara göre bu kompleksler uzun süreli kararlılığı olumsuz yönde etkilemektedir. İlginç bir şekilde, BBr ile yıkanan filmlere ısı işlem uygulanmadığında bile aynı Pb-DMSO kompleksleri oluşmaktadır. Şekil 4.10d' de gösterildiği gibi, Pb-DMSO kompleksleri, yalnızca $80^\circ C$ ile $100^\circ C$ arasındaki sıcaklık uygulandığında yapıdan uzaklaşmaktadır. DMSO ve BBr arasında Kornblum reaksiyonunu başlatmak, BBr' yi benzaldehyde dönüştürmek ve HBr elde etmek için $70-80^\circ C$ ve $100-110^\circ C$ gereklidir (Itoh et al., 2014). Sıcaklık arttıkça, sadece absorpsiyon yoğunluğu artmakla kalmaz, aynı zamanda PbI_2 ile DMSO kompleksleri de kaybolmaktadır.

Ayrıca, CB, BCl ve BBr ile yıkanmış DMF-DMSO bazlı PbI_2 ince filmlerin yüzey morfolojilerini karşılaştırdık (Şekil 4.15). BCl ve BBR ile yıkanan PbI_2 ince filmlerinin hem pürüzlülüğü hem de partikül boyutları CB' ye kıyasla artmıştır (Tablo 4.3).



Şekil 4.15. 100 μ l (a, b, c, d) CB; (e, f, g, h) BCl ve (I, j, k, l) BBr ile yıkanmış PbI_2 ince filmlerinden elde edilen AFM ($2 \times 2 \mu m^2$) ve faz görüntüleri, RMS değerleri ve profil görüntüleri

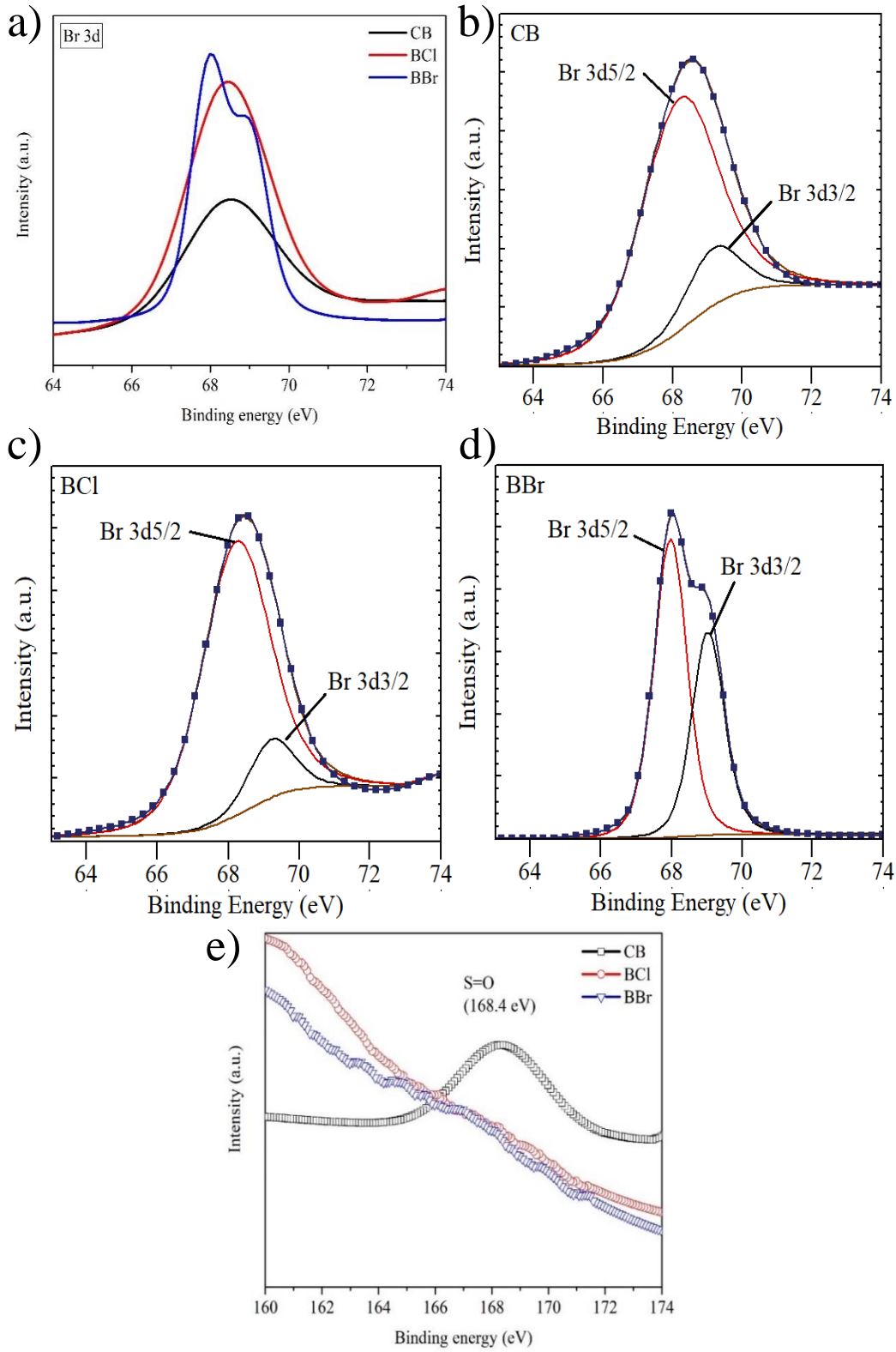
Tablo 4.3. DMSO-DMF ile hazırlanmış PbI_2 ince filmlerinin farklı anti-çözücüler ile yıkandıktan sonraki yüzey pürüzlülük değerleri RMS ($2 \times 2 \mu m^2$)

Anti-çözücüler	CB	BCl	BBr
Pürüzlülük (nm)	11	22,5	73,8

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince film yüzeyinin kimyasal bileşimlerini belirlemek için uygun bir tekniktir. FTO/perovskite filmlerinin tarama spektrumları Şekil 4.16' da verilmektedir. CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite yüzeylerden elde edilen S 2p ve Br 3d tepelerinin yüksek çözünürlüklü spektrumları gösterilmiştir. XPS analizinden elde edilen verilere göre, BBr ile yıkanmış perovskite filmlerin Br 3d XPS spektrumu, Şekil 4.16a-d' de sunulmuştur, 67,96 eV (3d_{5/2}) ve 69,04 eV (3d_{3/2}) merkezli iki tepe noktası sırasıyla iç ve yüzey Br iyonlarına karşılık gelmektedir (Parveen et al., 2020). CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince film yüzeyleri için Br (3d_{3/2}) ve (3d_{5/2}) karşılık gelen bağlanma enerjisi değerleri Tablo 4.4' de özetlenmiştir. Br 3d_{3/2} zirvesinin 3d_{5/2} zirvesine yoğunluk oranının, BBr ile yıkanmış perovskite film için büyük ölçüde daha yüksek olması, Br açısından zengin bir yüzey olduğunu ispatlamaktadır. Şekil 4.16e' de gösterildiği gibi, S 2p pikleri sadece CB ile yıkanmış perovskite ince film yüzeyi için S=O için 168,4 eV'lik bağlanma enerjilerinde gözlemlenmiştir ki bu literatürdeki değerlerle iyi bir uyum içindedir (Menapace et al., 2017). BCl ve BBr ile yıkanan perovskite filmlerde S 2p pikinin olmaması, bu iki anti-çözücünün Pb-DMSO komplekslerinin oluşumunu baskılayabildiğini ve yapıdaki artık DMSO' yu kaldırabildiğini göstermektedir.

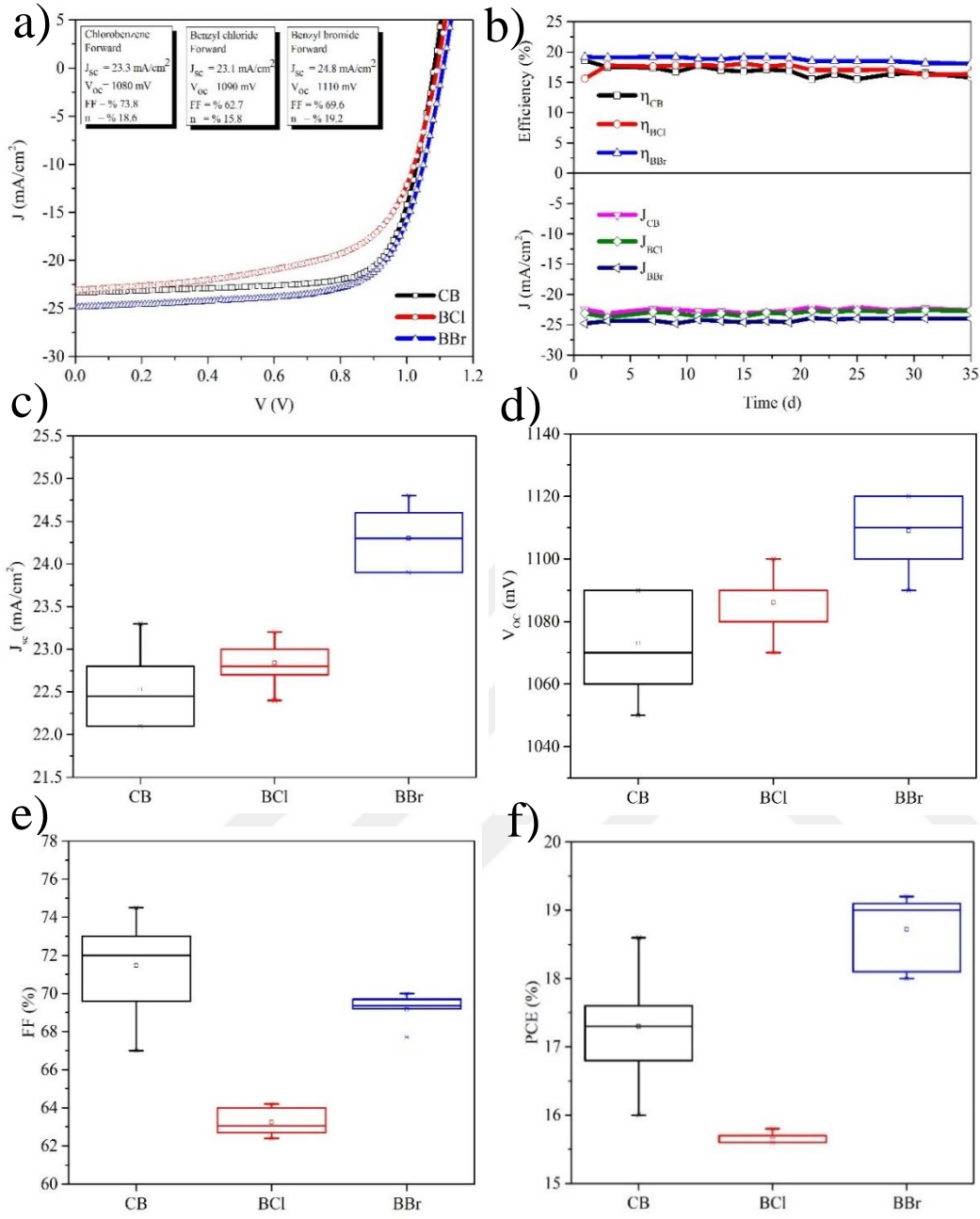
Tablo 4.4. CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince film yüzeyleri için Br atomunun karşılık gelen bağlanma enerjisi değerleri.

Anti-çözücüler	Br 3d _{3/2} (eV)	Br 3d _{5/2} (eV)
CB	69,17	68,18
BCl	69,23	68,23
BBr	69,04	67,96



Şekil 4.16. CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite ince film yüzeylerinden elde edilen yüksek çözünürlükteki (a) üst üste binmiş Br 3d, (b) CB, (c) BCl, (d) BBr ile yıkanmış yüzeylerdeki Br 3d pikleri ve (e) S 2p pikleri.

BCl ve BBr' nin perovskite filmlerin morfolojisi ve kristal yapısı üzerindeki olağanüstü etkileri göz önüne alındığında, PSC' nin performansının ve kararlılığının standart CB cihazlarıyla yıkananlardan daha iyi olması beklenmektedir. Anti-çözücülerle yıkanan perovskite ince filmlerin fotovoltaik performans üzerindeki etkisini değerlendirmek için, Şekil 4.1b' deki mimariye sahip güneş hücreleri üretilmiştir. PSC' nin tipik J-V eğrileri Şekil 4.17' de gösterilmiştir. Cihazların fotovoltaik parametrelerinin tüm istatistikleri Tablo 4.5' de özetlenmiştir. Tüm J-V ölçümleri ileri besleme altında taranarak test edilmiştir. En yüksek performans %19,2 PCE, Voc 1100 mV, Jsc 24,8 mA/cm² ve FF %69,6 ile BBr ile yıkanan cihazdan elde edilmiştir. CB, BCl ve BBr cihazları için gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliğini (IPCE) veren spektrumları, 300 ila 800 nm spektral aralığında literatürle uyumlu bir foto tepki sergilemiştir. IPCE spektrumundan tepe IPCE ve entegre Jsc değerleri Şekil 4.18' de gösterilmiştir. Kontrol cihaza göre BBr ile yıkanan aygıttaki artan PCE' den birden fazla faktör sorumludur. İlk olarak kalınlık ölçümlerinden de anlaşılacağı gibi en kalın film 510 nm'de BBr ile üretilen ince filmde elde edilmiştir. Ancak CB' ye göre daha kalın olması daha düşük FF' ye neden olmuştur. Bu nedenle, akım yoğunluğundaki artış UV-Vis ölçümü ile desteklendiği gibi en yüksek BBr' de iken FF değeri, CB' den daha düşüktür. İkinci olarak, optik ve AFM görüntülerine göre her iki çözücü ile yıkanan filmlerin yüzey pürüzlülüğü birbirine yakındır ancak BBr ile yıkanan filmlerde daha homojen, pürüzsüz ve deliksiz bir yüzey elde edilmiştir. Dolayısıyla tuzak seviyeleri düştüğü için rekombinasyon kayıpları da azalmış, dolayısıyla verimi olumlu yönde etkilemiştir. BCl ile yıkanan filmin görünen tane sınırlarının boyutu diğer çözücülere göre biraz daha yüksek olmasına rağmen, kontrolsüz büyüme ve yüksek yüzey pürüzlülüğü nedeniyle yüzeyinde yüksek kusurlara neden olmuştur. Daha büyük perovskite görünen taneleri daha az tane sınırına dönüşür, bu da yük taşıma sırasında elektronik tuzak durumları olarak hareket edebilir (Lee et al., 2019).



Şekil 4.17. CB, BCL ve BBr ile yıkanmış perovskite ince filmlerinden elde edilen (a) ışık altında ileri besleme altındaki J-V karakteristikleri ve (b) glovebox içinde hücrelerin 35 günlük kararlılık test sonuçları (her bir anti-çözücü için, 10 adet aygıt) (c) J_{sc} , (d) V_{oc} , (e) FF and (f) PCE dağılımları. Cihaz elektriksel parametreleri, ileri besleme altında J-V taramalarından elde edilmiştir.

Tablo 4.5. CB, BCl ve BBr ile yıkanmış PSC' nin en iyi ve ortalama fotovoltaiik parametrelerini özetleyen tablo.

Parametreler	J (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	R _s (Ωcm ⁻²)	R _p (Ωcm ⁻²)	PCE (%)	Ort. PCE (%)
CB	23,3	1080	73,8	5,0	8065	18,6	17,3
BCl	23,1	1090	62,7	6,3	4121	15,8	15,7
BBr	24,8	1100	69,6	4,9	6600	19,2	18,3

Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), dolun faktörü (FF), seri direnç (R_s), paralel direnç (R_p), fotovoltaiik dönüşüm verimliliği (PCE)

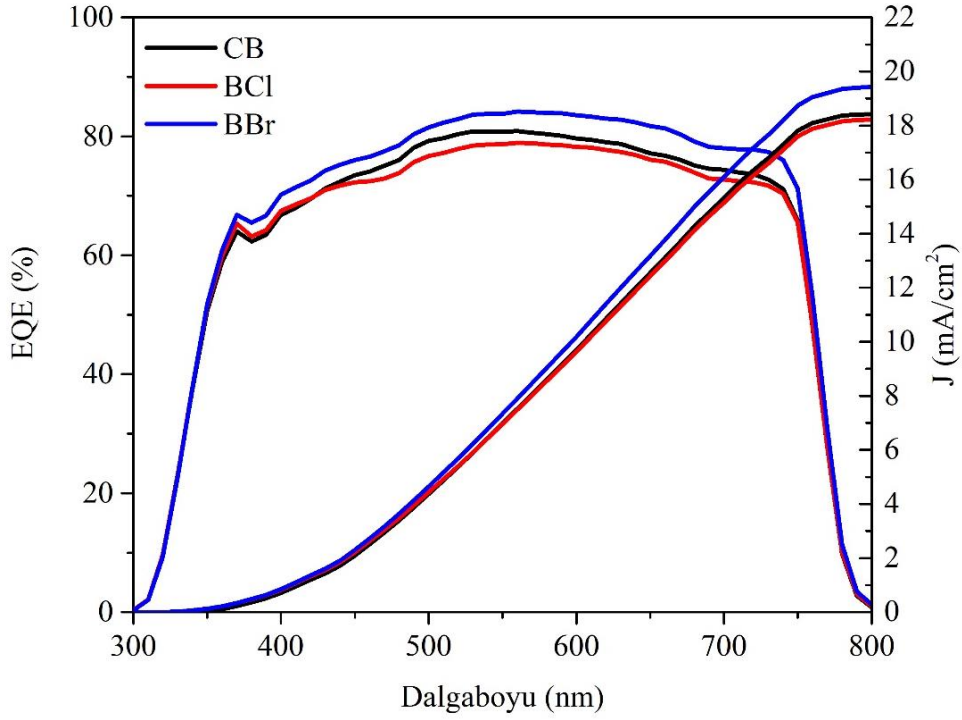
Tablo 4.6. CB, BCl ve BBr ile yıkanan PCS cihazlarının fotovoltaiik performansı.

$$\text{(Histerezis oranı (HO)); HO} = \frac{J_{rev}(\frac{V_{OC}}{2}) - J_{for}(\frac{V_{OC}}{2})}{J_{rev}(\frac{V_{OC}}{2})}$$

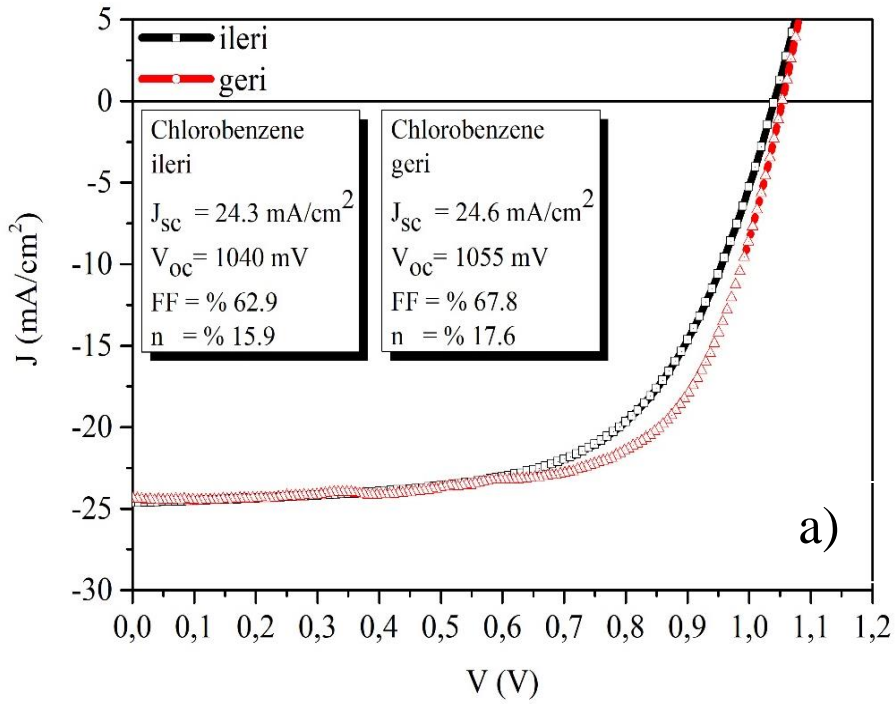
Parametreler	Tarama yönü	J (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)	HO
CB	İleri	24,3	1040	62,9	15,9	0,026
	Geri	24,6	1055	67,8	17,6	
BCl	İleri	23,1	1030	62,7	14,9	0,025
	Geri	22,9	1065	66,1	16,1	
BBr	İleri	23,8	1090	69,1	18,0	0,023
	Geri	23,8	1116	69,3	18,5	

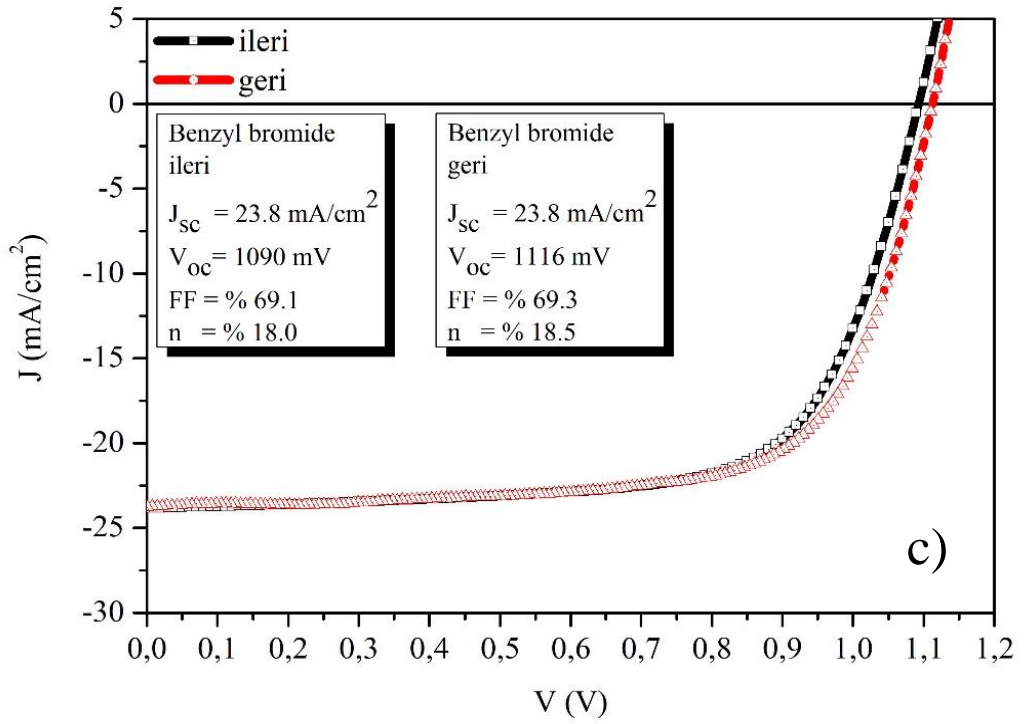
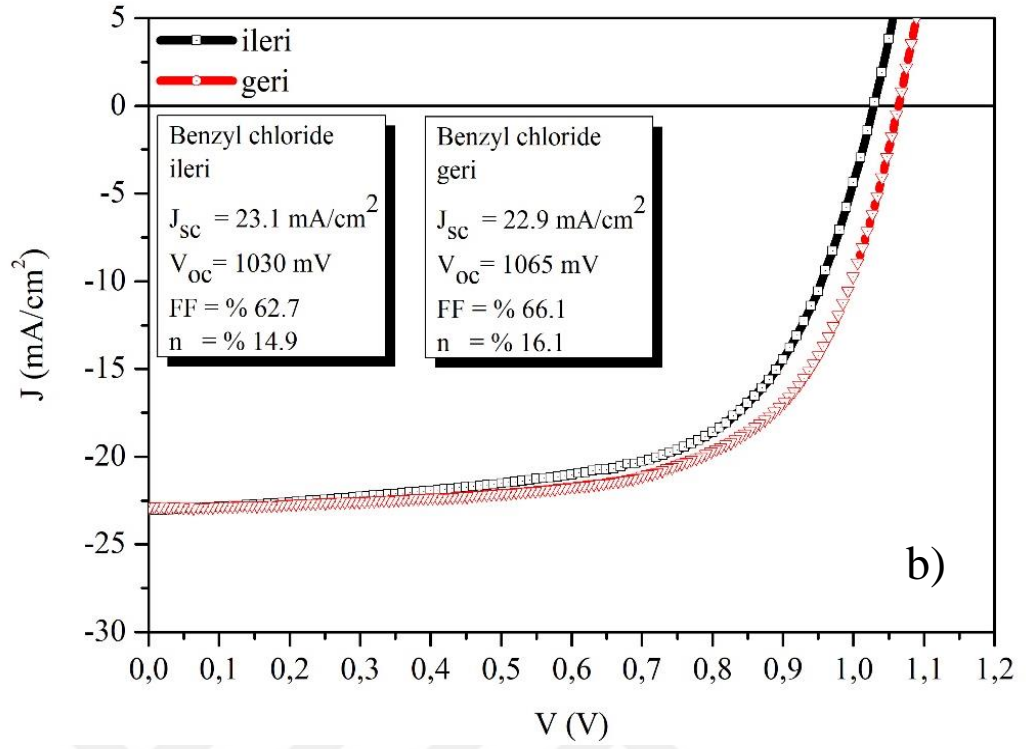
BCl ile yıkanan perovskitin yüzeyi oldukça pürüzlü olduğundan, perovskite/Spiro-OMeTAD arayüzeyine zarar verebilir ve ayrıca şunu da açıklar, FF değeri diğerlerine göre oldukça düşüktür çünkü bu pürüzlü yüzey altın kontak ile direkt temas olasılığını artıracaktır. Ek olarak, BBr ile yıkanan cihaz 35 günlük kararlılık testinden sonra PCE' de hafif bir azalma (~%6,3) gösterirken, CB ile yıkanan kontrol cihazının başlangıç verimliliği önemli ölçüde azalmıştır (~%12,2). Beklenmedik bir şekilde, BCl ile üretilen cihazın ilk verimi en düşük olmasına rağmen, yaklaşık 35 gün sonra Şekil 4.17b' de gösterildiği gibi verimde %1'lik bir artış olmuştur. Ayrıca cihazların J-V ölçümleri hem ters hem de ileri besleme altında yapılmıştır (Şekil 4.19). Tablo 4.6' da hesaplanan histerezis değerlerine göre BBr ile üretilen güneş hücresi en az histerezise sahiptir. Ayrıca CB, BCl ve BBr ile

hazırlanan perovskite güneş hücreleri için 10 cihazın cihaz performans istatistikleri Şekil 4.17c-f de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. CB, BCl ve BBr ile yıkanmış perovskite hücrelerinin IPCE spektrumları



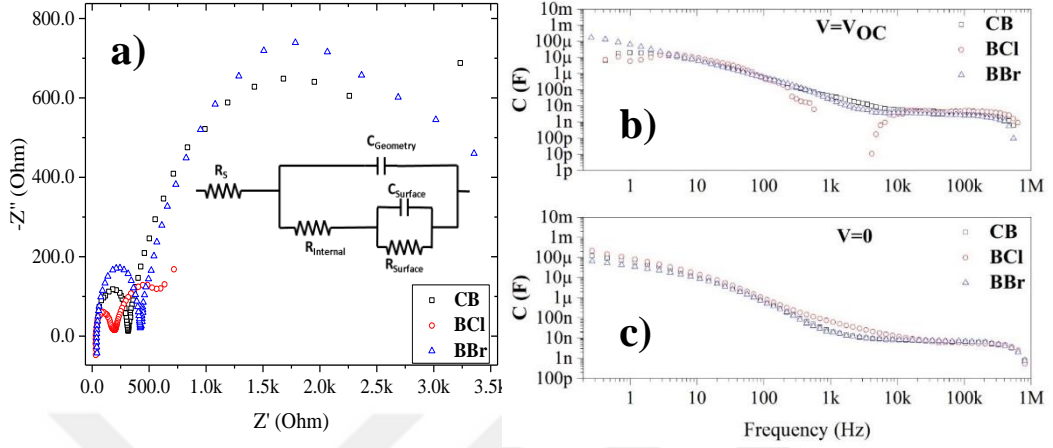


Şekil 4.19. Aydınlatma altında a) CB, b) BCl ve c) BBr ile yıkanan PSC' nin ileri ve geri besleme altındaki J-V grafikleri

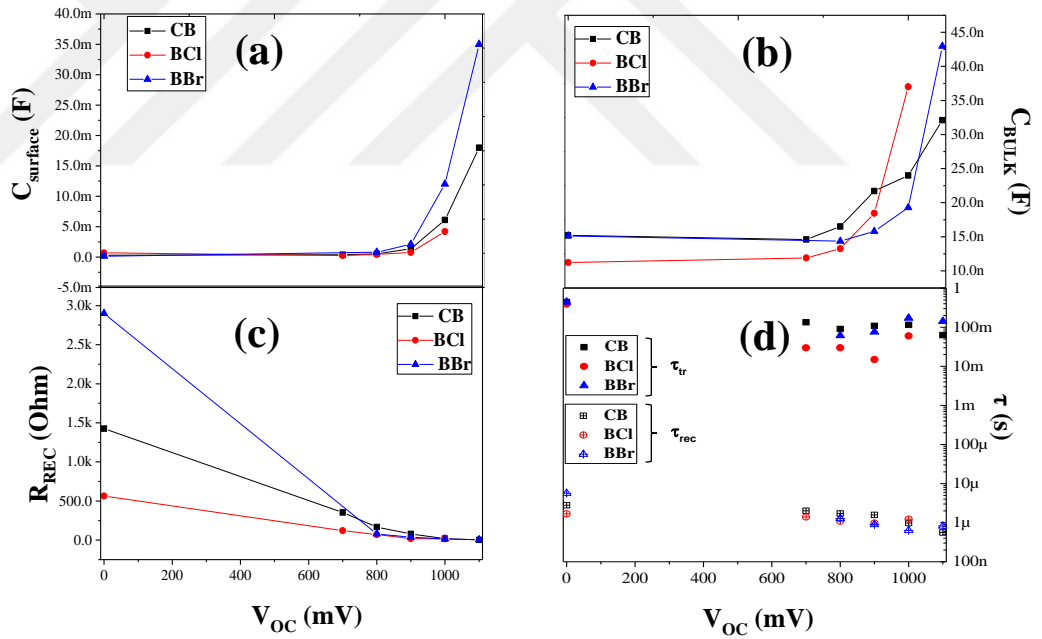
Anti-çözücülerin cihaz performansı üzerindeki etkilerini anlamak için, aydınlatma altında 1MHz ila 100 mHz frekans aralığında, küçük AC voltaj pertürbasyonu ile çeşitli DC öngerilim voltajlarında EIS ölçümleri yapılmıştır ve empedans parametreleri Şekil 4.20a' da gösterilen eşdeğer devre modeli ile çıkarılmıştır (Bai et al., 2016). Devre, yüksek frekans (HF) bölgesinde C_{geometry} ' ye eşlik eden bir seri direnç (R_s), bir geometrik kapasitans (C_{geometry}) ve bir iç direnç (R_{internal}) ile düşük frekans (LF) bölgesindeki arayüzey kapasitansı (C_{surface}) ve arayüzey direncinden (R_{surface}) oluşmaktadır. Aydınlatma altındaki C_{surface} ' in kaynağı, perovskite/kontak arayüzeyindeki yük birikmesini ifade etmekten C_{geometry} rekombinasyon süreçlerine ve dolayısıyla perovskitin geçirgenliğini işaret etmektedir. Nyquist grafikleri, Şekil 4.20a' da kısa devre koşulu altında iki yaydan oluşmaktadır. Şekil 4.20b-c hem kısa hem de açık devre koşullarında empedans sonuçlarından elde edilen kapasitans-frekans grafiğini göstermektedir. Denge durumunda (Şekil 4.20c, $V=0$ durumu), ara frekans bölgesinde BCl ile üretilmiş cihazın kapasitans değeri yüksektir. Ters öngerilim voltajı uygulanarak, perovskite/katod arayüzünde arayüzey dipollerinin varlığını gösteren induksiyon döngüsünden negatif kapasitans ortaya çıkmaktadır (Baldo and Forrest, 2001; Bisquert et al., 2006). Ara yüzey dipolleri, artan öngerilim voltajı ile enjeksiyon bariyerini yeniden düzenleyerek enjeksiyon işlemine katılmaktadır.

Şekil 4.21, çeşitli öngerilim voltajlarına göre C_{surface} , C_{geometry} , R_{REC} , yüzey rekombinasyonu ve elektron taşıma sürelerini göstermektedir. Sonuçlara göre, C_{surface} düşük voltajlarda değişmemekte ve iç potansiyelden (built-in potential) sonra perovskite arayüzünde önemli bir yük birikimi gözlenmektedir. En yüksek birikim bölgesi oluşumu BBr ile üretilen cihazda meydana gelirken minimum birikim BCl ile üretilen cihazda görülmektedir. C_{geometry} , dahili dielektrik gevşeme ile ilişkilidir ve değeri nanometre aralığındadır. Düşük öngerilim voltajlarında değişiklik belirgin değildir ve uygulanan voltaj arttıkça kapasitans katlanarak artar (Şekil 4.21b). 1000 mV öngerilim voltajında perovskitin toplu kapasitansı ile karşılaştırıldığında, minimum değer BBr ile üretilen cihaza aittir. Voltaj arttıkça, C_{geometry} farklı davranışlar göstermekte ve ciddi biçimde artmıştır. Perovskitin aydınlatma altında iletken davranışı nedeniyle, rekombinasyona karşı direnç,

yüksek ve düşük frekans bölgesindeki direnç değerlerine katkıda bulunur. Böylece verimli cihazlardan daha büyük direnç değerleri elde edilir.



Şekil 4.20. a) 0 V voltajda aydınlatma altındaki cihazların Nyquist grafiği, b) Uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kapasitans ölçümleri, b) $V=V_{oc}$, c) $V=0$.



Şekil 4.21. a) Düşük frekansta ve b) yüksek frekans bölgesinde, c) rekombinasyon direncinde ve d) tepki sürelerinde eşdeğer devre parametrelerinden üretilen kapasitans değerleri.

Kısa devre koşullarında LF ve HF bölgesindeki maksimum direnç sırasıyla 3 kOhm ve 374 Ohm, BBr ile üretilen aygıttan elde edilmiştir. Direnç değerleri CB ile üretilen cihaz için 1,4 kOhm ve 183 Ohm ve BCl ile üretilen cihaz için 564 Ohm

ve 118 Ohm' dur (Şekil 4.21c). Bu sonuçlar cihaz performansı ile de uyumludur. Maksimum yük BBr ile üretilen aygıttan alınırken, BCl ile üretilen cihaz en düşük PCE' ye sahiptir. Uygulanan voltajın artmasıyla artan rekombinasyon oranı, direnç değerlerinin azalmasına neden olur. EIS ölçümünden elde edilen parametrelerden iki tane yaşam ömrü hesaplanabilir (Şekil 4.21d). Yüzey rekombinasyon direncinin C_{surface} ile çarpılması, etkin elektron ömrünü ($\tau_{\text{REC}} = R_{\text{REC}} * C_{\text{surface}}$) verir ve $C_{\text{geometry}} * R_{\text{internal}}$ yük geçiş süresini (τ_{tr}) verir.

Açık devre durumunda, perovskitin iletim bandına enjekte edilen elektronların oranı, rekombinasyon hızına eşittir. Rekombinasyonun maksimum olduğu bu durumda elektron ömrü değerleri 0,5-1 μs ($\tau_{\text{REC-CB}}$: 0,56 μs , $\tau_{\text{REC-BCl}}$: 1,34 μs ve $\tau_{\text{REC-BBr}}$: 0,82 μs) aralığındadır. Bununla birlikte, kısa devre durumunda, foton ile oluşturulan yükler, ilgili elektrotlara göç eder ve rekombinasyon hızı düşer. Böylece elektron ömürleri maksimum değerlere sahip olur. 0V öngerilim voltajındaki sonuçlara göre, rekombinasyon süreleri $\tau_{\text{REC-CB}}$: 2,79 μs , $\tau_{\text{REC-BCl}}$: 1,79 μs ve $\tau_{\text{REC-BB}}$: 5,67 μs ' dir.

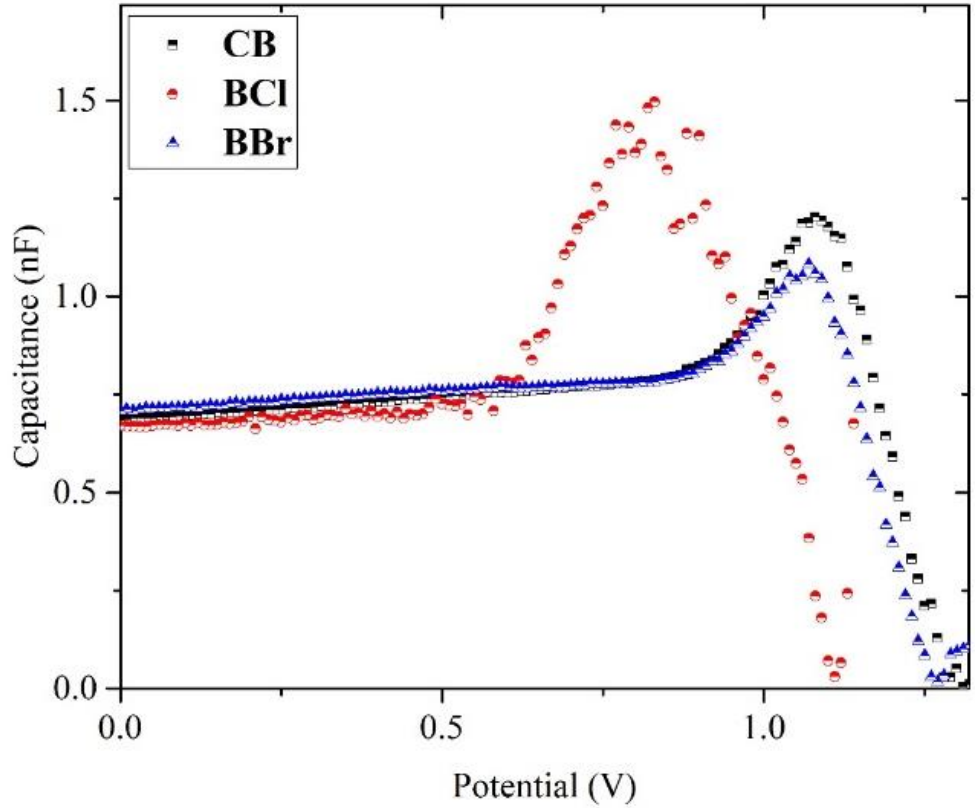
Perovskite arayüzündeki yüzey yük birikimini yorumlamak için kapasitans ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.22). Kusur durumlarının yoğunluğu (N_A) aşağıdaki Eşitlik 4.1 ile elde edilir;

$$C^{-2} = \frac{2(V_{\text{bi}} - V)}{A^2 q \epsilon \epsilon_0 N_A} \quad (4.1)$$

burada V_{bi} iç potansiyeldir, A aktif tabakanın alanıdır, q temel yüküdür, ϵ literatürden 32,5 olarak alınan perovskitin dielektrik sabitidir ve ϵ_0 vakum geçirgenliğidir (Frost et al., 2014). Tablo 4.7, her cihazın iç potansiyelini (V_{bi}) ve N_A değerini vermektedir. Hesaplamalara göre maksimum kusur yoğunluğu BCl ile üretilmiş cihazda bulunmuştur. İç potansiyeller ve N_A sırasıyla CB ile üretilen cihaz için $V_{\text{bi}} = 1,32$ V ve $N_A = 1,84 \times 10^{13}$, BCl ile üretilen cihaz için $V_{\text{bi}} = 1,08$ V ve $N_A = 5,81 \times 10^{13}$ ve BBr ile üretilen cihaz için $V_{\text{bi}} = 1,35$ V ve $N_A = 1,26 \times 10^{13}$ ' tür.

Tablo 4.7. Kapasitans ölçümlerinden çıkarılan parametreler.

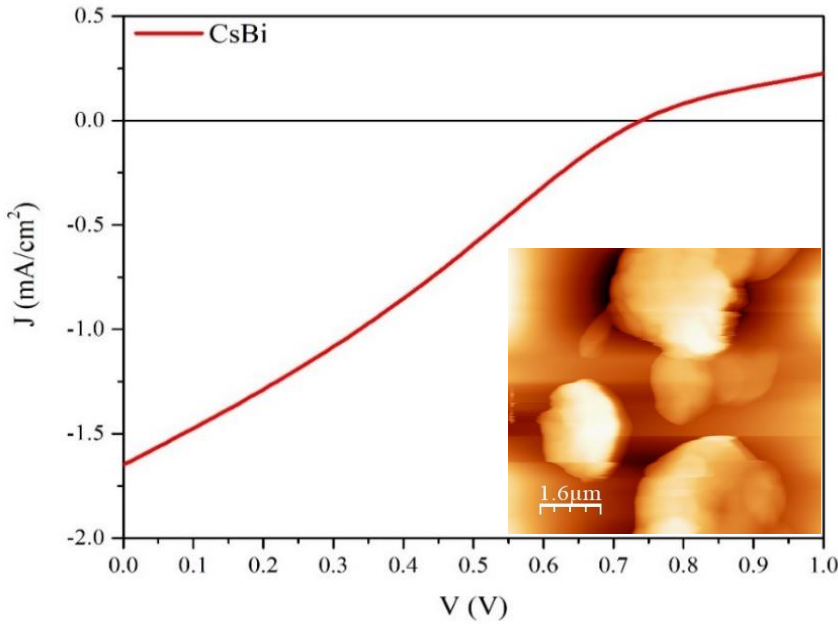
Anti-çözücüler	V_{BI} (V)	N_A (10^{13} CM^3)
CB	1,32	1,84
BCL	1,08	5,81
BBR	1,35	1,26

**Şekil 4.22.** Uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kapasitans ölçümleri.

PSC, düşük maliyetli olmaları, geniş absorpsiyon aralıkları, ayarlanabilir yasak enerji aralıkları, uzun yük taşıyıcı ömürleri, yüksek elektron/boşluk mobiliteleri ve kolay üretilebilir olmaları gibi avantajları sayesinde rakipleriyle rekabet edecek özelliklere sahiptir. Fakat, yapılarında bulunan Pb' nun 1) toksik olması, 2) ortam koşullarında kimyasal olarak kararsız olmaları (hava, su ve ışık ve 3) gibi çözülmesi gereken problemleri vardır (Jain et al., 2019; Tang et al., 2019). Dolayısıyla, PSCs' nin gelecekte ticarileşerek pazarda yer alması için, perovskite yapısındaki Pb' a göre daha az toksik ve daha kararlı malzemelerle değiştirilmesi büyük öneme sahiptir. Bizmut (Bi) tabanlı malzemeler, Pb' la kıyaslanabilir benzer kimyasal özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmektedir. Hem Pb hem Bi

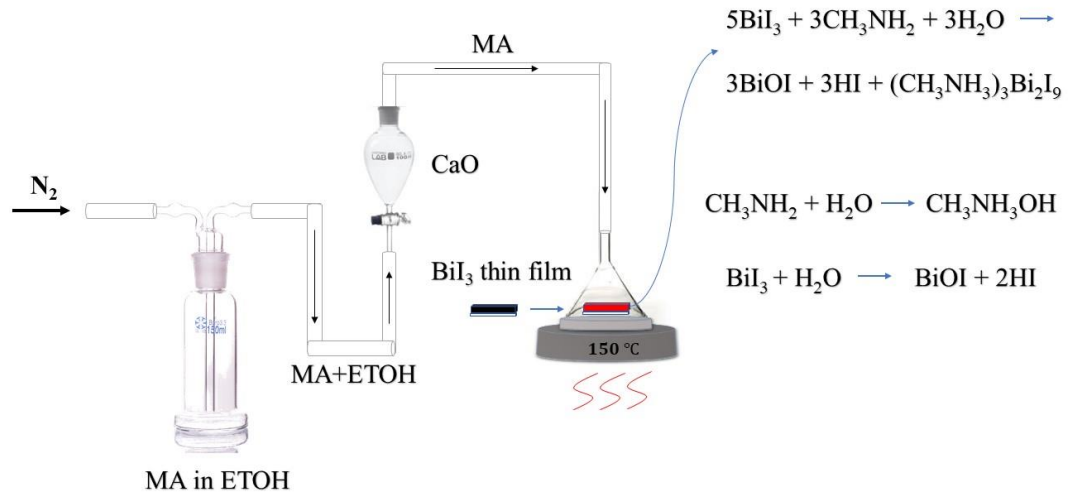
bileşikleri, Lewis asit-baz çiftlerini kolayca oluşturmaları izin veren yumuşak polarizasyon özelliklerine sahiptirler. Pb' a göre daha stabil ve daha az toksik olan bizmutun Bi^{+3} iyonu aynı $6s^2$ çiftini içeren Pb^{+2} , ye izoelektroniktir, benzer elektronegatiflik gösterirler ve Bi^{+3} , ün iyonik yarıçapı Pb ile kıyaslanabilir (Hamdeh et al., 2019a; Kamminga et al., 2017; Pandiyarajan et al., 2019).

Bu bağlamda, tezin ikinci amacı olan kurşun içermeyen bizmut tabanlı güneş hücre üretimi için ilk olarak formamidyum iyodür (FAI) ve BiI_3 ile $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ yapısı üzerine çalışmalar yapıldı. Fakat, $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ yapısının Goldschmidt tolerans faktörü 1' den büyük olduğu için $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{P3HT}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ mimarisinde üretilen tüm aygıtlar kısa devredir. İyonik yarıçapları FA, I ve Bi için sırasıyla $2,53\text{\AA}$, $2,14\text{\AA}$ ve $1,03\text{\AA}$ dır (C. Wu et al., 2020). Bu değerler ile tolerans faktörü 1,04 olmaktadır. Dolayısıyla A katyonu için başka alternatiflere gerek duyulmaktadır. İlk olarak Cs elementi çalışılmıştır. Ön başlatıcı olarak CsI ve BiI_3 yarıiletkenlerinden yola çıkarak yine aynı mimaride $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ aygıtları üretilmiştir. Aygıtlar, $1,65 \text{ mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu, 740 mV Voc ve %28,1 FF faktörü ile %0,35 verimle çalışmıştır. Fakat, hem morfolojik olarak istenilen kalitede ince filmler üretilenmemiş hem de aynı verimde çalışan aygıt üretim tekrarlanabilirliği çok düşüktür (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. Sezyum tabanlı bizmut güneş hücresinin J-V grafiği

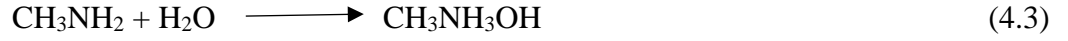
Kurşun tabanlı PSC' ne benzer olarak kaplanabilen metil amonyum bizmut iyodür (MBI) yapısı, basit olarak hem BiI₃ hem de MAI aynı ortamda polar çözümler yardımıyla çözülüp tek adımda dönerek kaplama yöntemi kullanılarak kaplanabildikleri için ikinci alternatif olarak ele alınmıştır. Ancak, bu yöntemin sonucunda elde edilen kötü film morfolojisi MBI güneş hücrelerinin verimini sınırlamaktadır. Yine aynı şekilde morfolojik olarak istenilen seviyede filmler elde edilemediğinden MAI yerine MA gazı verilerek daha etkili bir yöntem çalışılmıştır. Yüksek performanslı MBI perovskite hücreler üretebilmek için perovskite ince film morfolojisini, stekiometrisini ve kristallenmesini iyileştirmenin ilk öncelik olduğu anlaşılmaktadır. Bu doğrultuda, oldukça basit bir kaplama yöntemi ile BiI₃ kaplı ince filmlerin MA gazına maruz kalmasıyla daha homojen ve yüksek kristallığe sahip MBI perovskite ince filmi oluşturmak için ana çözümler olan THF' in yanında farklı alkol türevleri veya CB, DCB ile kullanılarak oluşturulan farklı çözümler sistemleriyle çalışmalar yapılmıştır. Farklı çözümler karışımları kullanılarak kaplanan BiI₃ ince filmleri üzerine MA gazının gönderilmesiyle daha homojen, tekrarlanabilir ve yüksek kristal yapıya sahip ince filmler elde etmek için Şekil 4.24' de gösterilen mekanizma kullanılmıştır.



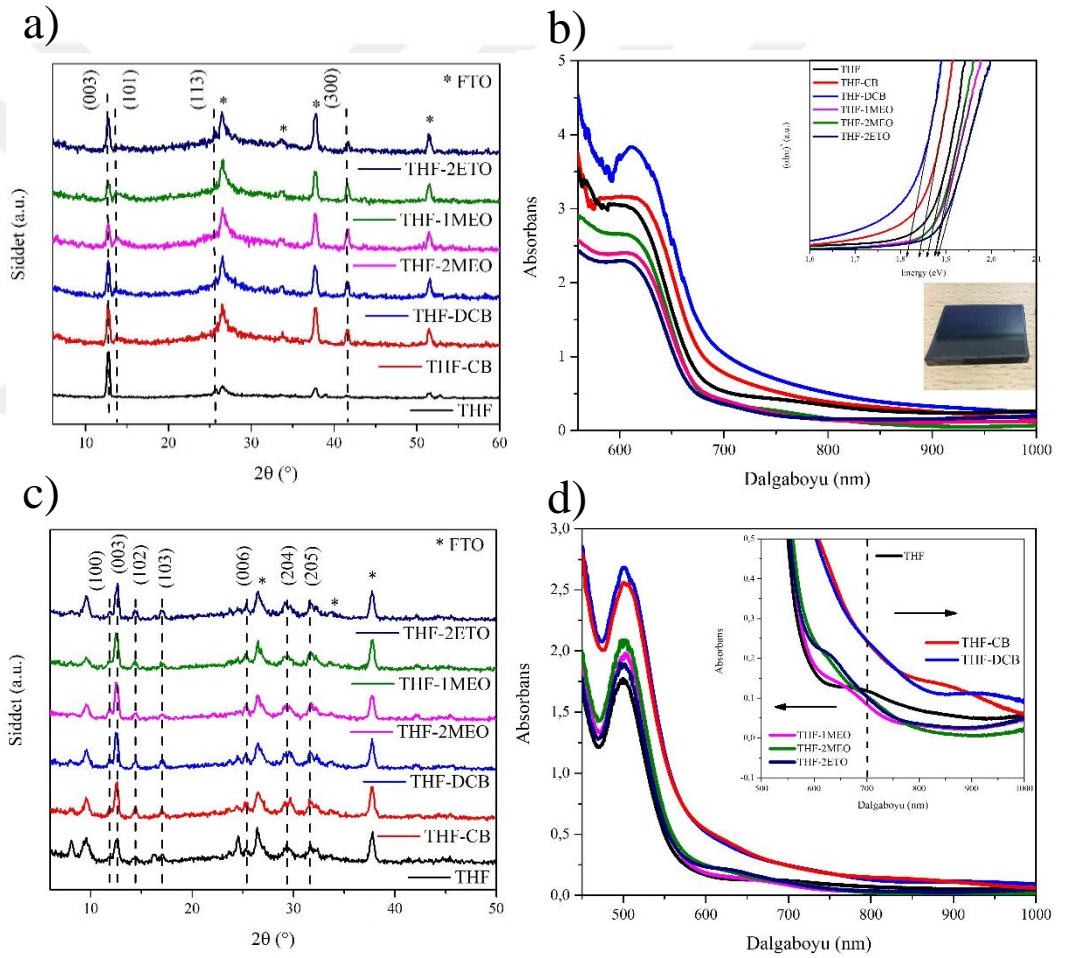
Şekil 4.24. BiI₃ kaplı filmleri etanol içinde MA gazına maruz bırakarak MBI yapısını elde etmek için kullanılan şema.

BiI₃ ince filminin veya bizmut-tabanlı yapının altlıktan etkilenmeden homojen olarak kaplanmasını sağlamak için bizmut ile kuvvetli kompleks yapmayan bir çözüme ihtiyaç vardır. Panthani ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada

kullanılan (THF) çözücü BiI₃ ince filmini kaplamak için tek başına kullanıldığında, hızlı uçuculuğundan dolayı yüzeyde gözle görülebilen büyük çatlaklar oluşmaktadır (Hamdeh et al., 2019a). İnce filmlerin istenilen kalitede film morfolojisine ulaşmaması ana çözücü olarak kullanılan THF' in yanında başka bir yardımcı çözücü kullanmanın gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu amaçla, ilk alternatif olarak metal kompleksleri zayıf, uçuculukları da THF' e göre yüksek olduğundan film morfolojilerini oldukça olumlu etkileyen alkoller düşünülmüştür (Deng et al., 2019; Gardner et al., 2016; Hendriks et al., 2017). Ayrıca, alkol ile hazırlanan ince filmlerde kristallenmeyi hızlandırmak veya fazlalık alkolü uzaklaştırmak için yıkama çözücüne ihtiyaç duyulmaması diğer bir avantajdır. Bu doğrultuda, belirlenen alkol türevleri, 2MEO, 1MEO ve 2ETO' dur. İkinci alternatif olarak, halojen-halojen (BiI₃ teki I⁻ ile çözücüdeki Cl⁻) etkileşimlerinden yararlanmak amacıyla CB ve DCB seçilmiştir (Cavallo et al., 2016; Costa, 2019; Hauchecorne and Herrebout, 2013; Politzer et al., 2007). İlk olarak BiI₃ ince filmlerinin farklı çözücü sistemlerindeki davranışını ortaya çıkarmak için THF ve yardımcı çözücülerin oranı sabit tutulmuştur (THF:Yardımcı çözücü oranı 250µl:5 µl). 0,3 M BiI₃ malzemesinin THF, THF-CB, THF-DCB, THF-2MEO, THF-1MEO ve THF-2ETO kodlarıyla belirlenen çözücü sistemlerindeki kristal yapısını belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 4.25a). Tüm çözücü karışımları için hegzagonal yapıdaki BiI₃ yapısına ait $2\theta=12,72^\circ$, $25,68^\circ$ ve $41,64^\circ$ deki (003), (113) ve (300) düzlemlerine ait karakteristik pikler literatürde bildirilen kırınım verileriyle uyum içindedir (Bhorde et al., 2020). Fakat referans olarak alınan THF çözücüsündeki BiI₃ kristallenmesi çözücü karışımlarına göre daha düşüktür. Özellikle (300) düzlemine ait XRD pikinin, THF ile hazırlanan filmde oldukça düşük, halojen-halojen etkileşmesi yapan çözücüler ve alkollerde yüksek olması, bu çözücüler ile BiI₃'ün etkileşmesinin daha uzun sürdüğünü düşündürmektedir (Heidary et al., 2017). Şekil 4.25b farklı çözücü sistemlerinde hazırlanmış BiI₃ ince filmlerinin absorpsiyon ve Tauc grafiklerini göstermektedir. Yasak enerji aralıkları THF, THF-CB, THF-DCB, THF-1MEO, THF-2MEO ve THF-2ETO için sırasıyla 1.86, 1.84, 1.81, 1.87, 1.88, 1.89 eV' dir.

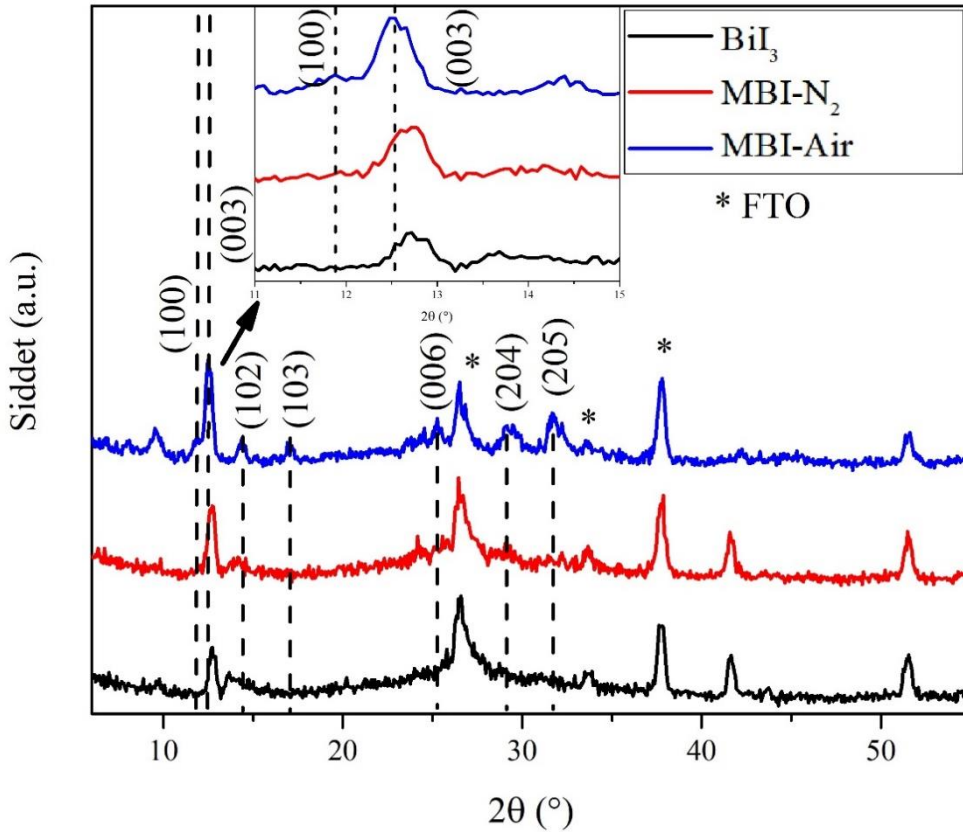


Eşitlik 4.2' deki gibi BiI_3 filmleri MA gazına maruz kaldıktan sonra metilamonyum bizmut iyodür yapısının oluştuğunu XRD ve absorpsiyon grafiklerinden anlaşılmaktadır (Şekil 4.25c). Şekil 4.25d' deki absorpsiyon grafiğinde 495-516 nm aralığındaki pikin oluşumu MBI yapısının oluşumuna işaretler (Jain et al., 2018; Sanders et al., 2019).



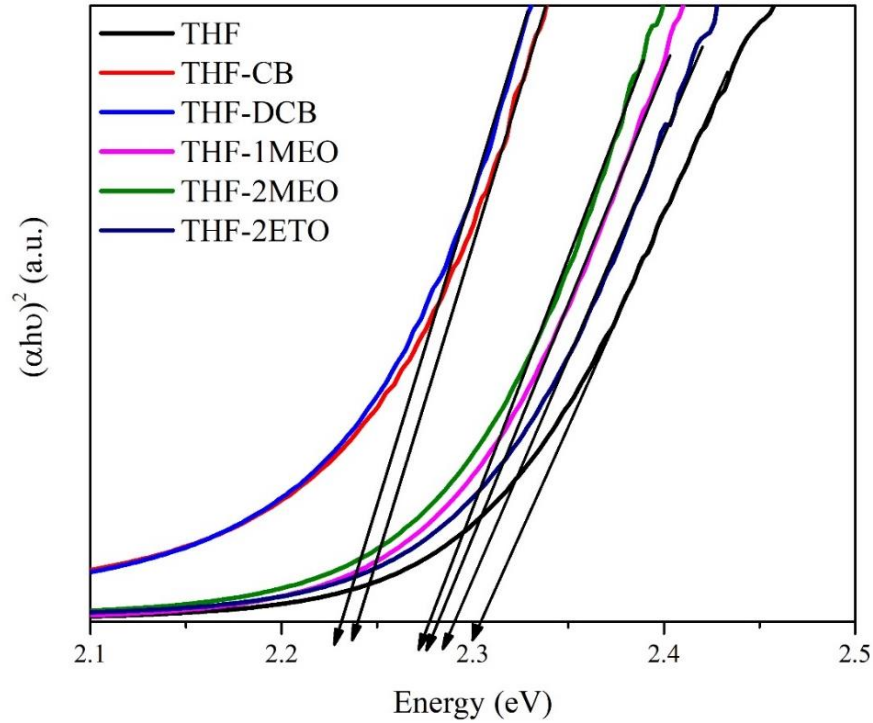
Şekil 4.25. Farklı çözücü sistemlerinde hazırlanan BiI_3 ince filmlerinin (a) XRD, (b) UV-Vis grafikleri, farklı çözücü sistemlerinde hazırlanan MBI ince filmlerinin (c) XRD, (d) UV-Vis grafikleri.

Şekil 4.25c' deki XRD desenleri incelendiğinde, sadece THF ile hazırlanan filmlerde $8,2^\circ$ deki MBI yapısına dönüşmeyen ikincil fazların (Bhorde et al., 2020) çok fazla olduğu, $9,6^\circ$ ve $24,5^\circ$ deki BiOI yapısına ait piklerin (Hamdeh et al., 2019c; Mansour et al., 2020; Ren et al., 2019) en şiddetli olduğu görülmektedir. Alkol ve halojen içeren çözümlerle üretilen filmlerde ikincil fazlar azalırken BiOI şiddetinde farklılıklar meydana gelmektedir. Eşitlik 4.2' de önerilen mekanizmada suyun önemini test etmek için THF-1MEO çözümleriyle hazırlanan BiI_3 ince filmleri, azot ortamında MA gazına maruz bırakılmıştır. Yapılan XRD analizlerine göre, suyun olmadığı azot ortamında MBI yapısının oluşmadığını göstermektedir (Şekil 4.26). $2\theta=12,72^\circ$ deki BiI_3 piki sadece hava ortamında $12,48^\circ$ ye kayarak MBI yapısına ait olan piki oluşturmaktadır (Bhorde et al., 2020; Eckhardt et al., 2016). Ayrıca, BiOI' nın oluşması ortamdaki su varlığında olmaktadır (Heidary et al., 2017).



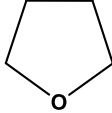
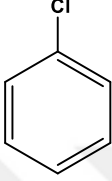
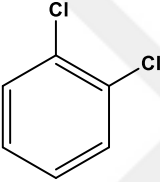
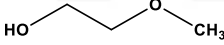
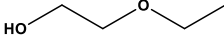
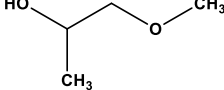
Şekil 4.26. Azot ortamında THF-1MEO sisteminde hazırlanan MBI yapısının XRD analizi.

Azot ortamında yapıldığında BiOI pikleri kaybolması da Eşitlik 4.2' nin doğruluğunu ispat etmekle birlikte suyun MBI oluşumu için oldukça önemli olduğunu kanıtlamaktadır. Ek olarak, BiOI yapısının oluşumu, THF yanına eklenen diğer çözümler yardımıyla da kontrol edilebilmesi, oluşturulan çözümler sistemlerinin etkisini ortaya koymaktadır. Halojen-halojen etkileşimi yapan THF-CB ve THF-DCB çözümleriyle oluşturulan MBI ince filmlerden elde edilen absorpsiyon grafiklerinde referans THF' e göre hem absorpsiyon şiddetinde artma hem de dalga boyunda kırmızıya kayma vardır (Şekil 4.25d). BiI₃ teki I atomu ile CB ve DCB deki Cl atomlarının halojen-halojen etkileşimine girerek, THF için 700 nm de olan pik, CB için 850 nm' ye DCB için ise 950 nm' ye yani kırmızıya kaymaktadır. DCB deki 2Cl atomuyla etkileşen I atomunun CB' e göre daha büyük dalga boyuna kayması da buna işaret etmektedir. THF-alkol sistemlerinde ise, durum tam tersidir. Alkoller, BiI₃ güçlü etkileşime girmediğinden dolayı dalga boyunda daha küçüğe yani maviye kayma söz konusudur. Optik yasak enerji aralıkları da THF, THF-CB, THF-DCB, THF-1MEO, THF-2MEO ve THF-2ETO için sırasıyla 2.30, 2.24, 2.22, 2.28, 2.27, 2.29 eV' dir (Şekil 4.27).

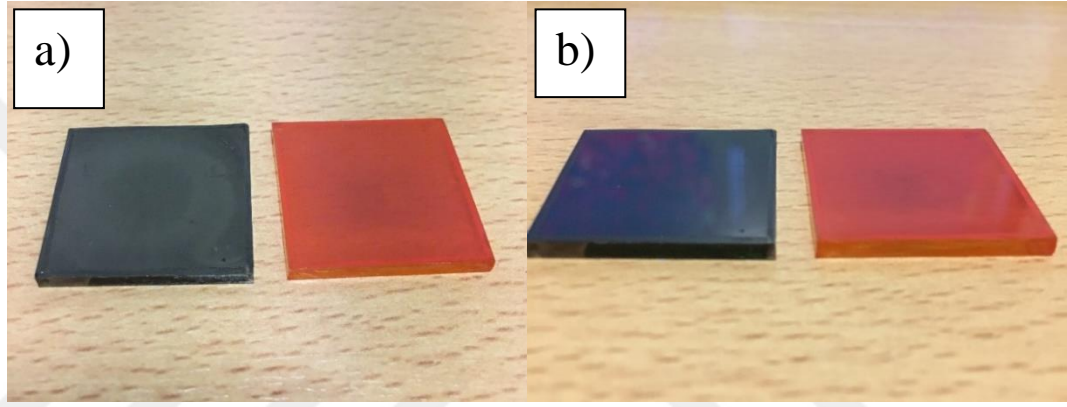


Şekil 4.27. Farklı çözümler sistemleri ile elde edilen MBI ince filmlerinin optik bant aralıkları.

Tablo 4.8. Çözücülerin fiziksel özellikleri

Çözücüler	Kimyasal yapıları	M.P (°C)	B.P (°C)	Yoğunlu k (g/mL)	Buhar		Dipol Moment (D)	Dielektri k katsayısı
					basıncı (mm Hg) 25	Viskozite e (cP) 25°C		
THF		-108,4	66	0,899	143	0,456	1,750	7,52 (22 °C)
CB		-45,2	131,7	1.106	8,8	0,8	1.55	5,62 (20 °C)
DCB		-16,7	180	1,30	1,2	1,32	2,5	7,50 (20 °C)
2MEO		85,2	124,1	0,965	1,36	9,5	2,04	16,93
2ETO		-70	135	0,93	4	1,84	2,08	5,30
1MEO		-95	119	0,916	10,9	1,7	1,68	20,1

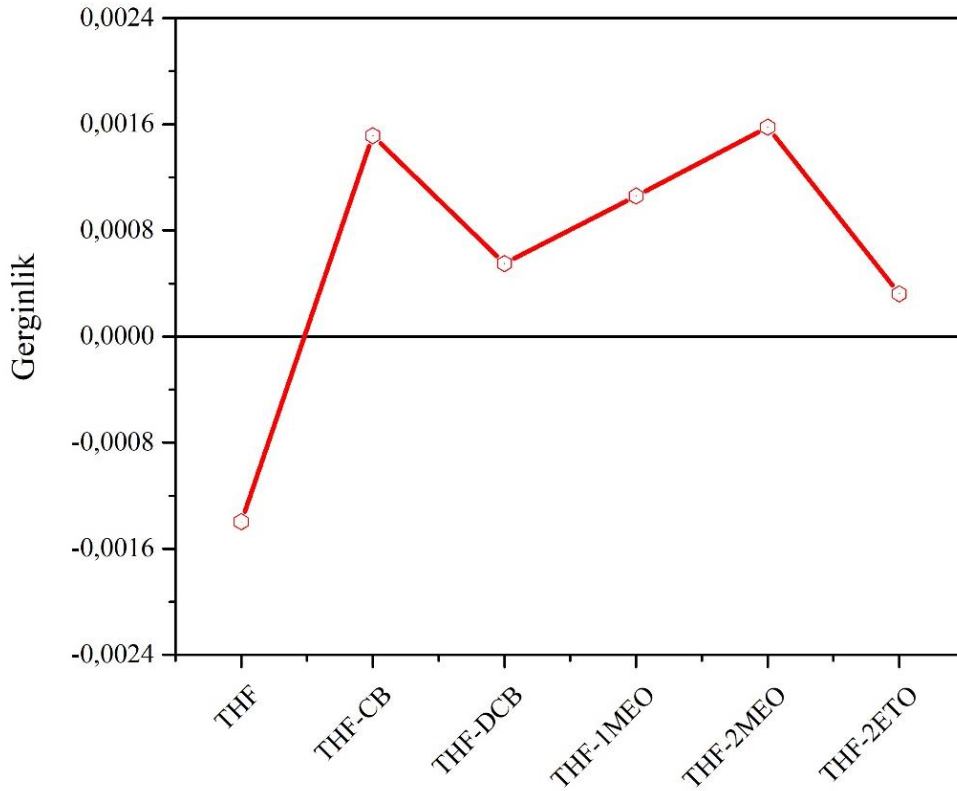
Çalışmada kullanılan alkol türevleri çözelti fazında birbirleri ile hidrojen bağı kurma özelliğine sahip oldukları için kaynama noktaları yüksek ve buhar basınçları THF ve CB' e kıyasla daha düşüktür, bu nedenle ortamdan daha uzun sürede uzaklaşmaktadırlar (Tablo 4.8). Filmler ısı işleme tabi tutuldukları sırada ortamdan CB ve THF' e kıyasla daha yavaş bir şekilde uzaklaştıkları için yüzeydeki kristallenme daha kontrollü bir biçimde gerçekleşmektedir. Bunun bir sonucu olarak alkol türevleri içeren çözeltiler ile kaplanan filmlerin morfolojilerinin oldukça homojen, pürüzsüz ve ayna benzeri görüntüye sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.28).



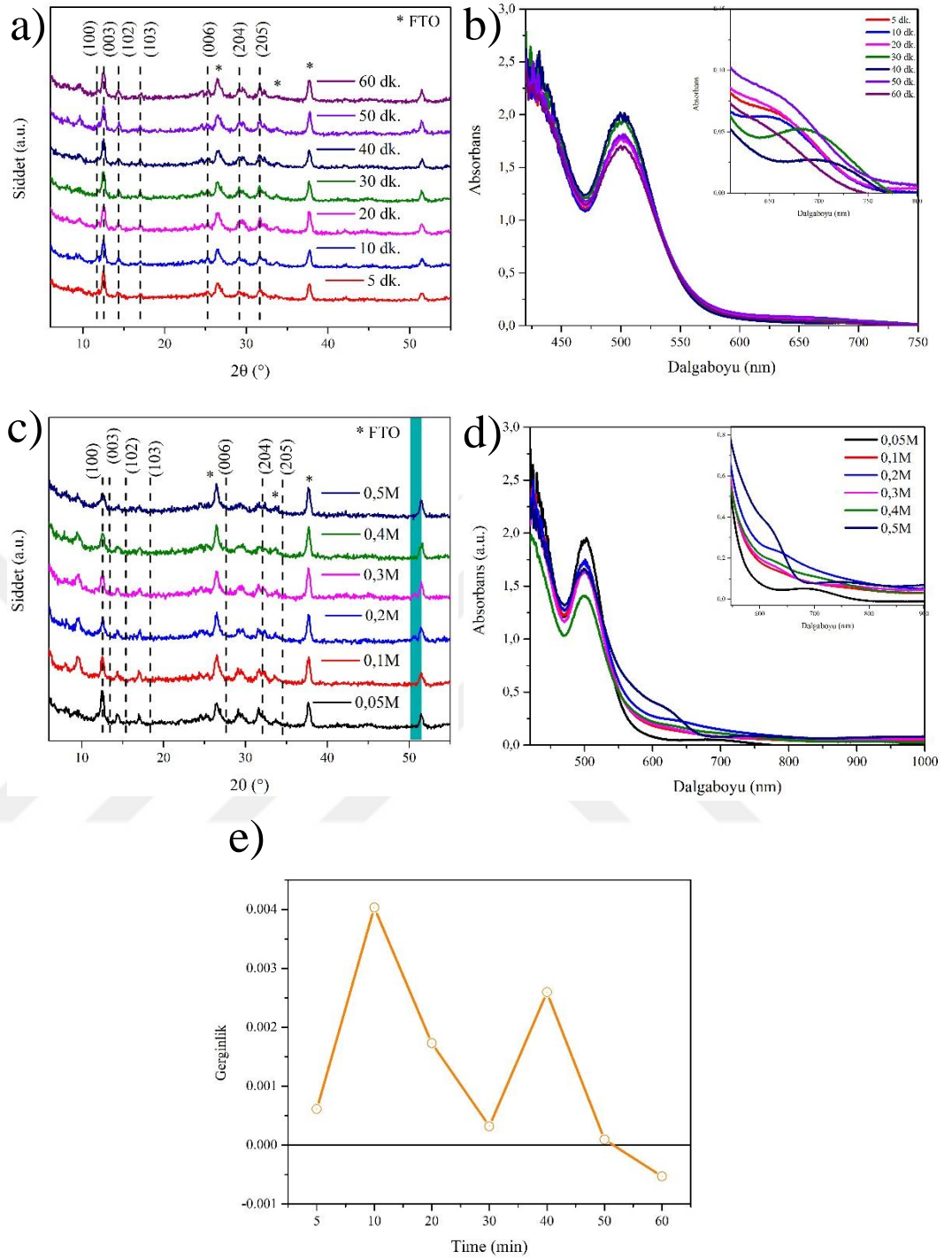
Şekil 4.28. a) THF-CB, b) THF-2ETO çözücü sistemleri ile hazırlanmış BiI₃ ve MBI ince filmlerinin fotoğrafları

Aynı zamanda, alkol türevleri polar-protik çözümler olarak bilinmektedirler. Polar-protik çözümler, çözelti fazında anyonların ve katyonların etrafını sararak iyonik maddeleri iyi bir şekilde çözmektedir. Alkol türevleri ilave edilerek hazırlanan çözeltilerin çözünürlükleri CB ve DCB içeren polar-aprotik çözeltilere kıyasla daha yüksek olacağı için bu çözümler ile hazırlanan filmlerin morfolojilerinin daha iyi olduğu söylenebilir. Diğer yandan THF-CB ve THF-DCB çözümleriyle kaplanan ince filmlerin morfolojileri istenilen kalitede olmamıştır. Alkol türevlerine kıyasla CB ve DCB içeren çözeltiler ortamdan hızlı bir biçimde uzaklaştığı için yüzeydeki kristallenme ani ve düzensiz bir biçimde gerçekleşmektedir bu yüzden ince filmlerin morfolojilerinin alkol türevlerine kıyasla daha kötü olduğu gözlemlenmiştir.

THF-CB ve THF-DCB çözügen sistemleri ile hazırlanan çözeltiler ile yapılan döndürerek kaplama esnasında film yüzeyinde dalgalanmalar olmakla birlikte kümelenmiş yapılar gözlemlenmiştir. THF-alkol türevi sistemleriyle kaplanan tüm filmlerin morfolojileri yüksek kalitede olsa da yapılan XRD ölçümleri sonucunda THF-2ETO ile elde edilen MBI yapısının daha yüksek kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, XRD verileri üzerinden hesaplanan gerginlik grafiğine bakıldığında, 2ETO ile kaplanan filmde en düşük gerginlik değeri elde edilmiştir. THF ile kaplanan filmde eksi gerginlik değeri yapıda gerilme olduğu göstermektedir (Şekil 4.29). Dolayısıyla THF ile kaplanan filmlerde çatlakların fazla ve pul pul dökülmesi, en yüksek gerginlik değerine sahip yani sıkışma yüksek olan THF-CB sistemiyle hazırlanan film yüzeyinin dalgalı durumunu da açıklamaktadır (C. H. Lee et al., 2012; Liu et al., 2014; Zhu et al., 2019). Bu nedenle buradan sonraki çalışmalar THF-2ETO sistemi üzerinden yürütülmüştür.

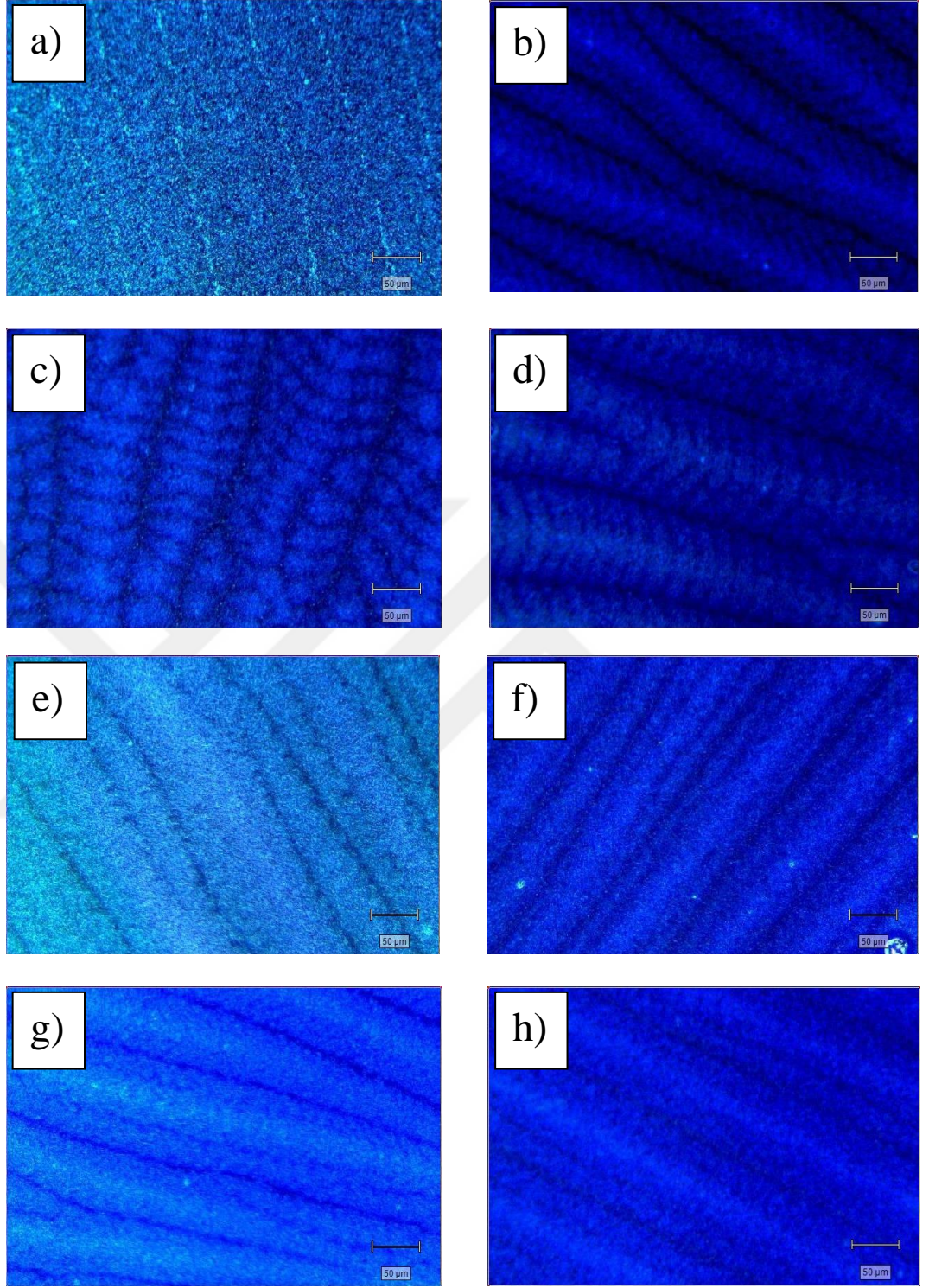


Şekil 4.29. Farklı çözücü sistemleri ile elde edilen MBI ince filmlerinin XRD verilerinden hesaplanan W-H grafikleri.



Şekil 4.30. Farklı sürelerde MA gazına maruz bırakılan MBI ince filmin a) XRD, b) UV-Vis grafikleri, THF' e eklenen 2ETO'nun farklı hacimlerinde hazırlanan MBI ince filmlerinin c) XRD, d) UV-Vis grafikleri ve e) MBI' nin farklı sürelerde MA gazına maruz kalmasıyla hazırlanan MBI ince filmlerinden elde edilen W-H grafikleri

Perovskite oluşturmada kullanılan başlangıç malzemelerinin oranı, perovskite kristal yapısı ve ince film morfolojisi üzerinde önemli bir rol oynar (Y. C. Kim et al., 2016; Mehdi et al., 2020; Sanders et al., 2019; Xie et al., 2017). BiI₃ ince filmleri 5 ile 45 dakika arasında metilamonyum iyodür (MAI) malzemesine maruz bırakıldığında, en yüksek kristal yapıya, homojen morfolojiye sahip MBI yapısının 25 dakika sonunda elde edilmiştir (Jain et al., 2018). 25 dakika altında MBI yapısı neredeyse oluşmamakla birlikte, 45 dakika 150°C yüksek sıcaklığa maruz kalan filmlerin kristal yapıda bozulmalar meydana gelmiştir ve reaksiyon süresinin, düşük kusur konsantrasyonuna sahip yüksek kristal bir film elde etmedeki önemi ortaya koyulmuştur. Bu çalışmadan farklı olarak, aynı sıcaklık değerinin daha uzun süre uygulanmasına rağmen MBI yapısı bozulmamıştır. Ayrıca, 5 dakika sonunda MBI kristal yapısı oluşmaya başlamıştır. MA gazını uygulama süresi arttıkaça MBI yapısı daha kristal hale gelse de 50 dakika ve üzerinde BiOI yapısı oluşmaya başlamış MBI' a ait karakteristik pik şiddetleri de azalmıştır (şekil 4.30a). Açık bir şekilde ilk 5 dakikadan başlayarak 30. dakikaya kadar film morfolojileri “balık sırtına” benzer şekildedir. 30 dakika sonunda balık sırtı deseni yavaş yavaş azalarak daha pürüzsüz bir morfoloji oluşmuştur. Bunun nedeni olarak, yine W-H grafikleri çizildiğinde görölmüştür ki, en yüksek sıkışma değerı 10. dakikadadır ve optik görüntüyle de doğrulanmaktadır (şekil 4.31). Yapıdaki stres durumlarının morfoloji üzerindeki etkisi literatürden de bilindiği üzere oldukaça yüksektir ve bu çalışmada da etkisi ortaya koyulmuştur (Breid and Crosby, 2011; Sun et al., 2019). Güneş hücre uygulamalarında n-i-p yapıda perovskite üzerine atılan HTL pürüzlü yapılardan oldukaça etkilenmektedir. Keskin ve sivri yapılar HTL tabakasına zarar verip direk kontak ile temas edebileceğinden aygıt performansını olumsuz etkileyebilir (Shao and Loi, 2020). MA gazının BiI₃ ince filmleriyle reaksiyona girme süresi, film morfolojisini atomik boyutta oldukaça etkilemiştir (şekil 4.32). 5-60 dakika arasındaki tüm sürelerde film morfolojileri oldukaça yüksek, homojen ve altlığın tüm alanına homojen kaplanmıştır. THF-2ETO ile hazırlanan ince filmin pürüzlölük değerı 22 nm iken, süreye bağlı olarak MA gazı verdikten sonraki değerler Tablo 4.9' da verilmiştir.

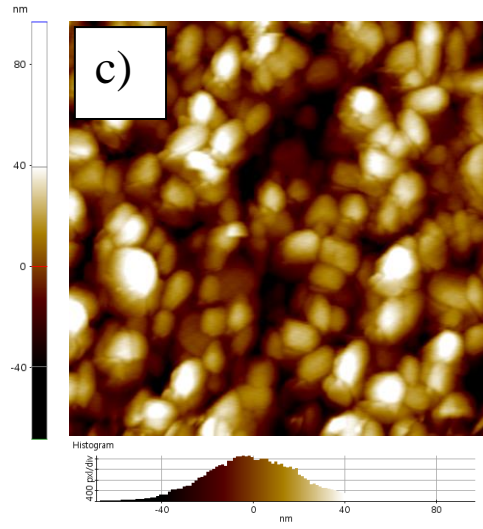
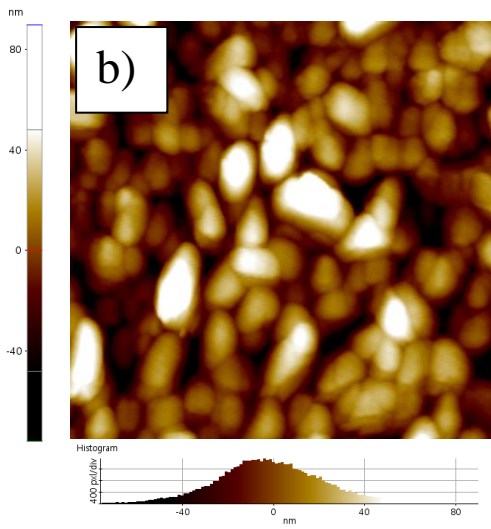
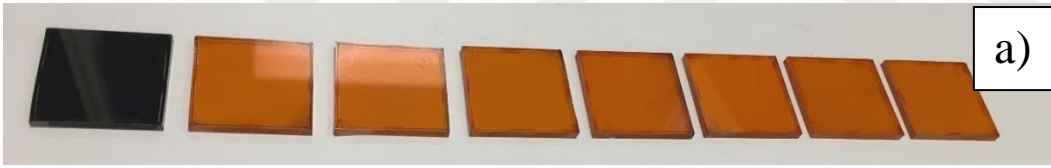


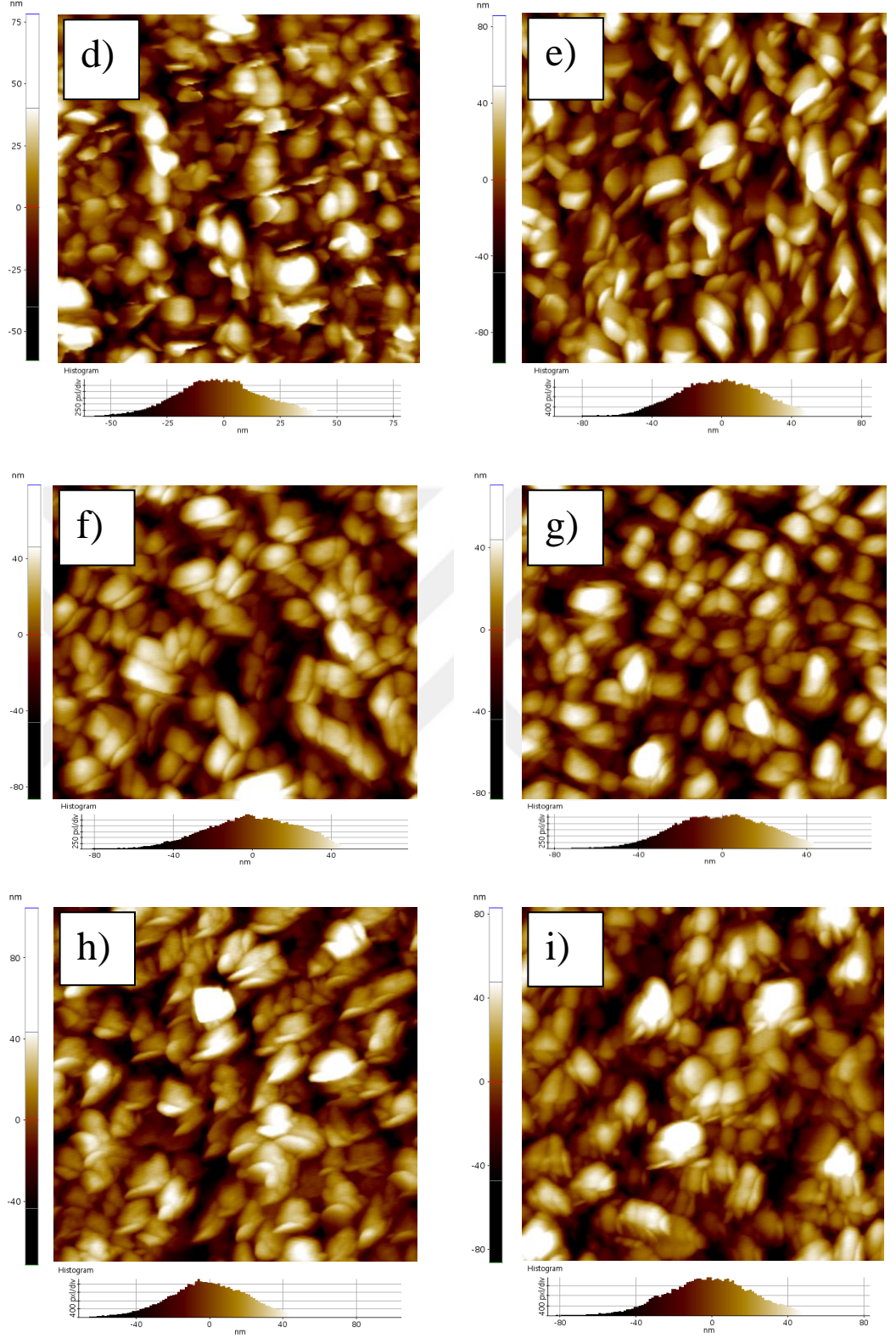
Şekil 4.31. MA gazına maruz kalma süresine bağlı olarak elde edilen MBI ince filmlerin optik görüntüleri, (a) BiI_3 , (b) 5 dk., (c) 10 dk., (d) 20 dk., (e) 30 dk., (f) 40 dk., (g) 50 dk. ve (h) 60 dk.

20 dk. sonunda film pürüzlülüğü ve tanecik boyutları en yüksek değere ulaşsa da, AFM görüntülerinden görüleceği üzere, BiOI yapısına ait iğne benzeri keskin ve sivri yapılar bulunmaktadır (Crovetto et al., 2020; Lei et al., 2010; Xia et al., 2018). Ayrıca, MA gazının verilme süreye bağlı olarak hazırlanan ince filmlerin optik görüntüleri alınmıştır. Bu yüzden, ileride yapılacak aygıt çalışmaları için en uygun morfoloji ve kristallğe sahip perovskite yapınının 30 dk. sonunda elde edildiğine karar verilmiştir. MA gazının atmosfer ortamında BiI₃ ince filmine difüz etmesiyle oluşan MBI yapısındaki fonksiyonel gruplara ait titreşim frekanslarını incelemek amacıyla ince film fazında ATR tekniği kullanılarak FTIR analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.9. 2x2µm²' de MA gazına farklı maruz kalma sürelerine bağlı olarak elde edilen MBI ince filmlerinin pürüzlülüğü ve görünen tane boyutları.

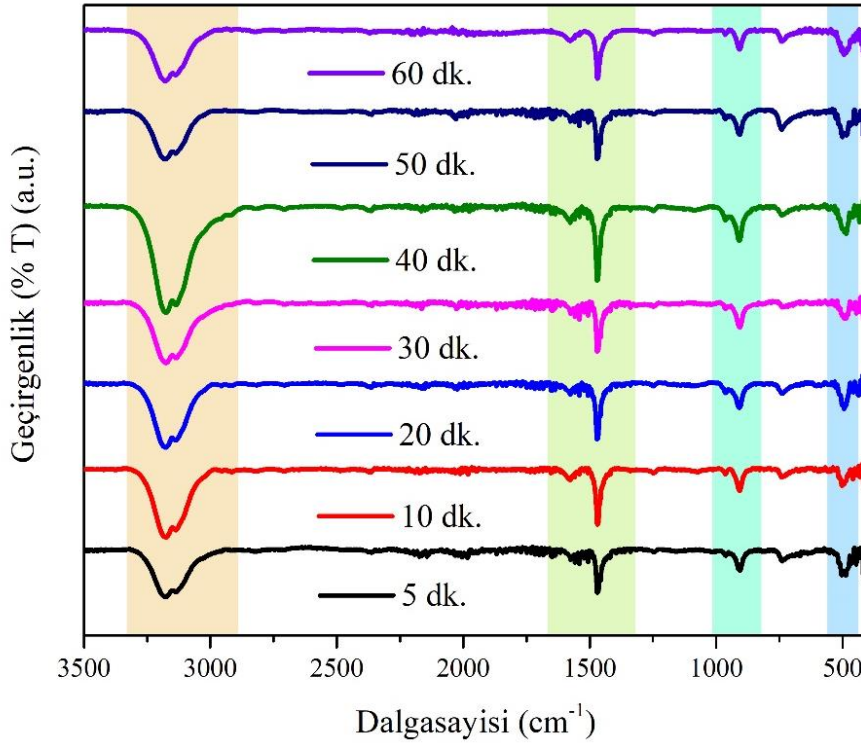
Zaman (dk.)	BiI ₃	5	10	20	30	40	50	60
Pürüzlülük (nm)	22,0	18,2	19,0	23,0	21,0	20,6	20,2	21,7
Tanecik boyutu (nm)	75,8	68,3	61,8	95,9	86,4	82,9	71,3	86,5





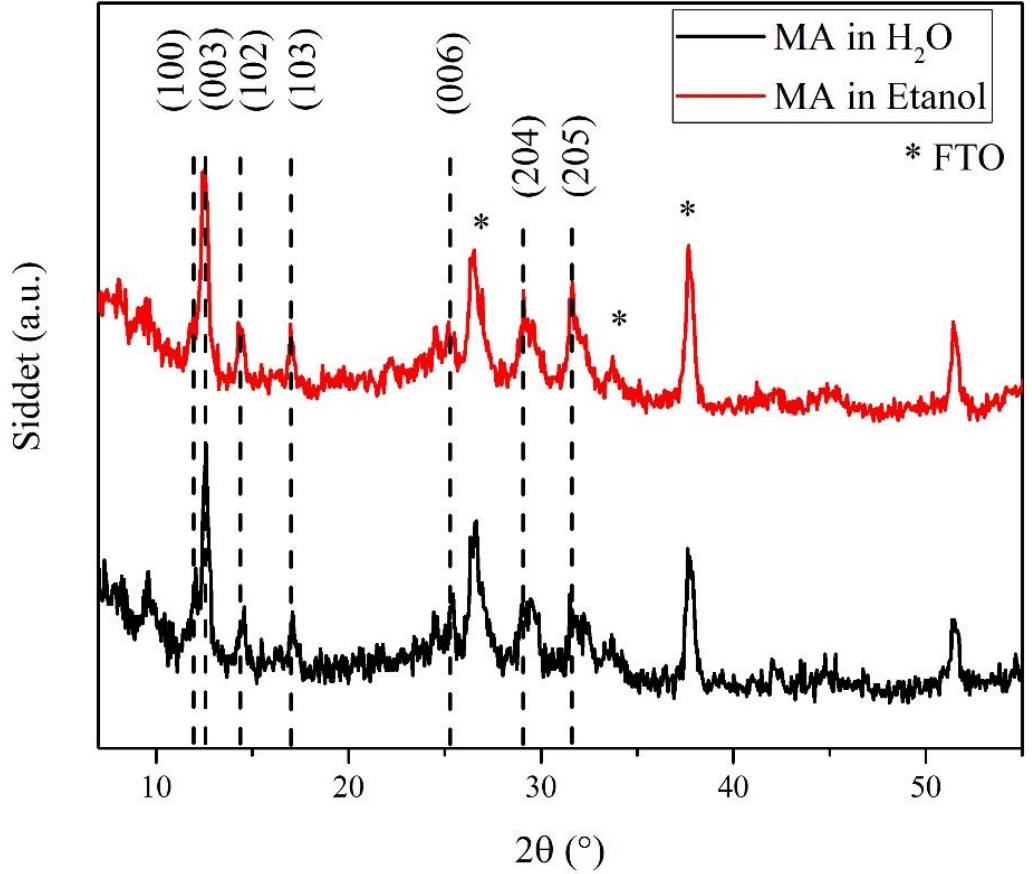
Şekil 4.32. BiI₃ ve MBI filmlerinin fotoğrafları (soldan sağa: BiI₃, 5 dk., 10 dk., 20 dk., 30 dk., 40 dk., 50 dk., 60 dk.) ve 2x2µm² AFM görüntüleri MBI ince filmler, b) BiI₃, c) 5 dk., d) 10 dk., e) 20 dk., f) 30 dk., g) 40 dk., h) 50 dk. ve i) 60 dk.

Şekil 4.33' de, MA gazının verilme süresine göre MBI yapısındaki fonksiyonel gruplara ait FTIR grafikleri verilmiştir. En şiddetli titreşim sinyalleri, 3134-3180 cm^{-1} aralığındaki MBI kristal örgüsünde bulunan NH_3^+ katyonuna ait simetrik ve asimetrik N-H gerilme sinyalleridir. 1470 cm^{-1} ' de gözlemlenen sadece birincil aminlere ait N-H eğilme sinyali bulunmaktadır. Son olarak 900 cm^{-1} ' de birincil ve ikincil aminlerde gözlemlenebilen N-H sallanma sinyali bulunmaktadır. Eşitlik 4.2' de verilen reaksiyonda ince film üzerine gönderilen MA gazı ile havadaki suyun etkileşerek CH_3NH_3^+ katyonunu oluşturduğu ve BiI_3 ince filmine difüz ederek MBI yapısını oluşturduğunu bir kez daha kanıtlamaktadır (Idígoras et al., 2016; Koushik et al., 2019; Pandiyarajan et al., 2019). Ayrıca, 3500 ve 3450 cm^{-1} frekans aralığındaki $-\text{OH}$ fonksiyonel grubuna ait olan gerilme frekansının gözlemlenmeyişi ve simetrik/antisimetrik N-H gerilme frekanslarındaki değişimler suyun MA gazı ile etkileştiğini desteklemektedir (Müller et al., 2015).



Şekil 4.33. MA gazına maruz kalma süresine bağlı olarak elde edilen MBI yapısının FTIR spektrumları.

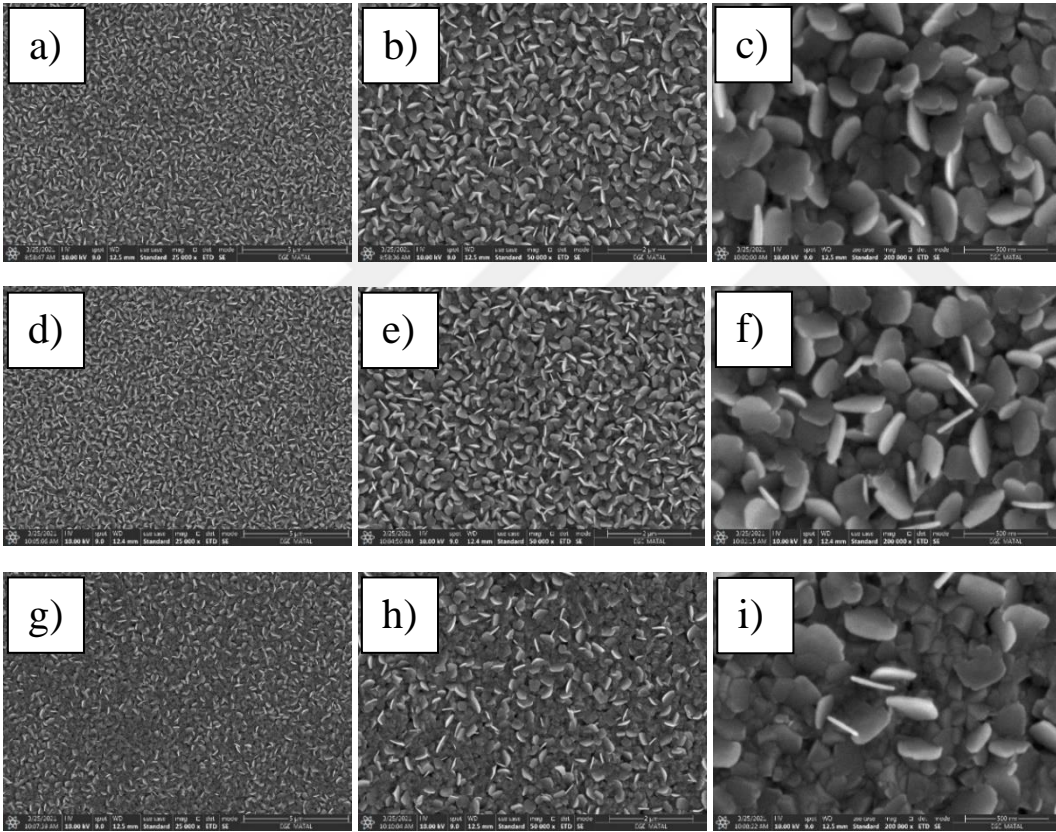
Diğer önemli bir nokta ise, su ile MA gazının daha yapıya girmeden önce etkileşip daha sonra BiI_3 yapısına difüz ederek MBI yapısını oluşturduğudur, bu sonuçlar azot atmosferinde suyun yokluğunda gerçekleştirilen Şekil 4.34' deki XRD desenleri ile de doğrulanmaktadır. Suyun yokluğunda MA gazı BiI_3 yapısına maruz kaldığında MBI oluşmamaktadır (Koushik et al., 2019).



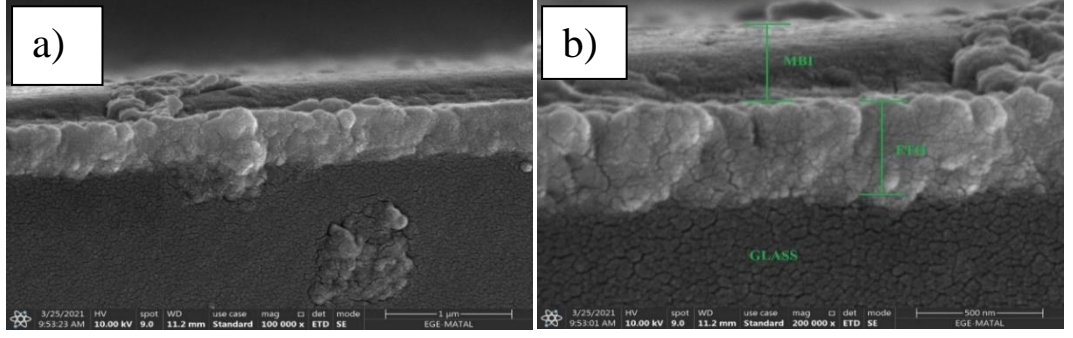
Şekil 4.34. Hem etanol hem de su içinde MA gazı ile üretilen MBI ince filmlerinin XRD analizi.

Cam, FTO ve MBI katmanı, SEM kesit görüntüsünde açıkça görülmektedir ki FTO ve MBI arayüzünde boşluk veya kusur yoktur ve yüzeyler oldukça homojendir (Şekil 4.35 ve 4.36). Şekil 4.37' deki AFM görüntüleri, 2ETO miktarı arttıkça yüzey morfolojilerindeki değişiklikler göstermektedir. Ortamdaki 2ETO miktarı 0,05M dan 0,1M a çıktığında yüzey pürüzlülüğü ve tanecik boyutları maksimum seviyeye ulaşmaktadır. 0,2M da pürüzlülük ve tanecik sınırları azalmaya başlamış ve daha homojen bir yüzey oluşmaya başlamıştır. 0,3M ve daha yüksek oranlarda 2ETO eklendiğinde XRD, UV-Vis ve optik görüntülerinden de

görüreceği üzere yapı bozulmaya başladığından yüzey morfolojileri de aynı şekilde etkilenmiştir. Pürüzlülük değerleri azalmaya ve tanecik boyutları oldukça küçülmeye başlamıştır. Tam da ortamdaki 2ETO miktarı ile BiI_3 arasındaki oran 1:1 (0,3M:0,3M) ve daha yüksek olduğunda, MBI yapısının oluşumunu engellenmesi, BiI_3 ile 2ETO arasındaki muhtemel komplekslerin de arttığını düşündürmektedir. Eklenen çözücü ile BiI_3 arasındaki oran oldukça önemlidir. Çözücü: BiI_3 1:1 olduğunda kristal yapının ve morfolojinin olumsuz etkilendiği, sonuç olarak altlığa tamamen yayılmadığını Panthani ve ark göstermiştir (Hamdeh et al., 2019a).



Şekil 4.35. Farklı hacimlerde 2ETO (a, b, c) 0,05M, (d, e, f) 0,1M, (g, h, i) 0,2M ile hazırlanan MBI ince filmlerinin SEM görüntüleri



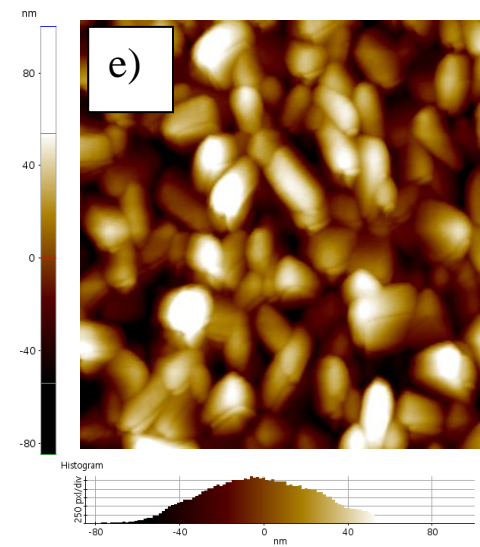
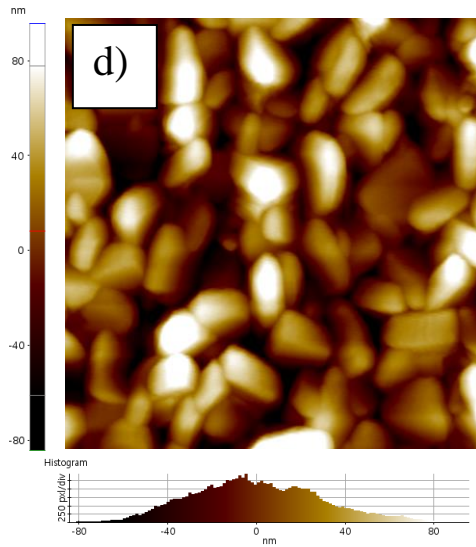
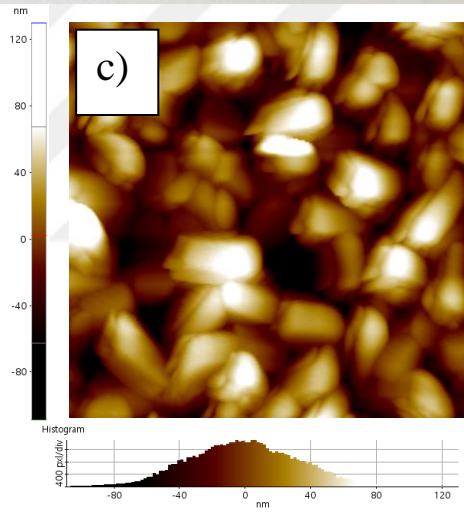
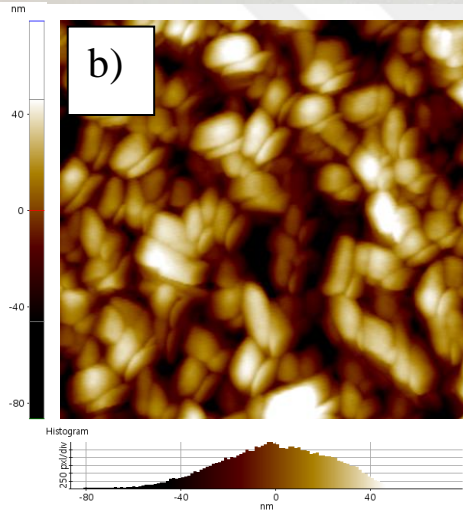
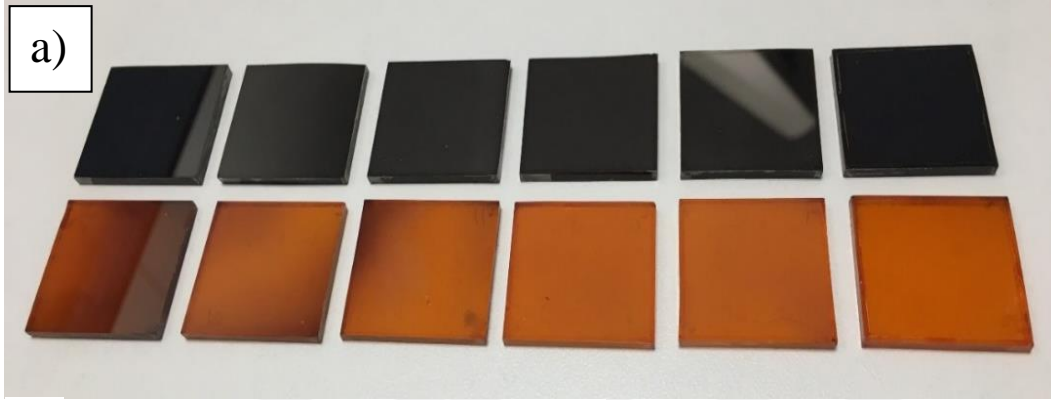
Şekil 4.36. THF-0,05M 2ETO ile hazırlanan MBI ince filmlerinin SEM kesit görüntüleri

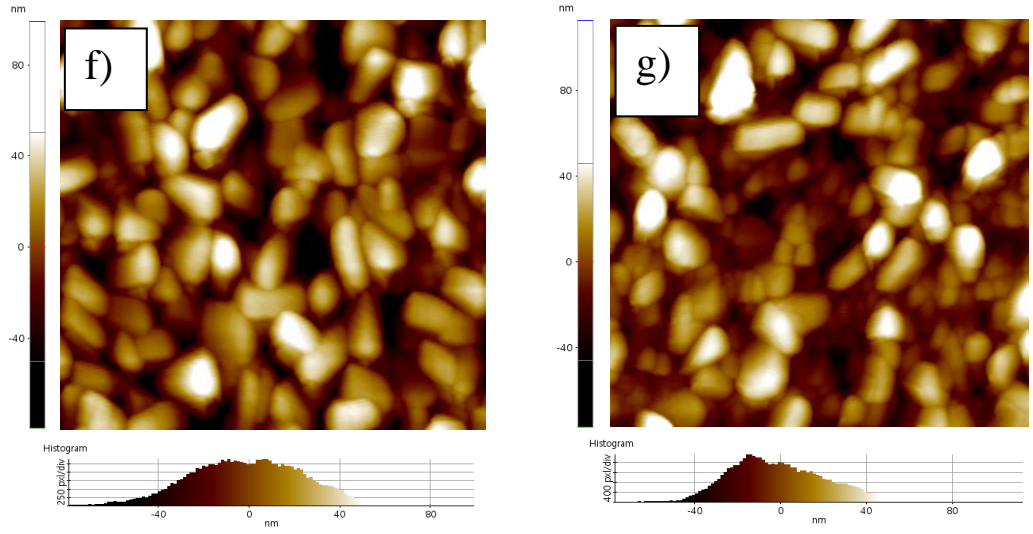
Perovskite yapısını ve morfolojisini oldukça etkileyen diğer bir parametre ise başlangıç malzemelerini çözmek için kullanılan çözenlerin oranlarıdır (Hamdeh et al., 2019a; Mehdi et al., 2020). 0,05M, 0,1M ve 0,2M 2ETO hacmine göre hazırlanan MBI ince filmlerinden elde edilen (100), (003), (102), (103), (106), (204) ve (205) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta=11,94^\circ$, $12,25^\circ$, $14,30^\circ$, $17,00^\circ$, THF-2ETO çözen sistemindeki yardımcı çözen olan 2ETO miktarı arttıkça MBI oluşumunu engellediği XRD grafiklerinden (Şekil 4.30c), özellikle 0,3M den sonra ortamda MBI' a dönmeyen BiI_3 miktarının fazlalığı Şekil 4.37a' daki film görüntülerinden de belli olmaktadır. Absorpsiyon grafiklerinde, 0,5M da 600 nm deki BiI_3 ait karakteristik pikin ortaya çıkması da XRD sonuçlarıyla uyumludur. Dikkat edilirse $50,63^\circ$ deki pik sadece 0,2M ve 0,3M 2ETO eklendiğinde ortaya çıkmıştır. Bu pik, MBI yapısının elde edildiğini gösteren önemli kanıtlardan biridir. Diğer konsantrasyonlarda bu pikin olmayışı stokiometrik olarak tam MBI yapısının oluşmadığını farklı fazların olabileceğini düşündürmektedir (Bhorde et al., 2020).

Ek olarak, MBI ince filmlerinin yüzey hidrofobikliğin 2ETO' nun artan molaritesiyle nasıl değiştiğini incelemek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.38 açıkça görülmektedir ki, beklendiği gibi 2ETO molaritesinin artmasıyla temas açısı azalmaktadır. Ancak hidrofilik özelliğin artması sadece cihazın performansını değil aynı zamanda filmin nem kararlılığını da etkiler (Ali et al., 2020; Cheng et al., 2017). Bu nedenle, THF ile 0,05M 2ETO ortak çözücü, en yüksek temas açısına, en düşük kafes gerilimine ve en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip filmler elde etmek için yeterlidir.

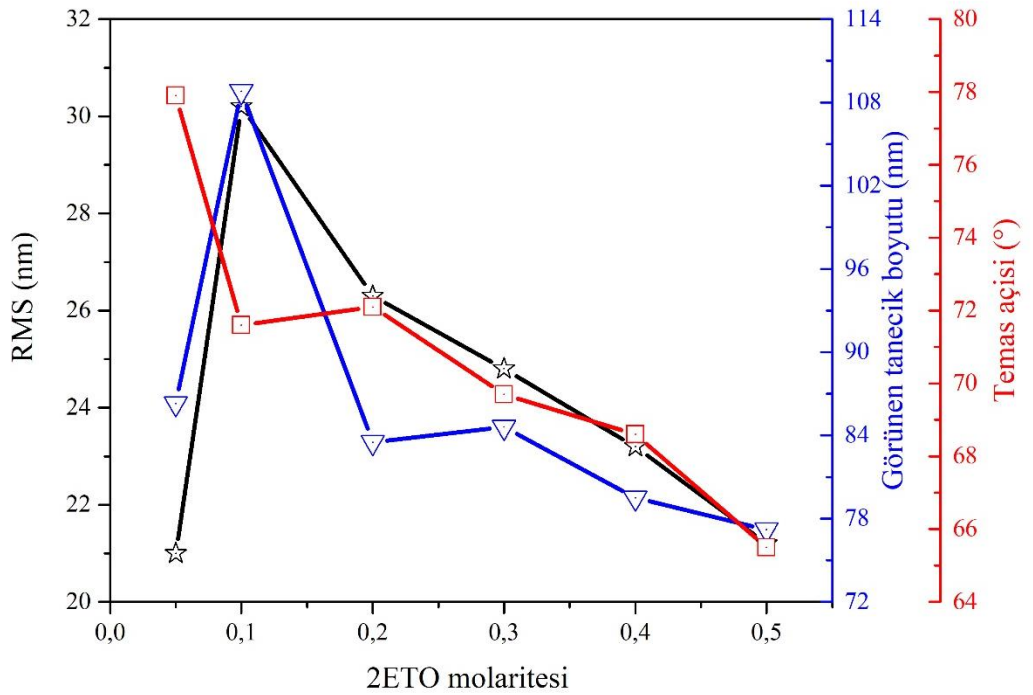
Tablo 4.10. Farklı hacimlerde 2ETO eklenerek kaplı MBI ince film yüzeylerinin pürüzlülük ve görünen tanecek boyutları

Hacim	0,05M	0,1M	0,2M	0,3M	0,4M	0,5M
Pürüzlülük (nm)	21,0	30,2	26,3	24,8	23,2	21,2
Tanecek boyutu (nm)	86,3	108,8	83,5	84,6	79,5	77,2





Şekil 4.37. (a) Farklı hacimde 2ETO ile hazırlanan MBI ince filmlerin fotoğrafları, ince filmler üstte sağdan sola: $\text{BiI}_3\text{-THF-0,05M}$, $\text{BiI}_3\text{-THF-0,1M}$, $\text{BiI}_3\text{-THF-0,2M}$, $\text{BiI}_3\text{-THF-0,3M}$, $\text{BiI}_3\text{-THF-0,4M}$ ve $\text{BiI}_3\text{-THF-0,5M}$, altta sağdan sola ince filmler: MBI-THF-0,05M , MBI-THF-0,1M , MBI-THF-0,2M , MBI-THF-0,3M , MBI-THF-0,4M ve MBI-THF-0,5M , farklı hacimde 2ETO (b) 0,05M, (c) 0,1M, (d) 0,2, (e) 0,3M, (f) 0,4M ve (g) 0,5M ile hazırlanmış MBI ince filmlerin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM görüntüleri

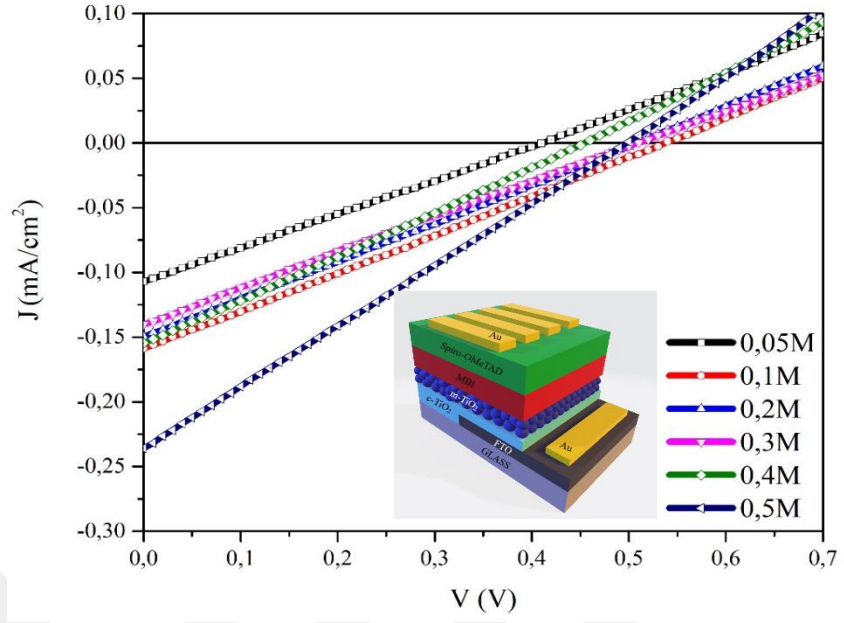


Şekil 4.38. Farklı hacimler eklenerek hazırlanan MBI ince filmlerin pürüzlülük, görünen tane boyutu ve temas açıları grafikleri 2ETO

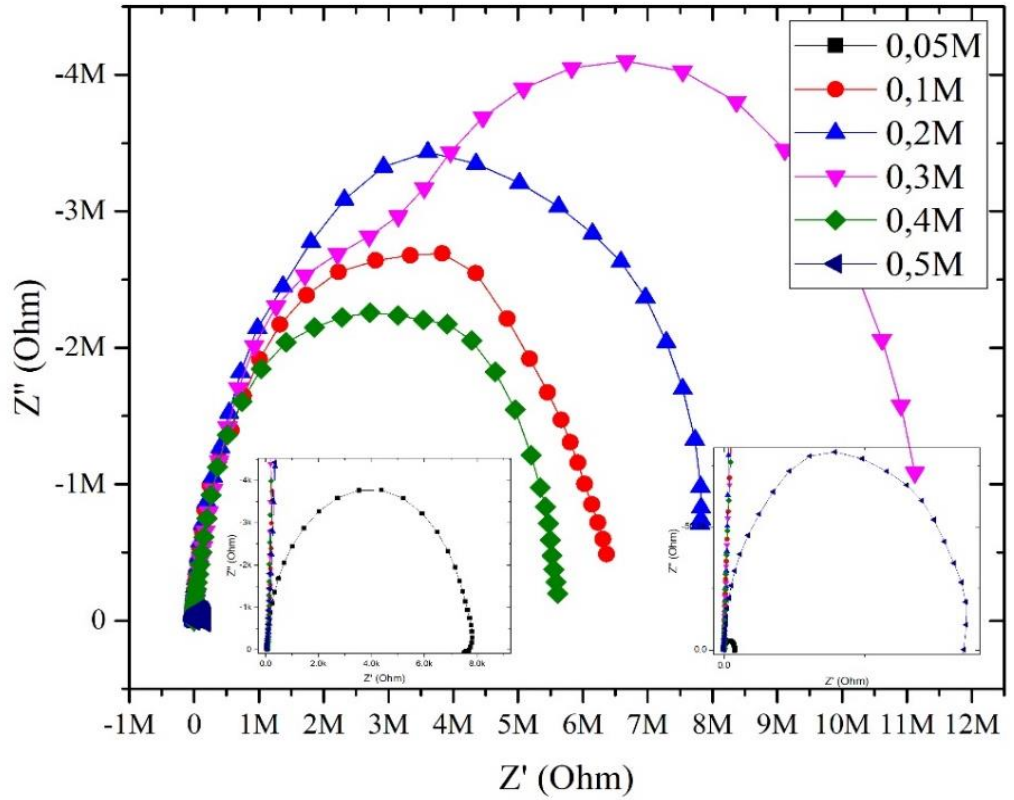
Farklı hacimlerde 2ETO eklenerek üretilen MBI güneş hücrelerinin fotovoltaiik özellikleri, 100 mW/cm^2 de AM 1.5G ışması altında değerlendirilmiştir ve J-V grafikleri Şekil 4.39' daki gibidir. Karşılık gelen elektriksel parametreler Tablo 4.11' de özetlenmiştir. Cihaz mimarisi FTO/c-TiO₂/Li-m-TiO₂/MBI/Spiro-OMeTAD/Au şeklindedir. En yüksek verim 0,5M 2ETO eklenerek üretilen MBI hücresinden elde edilmiştir. MBI yapısı 0,5M 2ETO oranında bozulmaya başlasa da yüksek absorpsiyon katsayısına sahip BiI₃' ün absorpsiyonu arttırdığını ve dolayısıyla J_{sc}' nin en yüksek olduğunu düşündürmektedir. 2ETO molaritesinin 0,05M' den 0,1M'ye yükseltilmesi V_{oc}' deki en yüksek değere sebep olmuştur. BiOI' nin görünür bölgede güneş enerjisinin emilimini kolaylaştırabileceği iyi bilinmektedir. Ek olarak, BiOI/m-TiO₂ foto anot güneş hücrelerinde BiOI tarafından hassaslaştırılan gözenekli TiO₂ bazlı güneş hücreleri, yüksek V_{oc} değeri ile umut verici fotovoltaiik performans göstermiştir (Zhang et al., 2015). Sonuç olarak gözenekli TiO₂/MBI arayüzünde oluşabilecek BiOI yapısının V_{oc} değerini arttırdığı düşünülmektedir. Ayrıca BiOI varlığında J_{sc} değerinin daha yüksek olması beklenir. Ancak yüksek yüzey pürüzlülüğü Spiro-OMeTAD/MBI arayüzünde kusurlara neden olmuş olabileceğinden verimi 0,5M eklenen hücreden daha düşük çıkmıştır.

Tablo 4.11. Farklı hacimlerde 2ETO eklenerek hazırlanan MBI güneş hücrelerinin fotovoltaiik parametrelerinin özeti.

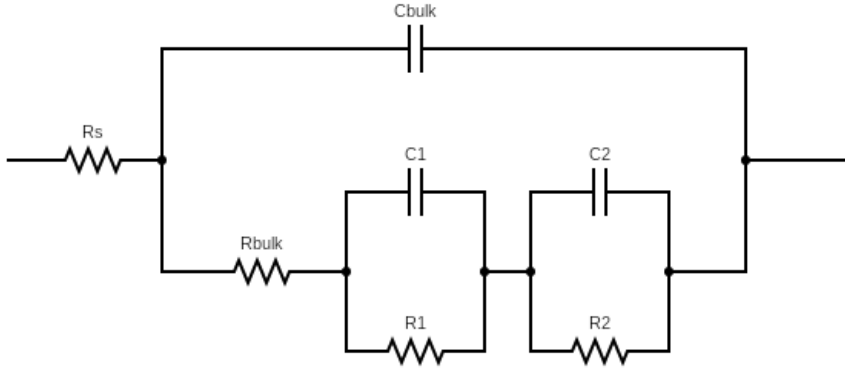
Hacim	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
0,05M	0,11	410	25,1	0,011
0,1M	0,16	540	25,6	0,022
0,2M	0,15	510	25,2	0,019
0,3M	0,14	510	24,4	0,017
0,4M	0,15	450	25,7	0,018
0,5M	0,24	500	25,0	0,030



Şekil 4.39. Farklı hacimlerde 2ETO eklenerek hazırlanan MBI güneş hücrelerinin J-V karakteristik eğrileri.



Şekil 4.40. V_{oc} karanlıkta MBI cihazlarının Nyquist grafikleri



Şekil 4.41. MBI güneş hücrelerinin eşdeğer devresi

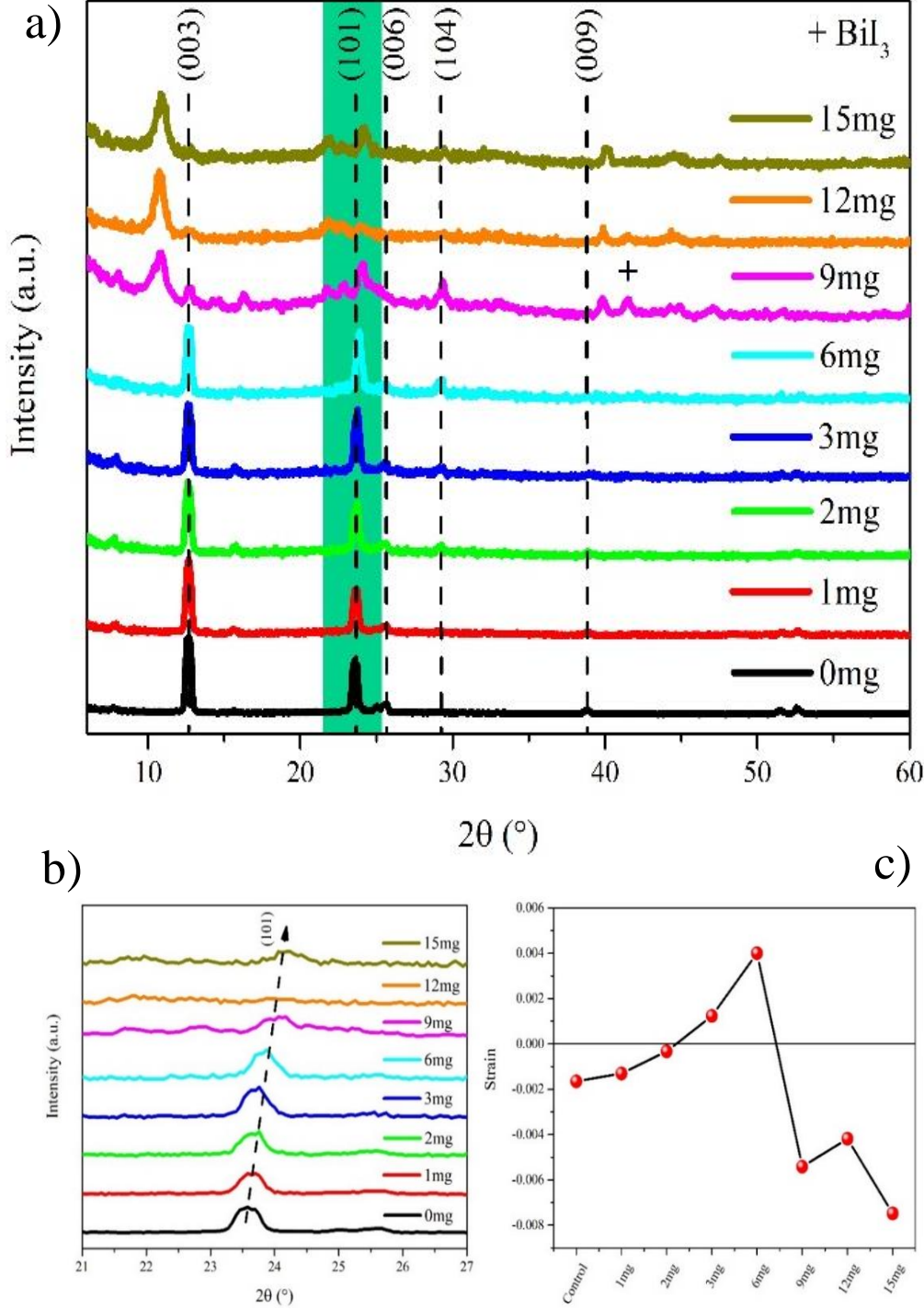
Rekombinasyon ömrü, yüklerin geçiş süresi ve yük taşıyıcı ömrü gibi parametreler, yüksek performanslı bir güneş hücresi elde etmek için çok önemlidir. Rekombinasyon süresinin daha düşük oranda daha uzun olması gerektiğinden, toplu halde taşıma süresi mümkün olduğunca kısa olmalıdır (Von Hauff, 2019). Çıkarılan parametreler Tablo 4.12' de sunulmuştur. Empedans grafiği (Nyquist grafiği), frekansa göre farklı arkları ortaya çıkarır (Şekil 4.40). Bu yöntem, sistemin dinamik özelliklerini belirlemek için çok kullanışlıdır. Yüksek frekans bölgesinde yarım daire, MBI tabakasının toplu dielektrik polarizasyonu ile ilgili yığın (C_{bulk}) geometrik kapasitansına ve R_{bulk} ile ilişkili direnç toplu MBI iletkenliğine atfedilir. Orta frekansta (IF) ve düşük frekansta (LF) yarım daireler, kontaklarda iyon göçü ve yük birikimi ile bağlantılı çift tabakaların oluşumu ile ilgilidir. Daha düşük frekanslarda C_1 ve C_2 olmak üzere iki farklı kapasiteye sahip model, daha az verimli kontaklara sahip cihaza uygulanabilir (Aranda et al., 2019; Guerrero et al., 2016) (Şekil 4.41). $9,81 \times 10^{-7}$ s ile en kısa geçiş süresi, en düşük yük taşıma direncinin (R_{bulk}) ölçülmesiyle en yüksek yük taşıyıcı hareketliliğinin göstergesi 0,1M 2ETO konsantrasyonunda elde edilmiştir. Ölçülen yük taşıma direnci, MBI katmanında artan 2ETO konsantrasyonu ile artar. Soğurucu tabaka/kontak ara yüzeylerindeki rekombinasyon ömrü daha uzundur, bu da 0,1M 2ETO konsantrasyonunda daha yavaş rekombinasyon hızının bir göstergesidir, sonucunda en yüksek kısa devre fotoakımı ve açık devre foto voltajının elde edilmesiyle iyi bir uyum içindedir ve en yüksek toplam dönüşüm verimliliği cihazını verir.

Tablo 4.12. Empedans ölçümlerinden çıkarılan parametreler

	0,05M	0,1M	0,2M	0,3M	0,4M	0,5M
R_s (Ω)	50,9	44,9	51,6	51,1	55,7	47,6
C_{bulk} (F)	15,00n	10,20n	7,73n	10,40n	19,00n	12,50n
R_{bulk} (Ω)	430,3	96,3	182,4	199,9	214,3	292,6
R1 (Ω)	779,1	4,00M	1,00M	1,99M	2,12M	25,05k
C1 (F)	1,41E-07	5,21E-08	8,2E-09	1,47E-08	4,55E-08	6,26E-09
R2 (Ω)	6,26k	2,74M	7M	9,9M	3,44M	150k
C2 (F)	5,05n	14,20n	14,70n	23,50n	7,77n	8,2n
T_{ir} (s)	6,46E-06	9,81E-07	1,41E-06	2,09E-06	4,08E-06	3,66E-06
T_{rec} (s)	0,000141	0,247335	0,110806	0,264794	0,123282	0,001388

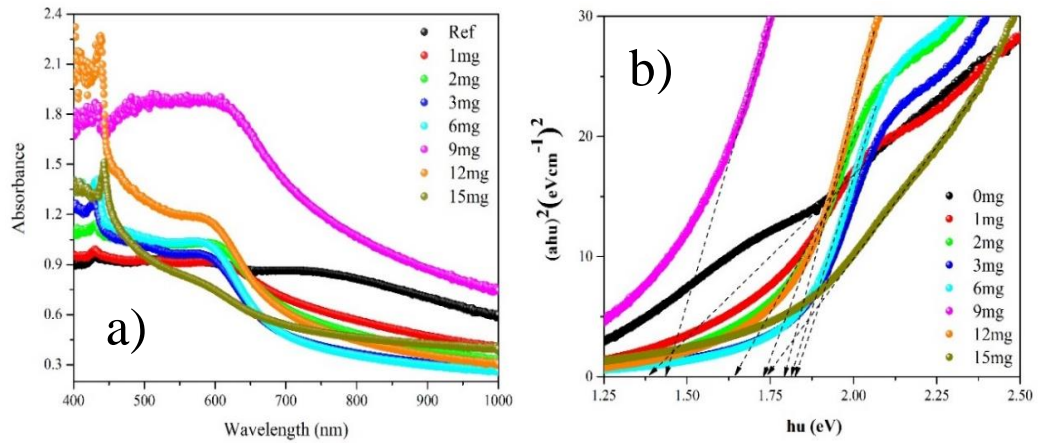
Tezin son kısmında, Ag₃BiI₆ yapısına 1-15 mg arasında değişen oranlarda CuBr eklendiğinde meydana gelen yapısal değişiklikleri araştırmak için XRD ve absorpsiyon analizleri yapılmıştır. $2\theta=12,66^\circ$, $23,58^\circ$, $25,56^\circ$, $29,1^\circ$ ve $38,8^\circ$ deki (003), (101), (006), (104) ve (009) düzlemlerine ait hegzagonal Ag₃BiI₆ karakteristik pikleri literatürde bildirilen kırınım verileriyle uyum içindedir (Şekil 4.42a) (Pai et al., 2019). Eklenen CuBr miktarıyla birlikte, (101) düzlemine ait pikin tepe noktası daha büyük açılara kaymaktadır (Şekil 4.42b). Cu'ın kovalent yarıçapı (1,17 Å), Ag ün kovalent yarıçapından (1,37 Å) küçük olduğundan, A katyonuna yerleşen Cu 'ın, yapının birim kafesini küçültecektir (Karmakar et al., 2018). Bu kayma özellikle 3 mg CuBr miktarından sonra oldukça dikkate değer şekilde artmaktadır. Aynı şekilde, (104) ve (009) düzlemine ait piklerin şiddeti 9 mg CuBr miktarına kadar artmakta, daha yüksek oranlara çıkıldığında yok olmaktadır. Bu da bize 9 mg CuBr miktarından sonra Ag₃BiI₆ yapısının tamamen bozulduğu, Cu 'ın baskın olduğu farklı bir yapıya geçiş olduğunu düşündürmektedir. Hem (003) düzlemine ait Ag₃BiI₆ ana pikinin şiddetinin oldukça azalıp daha yüksek oranlarda yok olması hem de Cu tabanlı yapıya ait $2\theta=10,89^\circ$ pikin ortaya çıkması bu sonuçları desteklemektedir. Ag₃BiI₆ kontrol filmi için çekme gerilimi en yüksektir. Yapıdaki yüksek gerilme ve homojen olmayan kusurlar, ince film kalitesini ve yapısal kararlılığı olumsuz yönde etkilemiştir (Zhu et al., 2019). Ag₃BiI₆ yapısına 1 ve 2 mg CuBr eklendiğinde çekme gerilim değeri artmış ve özellikle 2 mg' da

neredeysi hiç gerilim olmayan hale gelmiştir. 3 mg ve 6 mg CuBr ilave edildiği durumlarda yapı üzerindeki sıkışma gerilmesi artmıştır.



şekil 4.42. 1-15 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmlerinin a) ve b) XRD analizleri, c) W-H metodundan elde edilen gerilim değerleri

9 mg değerinde hem XRD deseninde hem de W-H analizinde görüldüğü gibi yapı bozularak üzerindeki çekme değeri en yüksek değerine gelmiştir. CuBr eklenmiş Ag_3BiI_6 yapısına ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.43a' da görülmektedir. CuBr eklenmesinin optik özellikler açısından etkisi incelendiğinde, 9 mg a kadar absorpsiyon şiddetinde artma eğilimi varken, daha yüksek oranlarda düşmeye başladığı görülmektedir. Açık şekilde, CuBr konsantrasyonu arttıkça soğurma kenarı daha kısa dalga boyuna kaymıştır, bu da kafes daralması nedeniyle daha büyük bir yasak enerji aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, hegzagonal yapıdaki Ag_3BiI_6 yapısına ait hesaplanan birim hücre parametreleri ve birim hacim değerlerinden (Khazae et al., 2019; Mashadieva et al., 2013) de desteklendiği gibi (Tablo 4.13), kontrol hücresine kıyasla daralmalar görülmektedir. $a=b$ kafes parametreleri 12 mg CuBr' ye kadar azalırken, c parametresi 2 mg'da en yüksek seviyededir. Bu bize 2 mg CuBr' nin c yönünde daha fazla büyümeyi desteklediğini göstermektedir. Tauc grafiğinden hesaplanan Ag_3BiI_6 yapısına ait yasak enerji aralığı 1,38 eV olup literatürle uyum içindedir (Hosseini et al., 2019). CuBr eklenen yapıların yasak enerji aralıkları (E_g) 1 mg, 2 mg, 3 mg, 6 mg, 9 mg, 12 mg ve 15 mg için sırasıyla 1,64, 1,72, 1,83, 1,81, 1,44, 1,79 ve 1,74 eV' dir (Şekil 4.43b). CuBr eklenmesinin Ag_3BiI_6 ince film morfolojisi üzerine etkisini AFM ve optik mikroskop ile araştırılmıştır. 1-15 mg arasında değişen oranlarda eklenen CuBr ile değişen ince film morfolojilerinin AFM ve optik görüntüleri Şekil 3' te verilmiştir (Şekil 4.44). Saf Ag_3BiI_6 yüzeyinde görünen dendritik kristalitlerin oldukça sıkı paketlenildiği görülmektedir (yüzey pürüzlülüğü:81,4 nm). Yapıya sadece 1mg CuBr eklendiğinde bile kontrol filme göre yüzey oldukça değişmektedir.

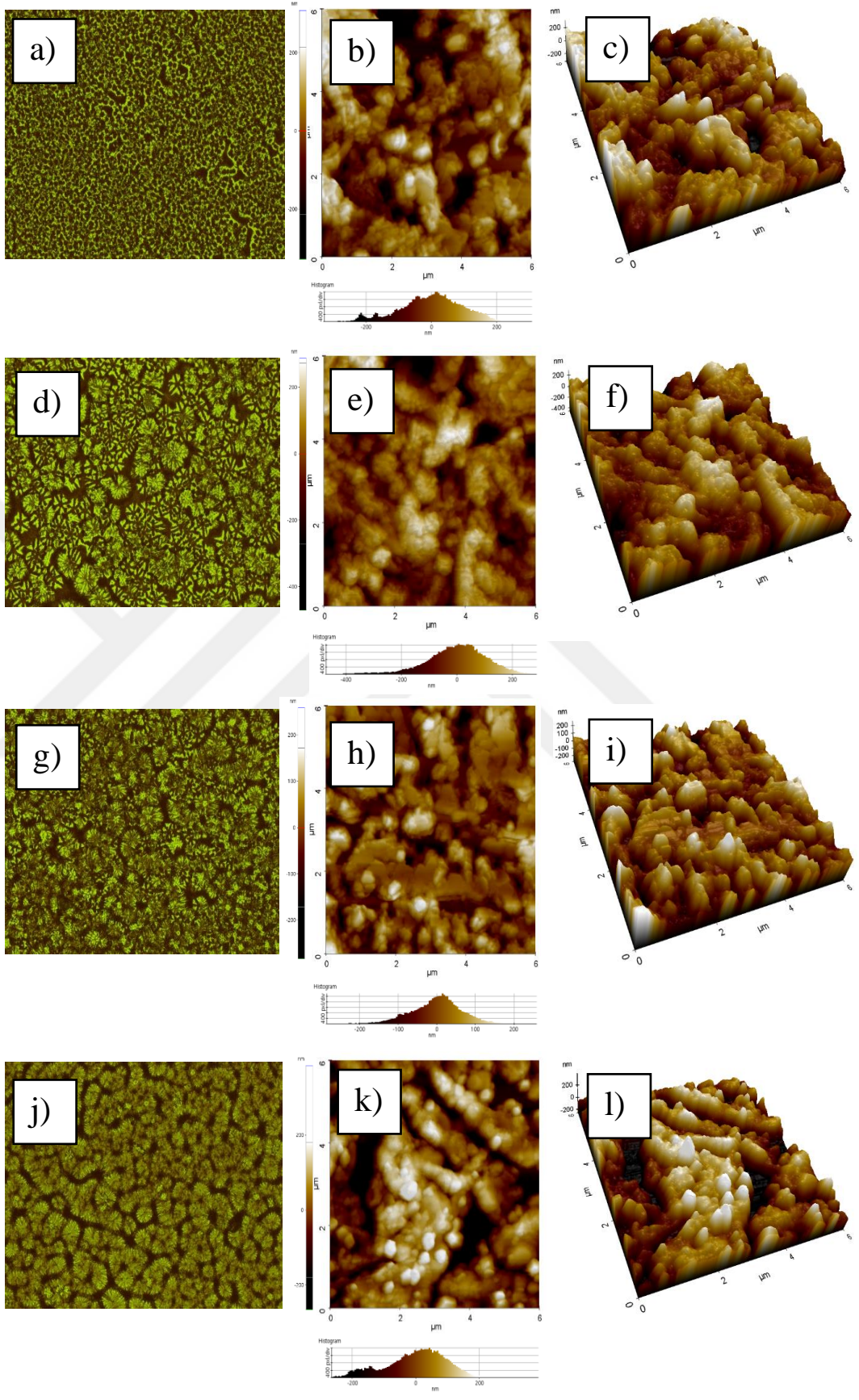


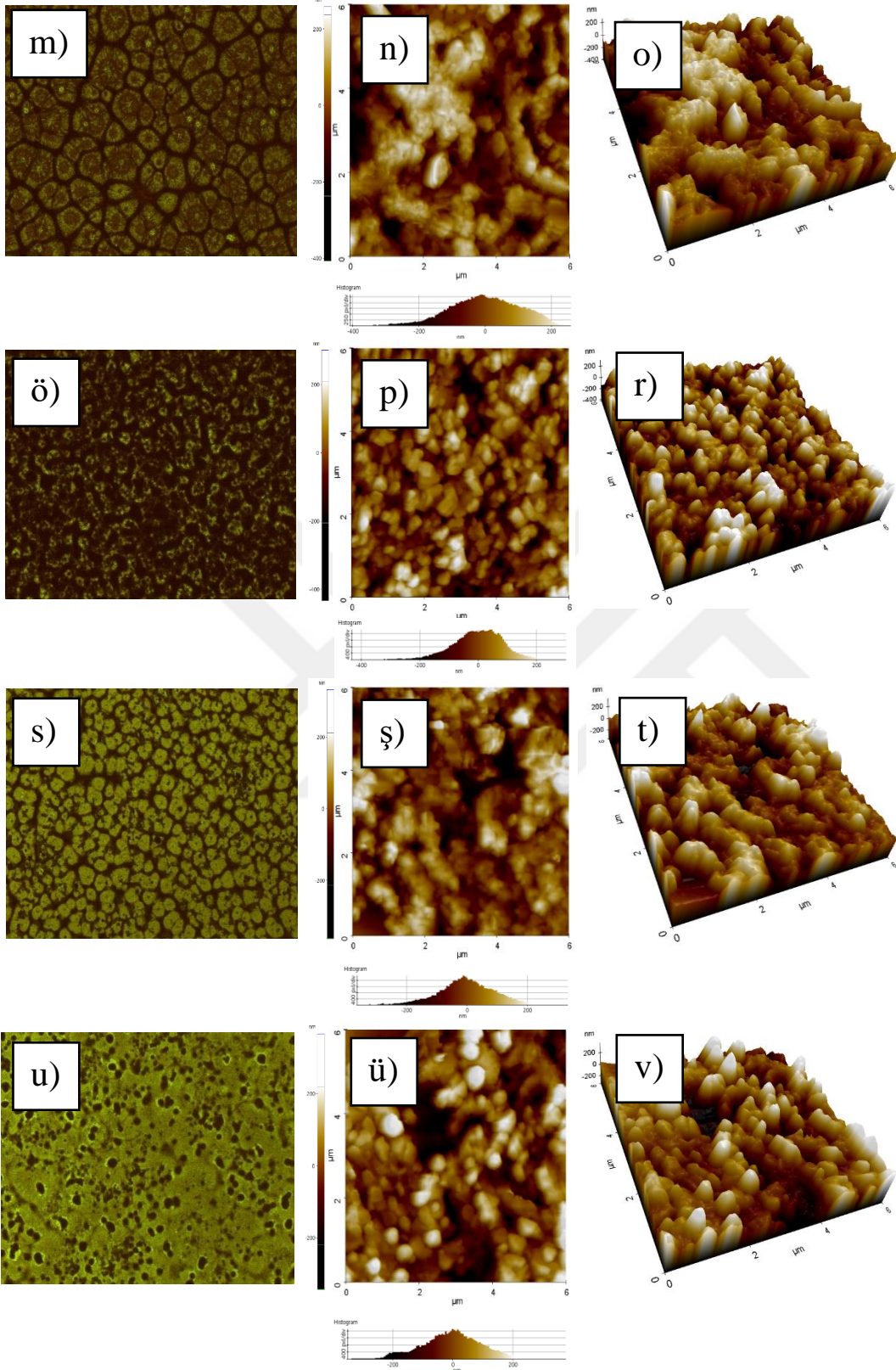
Şekil 4.43. 1-15 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmlerinin a) absorpsiyon, b) Tauc grafikleri

Tablo 4.13. Eklenen CuBr miktarına bağlı olarak Ag_3BiI_6 ince film yüzeylerinden elde edilen RMS değerleri ve W-H metodundan hesaplanan kristal boyutları

CuBr oranı	RMS (nm)	W-H kristal boyutları (nm)	Birim hücre parametreleri (Å)	Birim hücre hacmi (Å³)
0mg	81,4 nm	18,30	a=b= 4,42527; c= 20,97294	354,841
1mg	90,3 nm	19,00	a=b= 4,41421; c= 20,97162	353,890
2mg	57,8 nm	20,12	a=b= 4,41037; c= 20,99049	353,592
3mg	82,2 nm	24,12	a=b= 4,40051; c= 20,9682	351,639
6mg	87,4 nm	42,53	a=b= 4,37700; c= 20,9445	347,499
9mg	77,1 nm	10,56	a=b= 4,33056; c= 20,8370	338,418
12mg	81,0 nm	11,90	a=b= 4,34034; c= 20,8218	339,700
15mg	91,9 nm	10,52	a=b= 4,30947; c= 20,71995	333,247

Fakat, yüzeyde tam kaplanmayan bölgeler mevcut olmakla birlikte yüzey pürüzlülüğü de artmıştır (90,3 nm). 2 mg CuBr eklendiğinde ise, altlığın tüm yüzeyine daha homojen olarak ince film kaplanmış ve yüzey pürüzlülüğü en düşük değerine düşmüştür. Yüzey pürüzlülüğü ve W-H analizinden hesaplanan kristalit boyutları Tablo 4.13' de gösterilmektedir. CuBr miktarı 3mg a çıkarıldığında, oluşan dendritik yapılar birleşerek çok daha düzensiz büyüyen, boyutları ve uzunlukları farklı birçok tanecikten oluşan farklı bir morfoloji meydana getirmiştir. Bu dendritik yapıların boyutları ve düzenleri 6 mg CuBr eklendiğinde maksimumdur. 9 mg CuBr eklenmesiyle birlikte yüzey morfolojisi tamamen farklı olmaktadır ve bu XRD grafikleri ile de uyuşmaktadır. Homojen kaplanma olmasına rağmen görünen dendritik kristalit boyutları oldukça küçülmüştür. Yüzey pürüzlük değeri 77,1 nm' dir. Bu değerde CuBr katkılı Ag_3BiI_6 yapısının tamamen bozulduğu söylenebilir. XRD grafiğinden de Ag_3BiI_6 yapısına ait olmayan farklı birçok pikin oluştuğu aşıkardır. 12 ve 15 mg CuBr eklendiğinde, düşük olanlara kıyasla yüzeyler oldukça farklı olmakta ve yüzey kusurları artmaktadır. Özellikle 15 mg CuBr eklenen Ag_3BiI_6 ince filmi altlık yüzeyine tamamen kaplanmamaktadır. Yüzey pürüzlülük değeri de en yüksek olan 91,9 nm ulaşmıştır.





Şekil 4.44. (a, b, c) 0 mg, (d, e, f) 1 mg, (g, h, i) 2 mg, (j, k, l) 3 mg, (m, n, o) 6 mg, (ö, p, r) 9 mg ve (s, ş, t) 12 mg ve (u, ü, v) 15 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmlerinin sırasıyla optik, topografya, 3D yüzey görüntüleri

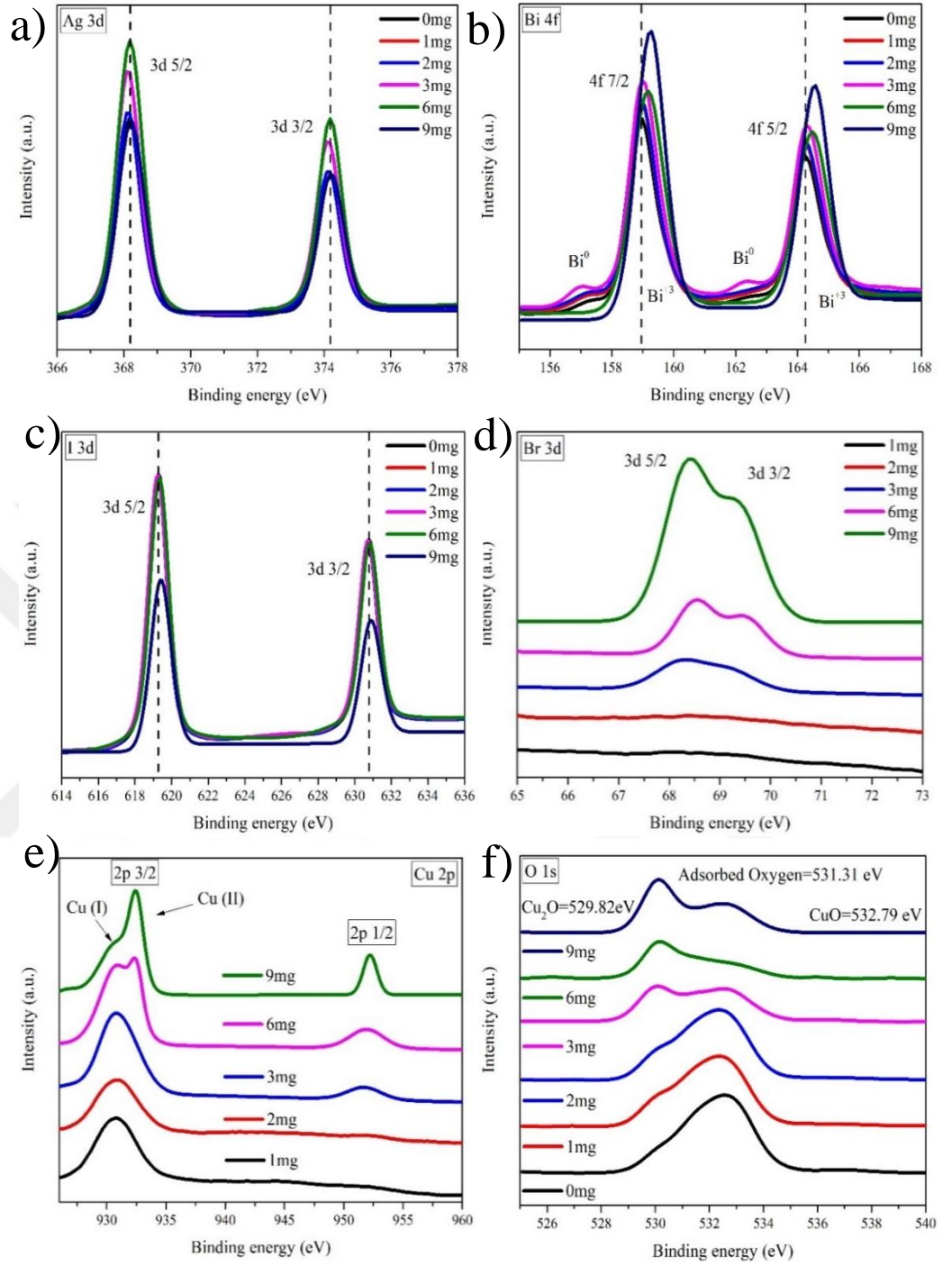
XPS tekniğini kullanarak, Ag_3BiI_6 yüzeyindeki elementlerin CuBr ile olan etkileşimi hakkında daha fazla kanıt elde edilmiştir (Şekil 4.45). Ag 3d, Bi 4f, I 3d, Br 3d, Cu 2p ve O 1s spektrumların ait yüksek çözünürlüklü XPS pikleri Şekil 4'te verilmiştir. Ag_3BiI_6 yapısındaki karakteristik Ag 3d pikleri 3d 5/2 (368,2 eV) ve 3d 3/2 (374,2 eV) bağlanma enerjilerinde bulunmaktadır (Şekil 4.45a) (Pai et al., 2019). Yapıya CuBr eklendiğinde, karakteristik pikin tepe noktasında herhangi bir kayma olmamaktadır. Diğer yandan, gümüş okside olduğunda pik tepesi daha büyük bağlanma enerjisine kaymaktadır. Bu da, oksitlenmiş gümüş türlerinin CuBr'den bağımsız olarak oluşmadığını göstermektedir (Teymourinia et al., 2021). Bi 4f bölgesinin ayrıntılı taramasına göre, iki tür bizmutun olduğu (Bi^x ve Bi^0) ve eklenen CuBr oranına kimyasal olarak değiştiği açıktır. Bi^0 metale ait pikler 4f 7/2 ve 4f 5/2, sırasıyla 157,0 eV ve 162,2 eV'de konumlanmıştır ve saf metalik bizmut için verilen değerlerle uyumludur (Şekil 4.45b). Bi^x iyonlarının karakteristik pikleri olan 4f 7/2 ve 4f 5/2, sırasıyla 158,9 eV ve 164,2 eV'ye karşılık gelmektedir (Chen et al., 2017; Pai et al., 2019; Tang et al., 2020). 1 ve 2mg CuBr oranlarında Bi^x karakteristik pik tepeleri, saf Ag_3BiI_6 yapısından elde edilen piklere göre hemen hemen değişmemektedir, fakat Ag_3BiI_6 yapısındaki yapıya katılmayan az miktardaki Bi^0 metallerini azaltıp Bi^x katyonuna dönüştürmektedir. Metalik Bi^0 , Ag_3BiI_6 kristal yapısını oluşturmada rol almayacağı için, güneş hücre performansı için dezavantaj veya avantajı kesin olmamakla birlikte, bizim çalışmamızda varlığında akım yoğunluğu düşük çıkmıştır dolayısıyla aygıt performansında da kötü sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek kristal kalitesi, iyi yük taşıma özellikleriyle bağlantılıdır, çünkü kristal kafesteki kusurlar band boşluğu içinde ara bant seviyelerine sebep olabilir ve bu da daha yüksek rekombinasyona neden olur ve akımı düşürür (Ou et al., 2019). Fotovoltaik performansın tartışıldığı kısımda bu konu daha detaylı ele alınacaktır. 3 mg ve üstündeki oranlarda daha büyük bağlanma enerjilerine kaymaya yol açtığı gözlemlendi ki, bu da Bi ve Cu etkileşimine atfedilebilir (Dong et al., 2017). Çünkü, Cu kovalent çapı Ag kovalent yarıçapına kıyasla daha küçük olduğundan, Cu-Bi bağı daha kısa olacak ve bağlanma enerjisini arttıracaktır, Xrd grafiklerinden kafesin küçüldüğü sonucuyla da desteklenmektedir. Her bir CuBr oranı için Br 3d pikleri, Şekil 4.45d'de gösterildiği gibi sırasıyla iç ve yüzey brom iyonlarına karşılık gelen 64,28-68,53 eV (3d5/2) ve 68,61 ve 69,39 eV (3d3/2) arasında değişen bağlanma enerjileri ile

iki tepe noktasına konumlanmıştır (Ji et al., 2020). Ayrıca Br 3d sinyaline ait fit edilmiş pikler Şekil 4.46' da detaylı verilmiştir. Beklenildiği gibi, CuBr miktarı arttıkça Br sinyallerinin de şiddeti artmış, pikler daha belirgin hale gelmiştir.

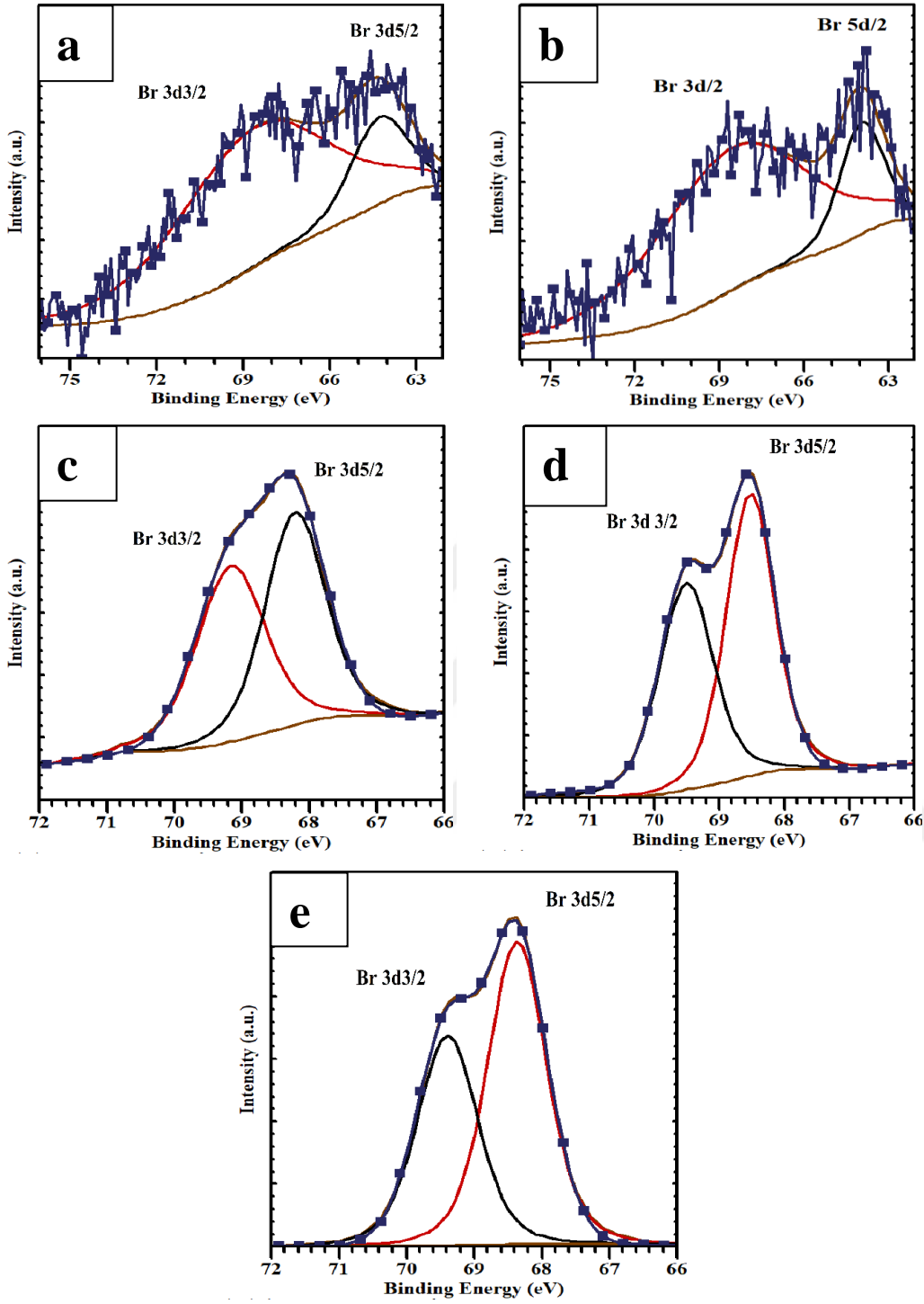
Tablo 4.14. 1-9 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmler için Br 3d'ye karşılık gelen bağlanma enerjisi değerleri.

Br 3d	Br 3d _{3/2} (eV)	Br 3d _{5/2} (eV)
1 mg	68,60	64,27
2 mg	68,56	63,95
3 mg	69,20	68,20
6 mg	69,50	68,53
9 mg	69,39	68,36

Şekil 4.46' daki fit edilmiş Xps grafiklerine dikkat edilirse, ortamdaki Br konsantrasyonu arttıkça yüzeydeki bromunun iç broma yoğunluk oranı azalmaktadır. Br 3d_{3/2} / 3d_{5/2} oranı sadece 1 ve 2 mg CuBr eklendiğinde yüksektir. 3-9 mg arasında bu oran gittikçe azalmaktadır. Bu, Ag_3BiI_6 yüzeyinin brom açısından zengin bir yüzeyden (1-2 mg eklendiğinde) Bi^0 açısından zengin bir duruma değiştiğini göstermektedir (Ji et al., 2020). Cu 2p 'ye ait, 2p 3/2 ve 2p 1/2 pikleri Şekil 4.46e' de verilmiştir (Ge et al., 2019; Trotochaud et al., 2018). Artan Cu miktarına göre Cu II/Cu I oranı artmaktadır ve özellikle 3mg ve üzerindeki oranlarda 2p 1/2 konumundaki pik daha belirgin olmaktadır. Hem Bi 4f piklerinde, Bi^0 a ait piklerin 3mg da çıkması ve yüksek oranlarda Bi^x piklerinin daha büyük bağlanma enerjisine kayması, hem de Cu II sinyallerinin 3m dan sonra Cu I e kıyasla daha yüksek oranda olması, Cu-Bi-Br içeren farklı bir yapının oluşuyor olma ihtimalini düşündürmektedir (Dong et al., 2017; Sansom et al., 2021). Ek olarak I 3d piklerinin tepe noktalarında ve şiddetlerinden, 9 mg hariç, herhangi bir kayma olmaması da bu ihtimali kuvvetlendirmektedir. Şekil 4.46f' deki O 1s' e ait piklerde absorbe edilmiş oksijen, Cu₂O ve CuO ya ait tepe noktaları verilmiştir (Gao et al., 2019; Trotochaud et al., 2018). 3 mg a kadar, Cu₂O/CuO oranı çok değişmezken 6 ve 9 mg da bu oran gittikçe artmaktadır.



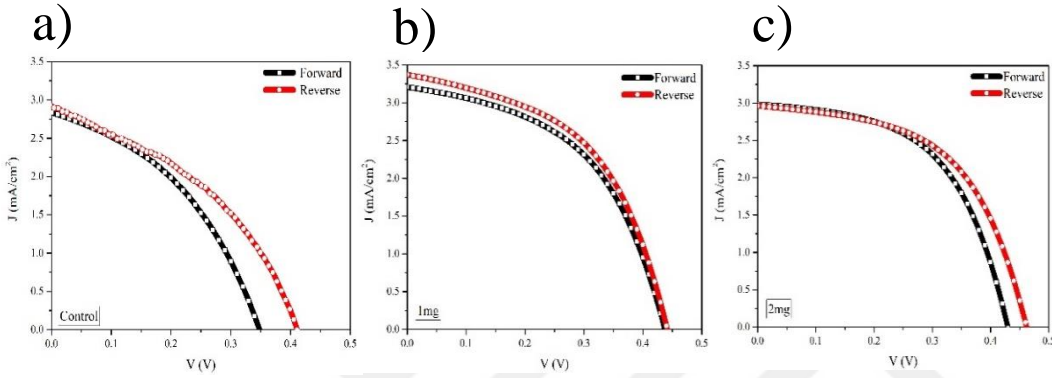
Şekil 4.45. 1-9 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek elde edilen Ag_3Bi_6 ince filmlerinin a) Ag 3d, b) Bi 4f, c) I 3d, d) Br 3d, e) Cu 2p ve f) O 1s Xps analizleri



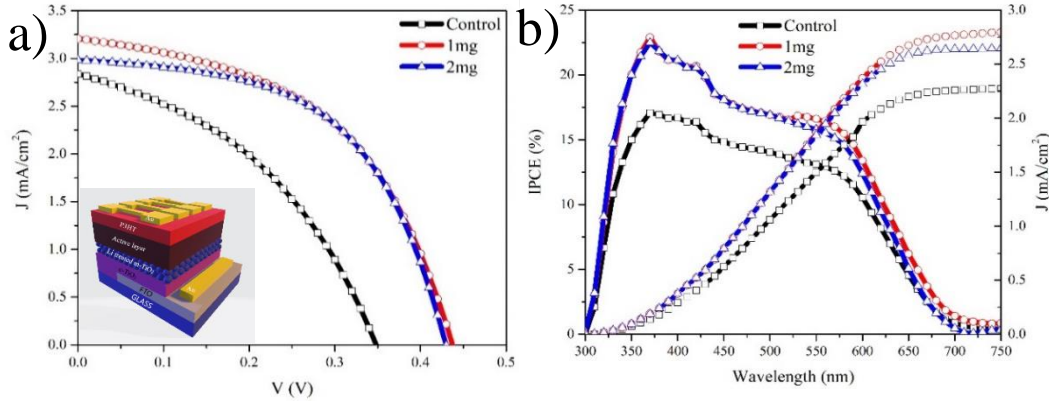
Şekil 4.46. a) 1 mg, b) 2 mg, c) 3 mg, d) 6 mg ve e) 9 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 ince filmlerinin yüksek çözünürlüklü Br 3d spektrumları.

Değişen miktarlarda CuBr eklenmesiyle Bi⁰ türlerinin ortadan kaldırılıp Bi^x kationuna dönüştürülmesi sonucunda fotoaktif türlerin artması ve kristal yapının iyileştirilmesi gibi kazanımların özellikle fotovoltaiik performans ve uzun süreli kararlılık açısından etkilerini görmek için n-i-p yapıdaki FTO/c-TiO₂/Li-m-TiO₂/Ag₃BiI₆ (w/wo CuBr)/P3HT/Au aygıtları üretilmiştir. J-V eğrileri ve ayrıntılı fotovoltaiik parametreler sırasıyla Şekil 4.47-48 ve Tablo 4.15 de özetlenmektedir. 1 ve 2 mg CuBr eklendiğinde tüm elektriksel parametrelerde artmıştır. 1 ve 2mg için, J_{SC} sırasıyla 2,80'den 3,20 ve 3,0 mA/cm² ye, açık devre gerilimi 350 mV dan 440 mV ve 430 mV a, dolun faktörleri %37,4 den %45,9 ve %52,3 değerlerine çıkmıştır. Bu sonuçlar, 1 ve 2 mg CuBr eklenerek üretilen aygıtların, referans aygıtı göre fotovoltaiik dönüşüm verimlerin sırasıyla %0,40 dan %0,69 ve %0,70 değerlerine yükselmesini sağlamıştır (Şekil 4.48a). IPCE spektrumlarına göre hesaplanan entegre akım yoğunluğu değerleri de J-V eğrilerinden elde edilen J_{SC} ile uyum içindedir (Şekil 4.48b). İnce film yüzeylerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerlerine bakılırsa, en pürüzsüz yüzey 2 mg da CuBr eklenmesiyle oluşmuştur. 1 mg da bu değer 90,3 nm dir. Ayrıca, en küçük ve büyük görünen tanecik boyutları arasındaki dağılım, 2 mg CuBr eklendiğinde en düşüktür. Daha homojen görünen tanecik boyutlarına sahip ve pürüzsüz yüzey 2 mg da elde edilmiştir. Bu durum, 1 mg' a kıyasla akım yoğunluğu ve dolun faktöründeki farkları açıklamaktadır. Yüksek yüzey pürüzlülüğü soğurucu tabaka/HTL arayüzeyinde kusurlara sebep olup rekombinasyonu arttıracığından, 1 mg CuBr eklenen Ag₃BiI₆ ile üretilen hücrenin dolun faktörü 1 mg' a göre daha düşüktür (Shao and Loi, 2020). XPS analizlerinde, 1 ve 2mg CuBr eklendiğinde, hem metalik özellik gösteren ve yapıya katılmayan Bi⁰ in Bi^x türüne dönüştürmesi hem de bromca zengin bir yüzey elde edilmesi, J_{SC}' deki artışı desteklemektedir ve histerezis oranı 2 mg CuBr ile üretilen cihazdaki en küçük değerdedir (Tablo 4.15). Daha yüksek kristal kalitesi genellikle daha iyi yük taşıma özellikleriyle ilgilidir, çünkü bant boşluğu içindeki kristal kafesteki kusurlar ara bant seviyelerini ortaya çıkarabilir ve elektron deliği çiftleri ayrılmadan önce daha yüksek bir rekombinasyon oranına neden olur ve böylece akımı düşürür (Dong et al., 2017). Metalik Bi⁰' in bulunması akım yoğunluğunu düşürmektedir. Benzer şekilde, 3 ve 6 mg CuBr oranlarında da tüm elektriksel parametrelerdeki iyileştirmelerle birlikte, referans hücreye kıyasla PCE değerleri yükselmiştir. 9 mg CuBr eklendiğinde ise akım yoğunluğu ve FF de artış olmasına

rağmen V_{OC} değeri düşmüştür. Xrd grafiklerinde bu oranda Ag_3BiI_6 yapısının artık değişmekte farklı bir yapı oluşmaktadır. Yasak enerji aralığı da 6 mg için 1,81 eV olan değerden, 1,44 eV değerine düşmüştür. Bu nedenle enerji sevipleri uyumsuzluğunun oluşup V_{OC} değerini azalttığı düşünülmektedir (Liu et al., 2019). 6 ve 9 mg CuBr eklendiğinde ise, akım yoğunluklarında azalma olmasına rağmen özellikle dolum faktöründe iyileştirmelerden dolayı verimler referansa göre yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.47. 1 ve 2 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 tabanlı hücrelerin a) kontrol, b) 1 mg ve c) 2mg için ileri ve geri besleme altında J-V grafikleri



Şekil 4.48. 1 ve 2 mg CuBr eklenerek elde edilen Ag_3BiI_6 tabanlı hücrelerin a) J-V, b) IPCE grafikleri

Tablo 4.17' de uzun süreli kararlılık testleri için, üretilen tüm güneş hücreleri glovebox içind e, karanlıkta ve oda sıcaklığındaki bekletilmiş olup sadece ölçüm esnasında 100 mW/cm^2 ışınım altında gloveboxta ölçümler gerçekleştirilmiştir. 7 haftalık test süresince, kontrol cihazın başlangıç veriminde %40 lık düşüş yaşanırken, sırasıyla 1'den 15 mg a değişen CuBr miktarları için %15,6, %11,4, %69,4, %39,1, %52,8, %33,3 ve %39,7' dur. Daha pürüzsüz yüzeye ve daha

homojen görünen tanecik dağılımına sahip 2 mg ile üretilen cihaz en yüksek kararlılık göstermiştir. 3 mg CuBr değerinde metalik Bi⁰ in en yüksek oranda olması nedeniyle uzun süreli performansında en büyük düşüşün yaşanması dikkat çekicidir. Fotoaktif olmayan Bi⁰ türlerinin fazlalığı kararlılığı olumsuz yönde etkilemiştir. Yapıdaki CuBr miktarı arttıkça Cu II/Cu I oranının artması kararsızlığın kanıtı olarak gösterilebilir (Trotochaud et al., 2018).

Tablo 4.15. 1 ve 2 mg CuBr eklenerek oluşturulan Ag₃BiI₆ yapısı ile üretilen hücrelerden ileri ve geri besleme altında elde edilen elektriksel parametreler ve HO değerleri

Parametreler	Tarama yönü	J (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)	HO
Kontrol	Düz	2,8	350	41,2	0,40	
	Ters	2,9	410	67,8	0,50	0,19
1mg	Düz	3,2	440	48,5	0,69	
	Ters	3,4	442	50,0	0,74	0,055
2mg	Düz	3,0	430	54,2	0,70	
	Ters	3,0	460	54,4	0,74	0,050

Tablo 4.16. 1-15 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek oluşturulan Ag₃BiI₆ yapısı ile üretilen hücrelerden elde edilen elektriksel parametreler

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
Kontrol	2,8	350	41,2	0,40
1 mg CuBr	3,2	440	48,5	0,69
2 mg CuBr	3,0	430	54,2	0,70
3 mg CuBr	2,3	460	47,0	0,49
6 mg CuBr	2,2	400	51,4	0,46
9 mg CuBr	2,7	370	53,1	0,53
12 mg CuBr	1,7	400	49,9	0,33
15 mg CuBr	1,7	350	50,1	0,29

Tablo 4.17. 1-15 mg arasında değişen miktarlarda CuBr eklenerek oluşturulan Ag₃BiI₆ yapısı ile üretilen hücrelerden elde edilen verimlerin 7 haftalık kararlılık testi

	PCE (%) 0h	PCE (%) 1h	PCE (%) 2h	PCE (%) 3h	PCE (%) 4h	PCE (%) 5h	PCE (%) 6h	PCE (%) 7h
Kontrol	0,40	0,40	0,34	0,36	0,36	0,37	0,25	0,24
1 mg	0,69	0,68	0,69	0,68	0,62	0,61	0,61	0,58
2 mg	0,70	0,70	0,70	0,74	0,73	0,71	0,63	0,62
3 mg	0,49	0,49	0,49	0,25	0,34	0,33	0,22	0,15
6 mg	0,46	0,46	0,46	0,31	0,32	0,31	0,30	0,28
9 mg	0,53	0,53	0,53	0,57	0,42	0,38	0,26	0,25
12 mg	0,33	0,33	0,33	0,28	0,30	0,29	0,25	0,22
15 mg	0,29	0,29	0,29	0,33	0,29	0,27	0,20	0,18

5. TARTIŞMA

Tez çalışmasının ilk ayağını oluşturan yüksek performanslı PSC üretmek için kullanılan BBr ve BCl reaktifleri ile perovskite tabakasının kristal yapısı iyileştirirken BBr ve BCl reaktif anti-çözücü muamelesi ile artık kalan DMSO ve Pb-DMSO komplekslerinin yapıdan uzaklaştırılması üzerine karşılaştırmalı bir çalışma yürütülmüştür. Yüksek verimle çalışan, kararlı ve düşük maliyetli düzlemsel heteroeklemlili perovskite güneş hücreleri elde etmek için Cs, MA ve FA karışım üçlü katyon ve Br- ve I- çift anyonlarının bir araya getirilmesiyle oluşturulabilmektedir. Anti-çözücü yaklaşımı, perovskite güneş hücrelerinin üretim sürecinde minimum kusurlu yüksek kristalliğe sahip perovskite yapısı elde etmek ve kristallenme kinetiğini kontrol etmek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Anti-çözücü yıkama ile stabil kurşun kompleksleri oluşturduğu bilinen başlangıç çözeltilisinden kalan DMSO ve DMF gibi artık çözücülerin de uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. CB bu amaç için yaygın olarak kullanılan anti-çözücülerden biridir. BBr ve BCl ile muamelenin CB' e kıyasla etkisini belirlemek için XRD, XPS, UV-Vis absorpsiyon, emisyon spektroskopisi ve EIS ile perovskite tabakasının yapısal, fotofiziksel, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. BBr ve BCl ile muamele edilmiş perovskite ince filmlerinde artık kalan DMSO ve Pb-DMSO komplekslerinin tamamen giderildiği gözlenmiştir. Kornblum oksidasyon reaksiyonu 80°C' nin üzerinde gerçekleşmektedir, ki bu sıcaklık perovskite yapının kristalizasyonu için ideal olan sıcaklığa denk gelmektedir. Bu DMSO' nun BBr ile reaksiyona girmesi sonucunda bir benzil aldehit verdiği FTIR analizinden görülmüştür. XPS araştırmalarına göre, CB ile yıkanmış filmlerde kükürt kalırken BBr ve BCl ile muamele edilen filmlerde kükürt bağlanma enerjisiyle ilişkili sinyalin kaybolduğu gösterilmiştir. XRD ve AFM incelemeleri, BBr ile yıkanmış filmlerde daha yüksek derecede kristallenme ve daha büyük görünen perovskite tanecik boyutları sergilemiştir. Benzil bromür ile üretilen cihazların en düşük C_g ' ye ve en yüksek τ_{REC} ' ye, dolayısıyla en düşük rekombinasyon oranına sahip olduğu empedans ölçümleriyle ilişkili olarak, daha büyük görünen tanecik boyutlarına sahip perovskite, daha küçük olanlara kıyasla daha az elektronik tuzak durumuna sahip olmalıdır. Bu, foton ile üretilmiş yüklerin toplu perovskitten karşılık gelen elektrotlara etkili bir şekilde göç edebileceğini ve

perovskite arayüzünde daha az rekombinasyon işleminin meydana geldiğini gösterir. AFM görüntülerinde görüldüğü gibi, BCl ile yıkamadan sonra daha büyük partikül boyutları elde edilmesine rağmen, EIS ölçümleriyle ilişkilendirilen daha yüksek dereceli tuzak seviyelerini gösteren daha yüksek rekombinasyon oranları nedeniyle daha düşük performans vermiştir. BBr ile üretilen düzlemsel heteroeklem üçlü katyon PSC, 1100 mV V_{oc} ve 24,8 mA/cm² J_{sc} ile %19,2 gibi yüksek PCE sergilemiştir. Yaygın olarak kullanılan CB' e kıyasla, BBr ile üretilen hücre ilk günkü verimliliğin yaklaşık %94' ünü bir ay boyunca korumuştur. Sonuç olarak, perovskite tabakasının reaktif BBr anti-çözücü yıkaması ile geliştirilmiş performans ve kararlılığa sahip PSC elde etmek için yeni bir yaklaşım getirilmiştir.

Tezin ikinci aşamasını oluştururken kurşunsuz güneş hücre üretmek için, farklı çözücü sistemlerinde hazırlanan BiI₃ ince filmlerin ortam koşullarında MA gazına maruz bırakılmasıyla yüksek kaliteli kristal MBI ince film elde edilebileceği basit bir yöntem kullanılmıştır. Tüm çözücü sistemleri ile hazırlanan BiI₃ ve MBI ince film kaliteleri oldukça yüksektir. Ancak halojen-halojen etkileşimli THF-CB ve THF-DCB çözücü sistemlerinden elde edilen film morfolojilerinde CB ve DCB' nin kaynama noktalarından dolayı dalgalanmalar meydana gelmiştir ve I⁻-Cl⁻ etkileşimi de oldukça kuvvetlidir. THF-2ETO çözücü sistemi ile hazırlanan MBI yapısının en iyi film kalitesine sahip olduğu bulunmuştur. THF-2ETO ile hazırlanan ince film düşük kafes gerilme değerine sahiptir, yüksek yapısal ve morfolojik kalite sergilemektedir. MBI yapısının oluşumunda, MA gazına maruz kalma süresinin morfoloji ve kristal yapı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. AFM görüntülerinde BiOI yapısına ait iğneli ve sivri yapılarının 30 dakika içinde oluştuğu, optik görüntülerde ise 5. dakikadan 30. dakikaya kadar “balık sırtı benzeri” morfolojiler oluştuğu görülmektedir. Bu süre zarfında film morfolojileri önemli ölçüde değişmiş ve MBI' nin karakteristik XRD pik yoğunlukları azalmıştır. Temas açısı ölçümleri göre, ortama eklenen artan 2ETO hacim oranı ile yüzeyler beklendiği gibi oldukça hidrofilik hale gelmiştir. XPS analizinde görüldüğü gibi, 2ETO ilavesiyle Bi 4f bağlanma enerjilerinin daha yüksek enerjilere kayması, Bi ve 2ETO arasındaki etkileşime atfedilmektedir. Bi-O bağının bağlanma enerjisinin 529,5 eV' de ortaya çıkması da önemli bir göstergedir. Yüksek kaliteli MBI ince film üretmek için minimum 2ETO hacmi 0,05M' dir. Sonuç olarak hem MBI ince

filmlerindeki morfolojik problemler ortadan kaldırılmış hem de uygun çözücü sistemi belirlenmiştir. Bu teknik ve koordine edici çözücü sistemi ile üretilen yüksek kaliteli BiI₃ ve MBI ince filmler, sadece güneş hücresi uygulamalarında değil, diyot, transistör, fotodedektör, kapasitör ve X-ışını dedektörü gibi uygulamalarda da aktif rol oynayama potansiyeline sahiptir.

Tezin son basamağında ise, Ag₃BiI₆ yapısını oluşturmak için kullanılan başlangıç çözeltilisine farklı miktarlarda CuBr yarı iletken ekleyerek cihaz performansı ve kararlılığı iyileştirilmiştir. Bu bölümde, düşük maliyetli kurşunsuz Ag₃BiI₆ yapısının üretim aşamasında karşılaşılan fotoaktif olmayan metalik Bi⁰ türlerinin oluşumu bastırılmıştır. CuBr miktarlarının Ag₃BiI₆ kristal yapısını, morfolojisini, fotovoltaj performansını ve uzun vadeli kararlılığını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Başlangıç çözeltilisine 1 ve 2 mg CuBr eklenmesi Ag₃BiI₆ kristal yapısını önemli ölçüde etkilememektedir, ancak (101) yönelimindeki tepe konumunun daha büyük bir açığa kaymasına neden olmuştur. Daha büyük açığa kayma, Cu'nun yapıya girdiğini göstermektedir, çünkü Cu, Ag' ye kıyasla daha küçük bir iyonik çapa sahiptir. 1 mg CuBr ilave edildiğinde yüzey pürüzlülük değeri artarken, 2 mg' da oldukça azalmaktadır. Görünen parçacık boyutu dağılımları da 2 mg' lık bir konsantrasyon oranında daha homojendir. XPS analizleri, saf Ag₃BiI₆ yapısında görünen Bi⁰ türlerinin 1 ve 2 mg CuBr eklendiğinde ortadan kalktığını göstermiştir. Bi^{+x} in bağlanma enerjilerinde herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Ayrıca Ag₃BiI₆ yüzeyinin brom bakımından zengin bir yüzeyden (1–2 mg ilavesiyle) Bi⁰ bakımından zengin bir duruma (3 mg ilavesiyle) değiştiğini göstermiştir. Sonuç olarak, 1 ve 2 mg CuBr ile üretilen cihazların J_{SC} ve FF' si, kontrol hücreye kıyasla geliştirilmiştir. 6 ve 9 mg eklendiğinde Bi^{+x} tepeleri daha büyük bağlanma enerjilerine kaymıştır. Ayrıca Cu 2p spektrumuna göre Cu II/Cu I oranındaki 3 mg ve üzeri artışın Cu' nun Bi ile etkileşime girmesine ve farklı bir yapı oluşturmasına neden olduğu görülmüştür. Cu II/Cu I oranındaki artış, uzun süreli cihaz performanslarını olumsuz etkilemiştir. Özellikle 9 mg CuBr eklendiğinde, Ag₃BiI₆ yapısını bozarak Cu' nun hakim olduğu farklı bir yapının olduğu XRD pikleri ile tutarlıdır. İnce film morfolojileri de CuBr miktarının artmasıyla önemli ölçüde değişmiştir. 9 mg ve üzerinde yapı değiştiği için morfoloji de önemli ölçüde değişmiştir. Sonuçlara göre, 1 ve 2 mg CuBr ile katkılı üzerinde

yapısından en yüksek verim elde edilmiştir. 2 mg CuBr katkılı üzerinde ile üretilen cihazın hem yapı hem de morfoloji açısından daha homojen ve kararlı olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca çok önemli bir parametre olan histerezis, 2 mg CuBr ile üretilen cihazdaki en küçük değerdedir. Sonuç olarak, üzerinde aktif katmanı ile üretilen güneş hücrelerin hem performansını hem de kararlılığını artırmak için toksik olmayan 2 mg CuBr eklemek yeterlidir. Bu çalışma, bizmut tabanlı kurşun içermeyen güneş hücreleri için sadece metalik Bi⁰ türlerini ortadan kaldırarak verimliliği artırmakla kalmaz, aynı zamanda kararlılığını ve olası uygulamalarına da ışık tutacaktır.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuçlar

Bu tezde, üçlü katyon perovskite güneş hücrelerindeki artık kalan DMSO ve Pb-DMSO komplekslerini ortamdaki uzaklaştırmak için BCl ve BBr gibi reaktifler anti-çözücü olarak kullanılarak farklı bir strateji geliştirilmiştir. BBr reaktifi ve Kornblum reaksiyonları sonucunda referans hücreye kıyasla son derece verimli ve kararlı çalışan perovskite güneş hücreleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir, böylece artık kalan DMSO ve Pb-DMSO komplekslerinin aygıt performansı üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Kurşun yerine toksisitesi daha düşük olan bizmut kullanılarak üretilen MBI bizmut tabanlı güneş hücreleri için en uygun daha çevre dostu yeşil çözücü sistemi ve oranları belirlenmiştir. Çözücü sistemindeki çözücülerin konsantrasyonuna bağlı olarak oldukça yüksek kristallliğe sahip, morfolojik olarak kusur içermeyen MBI ince filmleriyle üretilen aygıtların verimlilikleri kıyaslanmıştır. Son olarak, inorganik gümüş bizmut iyodür güneş hücrelerinde üretim aşamasında oluşan metalik Bi⁰ türlerini elimine etmek için başlangıç çözeltisi içine belirli konsantrasyonlarda CuBr eklenmiştir. Düşük oranlarda CuBr eklenmesiyle bile verimliliği ve kararlılığı olumsuz etkileyen bu türler tükenmiştir. Cu katkılama ile üretilen aygıtların verimlilik ve kararlılıkları kontrol aygıtına göre oldukça iyileştirilmiştir.

Öneriler

Tez kapsamında üretilen MBI güneş hücrelerinden elde edilen verimler literatürle kıyaslandığında düşük kalmıştır. Üretilen tüm cihazların düşük verimliliği birkaç nedene bağlanabilir. İlk olarak, m-TiO₂ yüzeyi TiCl₄ ile muamele edilmemiştir. İkincisi, Spiro-OMeTAD'ın HOMO enerjisi seviyesi, MBI'nin HOMO enerjisi seviyesi ile iyi eşleşmemesinden kaynaklanıyor olabilir. Literatürde bizmut bazlı güneş hücrelerinde P3HT, Poli (triaril amin) (PTAA) veya bakır iyodür (CuI) ile daha yüksek verimler elde edildiği bildirilmiştir. Daha uygun HTL ile üretilen aygıtlardan daha yüksek verim elde edilebileceği aşikardır.

Ag_3BiI_6 yapısını oluşturmak için kullanılan AgI ve BiI_3 başlangıç malzemeleri $DMSO:DMF:HI$ çözgen sisteminde gece boyunca $100^\circ C$ ' de ısıtılarak hazırlanmıştır. Bu sayede hem çözünmesi zor olan AgI ve $CuBr$ çözünmekte hem de farklı BiI_3 - $DMSO$ koordinasyonu gerçekleşmektedir. Ag_3BiI_6 ince film oluşturma esnasında başlangıç çözeltisi sıcak olarak kaplanmış fakat altlığın ve anti-çözücünün sıcaklığı oda sıcaklığında tutulmuştur. Hem altlık hem de anti-çözücü ısıtılarak denemeler yapıldığında Ag_3BiI_6 ince film morfolojisinin oldukça kötü olduğu, ince filmin tüm altlığa yayılmadığı görülmüştür. Literatürde sıcaklık farkının aygıt performansı ve morfolojisi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Dolayısıyla, Ag_3BiI_6 ile üretilen aygıtların literatüre kıyasla düşük verimle çalışmasını açıklamaktadır. $CuBr$ katkılama ile Ag_3BiI_6 yapısı ile üretilen aygıtlar referans hücreye göre daha yüksek verim ve kararlılıkta çalışıyor olsa da AgI - BiI_3 - $CuBr$ sistemiyle üretilen ince filmler için daha yeşil ve uygun başlangıç çözücü sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad, K., Ansari, S.N., Natarajan, K., Mobin, S.M.,** 2019, A (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ Perovskite Based on a Two-Step Deposition Method: Lead-Free, Highly Stable, and with Enhanced Photovoltaic Performance, *ChemElectroChem*, 6(4), 1192–1198pp.
- Ahn, N., Son, D.Y., Jang, I.H., Kang, S.M., Choi, M., Park, N.G.,** 2015, Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(27), 8696–8699pp.
- Ali, N., Attique, S., Rauf, S., Wang, X., Khesro, A., Ali, S., Asghar, M.I., Yang, S., Lund, P.D., Wu, H.,** 2020, The effect of dodecylammonium chloride on the film morphology, crystallinity, and performance of lead-free Bi-based solution-processed photovoltaics devices, *Sol. Energy*, 207(July), 1356–1363pp.
- Alsayegh, S.O., Varjian, R., Alsalik, Y., Katsiev, K., Isimjan, T.T., Idriss, H.,** 2020, Methanol Production Using Ultrahigh Concentrated Solar Cells: Hybrid Electrolysis and CO₂ Capture, *ACS Energy Lett.*, 5(2), 540–544pp.
- Anaya, M., Lozano, G., Calvo, M.E., Míguez, H.,** 2017, ABX₃ Perovskites for Tandem Solar Cells, *Joule*, 1(4), 769–793pp.
- Aranda, C., Bisquert, J., Guerrero, A.,** 2019, Impedance spectroscopy of perovskite/contact interface: Beneficial chemical reactivity effect, *J. Chem. Phys.*, 151(12), p. 124201.
- Babayigit, A., Duy Thanh, D., Ethirajan, A., Manca, J., Muller, M., Boyen, H.G., Conings, B.,** 2016, Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*, *Sci. Rep.*, 6, 1–11pp.
- Bahadur, J., Ghahremani, A.H., Gupta, S., Druffel, T., Sunkara, M.K., Pal, K.,** 2019, Enhanced moisture stability of MAPbI₃ perovskite solar cells through Barium doping, *Sol. Energy*, 190(July 2018), 396–404pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bai, Y., Dong, Q., Shao, Y., Deng, Y., Wang, Q., Shen, L., Wang, D., Wei, W., Huang, J.**, 2016, Enhancing stability and efficiency of perovskite solar cells with crosslinkable silane-functionalized and doped fullerene, *Nat. Commun.*, 7, 1–9pp.
- Baldo, M.A., Forrest, S.R.**, 2001, Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 64(8), 1–17pp.
- Bhorde, A., Nair, S., Borate, H., Pandharkar, S., Aher, R., Punde, A., Waghmare, A., Shinde, P., Vairale, P., Waykar, R., Doiphode, V., Jadkar, V., Hase, Y., Rondiya, S., Patil, N., Prasad, M., Jadkar, S.**, 2020, Highly stable and Pb-free bismuth-based perovskites for photodetector applications, *New J. Chem.*, 44, p.11282-11290.
- Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Pitarch, Á., Bolink, H.J.**, 2006, Negative capacitance caused by electron injection through interfacial states in organic light-emitting diodes, *Chem. Phys. Lett.*, 422(1–3), 184–191pp.
- Breid, D., Crosby, A.J.**, 2011, Effect of stress state on wrinkle morphology, *Soft Matter*, 7(9), 4490–4496pp.
- Bu, T., Wu, L., Liu, X., Yang, X., Zhou, P., Yu, X., Qin, T., Shi, J., Wang, S., Li, S., Ku, Z., Peng, Y., Huang, F., Meng, Q., Cheng, Y.B., Zhong, J.**, 2017, Synergic Interface Optimization with Green Solvent Engineering in Mixed Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 7(20), p. 1700576.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M.**, 2013, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499(7458), 316–319pp.
- Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G., Terraneo, G.**, 2016, The halogen bond, *Chem. Rev.*, 116(4), 2478–2601pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chang, X.**, 2019, in Physics Cycle XXXI TITLE OF THE PHD THESIS Preparation and characterization of layered two-dimensional germanium halide perovskite PhD Student: Xueqing Chang Coordinator of the PhD Programme Prof . Paolo Ruggerone Supervisors Final exam . Academic Year (January), p.24.
- Chen, C., Song, Z., Xiao, C., Zhao, D., Shrestha, N., Li, C., Yang, G., Yao, F., Zheng, X., Ellingson, R.J., Jiang, C.S., Al-Jassim, M., Zhu, K., Fang, G., Yan, Y.**, 2019, Achieving a high open-circuit voltage in inverted wide-bandgap perovskite solar cells with a graded perovskite homojunction, *Nano Energy*, 61(March), 141–147pp.
- Chen, Q., Ke, J.C.R., Wang, D., Mokhtar, M.Z., Thomas, A.G., Liu, Z.**, 2021, Impact of halide additives on green antisolvent and high-humidity processed perovskite solar cells, *Appl. Surf. Sci.*, 536(September 2020), 147949p.
- Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H.S., Wang, H.H., Liu, Y., Li, G., Yang, Y.**, 2014, Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process, *J. Am. Chem. Soc.*, 136(2), 622–625pp.
- Chen, W., Wu, Y., Yue, Y., Liu, J., Zhang, W., Yang, X., Chen, H., Bi, E., Ashraf, I., Grätzel, M., Han, L.**, 2015, Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, *Science (80-.)*, 350(6263), 944–948pp.
- Chen, X., Myung, Y., Thind, A., Gao, Z., Yin, B., Shen, M., Cho, S.B., Cheng, P., Sadtler, B., Mishra, R., Banerjee, P.**, 2017, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of methylammonium bismuth iodide thin films, *J. Mater. Chem. A*, 5(47), 24728–24739pp.
- Cheng, Y., Xu, X., Xie, Y., Li, H.W., Qing, J., Ma, C., Lee, C.S., So, F., Tsang, S.W.**, 2017, 18% High-Efficiency Air-Processed Perovskite Solar Cells Made in a Humid Atmosphere of 70% RH, *Sol. RRL*, 1(9), p. 1700097.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cho, H., Jeong, S.H., Park, M.H., Kim, Y.H., Wolf, C., Lee, C.L., Heo, J.H., Sadhanala, A., Myoung, N.S., Yoo, S., Im, S.H., Friend, R.H., Lee, T.W.,** 2015, Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes, *Science* (80-.), 350(6265), 1222–1225pp.
- Costa, P.J.,** 2019, The halogen bond: Nature and applications, *Phys. Sci. Rev.*, 2(11), 1–16pp.
- Crovetto, A., Hajjifarassar, A., Hansen, O., Seger, B., Chorkendorff, I., Vesborg, P.C.K.,** 2020, Parallel Evaluation of the BiI₃, BiOI, and Ag₃BiI₆ Layered Photoabsorbers, *Chem. Mater.*, 32(8), 3385–3395pp.
- Deepa, M., Salado, M., Calio, L., Kazim, S., Shivaprasad, S.M., Ahmad, S.,** 2017, Cesium power: Low Cs⁺ levels impart stability to perovskite solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(5), 4069–4077pp.
- Deng, Y., van Brackle, C.H., Dai, X., Zhao, J., Chen, B., Huang, J.,** 2019, Tailoring solvent coordination for high-speed, room-temperature blading of perovskite photovoltaic films, *Sci. Adv.*, 5(12), 1–9pp.
- Dong, X., Zhang, W., Cui, W., Sun, Y., Huang, H., Wu, Z., Dong, F.,** 2017, Pt quantum dots deposited on N-doped (BiO)₂CO₃: Enhanced visible light photocatalytic NO removal and reaction pathway, *Catal. Sci. Technol.*, 7(6), 1324–1332pp.
- Eckhardt, K., Bon, V., Getzschmann, J., Grothe, J., Wisser, F.M., Kaskel, S.,** 2016, Crystallographic insights into (CH₃NH₃)₃(Bi₂I₉): A new lead-free hybrid organic-inorganic material as a potential absorber for photovoltaics, *Chem. Commun.*, 52(14), 3058–3060pp.
- Filip, M.R., Eperon, G.E., Snaith, H.J., Giustino, F.,** 2014, Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps, *Nat. Commun.*, 5, p. 5757.
- Frost, J.M., Butler, K.T., Walsh, A.,** 2014, Molecular ferroelectric contributions to anomalous hysteresis in hybrid perovskite solar cells, *APL Mater.*, 2(8), p. 081506.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fu, W., Yan, J., Zhang, Z., Ye, T., Liu, Y., Wu, J., Yao, J., Li, C.Z., Li, H., Chen, H.**, 2016, Controlled crystallization of CH₃NH₃PbI₃ films for perovskite solar cells by various PbI₂(X) complexes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 155, 331–340pp.
- Gao, Y., Yang, F., Yu, Q., Fan, R., Yang, M., Rao, S., Lan, Q., Yang, Zhanjun, Yang, Zhenquan**, 2019, Three-dimensional porous Cu@Cu₂O aerogels for direct voltammetric sensing of glucose, *Microchim. Acta*, 186(3), p.186-192.
- Gardner, K.L., Tait, J.G., Merckx, T., Qiu, W., Paetzold, U.W., Kootstra, L., Jaysankar, M., Gehlhaar, R., Cheyns, D., Heremans, P., Poortmans, J.**, 2016, Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics, *Adv. Energy Mater.*, 6(14), p.1600386.
- Gautam, S.K., Kim, M., Miquita, D.R., Bourée, J.E., Geffroy, B., Plantevin, O.**, 2020, Reversible Photoinduced Phase Segregation and Origin of Long Carrier Lifetime in Mixed-Halide Perovskite Films, *Adv. Funct. Mater.*, 30(28), 1–10pp.
- Ge, X., Qu, X., He, L., Sun, Y., Guan, X., Pang, Z., Wang, C., Yang, L., Wang, F., Rosei, F.**, 2019, 3D low toxicity Cu-Pb binary perovskite films and their photoluminescent/photovoltaic performance, *J. Mater. Chem. A*, 7(48), 27225–27235pp.
- Ghosh, B.**, 2019, Bismuth Halide Semiconductors – a Combined Theoretical and Experimental Approach for Photovoltaics, Nanyang Technological University, Singapore, p28.
- Glemser, O., Saur, H.**, 1963, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Ed. Edited by G. Brauer, *Acad. Press*, 1, 1035–1036pp.
- Guerrero, A., Garcia-Belmonte, G., Mora-Sero, I., Bisquert, J., Kang, Y.S., Jacobsson, T.J., Correa-Baena, J.P., Hagfeldt, A.**, 2016, Properties of Contact and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements, *J. Phys. Chem. C*, 120(15), 8023–8032pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hamdeh, U.H.**, 2019, Solution-processed bismuth halide thin film semiconductors for photovoltaic application 168p.
- Hamdeh, U.H., Nelson, R.D., Ryan, B.J., Panthani, M.G.**, 2019a, Effects of Solvent Coordination Strength on the Morphology of Solution-Processed BiI₃ Thin Films, *J. Phys. Chem. C*, 123(22), 13394–13400pp.
- Hamdeh, U.H., Nelson, R.D., Ryan, B.J., Panthani, M.G.**, 2017, Solution-processed BiI₃ solar cells, *2017 IEEE 44th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2017*, 3, 1–3pp.
- Hamdeh, U.H., Ryan, B.J., Nelson, R.D., Zembrzuski, M., Slobidsky, J., Prince, K.J., Cleveland, I., Vela-Ramirez, A., Hillier, A.C., Panthani, M.G.**, 2019b, Solution-Processed Bismuth Halide Perovskite Thin Films: Influence of Deposition Conditions and A-Site Alloying on Morphology and Optical Properties, *J. Phys. Chem. Lett.*, 10(11), 3134–3139pp.
- Hamdeh, U.H., Ryan, B.J., Nelson, R.D., Zembrzuski, M., Slobidsky, J., Prince, K.J., Cleveland, I., Vela-Ramirez, A., Hillier, A.C., Panthani, M.G.**, 2019c, Solution-Processed Bismuth Halide Perovskite Thin Films: Influence of Deposition Conditions and A-Site Alloying on Morphology and Optical Properties, *J. Phys. Chem. Lett.*, 10(11), 3134–3139pp.
- Han, G., Hadi, H.D., Bruno, A., Kulkarni, S.A., Koh, T.M., Wong, L.H., Soci, C., Mathews, N., Zhang, S., Mhaisalkar, S.G.**, 2018, Additive Selection Strategy for High Performance Perovskite Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C*, 122(25), 13884–13893pp.
- Han, Y., Meyer, S., Dkhissi, Y., Weber, K., Pringle, J.M., Bach, U., Spiccia, L., Cheng, Y.B.**, 2015, Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity, *J. Mater. Chem. A*, 3(15), 8139–8147pp.
- Hauchecorne, D., Herrebout, W.A.**, 2013, Experimental characterization of C-X···Y-C (X = Br, I; Y = F, Cl) halogen-halogen bonds, *J. Phys. Chem. A*, 117(45), 11548–11557pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Haynes, W.M.**, 2016, CRC Handbook Chemistry and Physics, *CRC Press*, 2670p.
- Heidary, N., Beyer, A., Volz, K., Heine, J.**, 2017, Towards the liquid phase exfoliation of bismuth iodide, *Dalt. Trans.*, 46(26), 8359–8362pp.
- Hendriks, K.H., Van Franeker, J.J., Bruijnaers, B.J., Anta, J.A., Wienk, M.M., Janssen, R.A.J.**, 2017, 2-Methoxyethanol as a new solvent for processing methylammonium lead halide perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 5(5), 2346–2354pp.
- Hodgkins, T.L., Savory, C.N., Bass, K.K., Seckman, B.L., Scanlon, D.O., Djurovich, P.I., Thompson, M.E., Melot, B.C.**, 2019, Anionic order and band gap engineering in vacancy ordered triple perovskites, *Chem. Commun.*, 55(21), 3164–3167pp.
- Hosseini, S.S., Adelifard, M., Ataei, M.**, 2019, An investigation on physical properties of Ag₂BiI₅ absorber layers synthesized by microwave assisted spin coating technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 30(5), 5021–5029pp.
- Hu, Z., Wang, Z., Kapil, G., Ma, T., Iikubo, S., Minemoto, T., Yoshino, K., Toyoda, T., Shen, Q., Hayase, S.**, 2018, Solution-Processed Air-Stable Copper Bismuth Iodide for Photovoltaics, *ChemSusChem*, 11(17), 2930–2935pp.
- Idígoras, J., Todinova, A., Sánchez-Valencia, J.R., Barranco, A., Borrás, A., Anta, J.A.**, 2016, The interaction between hybrid organic-inorganic halide perovskite and selective contacts in perovskite solar cells: An infrared spectroscopy study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(19), 13583–13590pp.
- Itoh, A., Miura, T., Tada, N.**, 2014, Oxidation of Carbon-Halogen Bonds, *Compr. Org. Synth. Second Ed.*, 7, 744–769pp.
- Jain, S.M., Edvinsson, T., Durrant, J.R.**, 2019, Green fabrication of stable lead-free bismuth based perovskite solar cells using a non-toxic solvent, *Commun. Chem.*, 2(1), 1–7pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jain, S.M., Phuyal, D., Davies, M.L., Li, M., Philippe, B., De Castro, C., Qiu, Z., Kim, J., Watson, T., Tsoi, W.C., Karis, O., Rensmo, H., Boschloo, G., Edvinsson, T., Durrant, J.R.**, 2018, An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability, *Nano Energy*, 49(April), 614–624pp.
- Jeon, N.J., Noh, J.H., Kim, Y.C., Yang, W.S., Ryu, S., Seok, S. II**, 2014a, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nat. Mater.*, 13(9), 897–903pp.
- Jeon, N.J., Noh, J.H., Kim, Y.C., Yang, W.S., Ryu, S., Seok, S. II**, 2014b, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nat. Mater.*, 13(9), 897–903pp.
- Ji, Y., Wang, M., Yang, Z., Qiu, H., Ji, S., Dou, J., Gaponenko, N. V.**, 2020, Highly stable Na: $\text{CsPb}(\text{Br},\text{I})_3@ \text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites prepared by a pre-protection strategy, *Nanoscale*, 12(11), 6403–6410pp.
- Johansson, M.B., Philippe, B., Banerjee, A., Phuyal, D., Mukherjee, S., Chakraborty, S., Cameau, M., Zhu, H., Ahuja, R., Boschloo, G., Rensmo, H., Johansson, E.M.J.**, 2019, Cesium Bismuth Iodide Solar Cells from Systematic Molar Ratio Variation of CsI and BiI_3 , *Inorg. Chem.*, 58(18), 12040–12052pp.
- Johansson, M.B., Zhu, H., Johansson, E.M.J.**, 2016, Extended Photo-Conversion Spectrum in Low-Toxic Bismuth Halide Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(17), 3467–3471pp.
- Kamminga, M.E., Stroppa, A., Picozzi, S., Chislov, M., Zvereva, I.A., Baas, J., Meetsma, A., Blake, G.R., Palstra, T.T.M.**, 2017, Polar Nature of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Perovskite-Like Hybrids, *Inorg. Chem.*, 56(1), 33–41pp.
- Karmakar, A., Dodd, M.S., Agnihotri, S., Ravera, E., Michaelis, V.K.**, 2018, Cu(II)-Doped $\text{Cs}_2\text{SbAgCl}_6$ Double Perovskite: A Lead-Free, Low-Bandgap Material, *Chem. Mater.*, 30(22), 8280–8290pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khan, J., Arsalan, M.H.**, 2016, Solar power technologies for sustainable electricity generation - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 55, 414–425pp.
- Khazaei, M., Sardashti, K., Chung, C.C., Sun, J.P., Zhou, H., Bergmann, E., Dunlap-Shohl, W.A., Han, Q., Hill, I.G., Jones, J.L., Lupascu, D.C., Mitzi, D.B.**, 2019, Dual-source evaporation of silver bismuth iodide films for planar junction solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 7(5), 2095–2105pp.
- Kheralla, A., Chetty, N.**, 2021, A review of experimental and computational attempts to remedy stability issues of perovskite solar cells, *Heliyon*, 7(2), e06211p.
- Kim, H. Do, Ohkita, H., Benten, H., Ito, S.**, 2016, Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells with Different Grain Sizes, *Adv. Mater.*, 28(5), 917–922pp.
- Kim, Y., Yang, Z., Jain, A., Voznyy, O., Kim, G.H., Liu, M., Quan, L.N., García de Arquer, F.P., Comin, R., Fan, J.Z., Sargent, E.H.**, 2016, Pure Cubic-Phase Hybrid Iodobismuthates AgBi₂I₇ for Thin-Film Photovoltaics, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 55(33), 9586–9590pp.
- Kim, Y.C., Jeon, N.J., Noh, J.H., Yang, W.S., Seo, J., Yun, J.S., Ho-Baillie, A., Huang, S., Green, M.A., Seidel, J., Ahn, T.K., Seok, S. II**, 2016, Beneficial Effects of PbI₂ Incorporated in Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 6(4), 1–8pp.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T.**, 2009, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(17), 6050–6051pp.
- Kong, Y., Sun, H., Fan, W., Wang, L., Zhao, H., Zhao, X., Yuan, S.**, 2017, Enhanced photoelectrochemical performance of tungsten oxide film by bifunctional Au nanoparticles, *RSC Adv.*, 7(25), 15201–15210pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kornblum, N., Jones, W.J., Anderson, G.J.**, 1959, A new and selective method of oxidation. the conversion of alkyl halides and alkyl tosylates to aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, 81(15), 4113–4114pp.
- Koushik, D., Hazendonk, L., Zardetto, V., Vandalon, V., Verheijen, M.A., Kessels, W.M.M., Creatore, M.**, 2019, Chemical Analysis of the Interface between Hybrid Organic-Inorganic Perovskite and Atomic Layer Deposited Al₂O₃, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11(5), 5526–5535pp.
- Krishnamoorthy, T., Ding, H., Yan, C., Leong, W.L., Baikie, T., Zhang, Z., Sherburne, M., Li, S., Asta, M., Mathews, N., Mhaisalkar, S.G.**, 2015, Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications, *J. Mater. Chem. A*, 3(47), 23829–23832pp.
- Lee, C.H., Guo, F.G., Chu, C.C.**, 2012, The Thickness Dependent of Optical Properties, Resistance, Strain and Morphology of Mo Thin Films for The Back Contact of CIGS Solar Cells, *Chinese J. Phys.*, 50(2), 311–321pp.
- Lee, H.B., Jeon, M.K., Kumar, N., Tyagi, B., Kang, J.W.**, 2019, Boosting the Efficiency of SnO₂-Triple Cation Perovskite System Beyond 20% Using Nonhalogenated Antisolvent, *Adv. Funct. Mater.*, 29(32), 1–13pp.
- Lee, J., Baik, S.**, 2018, Enhanced crystallinity of CH₃NH₃PbI₃ by the pre-coordination of PbI₂-DMSO powders for highly reproducible and efficient planar heterojunction perovskite solar cells, *RSC Adv.*, 8(2), 1005–1013pp.
- Lee, J.W., Kim, H.S., Park, N.G.**, 2016, Lewis Acid-Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells, *Acc. Chem. Res.*, 49(2), 311–319pp.
- Lee, K.M., Lin, C.J., Liou, B.Y., Yu, S.M., Hsu, C.C., Suryanarayanan, V., Wu, M.C.**, 2017, Selection of anti-solvent and optimization of dropping volume for the preparation of large area sub-module perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 172(August), 368–375pp.
- Lee, M.M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T.N., Snaith, H.J.**, 2012, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science (80-.)*, 338(6107), 643–647pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lei, Y., Wang, G., Song, S., Fan, W., Pang, M., Tang, J., Zhang, H.**, 2010, Room temperature, template-free synthesis of BiOI hierarchical structures: Visible-light photocatalytic and electrochemical hydrogen storage properties, *Dalt. Trans.*, 39(13), 3273–3278pp.
- Leijtens, T., Prasanna, R., Gold-Parker, A., Toney, M.F., McGehee, M.D.**, 2017, Mechanism of Tin Oxidation and Stabilization by Lead Substitution in Tin Halide Perovskites, *ACS Energy Lett.*, 2(9), 2159–2165pp.
- Li, F., Fan, H., Wang, P., Li, X., Song, Y., Jiang, K.J.**, 2019, Improved film morphology of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ via cation displacement approach for lead-free perovskite solar cells, *J. Mater. Sci.*, 54(14), 10371–10378pp.
- Li, J., Cao, H.L., Jiao, W. Bin, Wang, Q., Wei, M., Cantone, I., Lü, J., Abate, A.**, 2020, Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold, *Nat. Commun.*, 11(1), 1–5pp.
- Li, J., Yang, R., Que, L., Wang, Y., Wang, F., Wu, J., Li, S.**, 2019, Optimization of anti-solvent engineering toward high performance perovskite solar cells, *J. Mater. Res.*, 34(14), 2416–2424pp.
- Li, T.**, 2019, Study of Bismuth-based Perovskite-like Materials for Solar Cell and Supercapacitor Applications The University of Edinburgh, p4.
- Li, W., Fan, J., Li, J., Mai, Y., Wang, L.**, 2015, Controllable grain morphology of perovskite absorber film by molecular self-assembly toward efficient solar cell exceeding 17%, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(32), 10399–10405pp.
- Li, Z., Yang, M., Park, J.S., Wei, S.H., Berry, J.J., Zhu, K.**, 2016, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chem. Mater.*, 28(1), 284–292pp.
- Liang, L., Gao, P.**, 2018, Lead-Free Hybrid Perovskite Absorbers for Viable Application: Can We Eat the Cake and Have It too?, *Adv. Sci.*, 5(2), p.1700331.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Liu, D., Gangishetty, M.K., Kelly, T.L.**, 2014, Effect of CH₃NH₃PbI₃ thickness on device efficiency in planar heterojunction perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2(46), 19873–19881pp.
- Liu, D., Li, S., Zhang, P., Wang, Y., Zhang, R., Sarvari, H., Wang, F., Wu, J., Wang, Z., Chen, Z.D.**, 2017, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with Li-doped compact TiO₂ layer, *Nano Energy*, 31(August 2016), 462–468pp.
- Liu, M., Chen, Z., Yang, Y., Yip, H.L., Cao, Y.**, 2019, Reduced open-circuit voltage loss for highly efficient low-bandgap perovskite solar cells: Via suppression of silver diffusion, *J. Mater. Chem. A*, 7(29), 17324–17333pp.
- Liu, Y., Lu, H., Niu, J., Zhang, H., Lou, S., Gao, C., Zhan, Y., Zhang, X., Jin, Q., Zheng, L.**, 2018, Temperature-dependent photoluminescence spectra and decay dynamics of MAPbBr₃ and MAPbI₃ thin films, *AIP Adv.*, 8(9), p.095108.
- Liu, Z., Qiu, L., Juarez-Perez, E.J., Hawash, Z., Kim, T., Jiang, Y., Wu, Z., Raga, S.R., Ono, L.K., Liu, S. (Frank), Qi, Y.**, 2018, Gas-solid reaction based over one-micrometer thick stable perovskite films for efficient solar cells and modules, *Nat. Commun.*, 9(1), 1–11pp.
- Maiti, A., Paul, G., Bhunia, H., Pal, A.J.**, 2019, Band-edges of bismuth-based ternary halide perovskites (A₃Bi₂I₉) through scanning tunneling spectroscopy vis-à-vis impact of defects in limiting the performance of solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 200(May), 109941p.
- Mali, S.S., Kim, H., Kim, D.H., Kook Hong, C.**, 2017, Anti-Solvent Assisted Crystallization Processed Methylammonium Bismuth Iodide Cuboids towards Highly Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells, *ChemistrySelect*, 2(4), 1578–1585pp.
- Malinkiewicz, O., Yella, A., Lee, Y.H., Espallargas, G.M., Graetzel, M., Nazeeruddin, M.K., Bolink, H.J.**, 2014, Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers, *Nat. Photonics*, 8(2), 128–132pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mansour, M., Benyamina, I., Benalioua, B., Bentouami, A., Boury, B., Hentit, H., Lippens, P.E.**, 2020, Combined effect between PVP and glass wool for improvement of the photocatalytic activity under visible light of bismuth (III) oxyhalide and access to α -Bi₂O₃-BiOI-BiOBr, *Appl. Surf. Sci.*, 534(July), 147577p.
- Mashadieva, L.F., Aliev, Z.S., Shevelkov, A. V., Babanly, M.B.**, 2013, Experimental investigation of the Ag-Bi-I ternary system and thermodynamic properties of the ternary phases, *J. Alloys Compd.*, 551, 512–520pp.
- Matsui, T., Yamamoto, T., Nishihara, T., Morisawa, R., Yokoyama, T., Sekiguchi, T., Negami, T.**, 2019, Compositional Engineering for Thermally Stable, Highly Efficient Perovskite Solar Cells Exceeding 20% Power Conversion Efficiency with 85 °C/85% 1000 h Stability, *Adv. Mater.*, 31(10), 3–8pp.
- McCall, K.M., Stoumpos, C.C., Kontsevoi, O.Y., Alexander, G.C.B., Wessels, B.W., Kanatzidis, M.G.**, 2019, From 0D Cs₃Bi₂I₉ to 2D Cs₃Bi₂I₆Cl₃: Dimensional Expansion Induces a Direct Band Gap but Enhances Electron-Phonon Coupling, *Chem. Mater.*, 31(7), 2644–2650pp.
- Mehdi, H., Mhamdi, A., Bouazizi, A.**, 2020, Effect of perovskite precursor ratios and solvents volume on the efficiency of MAPbI₃-xCl_x mixed halide perovskite solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 109(January), 104915p.
- Menapace, I., Yiming, W., Masad, E.**, 2017, Chemical analysis of surface and bulk of asphalt binders aged with accelerated weathering tester and standard aging methods, *Fuel*, 202, 366–379pp.
- Momblona, C., Kanda, H., Sutanto, A.A., Mensi, M., Roldán-Carmona, C., Nazeeruddin, M.K.**, 2020, Co-evaporation as an optimal technique towards compact methylammonium bismuth iodide layers, *Sci. Rep.*, 10(1), 1–8pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Müller, C., Glaser, T., Plogmeyer, M., Sendner, M., Döring, S., Bakulin, A.A., Brzuska, C., Scheer, R., Pshenichnikov, M.S., Kowalsky, W., Pucci, A., Lovrinčić, R.,** 2015, Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous, *Chem. Mater.*, 27(22), 7835–7841pp.
- Nayak, P.K., Moore, D.T., Wenger, B., Nayak, S., Haghghirad, A.A., Fineberg, A., Noel, N.K., Reid, O.G., Rumbles, G., Kukura, P., Vincent, K.A., Snaith, H.J.,** 2016, Mechanism for rapid growth of organic-inorganic halide perovskite crystals, *Nat. Commun.*, 7, 1–8pp.
- Neamen, D.A.,** 2006, Semiconductor Physics and Devices Basic Principles, Materials Today, 9288.
- Niu, G., Li, W., Meng, F., Wang, L., Dong, H., Qiu, Y.,** 2014, Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2(3), 705–710pp.
- NREL,** 2020, Best Research-Cell Efficiencies: Rev. 04-06-2020, *Best Res. Effic. Chart | Photovolt. Res. | NREL*,
- Oertel, R.P.,** 1970, Vibrational spectra of dimethyl sulfoxide complexes of antimony (III) and bismuth (III) halides, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, 26(3), 659–669pp.
- Ou, Q., Bao, X., Zhang, Y., Shao, H., Xing, G., Li, X., Shao, L., Bao, Q.,** 2019, Band structure engineering in metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications, *Nano Mater. Sci.*, 1(4), 268–287pp.
- Paek, S., Schouwink, P., Athanasopoulou, E.N., Cho, K.T., Grancini, G., Lee, Y., Zhang, Y., Stellacci, F., Nazeeruddin, M.K., Gao, P.,** 2017, From Nano- to Micrometer Scale: The Role of Antisolvent Treatment on High Performance Perovskite Solar Cells, *Chem. Mater.*, 29(8), 3490–3498pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pai, N., Lu, J., Gengenbach, T.R., Seeber, A., Chesman, A.S.R., Jiang, L., Senevirathna, D.C., Andrews, P.C., Bach, U., Cheng, Y.B., Simonov, A.N.,** 2019, Silver Bismuth Sulfoiodide Solar Cells: Tuning Optoelectronic Properties by Sulfide Modification for Enhanced Photovoltaic Performance, *Adv. Energy Mater.*, 9(5), 1–11pp.
- Pandiyarajan, M., Manobalaji, G., Senthilkumar, M., Babu, S.M., Subashchandran, S.,** 2019, Effect of CH₃NH₃I vapour evaporation temperature on the quality of the lead-free bismuth based perovskites thin-films, *Mater. Res. Express*, 6(6), p. 066418.
- Park, B.W., Philippe, B., Zhang, X., Rensmo, H., Boschloo, G., Johansson, E.M.J.,** 2015, Bismuth Based Hybrid Perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application, *Adv. Mater.*, 27(43), 6806–6813pp.
- Parveen, S., Paul, K.K., Giri, P.K.,** 2020, Precise Tuning of the Thickness and Optical Properties of Highly Stable 2D Organometal Halide Perovskite Nanosheets through a Solvothermal Process and Their Applications as a White LED and a Fast Photodetector, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12(5), 6283–6297pp.
- Politzer, P., Lane, P., Concha, M.C., Ma, Y., Murray, J.S.,** 2007, An overview of halogen bonding, *J. Mol. Model.*, 13(2), 305–311pp.
- Polman, A., Knight, M., Garnett, E.C., Ehrler, B., Sinke, W.C.,** 2016, Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges, *Science* (80-.), 352(6283), p. 352,aad4424.
- Prochowicz, D., Tavakoli, M.M., Solanki, A., Goh, T.W., Pandey, K., Sum, T.C., Saliba, M., Yadav, P.,** 2018, Understanding the effect of chlorobenzene and isopropanol anti-solvent treatments on the recombination and interfacial charge accumulation in efficient planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 6(29), 14307–14314pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Qu, N., Lei, Y., Yang, X., Hu, X., Zhao, W., Zhao, C., Zheng, Z.**, 2020, From BiI₃ to CuBiI₄: A striking improvement in the photoelectric performance of a novel photodetector candidate, *J. Mater. Chem. C*, 8(25), 8451–8456pp.
- Ren, X., Yao, J., Cai, L., Li, J., Cao, X., Zhang, Y., Wang, B., Wei, Y.**, 2019, Band gap engineering of BiOI: Via oxygen vacancies induced by graphene for improved photocatalysis, *New J. Chem.*, 43(3), 1523–1530pp.
- 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.**, 2016, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.*, 9(6), 1989–1997pp.
- Salim, K.M.M., Koh, T.M., Bahulayan, D., Harikesh, P.C., Jamaludin, N.F., Febriansyah, B., Bruno, A., Mhaisalkar, S., Mathews, N.**, 2018, Extended absorption window and improved stability of cesium-based triple-cation perovskite solar cells passivated with perfluorinated organics, *ACS Energy Lett.*, 3(5), 1068–1076pp.
- Sanches, A.W.P., Da Silva, M.A.T., Cordeiro, N.J.A., Urbano, A., Lourenço, S.A.**, 2019, Effect of intermediate phases on the optical properties of PbI₂-rich CH₃NH₃PbI₃ organic-inorganic hybrid perovskite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21(9), 5253–5261pp.
- Sanders, S., Stümmler, D., Pfeiffer, P., Ackermann, N., Simkus, G., Heuken, M., Baumann, P.K., Vescan, A., Kalisch, H.**, 2019, Chemical Vapor Deposition of Organic-Inorganic Bismuth-Based Perovskite Films for Solar Cell Application, *Sci. Rep.*, 9(1), 1–8pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sansom, H.C., Longo, G., Wright, A.D., Buizza, L.R. V, Mahesh, S., Wenger, B., Zanella, M., Abdi-jalebi, M., Pitcher, M.J., Dyer, M.S., Manning, T.D., Friend, R.H., Herz, L.M., Snaith, H.J., Claridge, J.B., Rosseinsky, M.J.,** 2021, Highly Absorbing Lead-Free Semiconductor $\text{Cu}_2\text{AgBiI}_6$ for Photovoltaic Applications from the Quaternary $\text{CuI} - \text{AgI} - \text{BiI}_3$ Phase Space, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 10, 3983–3992.
- Seo, Y., Ha, S.R., Yoon, S., Jeong, S.M., Choi, H., Kang, D.W.,** 2020, Dynamic casting in combination with ramped annealing process for implementation of inverted planar Ag_3BiI_6 rudorffite solar cells, *J. Power Sources*, 453(February), 227903p.
- Shao, S., Loi, M.A.,** 2020, The Role of the Interfaces in Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater. Interfaces*, 7(1), p. 7, 1901469.
- Singh, T., Kulkarni, A., Ikegami, M., Miyasaka, T.,** 2016, Effect of Electron Transporting Layer on Bismuth-Based Lead-Free Perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ for Photovoltaic Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(23), 14542–14547pp.
- Sofia, S.E., Wang, H., Bruno, A., Cruz-Campa, J.L., Buonassisi, T., Peters, I.M.,** 2020, Roadmap for cost-effective, commercially-viable perovskite silicon tandems for the current and future PV market, *Sustain. Energy Fuels*, 4(2), 852–862pp.
- Stranks, S.D., Eperon, G.E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M.J.P., Leijtens, T., Herz, L.M., Petrozza, A., Snaith, H.J.,** 2013, Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber, *Science (80-.)*, 342(6156), 341–344pp.
- Stümmler, D., Sanders, S., Mühlenbruch, S., Pfeiffer, P., Simkus, G., Heuken, M., Vescan, A., Kalisch, H.,** 2019, Fabrication of Methylammonium Bismuth Iodide Layers Employing Methylamine Vapor Exposure 1900169, 1–5pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sun, E., Tan, J., Zhang, D., Wang, W., Mu, S.**, 2019, Study on Productivity Model of Herringbone-Like Laterals Wells and Optimization of Morphological Parameters Considering Threshold Pressure Gradient in Heavy Oil Reservoirs, *World J. Eng. Technol.*, 07(02), 302–313pp.
- Sun, Y., Fang, X., Ma, Z., Xu, L., Lu, Y., Yu, Q., Yuan, N., Ding, J.**, 2017, Enhanced UV-light stability of organometal halide perovskite solar cells with interface modification and a UV absorption layer, *J. Mater. Chem. C*, 5(34), 8682–8687pp.
- Tan, W., Bowring, A.R., Meng, A.C., McGehee, M.D., McIntyre, P.C.**, 2018, Thermal Stability of Mixed Cation Metal Halide Perovskites in Air, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(6), 5485–5491pp.
- Tang, M., Science, M.**, 2019, Hybrid Lead Halide Perovskite and Bismuth-Based Perovskite-Inspired Photovoltaics : In Situ Diagnostics from Lab-Scale Spin Coating to Scalable Blade Coating (October), p.29.
- Tang, M.C., Barrit, D., Munir, R., Li, R., Barbé, J.M., Smilgies, D.M., Del Gobbo, S., Anthopoulos, T.D., Amassian, A.**, 2019, Bismuth-Based Perovskite-Inspired Solar Cells: In Situ Diagnostics Reveal Similarities and Differences in the Film Formation of Bismuth- and Lead-Based Films, *Sol. RRL*, 3(7), p. 1800305.
- Tang, Y., Mak, C.H., Liu, R., Wang, Z., Ji, L., Song, H., Tan, C., Barrière, F., Hsu, H.Y.**, 2020, In Situ Formation of Bismuth-Based Perovskite Heterostructures for High-Performance Cocatalyst-Free Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Adv. Funct. Mater.*, 30(52), 1–9pp.
- Tavakoli, M.M., Tsui, K.H., Zhang, Q., He, J., Yao, Y., Li, D., Fan, Z.**, 2015, Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells with Antireflection and Self-Cleaning Nanostructures, *ACS Nano*, 9(10), 10287–10295pp.
- Teymourinia, H., Gonzales, C., Gallardo, J.J., Salavati-Niasari, M., Bisquert, J., Navas, J., Guerrero, A.**, 2021, Interfacial Passivation of Perovskite Solar Cells by Reactive Ion Scavengers, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4, 2, 1078–1084.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Torasell, K.**, 1966, Mechanism of Dimethylsulfoxide oxidations, 1966 (37), p. Lw-44-45-4451,
- Trotochaud, L., Head, A.R., Pletincx, S., Karslıoğlu, O., Yu, Y., Waldner, A., Kyhl, L., Hauffman, T., Terryn, H., Eichhorn, B., Bluhm, H.**, 2018, Water Adsorption and Dissociation on Polycrystalline Copper Oxides: Effects of Environmental Contamination and Experimental Protocol, *J. Phys. Chem. B*, 122(2), 1000–1008pp.
- Turkevych, I., Kazaoui, S., Ito, E., Urano, T., Yamada, K., Tomiyasu, H., Yamagishi, H., Kondo, M., Aramaki, S.**, 2017, Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites, *ChemSusChem*, 10(19), 3754–3759pp.
- Tyagi, B., Lee, H.B., Kumar, N., Kang, J.-W.**, 2020, Double-Halide Composition Engineered SnO₂-Triple Cation Perovskite Solar Cells Demonstrating Outstanding Performance and Stability, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 9, 8595–8605.
- Von Hauff, E.**, 2019, Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C*, 123(18), 11329–11346pp.
- Wang, L., Zhou, H., Hu, J., Huang, B., Sun, M., Dong, B., Zheng, G., Huang, Y., Chen, Y., Li, L., Xu, Z., Li, N., Liu, Z., Chen, Q., Sun, L.D., Yan, C.H.**, 2019, A Eu³⁺-Eu²⁺ ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells, *Science* (80-.), 363(6424), 265–270pp.
- Wei, D., Ma, F., Wang, R., Dou, S., Cui, P., Huang, H., Ji, J., Jia, E., Jia, X., Sajid, S., Elseman, A.M., Chu, L., Li, Y., Jiang, B., Qiao, J., Yuan, Y., Li, M.**, 2018, Ion-Migration Inhibition by the Cation- π Interaction in Perovskite Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, 30(31), 1–10pp.
- Wu, C., Zhang, Q., Liu, G., Zhang, Z., Wang, D., Qu, B., Chen, Z., Xiao, L.**, 2020, From Pb to Bi: A Promising Family of Pb-Free Optoelectronic Materials and Devices, *Adv. Energy Mater.*, 10(13), 1–30pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, Y., Islam, A., Yang, X., Qin, C., Liu, J., Zhang, K., Peng, W., Han, L.,** 2014, Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition, *Energy Environ. Sci.*, 7(9), 2934–2938pp.
- Wu, Z., Jiang, M., Liu, Z., Jamshaid, A., Ono, L.K., Qi, Y.,** 2020, Highly Efficient Perovskite Solar Cells Enabled by Multiple Ligand Passivation, *Adv. Energy Mater.*, 10(10), 1–5pp.
- Xia, Y., He, Z., Yang, W., Tang, B., Lu, Y., Hu, K., Su, J., Li, X.,** 2018, Effective charge separation in BiOI/Cu₂O composites with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Res. Express*, 5(2), p.
- Xie, L., Lin, K., Lu, J., Feng, W., Song, P., Yan, C., Liu, K., Shen, L., Tian, C., Wei, Z.,** 2019, Efficient and Stable Low-Bandgap Perovskite Solar Cells Enabled by a CsPbBr₃-Cluster Assisted Bottom-up Crystallization Approach, *J. Am. Chem. Soc.*, 141(51), 20537–20546pp.
- Xie, L.Q., Chen, L., Nan, Z.A., Lin, H.X., Wang, T., Zhan, D.P., Yan, J.W., Mao, B.W., Tian, Z.Q.,** 2017, Understanding the Cubic Phase Stabilization and Crystallization Kinetics in Mixed Cations and Halides Perovskite Single Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 139(9), 3320–3323pp.
- Xing, J., Zhao, C., Zou, Y., Kong, W., Yu, Z., Shan, Y., Dong, Q., Zhou, D., Yu, W., Guo, C.,** 2020, Modulating the optical and electrical properties of MAPbBr₃ single crystals via voltage regulation engineering and application in memristors, *Light Sci. Appl.*, 9(1), p.
- Yadav, P., Dar, M.I., Arora, N., Alharbi, E.A., Giordano, F., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M.,** 2017, The Role of Rubidium in Multiple-Cation-Based High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, 29(40), 1–7pp.
- Yang, J., Siempelkamp, B.D., Mosconi, E., De Angelis, F., Kelly, T.L.,** 2015, Origin of the Thermal Instability in CH₃NH₃PbI₃ Thin Films Deposited on ZnO, *Chem. Mater.*, 27(12), 4229–4236pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang, Z., Rajagopal, A., Jen, A.K.Y.**, 2017, Ideal Bandgap Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, 29(47), 1–7pp.
- Yavari, M., Mazloum-Ardakani, M., Gholipour, S., Tavakoli, M.M., Turren-Cruz, S.H., Taghavinia, N., Grätzel, M., Hagfeldt, A., Saliba, M.**, 2018, Greener, Nonhalogenated Solvent Systems for Highly Efficient Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 8(21), 1–7pp.
- Yin, M., Xie, F., Chen, H., Yang, X., Ye, F., Bi, E., Wu, Y., Cai, M., Han, L.**, 2016, Annealing-free perovskite films by instant crystallization for efficient solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 4(22), 8548–8553pp.
- Yoon, S.J., Draguta, S., Manser, J.S., Sharia, O., Schneider, W.F., Kuno, M., Kamat, P. V.**, 2016, Tracking Iodide and Bromide Ion Segregation in Mixed Halide Lead Perovskites during Photoirradiation, *ACS Energy Lett.*, 1(1), 290–296pp.
- Yuan, Y., Huang, J.**, 2016, Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability, *Acc. Chem. Res.*, 49(2), 286–293pp.
- Zeman et al.**, 2016, Solar energy, *Nature*, 249(5459), 726–729pp.
- Zhang, B., Guo, F., Xue, J., Yang, L., Zhao, Y., Ge, M., Cai, Q., Liu, B., Xie, Z., Chen, D., Lu, H., Zhang, R., Zheng, Y.**, 2017, Photoluminescence Study of the Photoinduced Phase Separation in Mixed-Halide Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ Crystals Synthesized via a Solvothermal Method, *Sci. Rep.*, 7(1), 1–8pp.
- Zhang, B., Lei, Y., Qi, R., Yu, H., Yang, X., Cai, T., Zheng, Z.**, 2019, An in-situ room temperature route to CuBiI_4 based bulk-heterojunction perovskite-like solar cells, *Sci. China Mater.*, 62(4), 519–526pp.
- Zhang, F., Lian, J., Song, J., Hao, Y., Zeng, P., Niu, H.**, 2016, Sec-Butyl alcohol assisted pinhole-free perovskite film growth for high-performance solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 4(9), 3438–3445pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhang, H., Li, D., Cheng, J., Lin, F., Mao, J., Jen, A.K.Y., Grätzel, M., Choy, W.C.H.**, 2017, Room temperature formation of organic-inorganic lead halide perovskites: design of nanostructured and highly reactive intermediates, *J. Mater. Chem. A*, 5(7), 3599–3608pp.
- Zhang, J., Zhai, G., Gao, W., Zhang, C., Shao, Z., Mei, F., Zhang, Jianbing, Yang, Y., Liu, X., Xu, B.**, 2017, Accelerated formation and improved performance of CH₃NH₃PbI₃-based perovskite solar cells via solvent coordination and anti-solvent extraction 4190–4198pp.
- Zhang, Y., Pei, Q., Liang, J., Feng, T., Zhou, X., Mao, H., Zhang, W., Hisaeda, Y., Song, X.M.**, 2015, Mesoporous TiO₂-Based Photoanode Sensitized by BiOI and Investigation of Its Photovoltaic Behavior, *Langmuir*, 31(37), 10279–10284pp.
- Zhang, Y., Seo, S., Lim, S.Y., Kim, Y., Kim, S.G., Lee, D.K., Lee, S.H., Shin, H., Cheong, H., Park, N.G.**, 2020, Achieving Reproducible and High-Efficiency (>21%) Perovskite Solar Cells with a Presynthesized FAPbI₃ Powder, *ACS Energy Lett.*, 360–366pp.
- Zhao, D., Peng, T., Lu, L., Cai, P., Jiang, P., Bian, Z.**, 2008, Effect of annealing temperature on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with mesoporous TiO₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 112(22), 8486–8494pp.
- Zhao, J., Zheng, X., Deng, Y., Li, T., Shao, Y., Gruverman, A., Shield, J., Huang, J.**, 2016, Is Cu a stable electrode material in hybrid perovskite solar cells for a 30-year lifetime?, *Energy Environ. Sci.*, 9(12), 3650–3656pp.
- Zhao, Y., Tan, H., Yuan, H., Yang, Z., Fan, J.Z., Kim, J., Voznyy, O., Gong, X., Quan, L.N., Tan, C.S., Hofkens, J., Yu, D., Zhao, Q., Sargent, E.H.**, 2018, Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells, *Nat. Commun.*, 9(1), 1–10pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zheng, X., Hou, Y., Bao, C., Yin, J., Yuan, F., Huang, Z., Song, K., Liu, J., Troughton, J., Gasparini, N., Zhou, C., Lin, Y., Xue, D.J., Chen, B., Johnston, A.K., Wei, N., Hedhili, M.N., Wei, M., Alsalloum, A.Y., Maity, P., Turedi, B., Yang, C., Baran, D., Anthopoulos, T.D., Han, Y., Lu, Z.H., Mohammed, O.F., Gao, F., Sargent, E.H., Bakr, O.M., 2020, Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells, *Nat. Energy*, 5(2), 131–140pp.**
- Zhou, Y., Yang, M., Wu, W., Vasiliev, A.L., Zhu, K., Padture, N.P., 2015, Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3(15), 8178–8184pp.**
- Zhu, C., Niu, X., Fu, Y., Li, N., Hu, C., Chen, Y., He, X., Na, G., Liu, P., Zai, H., Ge, Y., Lu, Y., Ke, X., Bai, Y., Yang, S., Chen, P., Li, Y., Sui, M., Zhang, L., Zhou, H., Chen, Q., 2019, Strain engineering in perovskite solar cells and its impacts on carrier dynamics, *Nat. Commun.*, 10(1), p.**
- Zhu, H., Pan, M., Johansson, M.B., Johansson, E.M.J., 2017, High Photon-to-Current Conversion in Solar Cells Based on Light-Absorbing Silver Bismuth Iodide, *ChemSusChem*, 10(12), 2592–2596pp.**

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımı Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü çatısı altında yürütmek hayatımda asla unutamayacağım birçok harika ve keyifli zaman biriktirmemi sağladı.

İlk önce, doktora süreci boyunca tüm desteğini, her konuda yardımlarını ve güvenini hissettiren, çalışmalarına yapmış olduğu muazzam akademik destek ve her türlü zorluğa karşı ayakta durup daha çok çalışmamı aşıl原因, akademik dünyanın tüm gerekliliklerini öğreten, akıl hocalığı ve rehberliği için çok değerli danışmanım Prof. Dr. Ceylan ZAFER' e teşekkürü borç bilirim. Doktora eğitimimi kendisiyle yürütmek büyük onur ve zevkti.

Her zaman güler yüzlü olması, karşılaştığımız tüm problemlere karşı pozitif yaklaşımı, araştırma hayatının neşesini ve saygın bir araştırmacı olmanın yolunu öğrettiği için Dr. Öğr. Üyesi Burak GÜLTEKİN hocama büyük teşekkürlerimi sunuyorum.

Tanıdığım ilk günden itibaren hem sosyal hem de akademik hayatta geçirdiğimiz eğlenceli vakitler, saatlerde süren yaptığımız sayısız bilimsel tartışmalar ve daha fazlası için Arş. Gör. Alper EKİCİ' ye, doktora öğrencisi Tamer YEŞİL' e ve birbirinden değerli enstitümüz bünyesindeki diğer tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Özellikle tezimin birinci kısmındaki Kornblum reaksiyonu ve ikinci kısımdaki bizmut tabanlı ince film oluşturmak için açıklanan reaksiyonların aydınlatılmasında yardımcı olan Tamer YEŞİL' e minnettarım.

Ayrıca, 2211 C-Yurt İçi Doktora Burs Programı ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) ve 100/2000 YÖK Doktora Bursu programı ile Yükseköğretim Kuruluna mali destekleri için teşekkür etmek isterim.

Son olarak, her zaman yanımda olan hem maddi hem de manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen anne ve babama, sevgi ve saygısını bir an olsun eksik etmeyen, her daim arkamda olduğunu bildiğim kardeşime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Adem MUTLU

Aralık, 2021

ÖZGEÇMİŞ

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Eğitim Birimi	Bölüm	Mezuniyet Notu	Yıl
Doktora	Ege Üniversitesi	Güneş Enerjisi	3,96/4,00	2017-2021
Yüksek Lisans (Tezli)	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi	Enerji Sistemleri Mühendisliği	4,00/4,00	2014-2016
Lisans	Ege Üniversitesi	Fizik	3,03/4,00	2008-2012
Lise	Bornova Cem Bakıoğlu Anadolu Lisesi	Sayısal	85,77/100	2003-2007

İŞ DENEYİMİ

Görev	Kurum	Yıl
Operasyon Yönetim Merkezi (OYM) Personeli	Marin Telekom A.Ş.	2014
Elektrik-Elektronik Teknisyeni	Vestel Beyaz Eşya San. ve Tic. A.Ş.	2013

YAYINLAR

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

Tozlu, C. ve Mutlu, A., 2016. Poly (melamine-co-formaldehyde) Methylated Effect on the Interface States of Metal/Polymer/p-Si Schottky Diode. *Synthetic Metals*, 211, 99-106.

Tozlu, C, Mutlu, A., Can, M., Havare, A.K., Demic, Ş., İçli, S., 2017. Effect of TiO₂ modification with amino-based self-assembled monolayer on inverted organic solar cell. *Applied Surface Science*, 422, 1129-1138.

- Dinçalp, H., Saltan M. G., Zafer, C. ve Mutlu, A., 2018. Synthesis and photophysical characterization of isoindigo building blocks as molecular acceptors for organic photovoltaics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 202, 196-206.
- Mutlu, A., Can, M., Tozlu, C., 2019. Performance improvement of organic solar cell via incorporation of donor type self-assembled interfacial monolayer, *Thin Solid Films*, Volume 685, Pages 88-96.
- Özkan, E., Mutlu, A., Zafer, C., 2019. Dinçalp, H., Double connector to TiO₂ surface in small molecule triphenyl amine dyes for DSSC applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30:12523–12531.
- Mutlu, A., Yesil. T., Kıymaz, D., Zafer, C., 2021. Approach To Enhance the Stability and Efficiency of Triple-Cation Perovskite Solar Cells by Reactive Antisolvents, *ACS Applied Energy Materials*, 4, 1, 47–60.
- Mutlu, A., Yesil, T., Zafer, C., 2021. Utilization of coordinating green solvents for high quality methylammonium bismuth iodide thin films for photovoltaic applications, *Organic Electronics*, Volume 95, 106191.

POSTERLİ BİLDİRİLER

- Adem Mutlu, M. Zeliha Yiğit, Emre Arslan, Cem Tozlu, Mustafa Can, 2015. “MoO₃/SAM Anot Tampon Tabakalı Organik Güneş Hücresi Üretimi ve Karakterizasyonu”, 21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, *Gazi Üniversitesi*, 25 Aralık 2015, Ankara.
- Adem Mutlu, Cem Tozlu, Mustafa Can, Şerafettin Demiç, Salih Okur, Sıddık İçli, 2015. “Yüzeyi Tek Tabaka Organik Molekülle Değiştirilmiş TiO₂ Yapımın Organik Güneş Hücre Performansı Üzerindeki Etkisi”, 21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, *Gazi Üniversitesi*, 25 Aralık 2015, Ankara.

Adem Mutlu, Ceylan Zafer, Burak Gültekin, 2018. “Temperature Effect on Triple-cation Perovskite Solar Cell Performance, International Conference on Photovoltaic Science and Technologies, 4 Temmuz 2018, Ankara.

Erdoğan A. K., Mutlu A., Gültekin B., Zafer C., Evaluation of Charge Extraction Parameters of Efficiency Improved Perovskite Solar Cells by Defect Passivation, 5th International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO19), Lausanne, İsviçre, 30 Eylül - 02 Ekim 2019.

Zafer C., Gültekin B., Erdoğan A. K., Mutlu A., Performance and Stability Improvement by Interface Engineering on Triple-Cation Perovskite Solar Cells, International Conference on Photovoltaic Science and Technologies (PVCON2018), Ankara, Türkiye, 04 - 06 Temmuz 2018.

PROJELER

Proje Adı	Proje No	Kurum	Görev
Ara Yüzey Etkin Molibden Oksit/Organik Hibrit Anot Tampon Tabakaların Sentezi ve Organik Fotovoltaik Hücrelere Uygulanması	113M978	TUBİTAK	Bursiyer
Biyotaklit Güneş Yakıt Cihazı İçin Grafen Temelli Elektrotlar	215M389	TUBİTAK	Bursiyer
Yeni Nesil Fotovoltaik Teknolojilerinin Üretim ve Karakterizasyon Altyapılarının Geliştirilmesi	16DPT002	DPT	Uzman

EKLER