



DOKTORA TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Seçkin AKIN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak, 2025

**İYONİK SIVI KATKILI 3D/2D HİBRİT PEROVSKİTE GÜNEŞ
HÜCRELERİNİN VERİM VE KARARLILIĞININ İYİLEŞTİRİLMESİ**

Bülent ALKAN

Doktora Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Seçkin AKIN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2025

[Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 23DRP019 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.]

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Bülent ALKAN'nın İYONİK SIVI KATKILI 3D/2D HİBRİT PEROVSKITE GÜNEŞ HÜCRELERİNİN VERİM VE KARARLILIĞININ İYİLEŞTİRİLMESİ başlıklı çalışması 16/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye	: Prof. Dr. Servet TURAN
Üye	: Prof. Dr. Uğur SERİNCAN
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS
Üye	: Doç. Dr. Mücahit YILMAZ
Üye	: Doç. Dr. Teoman ÖZTÜRK

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

16/01/2025

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora đrencisi Bülent ALKAN, İYONİK SIVI KATKILI 3D/2D HİBRİT PEROVSKITE ESASLI GüNEş HÜCRELERİNİN VERİM VE KARARLILIğININ İYİLEşTİRİLMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Prof. Dr. Servet TURAN

ÖZET

İYONİK SIVI KATKILI 3D/2D HİBRİT PEROVSKITE ESASLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN VERİM VE KARARLILIĞININ İYİLEŞTİRİLMESİ

Bülent ALKAN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2025

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(Eş Danışman: Doç. Dr. Seçkin AKIN)

Perovskite güneş hücreleri (PSC), yüksek güç dönüşüm verimleri (PCE) ve düşük üretim maliyetleri ile fotovoltaik teknolojilerde devrim yaratmıştır. Ancak, bu hücrelerin uzun süreli kararlılığı ve çevresel dayanıklılığı, ticari uygulanabilirlik açısından önemli bir engel teşkil etmektedir. Bu çalışma, iyonik sıvı (İS) katkılarının PSC'lerin verim ve kararlılığını nasıl iyileştirebileceğini araştırmaktadır. Bu çalışmada, 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate (BMPyBF₄) iyonik sıvısının 3D/2D hibrit güneş hücrelerinde fotovoltaik performans ve kararlılığa etkisini araştırmaktadır. Cs_{0.05}(FA_{0.9}MA_{0.1})_{0.95}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})₃ kompozisyonuna farklı oranlarda BMPyBF₄ katkılanarak optimize edilen hücrelerde XRD, Pole-Figure, GIWAXS, SEM, AFM, KPFM, XPS, UPS, ToF-SIMS, PL ve TRPL analizleri ile yapısal ve elektronik özellikler belirlenmiştir. DFT analizleri, BMPyBF₄'ün perovskite yüzeyi ile güçlü etkileşimler oluşturarak kusur pasivasyonu sağladığını ve yük taşıma bariyerlerini düşürdüğünü ortaya koymuştur. J-V, IPCE, EIS ve Mott-Schottky ölçümleri ile aygıt performansı ve yük taşıma dinamikleri değerlendirilmiştir. Optimum BMPyBF₄ katkı oranında (mmolce %0.5), hücre 1,18 V açık devre voltajı (V_{OC}), 24,37 mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}), %82 dolum faktörü (FF) ve %23,6 maksimum güç dönüşüm verimi (PCE) göstermiştir. ISOS protokollerine göre gerçekleştirilen operasyonel kararlılık testlerinde, kontrol hücresi 500 saat sonunda başlangıç verimliliğinin %33'ünü kaybederken, %0,5 BMPyBF₄ katkılı cihazlar 1000 saat sonunda ilk verimliliğin %99'unu korumuştur. Ayrıca, 65 °C'de termal dayanıklılık testlerinde, katkısız hücrede 100 saatin sonunda %59 kayıp gözlemlenirken, katkılı hücrede 200 saatin sonunda kayıp yalnızca %38 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, BMPyBF₄'ün kusur pasivasyonu sağlayarak yük taşıma dinamiklerini iyileştirdiğini ve rekombinasyon kayıplarını azalttığını göstermektedir. Bu çalışma, katkı mühendisliği ile PSC'lerin yük taşıma dinamiklerinin optimize edilebileceğini ve iyonik sıvı katkılarının bu süreçte kritik bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.

Anahtar Sözcükler: Fotovoltaik teknolojiler, Perovskite güneş hücreleri, Katkı mühendisliği, Kusur pasivasyonu, İyonik sıvılar.

ABSTRACT

ENHANCEMENT OF EFFICIENCY AND STABILITY OF 3D/2D HYBRID PEROVSKITE SOLAR CELLS WITH IONIC LIQUID ADDITIVE

Bülent ALKAN

Department of Material Science and Engineering

[Programme in Material Science]

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2025

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

[(Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Seçkin AKIN)]

Perovskite solar cells (PSCs) have revolutionized photovoltaic technologies with their high power conversion efficiency (PCE) and low production costs. However, their long-term stability and environmental resistance remain significant challenges for commercial viability. This study investigates how ionic liquid (IL) additives can improve the efficiency and stability of PSCs. In this study, the effect of 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate (BMPyBF₄) ionic liquid on the photovoltaic performance and stability of 3D/2D hybrid PSCs is explored. Different concentrations of BMPyBF₄ were incorporated into the Cs_{0.05}(FA_{0.9}MA_{0.1})_{0.95}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})₃ composition to optimize the device performance. Structural and electronic properties were examined using XRD, Pole-Figure, GIWAXS, SEM, AFM, KPFM, XPS, UPS, ToF-SIMS, PL, and TRPL analyses. DFT calculations revealed that BMPyBF₄ forms strong interactions with the perovskite surface, facilitating defect passivation and reducing charge transport barriers. The J-V, IPCE, EIS, and Mott-Schottky measurements were conducted to evaluate device performance and charge transport dynamics. At the optimum BMPyBF₄ concentration (0.5% mmol), the device exhibited a 1.18 V open-circuit voltage (V_{OC}), 24.37 mA/cm² short-circuit current density (J_{SC}), 82% fill factor (FF), and a maximum PCE of 23.6%. According to ISOS protocols, operational stability tests showed that the reference device lost 33% of its initial efficiency after 500 hours, whereas the 0.5% BMPyBF₄-incorporated devices retained 99% of their initial efficiency after 1000 hours. Furthermore, in thermal stability tests conducted at 65 °C, the reference device exhibited a 59% loss in 100 hours, while the BMPyBF₄-incorporated device showed only 38% degradation in 200 hours. These results demonstrate that BMPyBF₄ enhances charge transport dynamics by providing defect passivation and reducing recombination losses. This study reveals that charge transport dynamics in PSCs can be optimized through additive engineering and that ionic liquid additives play a crucial role in this process.

Keywords: Photovoltaic technologies, Perovskite solar cells, Additive engineering, Defect passivation, Ionic liquids.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarımda aldığım ve ders işleme tarzına hayran olduğum hem insanlık hem de bilimsel açıdan bir rol model olarak hayatımda önemli bir yere sahip olmasının yanı sıra, akademi ve sektörden disiplinler arası çalışmayı ve ülkemize katma değeri yüksek ürün üretimi konusunda teşvik eden, malzeme karakterizasyonunda gelişmelerin nanometreden pikometreye doğru gittiği günümüzde insan ilişkilerinde de oldukça hassas olmamızı bizlere vurgulayan değerli Hocam Prof. Dr. Servet TURAN'a ve eş danışmanım değerli Hocam Doç. Dr. Seçkin AKIN'a,

Öğrencisi ve her zaman mezunu olmaktan gurur duyacağım, bilgi ve donanım altyapısını verimli kullanmak ile ön plana çıkan Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'ne, tüm Bölüm Hocalarıma ve teknik ekibe, laboratuvar tez çalışmalarım boyunca her zaman yanımda hissettiğim ve ekip olma ruhunu kazandığım Doç. Dr. Mücahit YILMAZ Hocam'a, derin tecrübesi ve bilgisi ile yardımcı olan Dr. Faranak SADEGH ve Dr. Murat EBİÇ'e, teorik ve deneysel çalışmalarım her aşamada görüşünü paylaşan Muhittin ÜNAL, Birsen ŞAHİN ve tüm LAMPs Araştırma Grubu üyelerine,

Değerli zamanlarını ayıran, görüş ve önerileri ile katkıda bulunan Prof. Dr. Uğur SERİNCAN ve Doç. Dr. Teoman ÖZTÜRK Hocalarıma, karakterizasyon çalışmalarım emeği geçen ve sorularımı samimiyetle cevaplayan Koç Üniversitesi n2STAR'dan Dr. Hande GÜNDÜZ'e, Koç Üniversitesi KUYTAM Koordinatör Yardımcısı Dr. M. Barış YAĞCI'ya, Hacettepe Üniversitesi'nden Prof. Dr. Semra İDE Hocam'a, Ludwig-Maximilians Üniversitesi'nden Dr. Ali Semerci'ye, Nova Gorica Üniversitesi'nden Dr. Saim Emin'e, Pusan Ulusal Üniversitesi'nden Dr. Ji-Youn Seo'ya, DFT çalışmalarının gerçekleştirilmesini sağlayan Varşova Üniversitesi Fiziksel Kimya Enstitüsü'nden Prof. Dr. Daniel Prochowicz'e teşekkürü bir borç bilirim.

2211-C TÜBİTAK Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt içi Doktora Burs Programı kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı TÜBİTAK BİDEB'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde önemli çaba sarf eden, deneyim ve tecrübeleri ile hayatımın her alanında desteklerini esirgemeyen çok kıymetli AİLEME sonsuz teşekkür ederim.

Bülent ALKAN

16/01/2025

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Bülent ALKAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
KISALTMALAR DİZİNİ	XVIII
SİMGELER DİZİNİ.....	XXI
1. GİRİŞ	1
1.1. Güneş Enerjisi ve Fotovoltaik Teknolojiler.....	3
1.2. Perovskite Malzemesi	9
1.3. Perovskite Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi	14
1.4. Perovskite Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi.....	19
1.5. Perovskite Güneş Hücrelerinin Ticarileşmesinin Önündeki Engeller	25
1.5.1. Perovskite yapısının/ fazının içsel kararlılığı	28
1.5.2. Perovskite bozunumunda nem etkisi	29
1.5.3. Oksijen varlığında perovskite bozunumu.....	30
1.5.4. Termal stres altında perovskite bozunumu.....	31
1.5.5. Işık altında perovskite bozunumu	33
1.5.6. Ön-gerilim altında perovskite bozunumu.....	34
1.5.7. Kusurların PSC kararlılığı üzerindeki etkisi	35
1.5.8. Yük transfer tabakalarının PSC kararlılığı üzerindeki etkisi.....	36
1.5.9. Metal elektrotların PSC kararlılığı üzerindeki etkisi.....	36

1.5.10. Kararlılık testleri.....	37
2. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR	41
3. DENEYSEL YÖNTEM	56
3.1. İnce Film Tabakaların ve Hücrelerin Üretimi	56
3.1.1. Asit ile aşındırma işlemi.....	56
3.1.2. Altaş temizliği.....	56
3.1.3. c-TiO ₂ çözelti sentezi ve ETL tabakasının üretimi.....	56
3.1.4. mp-TiO ₂ çözelti sentezi ve ETL tabakasının üretimi.....	57
3.1.5. Saf ve katkılı foto-aktif perovskite çözelti sentezi ve perovskite tabakasının üretimi	57
3.1.6. Spiro-OMeTAD çözelti sentezi ve HTL tabakasının üretimi.....	58
3.1.7. MoO _x tampon tabakası ve Ag/Au metal kontakların metalizasyonu	58
3.2. İnce Film Karakterizasyonu	58
3.2.1. XRD analizi.....	58
3.2.2. Pole-figure analizi.....	59
3.2.3. GIWAXS analizi.....	59
3.2.4. XPS analizi.....	59
3.2.5. Optik soğurum analizi	60
3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	60
3.2.7. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve kelvin probe kuvvet mikroskobu (KPFM) analizi	60
3.2.8. PL ve TRPL analizi.....	61
3.2.9. UPS analizi.....	62
3.2.10. DFT analizi.....	62
3.2.11. ToF-SIMS analizi	62
3.3. Üretilen Hücre Karakterizasyonu	64
3.3.1. J-V analizi	64
3.3.2. EIS analizi	65
3.3.3. SCLC analizi.....	65
3.3.4. Mott-Schotky analizi.....	66
3.3.5. IPCE analizi.....	66

3.3.6. Kararlılık ölçümleri	67
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69
4.1. Cam/FTO Alttaşlara ait Analiz Sonuçları	69
4.1.1. Faz analizi	69
4.1.2. Yüzey morfoloji analizi.....	70
4.2. Cam/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ Filmlerine ait Analiz Sonuçları.....	71
4.2.1. Yüzey morfoloji analizi.....	71
4.3. Cam/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite Filmlerine ait Analiz Sonuçları	73
4.3.1. Faz analizi	73
4.3.2. GIWAXS ile tercihli yönelim analizi	77
4.3.3. Pole-figure analizi.....	80
4.3.4. Yüzey morfolojisi analizi	83
4.3.5. KPFM analizi.....	91
4.3.6. XPS analizi	93
4.3.7. UPS analizi	96
4.3.8. DFT analizi.....	100
4.3.9. PL ve TRPL analizleri	101
4.3.10. ToF-SIMS analizi	105
4.3.11. SCLC analizi.....	110
4.3.12. EIS analizi	112
4.3.13. M-S analizi	113
4.4. PSC'lere ait Performans ve Kararlılık Analiz Sonuçları	114
5. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	127
KAYNAKÇA	131
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1	Perovskite malzemesinin güneş hücresi uygulamaları için sunduğu avantajlar ve dezavantajlar.....	13
Tablo 1.2.	Perovskite ve diğer önde gelen PV teknolojilerine ait çeşitli optoelektronik özellikler [14] *modifiye edilmiştir [98].	19
Tablo 4.1.	Çalışma kapsamında üretilen numunelere ait kodlama algoritması.	69
Tablo 4.2.	Enerji bant hizalaması ve yük transfer mekanizmasını anlamak için yapılan UPS analizinden elde edilen parametreler.	99
Tablo 4.3.	Yük transfer tabakası içermeyen kontrol ve İS katkılı perovskite ince film numunelere ait TRPL analizinden elde edilen değerler.	105
Tablo 4.4.	HTL tabakası içeren kontrol ve İS katkılı perovskite ince film numunelere ait TRPL analizinden elde edilen değerler.	105
Tablo 4.5.	FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite ve FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+%0,5 BMPyBF ₄ mimarisine sahip numunelere ait pozitif ve negatif modda alınan ToF-SIMS elemental derinlik profillerinden elde edilen veriler.....	109
Tablo 4.6.	Kontrol ve %0,5 BMPyBF ₄ katkı oranına sahip PSC'lere ait EIS parametreleri.	113
Tablo 4.7.	En iyi performans gösteren PSC'lere ait J-V parametreleri.....	115
Tablo 4.8.	İleri taramada alınan J-V parametreleri.	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Enerji geçişlerine tarihsel bir bakış [1].	2
Şekil 1.2.	BM tarafından hazırlanan sürdürülebilir kalkınma başlıkları [2].	2
Şekil 1.3.	Fotovoltaik teknolojisine ait farklı nesil güneş hücreleri.....	5
Şekil 1.4.	Fotovoltaik teknolojilerinin genel sınıflandırması [25], [26] *(Modifiye edilmiştir).....	7
Şekil 1.5.	Fotovoltaik teknolojilerinde kullanılan malzeme ve süreç kompleksliği karşılaştırması [27].....	8
Şekil 1.6.	Perovskite kristal yapısı ve çok elementli olasılıklar [59].	10
Şekil 1.7.	PV teknolojilerinde sertifikalanmış güneş hücrelerine ait verimliliğin tarihsel gelişimi [26].	18
Şekil 1.8.	(a) Basitleştirilmiş fotovoltaik aygıtlarda arayüzeyler ile ilgili kayıp mekanizmaları. Foto-uyarımdan sonra (1) metal kontak arayüzeylerine yük transferinde önemli kayıplar olmadan gerçekleşir. Arayüzeyde yük taşıyıcı çıkarımı (2) yetersiz bant hizalaması nedeniyle arayüzey enerji bariyerleri. (3) Kusur kaynaklı yüzey rekombinasyon hızı ve hala arayüzey bölgesinde bulunan yük taşıyıcıların geri rekombinasyonu. (b) 1-3 PSC’lerde yük transferi ve rekombinasyon 1 (Yük üretimi) 2 ve 3 ETL ve HTL tabakasında elektron ve boşluk transferi, 4-5-6-7 rekombinasyon süreçlerinin şematik gösterimi [101].....	23
Şekil 1.9.	PSC mimarilerinin şematik gösterimleri.....	25
Şekil 1.10.	PSC’lerde süregelen kararlılık sorunları [106] *Modifiye edilmiştir.	27
Şekil 1.11.	PSC kararlılığını etkileyen faktörler. (a) Işık ve termal stres altında FAPbX ₃ (X = Br, I veya karışık halojenür) bozunma süreçleri. Süreçler farklı oklarla gösterilmiştir (kırmızı kırılma süreçlerini ve sarı yeniden oluşum süreçlerini gösterir); geri dönüşümsüz süreçler tek bir kırmızı okla gösterilmiştir. (b) Aydınlatma veya termal stres altında MAPbI ₃ perovskite bozunma süreçleri. (c) Ters ön gerilimde meydana gelen ana süreçleri gösteren -3 V’ta bir PSC’nin enerji band diyagramı. (1) Boşluk enjeksiyonu: halojenür boşlukları HTL tabakasına doğru sürüklenerek ETL ve perovskite arasındaki arayüzde tuzak destekli tünelleme yoluyla boşluk enjeksiyonu için uygun bant	

enerjisine neden olur. (2) Boşluk sürüklenmesi: Güçlü bir elektrik alan boşlukları yük bölgesi uzayından uzağa çeker. Boşluklar, net elektrik alanının olmadığı bölgenin kenarında birikir. (3) Boşluk difüzyonu: Yapı içerisindeki boşlukların yüksek konsantrasyon gradyanı, boşlukların HTL'ye doğru difüzyonuna neden olur. (4) Boşluklar tarafından halojenür oksidasyonu: perovskite yapısında biriken boşlukların bir kısmı halojenürleri nötr halojenlere okside eder. (5) HTL içine boşluk çıkarma. Bu bant diyagramında E_C ve E_V sırasıyla perovskite iletkenlik ve değerlik bantlarıdır. E_{Fp} ve E_{Fn} sırasıyla boşluk ve elektron yarı-Fermi seviyeleridir. W_- ve W_+ sırasıyla boşluk tükenme bölgesi ve boşluk birikme bölgesidir. Aşağıda, yüzey-durum destekli tünelleme ile enjekte edilen ve $0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ tünelleme akımı için ters ön-gerilimde boşluk tükenmiş bölgenin kenarına yakın biriken boşlukların dağılımı görülmektedir. (d) Metal-halid perovskitelerde bulunan 12 farklı doğal nokta kusuru. (e-h) (e) V_I , (f) V_{MA} , (g) V_{Pb} , (h) I_i için difüzyon yollarını göstermektedir [134].	32
Şekil 1.12. ISOS protokolleri sınıflandırması [177].	39
Şekil 1.13. Rekor verimlilikte PSC'ler arasında istikrar için bir zaman çizelgesi. Mavi ve sarı çizgiler sırasıyla n-i-p ve p-i-n mimarisinde rekor sertifikalı verimliliği temsil ederken, kırmızı kareler belirli kararlılık aşamalarının en erken raporunu göstermektedir: D1, karanlık depolama (oda sıcaklığı); D2, karanlık depolama (yüksek sıcaklık); D21, L1I ve L21, inert bir atmosferde gerçekleştirilen ilgili testler; D3, karanlık depolama (yüksek sıcaklık + yüksek nem); L2, aydınlatma altında (yüksek sıcaklık) izlenen MPP; LC1, ışık döngülü (oda sıcaklığı); O3, MPP'de açık atmosfer testi [134].	39
Şekil 2.1. PSC'lerde kullanılan farklı anyon ve katyonlardan oluşan iyonik sıvıların (a) kompozisyonları, (b) özellikleri ve (c) fonksiyonellikleri [186].*Modifiye edilmiştir. **R alkil grubunu temsil etmektedir.	41
Şekil 3.1. ToF-SIMS şematik gösterimi [268].	63
Şekil 4.1. Cam/FTO alttaşa ait XRD deseni.	70
Şekil 4.2. (a-b) Farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri (c) Ticari cam/FTO numunesine ait 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri.	71

- Şekil 4.3.** (a-b) Farklı büyütme ölçeklerinde cam/FTO/c-TiO₂ numunelerine ait SEM görüntüleri ve (c) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri, cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ numunelerine ait (d-e) farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri ve (f) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri. 72
- Şekil 4.4.** (a) Farklı oranlarda İS katkılanmış Cs_{0.05}(FA_{0.9}MA_{0.1})_{0.95}Pb(I_{0.9}Br_{0.1}) ince film numunelere ait 2θ=5-60° ve (b) genişletilmiş bölge 2θ=12-16° XRD desenleri. 75
- Şekil 4.5** (a) GIWAXS deney düzeneğinin şematik gösterimi; 2D dedektör yardımıyla toplanan difüze saçınım sinyalinde numune yüzeyine yakın gelme açısı α_i , saçınım açısı α_f , düzlem dışı açısı ψ , numune dedektör mesafesi SDD). FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskite mimarisine sahip kontrol ince film numunesine ait (b) $\alpha_i=0,2^\circ$ ve (c) $\alpha_i=0,4^\circ$ (d) $\alpha_i=0,6^\circ$ 2D GIWAXS görüntüleri ve (e) numune yüzeyine farklı gelme açılarına ait azimut değerleri..... 78
- Şekil 4.6** FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskite+%0,5 BMPyBF₄ mimarisine sahip kontrol ince film numunesine ait (a) $\alpha_i=0,2^\circ$ ve (b) $\alpha_i=0,4^\circ$ (c) $\alpha_i=0,6^\circ$ 2D GIWAXS görüntüleri ve (d) numune yüzeyine farklı gelme açılarına ait azimut değerleri..... 79
- Şekil 4.7.** FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite mimarisine sahip numuneye ait pole-figure stereografik izdüşümleri ve yönelimleri (Kontrol numunesinde (110) düzlemleri için 14,030°, (112) düzlemleri için 19,905°, (202) düzlemleri için 24,425° ve (220) düzlemleri için 28,279° 2θ değerlerinde ölçüm alınmıştır). 81
- Şekil 4.8.** FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite +%0.5 BMPyBF₄ mimarisine sahip numuneye ait pole-figure stereografik izdüşümü. (2D üst katman için 2θ=7,530°, (110) düzlemleri için 14,030°, (112) düzlemleri için 19,905°, (202) düzlemleri için 24,425° ve (220) düzlemleri için 28,279° 2θ değerlerinde ölçüm alınmıştır). 82
- Şekil 4.9.** Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite mimarisine sahip kontrol numunesine ait (a-b) farklı büyütme ölçeklerinde yüzey SEM görüntüleri (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramları grafik içerisinde sunulmuştur), (c) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri..... 85

- Şekil 4.10.** Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,2 BMPyBF₄ hücre mimarisine sahip kontrol numunesine ait **(a-b)** farklı büyütmelelerde yüzey SEM görüntüleri, (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramı grafik içerisinde sunulmuştur), **(c)** 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri..... 86
- Şekil 4.11.** Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄ hücre mimarisine sahip kontrol numunesine ait **(a-b)** farklı büyütmelelerde yüzey SEM görüntüleri (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramı grafik içerisinde sunulmuştur), **(c)** 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri..... 87
- Şekil 4.12.** Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%1,0 BMPyBF₄ mimarisine ait **(a-b)** farklı büyütmelelerde yüzey SEM görüntüleri (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramı grafik içerisinde sunulmuştur), **(c)** 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri..... 88
- Şekil 4.13.** Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%2,0 BMPyBF₄ hücre mimarisine sahip kontrol numunesine ait **(a-b)** farklı büyütmelelerde yüzey SEM görüntüleri (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramı grafik içerisinde sunulmuştur), **(c)** 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri..... 89
- Şekil 4.14.** **(a)** FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Cs_{0,05}(FA_{0,9}MA_{0,1})_{0,95}Pb(I_{0,9}Br_{0,1})₃/Spiro-OMeTAD/Ag ve **(b)** FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Cs_{0,05}(FA_{0,9}MA_{0,1})_{0,95}Pb(I_{0,9}Br_{0,1})₃+%0,5 BmPyBF₄/Spiro-OMeTAD/Ag aygıt mimarisine sahip kesit alan FE-SEM görüntüleri. 90
- Şekil 4.15.** **(a)** Kontrol perovskite ve **(b)** %0,5 BMPyBF₄ katkılı perovskite numunelerine ait KPFM görüntüleri ve **(c)** yüzey potansiyel farkları..... 92
- Şekil 4.16.** FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite ve FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄ numunelerine ait **(a)**, **(b)** geniş tarama XPS spektrumları, **(c)** F1s, **(d)** Pb4f, **(e)** I3d yüksek çözünürlüklü genişletilmiş XPS yüzey spektrumu. 95
- Şekil 4.17.** Saf ve İS katkılı perovskite filmlere ait enerji seviyesi karakterizasyonu **(a)** UV-vis soğurum grafikleri **(b)** Abs ölçümlerinden elde edilen Tauc eğrileri..... 97

Şekil 4.18. Saf ve İS katkılı perovskite tabanlı hücre mimarisine ait enerji seviyeleri ve yük transfer mekanizmasının şematik gösterimi.	99
Şekil 4.19. DFT ile elde edilen (a) Optimize edilmiş geometrilerin şematik görünümü, (b) BMIM ⁺ ve BMPy ⁺ için ESP haritaları, (c) BMIMI ve BMPyI için ESP haritaları. *C, N, H ve I atomları farklı renkler ile gösterilmiştir.	101
Şekil 4.20. (a) Cam/Perovskite ve Cam/Perovskite+İS mimarisine sahip ince film numunelere ait PL analizleri (b) Cam/Perovskite/Spiro-OMeTAD ve Cam/Perovskite+İS/Spiro-OMeTAD mimarisine sahip ince film numunelere ait PL analizleri.	103
Şekil 4.21. (a) Cam/Perovskite ve Cam/Perovskite+İS mimarisine sahip ince film numunelere ait TRPL analizleri (b) Cam/Perovskite/Spiro-OMeTAD ve Cam/Perovskite+İS/Spiro-OMeTAD mimarisine sahip ince film numunelere ait TRPL analizleri.	104
Şekil 4.22. (a) FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite ve (b) FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+%0,5 BMPyBF ₄ mimarilerine sahip numunelere ait pozitif modda alınan ToF-SIMS elemental derinlik profilleri.	107
Şekil 4.23. (a) FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite ve (b) FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+%0,5 BMPyBF ₄ mimarilerine sahip numunelere ait negatif modda alınan ToF-SIMS elementel derinlik profilleri.	108
Şekil 4.24. Farklı ikincil iyon parçalarına ait ToF-SIMS 2D yüzey haritaları.	109
Şekil 4.25. Yalnızca elektron konfigürasyonuna sahip (a) FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite/PCBM/Ag ve (b) FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+0,5 BMPyBF ₄ /PCBM/Ag mimarisindeki aygıtların SCLC karakteristikleri.	111
Şekil 4.26. Kontrol ve %0,5 BMPyBF ₄ katkılı PSC'lere ait Nyquist eğrileri. İç kısımda EIS analizi verilerini fit etmek için kullanılan eşdeğer devre şeması yer almaktadır.	112
Şekil 4.27. Kontrol ve %0,5 BMPyBF ₄ katkılı perovskite güneş hücrelerine ait 10 kHz'de gerçekleştirilen Mott-Schottky grafikleri.	113
Şekil 4.28. Kontrol ve %0,2, %0,5 ve %1,0 BMPyBF ₄ katkılı olmak üzere en iyi performansa sahip PSC'lere ait J-V eğrileri.	116

Şekil 4.29. AM1.5 G ışık altında en iyi performansa ait kontrol ve %0,5 BMPyBF ₄ aygıtlarının ileri ve geri taramada alınan J-V eğrileri. *Aktif alan 0,09 cm ² olup geri taramalar kesikli çizgi ile gösterilmiştir. ..	116
Şekil 4.30. En iyi performansa ait kontrol ve %0,5 BMPyBF ₄ katkılı aygıtların MPP ön-geriliminde zamana bağlı PCE değerleri.	117
Şekil 4.31. Kontrol ve %0,5 BMPyBF ₄ katkılı en iyi performansa sahip aygıtlara ait IPCE spektrumları ve integre J _{SC} eğrileri.	117
Şekil 4.32. Kontrol ve BMPyBF ₄ ile katkılı perovskite aygıtlar için (a) açık devre voltajı (V _{OC}), (b) kısa devre akım yoğunluğu (J _{SC}) istatistiksel dağılımını gösteren kutu grafikleri.....	119
Şekil 4.33. FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite/Spiro-OMeTAD/Ag ve FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+%0,5 BMPyBF ₄ /Spiro-OMeTAD/Ag mimarilerine sahip PSC'lere ait zamana bağlı (a) V _M (b) J _M grafikleri. ...	122

KISALTMALAR DİZİNİ

AA	: Aktif alan (Active area)
Ag	: Gümüş (Silver)
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu (Atomic force microscopy)
a-Si	: Amorf silisyum (Amorph Si)
Au	: Altın (Gold)
BCP	: Bathocuproine
BMIMBF ₄	1-butyl-3-metilimidazolyum tetrafluoroborat
BMPyBF ₄	: 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborat
CAGR	: Bileşik yıllık büyüme hızı (Compound annual growth rate)
CB	: Klorobenzen (Chlorobenzen)
CdTe	: Kadmiyum tellür (Cadmium telluride)
CIGS	: Bakır indiyum galyum selenyum (Copper indium gallium selenide)
CIS	: Bakır indiyum selenyum (Copper indium selenide)
c-TiO ₂	: Kompakt titanyum dioksit (Compact titanium oxide)
CTL	: Yük transfer tabakası (Charge transfer layer)
DI	: Distile su (Distilled water)
DMF	: Dimetilformamid (N,N-dimethylformamide)
DMSO	: Dimetil sülfoksit (Dimethyl sulfoxide)
DSSC	: Boya duyarlı güneş hücresi (Dye sensitized solar cell)
ETL	: Elektron transfer tabakası (Electron transfer layer)
EQE	: Dışsal kuantum verimlilik (External quantum efficiency)
FA ⁺	: Formamidinyum (Formamidinium)
FAI	: Formamidinyum iyodür (Formamidinium iodide)
FAPbI ₃	: Formamidinyum kurşun iyodür (Formamidinium lead iodide)
FF	: Dolum faktörü (Fill factor)
FTO	: Flor katkılı kalay oksit (Fluorine doped tin oxide)
Ga-As	: Galyum arsenik (Gallium arsenide)
GIWAXS	: Yüzeye yakın gelen ışınlar ile geniş açılı X-ışını saçılması (Grazing-incidence wide-angle X-ray scattering)
HI	: Histeresiz endeksi
HMII	: 1-heksil-3-metilimidazolyum iyodür
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital (Highest occupied molecular orbital)

HTL	: Boşluk transfer tabakası (Hole transfer layer)
IC	: Entegre devre (Integrated circuit)
IS	: İyonik sıvı (Ionic liquid, IL)
IPCE	: Fotonun akıma dönüşüm verimliliği (Incident photon to current efficiency)
IQE	: İçsel kuantum verimlilik (Internal quantum efficiency)
ISOS	: Organik PV kararlılığı hakkında uluslararası zirve (International Summit on Organic PV Stability)
ITO	: İndiyum kalay oksit (Indium tin oxide)
I-V:	: Akım-voltaj (Current-voltage)
J _{sc}	: Kısa-devre akım yoğunluğu (Short-circuit current density)
k.b.	: Keyfi birim (Arbitrary units)
kWp	: Kilowatt peak
KPFM	: Kelvin probe kuvvet mikroskobu (Kelvin probe force microscopy)
Li-TFSI	: Li-bis(trifluoromethanesulfonylimide)
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital (Lowest unoccupied molecular orbital)
MA	: Metil amonyum (Methylammonium)
MAI	: Metil amonyum iyodür (Methylammonium iodide)
MAPbI ₃	: Metilamonyum kurşun iyodür (Methylammonium lead iodide)
mc-Si	: Tek kristal silisyum (monocrystal Si)
MDP	: Çok boyutlu perovskit (Multi-dimensional perovskite)
mp-TiO ₂	: Mezogözenekli titanyum dioksit (Mesoporous titanium dioxide)
MPP	: Maksimum güç noktası (Maximum power point)
MPPT	: Maksimum güç noktası izleme (Maximum power point tracking)
M-S	: Mott-Schottky
NREL	: ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (National Renewable Energy Laboratory)
OPV	: Organik fotovoltaik (Organic photovoltaic)
PbCl ₂	: Kurşun klorür (Lead (II) chloride)
PbI ₂	: Kurşun iyodür (Lead iodide)
PCBM	: Butirik asit metil ester (phenyl-C ₆₁ - butyric acid methyl ester)
PCE	: Güç dönüşüm verimliliği (Power conversion efficiency)
pc-Si	: Polikristal Si (poly-Si)
PL	: Fotoluminesans (Photoluminescence)

ppm	: Milyonda bir (Parts per million)
PSC	: Perovskit güneş hücresi (Perovskite solar cell)
PSM	: Perovskit güneş modülü (Perovskite solar module)
PV	: Fotovoltaik (Photovoltaic)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy)
SCLC	: Uzay yükü sınırlı akım (Space-charge limited current)
Spiro-OMeTAD	: 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N'-di-p-etoksifenilamin)-9,9'Spirobifloren
SSPL	: Kararlı hal fotolüminesans (Steady-state photoluminescence)
tBP	4-tert-butylpyridine
TCO	: Geçirgen iletken oksit (transparent conductive oxide)
ToF-SIMS	Uçuş zamanlı-ikincil iyon kütle spektrometresi (Time of flight secondary ion mass spectroscopy)
TRPL	: Zaman çözünürlüklü fotolüminesans spektroskopisi (Time-resolved photoluminescence)
TW	: Terawatt
UPS	: Mor ötesi fotoelektron spektroskopisi (Ultraviolet photo-electron spectroscopy)
UV-vis	: Ultraviyole- görünür spektrometresi (Ultraviolet-visible spectroscopy)
UV-O ₃	: Ultraviyole ozon (Ultraviolet ozone)
V _{OC}	: Açık devre voltajı (Open circuit voltage)
V _{TFL}	: Bükülme noktası veya başlangıç voltajı (Trap filled limit voltage)
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-ray photo-electron spectroscopy)
XRD	: X-ışını kırınım difraktometresi (X-ray diffraction)
Zn-TFSI ₂	: Çinko-bis(trifluorometilsulfonil)imide
mmol	: Milimol (Millimole)
mM	: Milimolar (Milimolar)
rpm	: Dakikadaki devir sayısı (Rotate per minute)

|

SİMGELER DİZİNİ

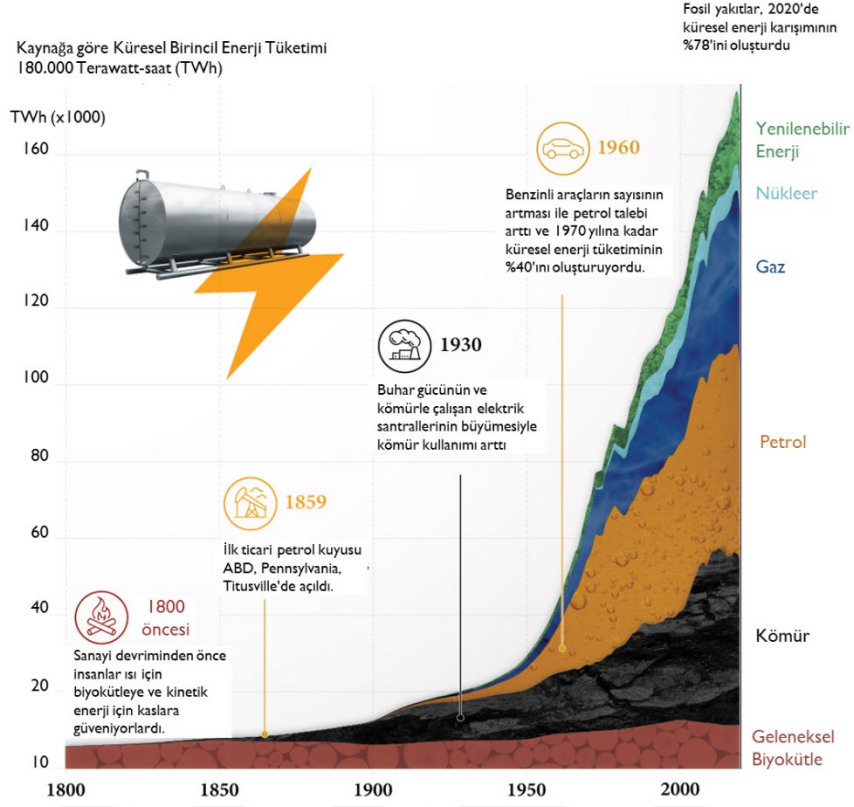
β	:	Yarı pik genişliği
θ	:	Teta
$\sim$	:	Yaklaşık
τ	:	Goldschmidt tolerans faktörü
τ_{av}	:	Ortalama yaşam ömrü
W	:	Watt
W_f	:	İş fonksiyonu
c	:	Işık hızı
$^{\circ}C$	:	Santigrat derece
h	:	Planck sabiti
e^{-}	:	Elektron
h^{+}	:	Boşluk
λ	:	Dalga boyu
Ω/sq	:	ohm/alan
μm	:	Mikrometre
q	:	Saçılma vektörü
χ	:	Tilt açısı

1. GİRİŞ

İnsanlık tarihinde enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve verimli bir şekilde kullanımı önemli bir yer tutmaktadır. Ülkelerin sosyo-ekonomik kalkınmasında birinci girdileri enerji kaynakları oluştururken, sanayi devrimi ile gelişen makineleşme süreci sonucunda kırsal alandan şehir hayatına geçilmesi, nüfus artışı ve gelişen teknoloji ile enerjiye duyulan ihtiyaç, mevcut enerji kaynakları ve bu kaynakların paylaşımı, taşınması ve depolanması, enerjinin verimli kullanılması toplumların kısa ve uzun vadeli stratejik planlarında en önemli başlığı oluşturmaktadır.

Enerji sistemleri, insanlık tarihinin her döneminde toplumların gelişimini şekillendiren en temel unsurlardan biri olmuştur. Tarihsel süreçte, enerji üretiminde ve tüketiminde yaşanan köklü değişimler, teknolojik ilerlemelerle doğrudan bağlantılıdır. Tarım toplumlarından sanayi devrimlerine ve günümüzde yenilenebilir enerjiye olan geçişler, enerji kaynaklarının çeşitlenmesini sağlayarak enerjiye erişim biçimlerini köklü şekilde değiştirmiştir (Şekil 1.1).

İlk büyük enerji geçişi, odun ve diğer biyokütle kaynaklarına dayalı enerji sistemlerinin kömürle yer değiştirmesiyle başlamıştır. 18. yüzyılın sonlarında başlayan sanayi devrimi ile kömür, büyük ölçekte enerji üretiminin ve sanayileşmenin temel taşı haline gelmiştir. Buhar makinelerinin ve ağır sanayinin gelişimi, kömürü yalnızca ulaşım ve endüstride değil, aynı zamanda enerji üretiminin merkezine yerleştirmiştir. 20. yüzyılın başlarında ikinci büyük enerji geçişi yaşanmıştır. Fosil yakıtlara dayalı bir sistemde kömürün yerini petrol ve doğal gaz almaya başlamıştır. Bu yeni kaynaklar, daha verimli yanma özellikleri ve taşınabilirlik avantajları ile küresel ekonomiyi hızlandırmıştır. Petrol, özellikle ulaşım sektörü için vazgeçilmez bir yakıt haline gelirken, doğal gaz enerji üretiminde temiz bir alternatif olarak öne çıkmıştır. Ancak fosil yakıtların çevresel etkileri, özellikle sera gazı salınımlarına bağlı iklim değişikliği endişeleriyle bu kaynakların sürdürülebilirliği sorgulanmaya başlanmıştır. 21. yüzyıla gelindiğinde, üçüncü büyük enerji geçişi yenilenebilir enerji kaynaklarının, özellikle güneş ve rüzgâr enerjisinin yükselişiyle kendini göstermeye başlamıştır. Teknolojik ilerlemeler, güneş enerjisi üretim maliyetlerini büyük ölçüde düşürmüş ve bu kaynakların kullanımını daha yaygın hale getirmiştir. Fotovoltaik (PV) teknolojilerde yaşanan yenilikler, güneş enerjisinin büyük ölçekli enerji üretimi için uygun bir seçenek olmasını sağlamıştır.



Şekil 1.1. Enerji geçişlerine tarihsel bir bakış [1].



Şekil 1.2. BM tarafından hazırlanan sürdürülebilir kalkınma başlıkları [2].

1.1. Güneş Enerjisi ve Fotovoltaik Teknolojiler

Geleneksel enerji kaynaklarının yakın gelecekte tükenecek olması, fosil tabanlı enerji kaynaklarının küresel ısınma, kuraklık, sera gazı etkisi gibi çevresel etkileri insanoğlunun rüzgâr, güneş, jeotermal gibi alternatif enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmuştur. Fosil yakıtlardan yenilenebilir kaynaklara doğru enerji geçişine tanıklık ettiğimiz günümüzde enerji geçişlerini etkileyen parametrelerin başında iklim değişikliği gelmektedir. İnsan uygarlığına ve doğaya yönelik en büyük tehditlerden biri sera gazı emisyonlarının neden olduğu iklim değişikliğidir. Yükselen deniz seviyelerinden aşırı ve ani hava olaylarına kadar, iklim değişikliğinin doğrudan etkileri her türlü canlı sağlığını, tarımı, su ve enerji tedariğini ve ekosistemleri, küresel ekonomiyi tehlikeye atmaktadır. Çevresel farkındalığın artması ile gelecek nesillere daha yaşanabilir bir ortam oluşturulması amacıyla Kyoto protokolü ve Paris Antlaşması gibi ulusal ve uluslararası protokoller ile hukuki çerçeve oluşturulmaktadır. Birleşmiş Milletler (BM) tarafından hazırlanan sürdürülebilir kalkınma başlıklarından erişilebilir ve temiz enerji başlığı yoksulluğa son, açlığa son, sağlıklı ve kaliteli yaşam, iklim eylemi, sudaki yaşam ve karadaki yaşam gibi diğer başlıkların temel odak noktası haline gelmiştir (Şekil 1.2). Enerji güvenliği ve eşitlik bakımından diğer enerji kaynaklarına göre; ortalama olarak yıl bazında Azerbaycan en çok güneş verimlilik potansiyeline sahip ülke olarak en düşük potansiyele sahip Norveç'ten 4 kat daha fazla bir enerji potansiyeline sahiptir. Uranyum bakımından ülkeler kıyaslandığında bu fark 1000 kat olurken, petrolde ise 1.000.000 kata kadar çıkmaktadır. Öyle ki; en düşük gelir dağılımına sahip ülkeler zengin ülkelerden daha fazla güneş enerjisi potansiyeline sahiptirler. Bunun gibi avantajları sebebiyle PV teknolojiler küresel enerji sorununa çözüm noktasında önemli katkılar sunma potansiyeline sahiptir.

Fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişte, güneş enerjisinin daha etkin kullanımı, enerji üretim ve tüketim modellerini köklü şekilde dönüştürmektedir. Perovskite güneş hücreleri (perovskite solar cell, PSC), fotovoltaik teknolojilerde devrim niteliğinde bir yenilik olarak bu enerji geçiş sürecinin merkezinde yer almaktadır. 2009 yılında keşfedilen [3] ve hızla gelişen bu malzemeler, güneş enerjisinin verimliliğini artırmada büyük bir potansiyele sahiptir. Geleneksel silisyum (Si) bazlı güneş hücrelerine göre üretim maliyetlerinin düşük olması ve verimliliklerinin hızla artması, PSC'leri gelecekte enerji üretiminde kritik bir oyuncu haline getirmiştir.

PSC'lerin artan verimliliği, bu dönüşümün hızlanmasında önemli bir rol oynayabilir. Özellikle enerji depolama teknolojilerinin gelişmesiyle birlikte, PSC'nin hem bireysel tüketiciler hem de büyük ölçekli enerji üreticileri için daha çekici bir seçenek haline gelmesi beklenmektedir [4], [5]. Bu gelişmeler, enerji sistemlerinde yaşanan dördüncü büyük geçişin bir parçası olarak değerlendirilebilir.

Sonuç olarak, tarih boyunca yaşanan enerji geçişleri, teknolojik yeniliklerle şekillenen uzun bir evrim sürecidir. PSC'ler, bu sürecin gelecekteki adımlarında önemli bir rol oynayacak gibi görünmektedir. Güneş enerjisinin daha geniş çapta benimsenmesi ve maliyetlerin düşmesiyle birlikte fosil yakıtlara bağımlılığın azalacağı ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına doğru kalıcı bir geçiş sağlanacağı öngörülmektedir.

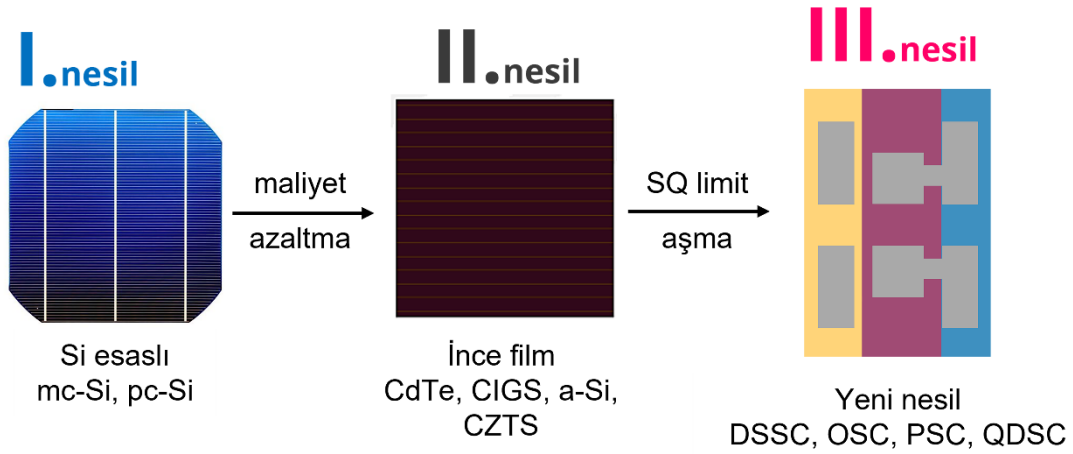
Çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları arasında ana kaynak olan güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi ile) ortaya çıkan ışıma enerjisidir. Dünyadan 150 milyon km uzaklıkta olan güneşten atmosferin dışına ulaşan enerjinin şiddeti yaklaşık olarak 1370 W/m^2 değerindedir, ancak yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferdeki kayıplardan dolayı $0-1100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasında değişim göstermektedir. Güneş elektromanyetik ışıma formunda dünyamıza günlük ortalama $4 \times 10^{15} \text{ kWh}$ enerji sağlamaktadır. Bu gerçek, PV teknolojisini dünyada en hızlı gelişen yenilenebilir enerji teknolojisi yapmaktadır.

Güneş enerjisi elektrik enerjisine fotovoltaik aygıtlar aracılığı ile dönüştürülmektedir. Fotovoltaik aygıtların çıkış noktası, “fotovoltaik olay”ın keşfedilmesi ile başlamıştır. Endüstriyel anlamda fotovoltaik etki ilk defa 1839 yılında fizikçi Alexandre-Edmund Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Becquerel elektrolitik hücrelerde ışığın etkisi üzerine çalışırken elektrolit içerisine daldırılmış platin elektrotlar arasındaki gerilimin elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemlemiştir [6], [7]. Katı cisimlerde ise benzer olay ilk olarak selenyum (Se) kristalleri üzerinde 1877 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından rapor edilmiştir [8]. 1914 yılında fotovoltaik hücrelerin dönüşüm verimliliği %1 değerine ulaşmış olsa da gerçek anlamda güneş enerjisini %6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren hücreler katı hal aygıt teknolojisinin gelişimi ile ilk defa 1954 yılında Bell Laboratuvarlarında Si kristali üzerine gerçekleştirilmiştir [9]. Başlangıçta uzay endüstrisi pazarına hitap eden güneş hücreleri, geniş yatırımları kendisine çekmiş ve entegre devre (IC) teknolojisinin gelişimi ile birlikte büyük bir endüstri yaratmıştır. Günümüzde PV sistemleri, fosil yakıtları kullanan geleneksel elektrik üretiminin ana rakiplerinden biri olarak görülmektedir.

2023 yılında 90 milyar USD'lik bir pazar hacmine sahip fotovoltaik pazarı %6 yıllık bileşik büyüme oranı (YBBO, CAGR) ile 2033 yılı itibari ile 155 milyar USD olacağı öngörülmektedir [10].

2024 yılı Ekim ayı sonu itibarıyla ülkemizin elektrik enerjisi kurulu gücü 114599 MW'a ulaşmıştır. 2024 yılı ekim ayı sonu itibari ile kurulu gücümüzün kaynaklara göre dağılımı %28,1 hidrolik enerji, %21,5 doğal gaz, 19,1 kömür, %10,9 rüzgar, %16,6 güneş, %1,5 jeotermal ve %2,4'ü diğer kaynaklar tarafından sağlanmaktadır [11].

Günümüze kadar, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren fotovoltaik enerji kaynaklarının en önemlisi olan güneş hücrelerinin üretim teknolojilerinde büyük ilerlemeler sağlanmış, kullanılan malzemenin kalınlığının ve maliyetinin düşürülmesi yönünde sayısız araştırma ve geliştirme (Ar-Ge) çalışmaları yapılmıştır. PV teknolojisinin tarihini özetlediğimizde, teknolojileri gelişim süreçlerine göre sınıflandırmak yararlı olacaktır. Şekil 1.3'te fotonları soğurucu malzemenin ismi ile adlandırılan fotovoltaik teknolojileri üç farklı jenerasyona ait güneş hücrelerinin genel bir sınıflandırılması sunulmuştur.



Şekil 1.3. Fotovoltaik teknolojisine ait farklı nesil güneş hücreleri.

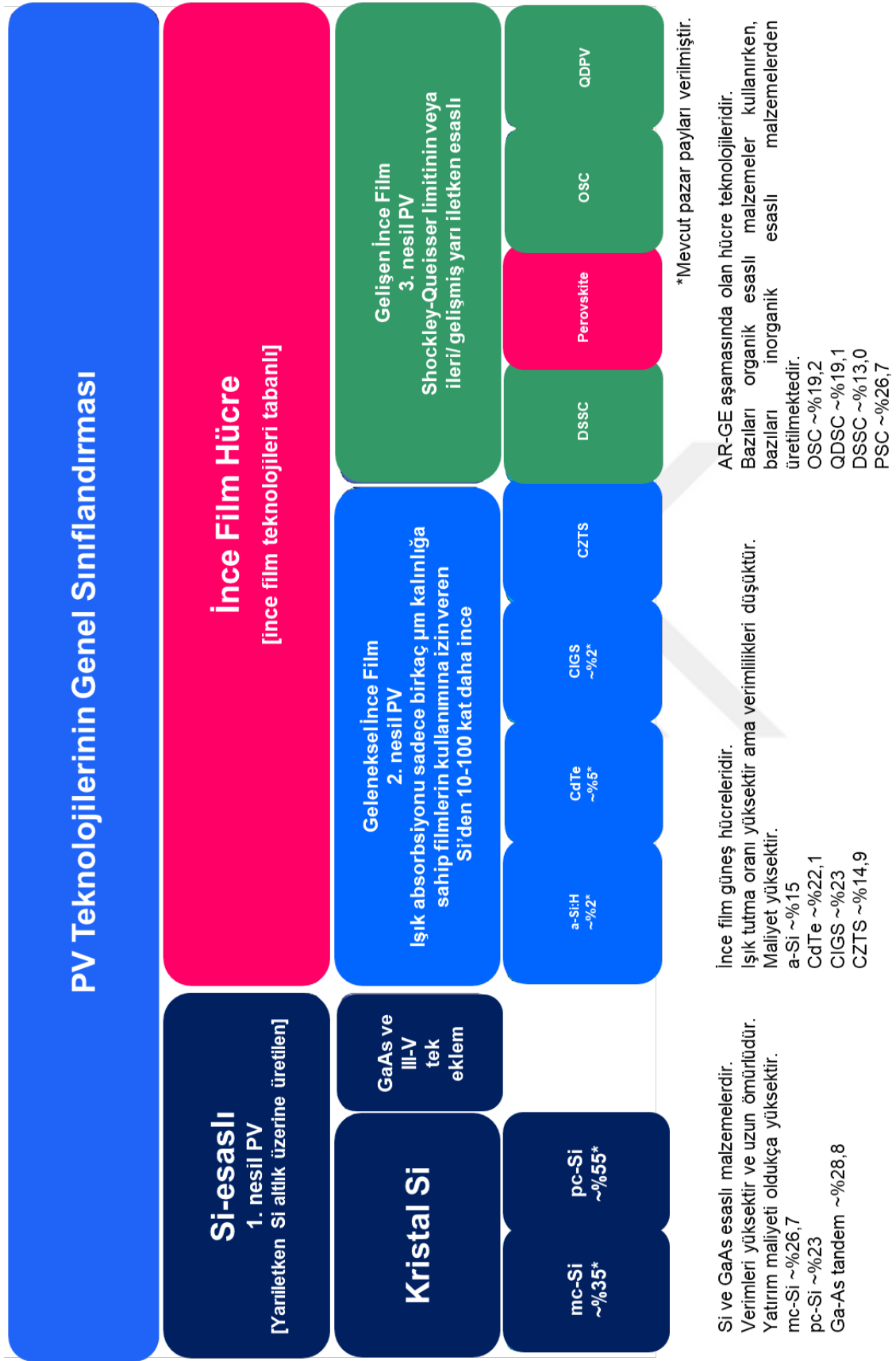
I. nesil güneş hücreleri olarak bilinen Si ve galyum arsenik (GaAs) tabanlı güneş hücreleriyle başlayan bu teknoloji, Si levhalara dayalı p-n eklemleridir. Bu tür, tek kristalli Si (c-Si) ve çok kristalli Si (mc-Si) ve GaAs güneş hücrelerini içermektedir (Şekil 1.4). Si güneş hücreleri %90 oranında ticari pazara hakimdir [12]. IC endüstrisi tarafından sağlanan üretim bilgisi ve üretim cihazları I. nesil güneş hücrelerinin gelişimine yardımcı olmuştur [13].

Bununla birlikte, yüksek kaliteli Si yongalar ile ilgili yüksek maliyet ve daha az malzeme kullanımı arayışı ile sonuçlanmış ve bu arayış ince film p-n eklem aygıtları ortaya çıkarmıştır [14].

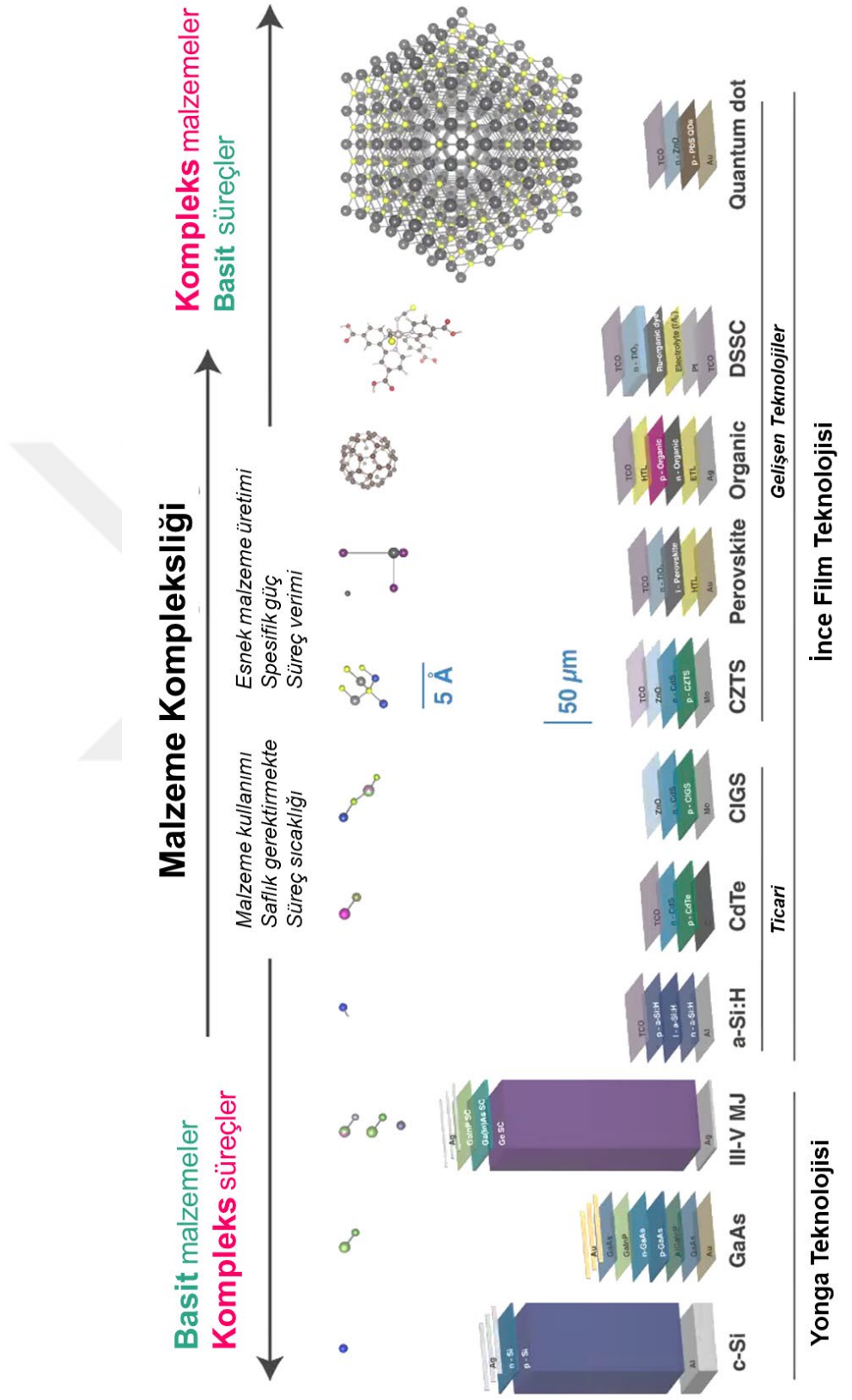
II. nesil teknolojiler, I. nesil hücre verimliliğini korurken malzeme üretimiyle ilişkili maliyeti düşürmeyi amaçlamaktadır. Bir diğer ifadeyle, PV sistemlerinin yatırım maliyetinin düşürülmesi ve geri ödeme süresinin azaltılması hedeflenmiştir. c-Si'nin dolaylı bant aralığı doğası nedeniyle, soğurucu malzeme kalınlığı ($>200 \mu\text{m}$) oldukça yüksektir. Daha az malzeme kullanımı için özellikle 1980'li yıllardan sonra ince film tabanlı ve doğrudan bant aralığına sahip bakır indiyum selenyum/bakır indiyum galyum selenyum (CIS/CIGS), kadmiyum tellür (CdTe) ve amorf silisyum (a-Si) çalışmalarıyla II. nesil güneş hücreleri ön plana çıkmıştır. Ancak, I. ve II. nesil güneş hücreleri performans/maliyet oranında istenilen tatminkârlığı sağlayamamıştır.

III. nesil güneş hücrelerinde ise, geleneksel malzemelerin ötesine geçerek çok tabakalı yarıiletken çözelti esaslı malzemeler ve teknolojiler kullanılmaktadır. Bu nesil, boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), kuantum nokta güneş hücreleri (QDSC), organik güneş hücreleri (OSC) ve PSC'leri içerir. Bu teknolojiler I. ve II. nesil hücrelerin sahip olduğu dezavantajları minimize ederek maliyetleri düşürmeyi ve verimlilik sınırlarını aşmayı hedeflemektedir. Özellikle PSC'ler, III. nesil güneş hücrelerinin en umut verici temsilcileridir. PSC'lerdeki gelişmeler, temel olarak bu hücrelerin verimliliğini artırmanın yanı sıra uzun vadeli kararlılıklarını iyileştirmeye odaklanmıştır [15], [16]. Herhangi bir açısız kısıtlama olmaksızın güneş ışığı altında tek eklem metilamonyum kurşun iyodür (MAPbI_3) kompozisyonuna sahip hücre için %31 maksimum teorik verimlilik değerine yaklaştıkça, PSC'lerin ticarileşmesini engelleyen en önemli sorun kararlılık olarak karşımıza çıkmaktadır.

PSC'lerin verim performansını ve uzun dönem operasyonel kararlılığını artırmak için, yüksek performansa sahip perovskite filmlerin elde edilmesine yardımcı olmak üzere çeşitli fonksiyonel malzemeler geliştirilmiştir. Örneğin, perovskite filmlerin kalitesini iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan stratejiler arasında anti-solvent mühendisliği, solvent mühendisliği, arayüzey mühendisliği ve katkı mühendisliği yer almaktadır [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24]. Bu stratejilerde, Şekil 1.5'te sunulduğu üzere I. ve II. nesil PV teknolojilerine kıyasla daha basit bir üretim süreci ve daha esnek bir alttaş seçimine izin veren PSC'lerin üretiminde daha kompleks malzeme seçimi aralığı elde edebileceğimiz farklı türde fonksiyonel malzemeler kullanılabilir.



Şekil 1.4. Fotovoltaik teknolojilerinin genel sınıflandırması [25], [26] *(Modifiye edilmiştir).



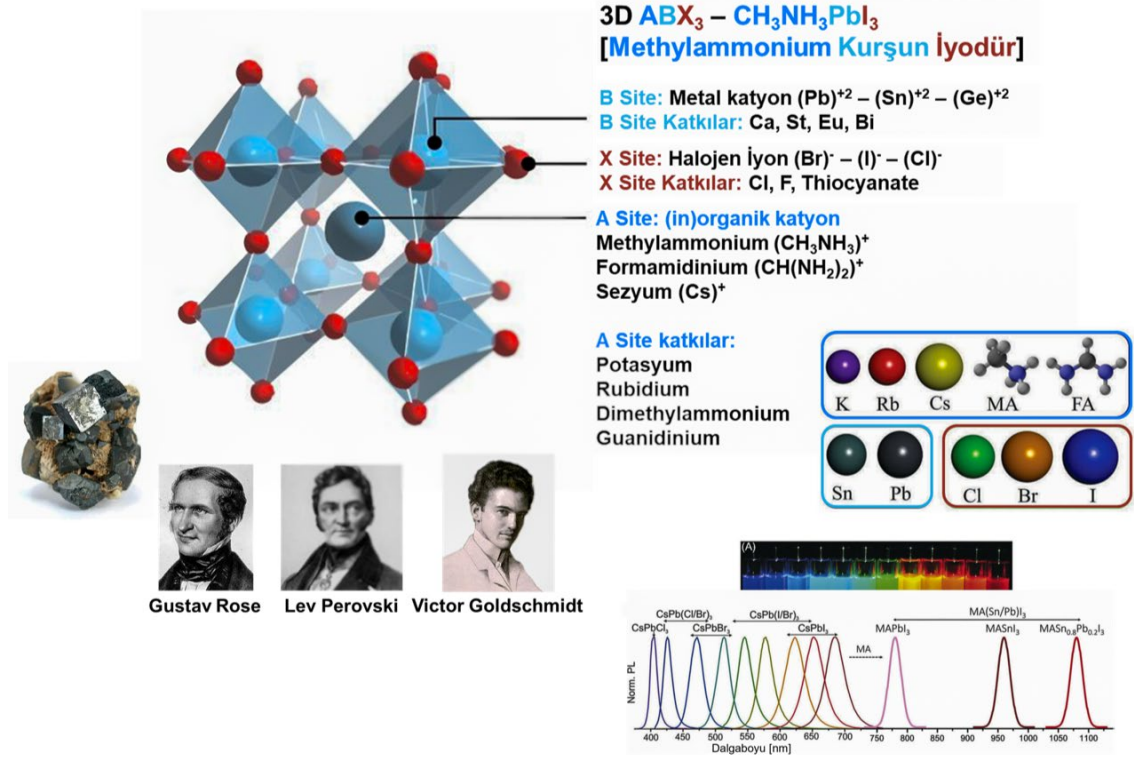
Şekil 1.5. Fotovoltaik teknolojilerinde kullanılan malzeme ve süreç kompleksliği karşılaştırması [27].

Örneğin, toluen (TL), klorobenzen (CB) ve dietil eter (Et_2O) anti-solvent olarak [28], [29], [30]; N,N dimetilformamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), γ -butirolakton (GBL), dimetilasetamid (DMAC) ve N-metil-2-pirolidon (NMP) tek çözücü veya ortak çözücü olarak kullanılmıştır [29], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]. Benzer şekilde, organik moleküller, polimerler, tuzlar ve nanopartiküllerin katkı maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur [38], [39], [40]. Perovskite filmlerin yapısal, morfolojik ve optoelektronik kalitesini artırmanın yanı sıra, yüksek verimli PSC'ler elde etmek için önemli olan kriterlerden diğerleri aygıt mimarilerinin (uygun arayüzler dahil) tasarımı [41] ve çeşitli fonksiyonel malzemelerin uygun mimarilere dahil edilmesi şeklinde sıralanabilir. Örneğin, ince film katmanlarının morfolojilerini kontrol edebilmek, termal ve nem kararlılığını geliştirmek amacıyla çeşitli yük taşıma malzemeleri ve arayüzey modifikasyon malzemeleri kullanılarak arayüzey kusurlarının azaltılması, yük taşıma performanslarının iyileştirilmesi kapsamında çalışmalar yapılmıştır [42], [43], [44]. Ek olarak polimer, metal oksit, fulleren türevleri ve genellikle çözeltiden yüksek afinitesinden dolayı kendiliğinden bir araya gelen tek katmanlar gibi farklı malzeme grupları ve stratejiler ışımasız rekombinasyonu azaltmak için araştırılmıştır [42], [43], [45], [46], [47], [48], [49], [50]. Literatürde rapor edilen yüksek verimli ve uzun dönem kararlı çalışmalarda da gösterildiği gibi, çeşitli fonksiyonel malzemelerin araştırılması her zaman araştırma odaklarının ana konusu olmuştur [24], [51], [52].

1.2. Perovskite Malzemesi

1839 yılında Alman mineralog Gustav Rose'un Ural Dağları'nda bulduğu tuhaf bir kaya örneği içerisinde daha önce bilinmeyen mineralden oluşan ~7 mm boyutunda kübik bir kristal dikkatini çekmiştir. Yeni keşfedilen ve kalsiyum titanat (CaTiO_3) formunda olan bu mineral, Rus mineralog ve Rose'un çalışmalarının sponsoru Lev Perovski'nin adını taşıyan perovskite olarak adlandırılmıştır. O zamandan beri, stronsiyum titanat (SrTiO_3) ve baryum titanat (BaTiO_3) gibi çeşitli perovskite malzemeler keşfedilmiş veya sentezlenmiştir. Perovskite malzemesinin dikkat çekici kristal yapısı ise 1926 yılında İsviçreli-Norveçli bilim insanı Victor Goldschmidt tarafından tanımlanmıştır [53]. İlk hibrit organik-inorganik halojenür perovskite yapısı 1978 yılında Weber tarafından rapor edilmiştir [54]. 1990'ların sonlarında Mitzi ve ark. tarafından perovskite kristal yapısına ait malzemelerin alan etkili transistör ve ışık yayan diyot olarak uygulamaları kapsamında optoelektronik özellikleri araştırılmıştır [55], [56], [57], [58].

Bir organik-inorganik perovskite malzemesinin güneş ışığını soğurucu katman olarak ilk uygulaması ise 2009 yılında rapor edilmiştir [3].



Şekil 1.6. Perovskite kristal yapısı ve çok elementli olasılıklar [59].

Güneş hücrelerinde foto-aktif soğurucu tabaka olarak hücre mimarisi içerisinde yer alan perovskite malzemesi ise bu mineral ile benzer moleküler yapıya sahip bir bileşiktir. Farklı iyonik çapa sahip iyonlardan oluşan perovskite kristal yapısı ABX₃ (A: organik/inorganik katyon grubu; B: metal katyon grubu; X: halojen tuz elementi) formunda olup, Şekil 1.6’da gösterildiği gibi, B katyonlarının (açık mavi) köşelere yerleşmiş X-anyonları (kırmızı) tarafından çevrelenmiş oktahedralin ortasında konumlandığı ideal bir kübik simetri yapısı (BX₆ oktahedral düzeni) oluşturmaktadır. A katyonlarının (koyu mavi) ise; üç boyutlu düzende sekiz eş oktahedralin oluşturduğu boşluğu doldurduğu ve böylece tüm ağın yük dengesini sağladığı görülmektedir. A konumu metilamonyum (CH₃NH₃⁺) ve formamidinyum (CH(NH₂)₂⁺) gibi organik ya da Cs⁺, Rb⁺ gibi inorganik katyonlar tarafından paylaşılırken; daha küçük B konumu ise, çoğunlukla iki değerlikli Pb⁺² (bazen Sn⁺²/Ge⁺²) katyonu tarafından işgal edilmektedir. X konumu ise I⁻, Br⁻ ve/veya Cl⁻ tuzları tarafından paylaşılmaktadır. Bu bileşenlerin farklı stokiyometrilere sahip perovskite kompozisyonları elde edilebilmektedir.

Temel MAPbI₃, perovskite yapısının değerlik bandı maksimumu -5,4 eV ve iletkenlik bandı minimumu -3,9 eV olmak üzere optik bant aralığı ~1,5 eV'dir. MAPbI₃ yapısına Br⁻ ile katkılama yapılırsa, MAPbI_(3-x)Br_x kompozisyonunun enerji band aralığı (E_g) değeri aşamalı olarak Şekil 1.6'da görüldüğü üzere 2,3 eV'a kadar kaymaktadır. Ayarlanabilir enerji band aralığına sahip olması organik-inorganik hibrit perovskite malzemesinin çok eklemli güneş hücreleri uygulamalarında kullanım potansiyelini artırmaktadır.

ABX₃ perovskite kristal yapısının distorsiyonu ve kararlılığı, denklem (1.1) ile hesaplanabilen Goldschmidt tolerans faktörü (τ) [60] ile belirlenebilir; burada R_A, R_B ve R_X, ilgili ABX₃ perovskite yapısına ait iyonik yarıçapları temsil etmektedir. Ayrıca, B katyonu, BX₆ oktahedral iyon grubunu oluşturmak için X anyonuyla da kolayca bağlanabilmektedir. Kübik perovskite yapı (foto-aktif “siyah” faz) 0,9 ile 1,0 arasındaki τ aralığı için elde edilirken, $\tau > 1$ ve $\tau < 0,9$ perovskite olmayan kristal yapı ($\tau < 0,9$ için foto-inaktif “sarı” ortorombik faz, $\tau > 1$ için hekzagonal faz) ile sonuçlanır. Özellikle bu fazlar arasındaki geçişler sıcaklığa bağlı olduğundan, aynı stokiyometriye sahip perovskite çözeltisi, üretim ve çalışma sıcaklıklarına bağlı olarak farklı fazlar ile sonuçlanabilmektedir. τ faktörü 1,0 değerinden büyükse, bu durum çeşitli katmanlı kristal yapıların olabileceği anlamına gelmektedir. Daha anlamlı sonuçlar elde etmek için τ ve oktahedral faktörünü (μ) birlikte değerlendirmek gereklidir (denklem 1.2) ve bu iki faktör ayrıca perovskite fazı oluşumunu tahmin etmek için kullanılabilir [61].

$$\tau = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1.1)$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (1.2)$$

Burada; R_A, R_B ve R_X sırasıyla A, B ve X'in iyonik yarıçaplarıdır. τ ve μ hesaplamalarının perovskite kristalinin oluşması için gerekli aralığı belirtmektedir. τ 0,81 ve 1,11 değer aralığında, μ ise; 0,44 ve 0,9 değer aralığında perovskite kristalini oluşturmaktadır [62].

Geleneksel yapıda olduğu gibi MA⁺ kullanımı siyah foto-aktif perovskite fazının elde edilmesine destek olur. Öte yandan, FA⁺ bazlı perovskite yapısında (FAPbI₃), FA⁺ katyonunun daha büyük iyonik yarıçapı (2,79 Å) nedeniyle genellikle hekzagonal fazda kristalleşir.

Ancak, FA^+ katyonunun Cs^+ (1,81 Å) ve/veya MA^+ (2,70 Å) gibi daha küçük bir katyonla birlikte oluşturduğu perovskite yapısında faz kararlılığı elde edilebilir [63], [64], [65], [66]. Organik-inorganik perovskite $MAPbI_3$ 'ün kristal yapısı -111 °C'de ortorombik, oda sıcaklığında tetragonal ve 54 °C kübiktir [67].

Tablo.1.1'de özetlendiği üzere direkt bant geçişine sahip perovskite malzemesi yüksek soğurum katsayısına sahiptir. Bu özelliğinden dolayı Si güneş hücrelerinin aksine çok daha ince bir tabaka ($<1 \mu m$) ile büyük miktarda fotonun soğurulmasına imkân sunmaktadır. Bu da son ürün maliyetini önemli ölçüde düşürmektedir. Elektronların ve boşlukların raporlanan mobiliteleri $MAPbI_3$ 'te $10 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ ile $100 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ aralığında [91-93] ve $CsPbI_3$ 'te ise $46 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ ile $241 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [68], [69] olmak üzere PSC'lerde kompozisyona bağlı olarak $0,1-2.320 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ aralığında değişmektedir [70]. GaAs veya Si güneş hücrelerinde elektron hareketliliği sırasıyla $8.500 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ ve $1.400 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ olarak literatürde yer almaktadır [71], [72]. Bununla birlikte, perovskite ince filmler genellikle yaygın olarak kullanılan soğurucu tabaka kalınlığının üzerinde olan $\sim 1 \mu m$ civarında difüzyon uzunlukları sergilemektedir [73]. Fotovoltaik uygulamalarda perovskite malzemesinin bir diğer avantajı da eksiton bağlanma enerjisidir. Perovskite filmin düşük eksiton bağlanma enerjileri nedeniyle, foto-uyarılmış yük taşıyıcıları oda sıcaklığında serbest yük taşıyıcıları olarak düşünülebilir. Perovskite malzemesinin dielektrik sabiti 60 olmak üzere, oda sıcaklığında $MAPbI_3$ 'te 37 meV ile 50 meV [74], [75] değerleri arasında ve $CsPbI_3$ kompozisyonunda ise; 14 meV ile 21 meV değerleri arasında [76], [77] bir eksiton bağlanma enerjisine sahiptir [78]. Bu özelliğinden dolayı oda sıcaklığında bir termal enerji eksiton seviyesindeki rekombinasyon kayıplarını azaltan serbest elektron-boşluk ($e^- - h^+$) çiftini oluşturmak için yeterlidir.

Tablo 1.1 Perovskite malzemesinin güneş hücresi uygulamaları için sunduğu avantajlar ve dezavantajlar.

Avantajlar	Dezavantajlar
[Yüksek verimlilik potansiyeli] PSC'nin yüksek verimlere sahip olduğu bilinmektedir. Si güneş hücreleri üzerine yoğun çalışmalar olmasına rağmen son 15 yılda PSC'leri üzerine yapılan çalışmalarda verimlilik kapsamında ciddi ilerleme kaydedilmiştir.	Laboratuvardan ticari potansiyel kazanma sürecinde ana engel hızlı bozunma süreci olması nedeniyle kararsızlık problemi
[Daha düşük üretim maliyeti] PSC'nin üretiminde Si güneş hücrelerine kıyasla daha basit üretim sistemleri kullanılmaktadır.	Uzun vadede verim düşüşü
[Farklı yüzeylerde uygulama kabiliyetleri] PSC daha hafif ve daha esnek yüzeylerde uygulamaları ile tekstil, yapı malzemeleri gibi farklı uygulama alanlarına sahiptir.	Toksik Pb içermesi
[Yüksek soğurum katsayısı, J_{sc}] Perovskite malzemeler geniş bir bant aralığında fotonların daha fazla miktarını soğurmaları anlamına gelen yüksek soğurum katsayılarına sahiptirler. [Perovskite: kalınlık ~400 nm] [Si: kalınlık ~400 μm]	Nem ve O_2 duyarlılığı
Ayarlanabilir bant boşluğu (halojen iyon yer değişimi)	Yüksek termal sıcaklık ve UV ışınlarına karşı duyarlı olması
[Düşük bağlanma enerjisi (~14-50 meV)] Serbest yük taşıyıcıların direkt foton üretimi (Bağlanma Enerjisi: <50 meV)	
[Uzun yük difüzyon mesafesi (> 1 μm)] Perovskite malzemesi rekombinasyon olmadan malzeme içerisinde soğurucu tabaka kalınlığı baz alındığında Si malzemesine kıyasla daha etkin bir yük difüzyon mesafesine sahiptirler.	
[Düşük tuzak yoğunluğu] Perovskite malzemesi rekombinasyon oranını düşüren düşük tuzak durum yoğunluğuna sahiptir. ($< 10^{15} cm^{-3}$ polikristal, $< 10^9 cm^{-3}$ tek kristal)	
[Yüksek yük taşıyıcı mobilitesi] Perovskite kristal yapısı sayesinde malzeme boyunca e^- ve h^{+} ların daha hızlı ve daha kolay hareket etmeleri anlamına gelen yüksek yük taşıma mobilitelerine sahiptirler. Düşük radyasyonsuz rekombinasyon hızı ve yüksek V_{oc}	

1.3. Perovskite Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Perovskite malzemelerin eşsiz özellikleri sayesinde güneş hücreleri, ışık yayan diyot (LED), fotodedektör, sensör gibi birçok optoelektronik bileşen veya aygıtta kullanım potansiyelleri nedeniyle hem akademik hem de teknolojik olarak yoğun ilgi görmüştür. Perovskite malzemelerin geniş bir elektromanyetik aralıkta istenilen özelliklere göre ayarlanabilir performans kabiliyetleri sayesinde farklı alanlarda da uygulama potansiyelini barındırması ile araştırma odağında yer almaktadır. Bu bağlamda, DSSC'ler, III. nesil güneş hücrelerinin önemli bir adımı olarak kabul edilir. DSSC'lerde, ışığı soğurumu için organik boyalar kullanılır ve nispeten düşük maliyetli üretim süreçleri sunar. Ancak, bu hücrelerin verimliliği, Si bazlı hücrelere göre daha düşüktür. PSC'lerin gelişimi, DSSC'lerin araştırılması sırasında ortaya çıkmıştır. Perovskite malzemeler ilk olarak DSSC'lerde ışık soğurucu katman olarak kullanılmış ve umut verici verimlilik artışları gözlemlenmiştir. Bu durum, perovskite malzemelerin doğrudan güneş hücrelerinde aktif katman olarak kullanılabileceği fikrini doğurmuştur. Bu alanda farklı üretim teknikleri, aygıt mimarisi ve malzeme kullanımlarıyla daha yüksek verimlere ulaşma çalışmaları hızla devam etmektedir.

PSC'nin geliştirilmesindeki kritik atılımlardan biri 2009 yılında Miyasaka ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, DSSC'lerde foto-aktif tabaka olarak kullanılan perovskite malzemesi ilk kez PSC'lerde mezo-gözenekli TiO_2 (mp- TiO_2) tabakası ve MAPbI_3 perovskite kompozisyonu ile kullanılarak ($J_{SC}=11 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC}=0.61 \text{ V}$, $FF=0.57$) %3,81'lik bir güç dönüşüm verimliliği (PCE) elde edilmiştir [3]. DSSC'lerde yük taşıyıcı katman olarak aşındırıcı bir sıvı elektrolit olması, bu PSC'nin kararlılığını nispeten düşürmüş ve sınırlı bir kullanım ömrü elde edilmiştir. Bu çalışma PSC'ye olan ilginin artmasına yol açmış ve günümüze kadar dünya çapındaki araştırmacılar bu hücrelerin verimlilik ve kararlılıklarını iyileştirmek için araştırmalar yapmıştır. 2012 yılında Park ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, perovskite soğurucu tabakanın bozulmasını engellemek için sıvı elektrolit yerine katı hal organik molekülü olan 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD, $\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$) kullanmıştır. Bu çalışmada, mp- TiO_2 entegrasyonu ile %9,7 verim elde edilmiştir [79]. Daha sonra Snaith ve arkadaşları tarafından c- TiO_2 üzerine mp- Al_2O_3 yapısı entegre edilerek FTO/c- TiO_2 /mp- Al_2O_3 /CH₃NH₃PbI₂Cl/Spiro-OMeTAD/Ag mimarisine sahip hücrelerde FTO/c- TiO_2 /mp- TiO_2 /CH₃NH₃PbI₂Cl/Spiro-OMeTAD/Ag mimarisine sahip numunelere göre uzun ömürlü yük transfer tabakalarının üretilebileceğini ve perovskite tabakasının elektronik yük taşımada daha hızlı olduğu raporlanmıştır.

Çalışmada mp-TiO₂ güneş hücresinde $J_{SC}=17,8 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{OC}=0,8 \text{ V}$, $FF=0,53$ ve $PCE=\%7,6$ değeri elde edilmiştir. mp-TiO₂ yerine c-TiO₂ üzerine ~500 nm kalınlığında mp-Al₂O₃ ince filme sahip PSC'lerde 2 farklı J-V eğrisi elde edilmiştir. İlk grupta ortalama $J_{SC}=17,8 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{OC}=0,98 \text{ V}$, $FF=0,63$ ve $PCE=\%10,9$ değeri elde edilirken, diğer grupta $J_{SC}=15,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{OC}=1,13 \text{ V}$, $FF=0,45$ ve $PCE=\%7,8$ değeri elde edilmiştir [80].

Kısa süreli araştırmalar, perovskite malzemesinin yüksek soğurum katsayısı (10^3 - 10^4 cm^{-1}) sayesinde güneş hücreleri için ideal bir foto-soğurucu olabileceğini göstermiştir. Kristal yapısının yüksek yük taşıma kapasitesi sayesinde, perovskite taşıyıcıların güneş ışığı altında daha az enerji kaybıyla uzun mesafeler kat etmesine olanak tanır. Ayrıca, doğada bol miktarda bulunması ve kolay işlenebilirliği, perovskite malzemesini daha da cazip hale getirmektedir. Bu bağlamda, perovskite hücrelerin hızlı yükselişi hem bilim dünyasında hem de PV sektöründe derin bir etki yaratmıştır.

Ortaya çıkan ince film PV'ler, S-Q limitini aşma potansiyeline sahip teknolojileri kullanan veya yeni yarı iletkenlere dayanan PV'lere atıfta bulunan III. nesil PV'ler olarak da adlandırılır. Bu açıdan, perovskite hücre verimliliği, CdTe ve CIGS gibi ticarileştirilmiş II. nesil teknolojilere kıyasla daha yüksektir. DSSC, OSC ve QDPV gibi gelişmekte olan diğer PV teknolojileri, hala %20'den daha düşük laboratuvar hücresi verimlilikleriyle mücadele etmektedir [26].

Kısaca özetlemek gerekirse; Şekil 1.7'de sunulan ve ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Enstitüsü (NREL) tarafından hazırlanan PV teknolojilerinde perovskite hücrelerin verimsel gelişimi hızla ivme kazanmaktadır. Şu anda, Si güneş hücreleri %27,6'lık dünya rekoru verimliliğiyle pazara hâkim durumdadır [26]. İşlevsellik, malzeme ve proses teknolojisi açısından Si hücrelerden farklı alternatif teknolojiler bulunmaktadır. Bu alternatifler arasında en umut verici aday hiç kuşkusuz PSC'lerdir. Bunun başlıca nedeni, %26,7'lik mevcut dünya rekoru verimliliğiyle [26] kuşkusuz olağanüstü performans sergilemesidir. Ayrıca, iki ya da daha fazla güneş hücresinin spektrumu genişletmek amacıyla farklı mimari tasarımlar ile birleştirildiği tandem uygulamalar mevcuttur. Örneğin; %33,9'luk dünya rekoru verimliliğe ve ölçeklenebilir uygun maliyetli üretime sahip Perovskite/Si (1 Sun altında $V_{OC}=1,966 \text{ V}$, $J_{SC}=20,76 \text{ mA/cm}^2$, $FF=\%83$ ve 1 cm^2 aktif alana (AA) sahip hücrede) [26] gibi uygulamalar da mümkündür.

Yeni malzemeler keşfetmeye ve bunların özelliklerini derinlemesine anlamaya yönelik çalışmalar, malzeme bilimi ve mühendisliğinde enerji alanında önemli ve ilham verici olan daha fazla olasılığın önünü açmaktadır.

Üstelik PSC'lerin farklı alttaşı kullanım esnekliği ve Si güneş hücrelerine göre daha üstün cam veya esnek alttaşın mekanik dayanımı, PSC'lerin endüstriyel protokolleri yerine getirme ve daha büyük ölçekli endüstriyel üretimler için Si güneş hücreleriyle rekabet etme konusunda muazzam bir potansiyele sahip olduğuna dair güçlü bir gösterge sağlamaktadır. Diğer taraftan, PSC'lerin uzun vadeli kararlılığı bu alandaki en önemli endişe kaynağı olmaya devam etmektedir. Nem, ısı ve ışık gibi çevresel faktörlere maruz kalmak, perovskite malzemelerin bozulmasına yol açarak güneş hücrelerinin genel performansını ve kararlılığını tehlikeye atabilmektedir.

Geçtiğimiz on yılda, üç boyutlu (3D) organik-inorganik metal hibrit perovskiteler üzerine yapılan çalışmalar, doğası gereği yüksek soğurum katsayısı, ayarlanabilir bant aralığı, uzun yük taşıyıcı ömrü ve daha kolay üretim işlemlerinden yararlanarak yeni nesil fotovoltaik malzemeler olarak dikkate değer başarılar elde etmiştir. İlk katı hal PSC, Spiro-OMeTAD'ın bir boşluk transfer tabakası (HTL) olarak kullanılmasıyla [79] başarılı bir şekilde hazırlandığından günümüze kadar bulk katkılama, üretim prosesi, aygıt mimari yapısının optimize edilmesi ve yüzey pasivasyonu dahil olmak üzere PV performansı daha da artırmak için muazzam çabalar sarf edilmiştir.

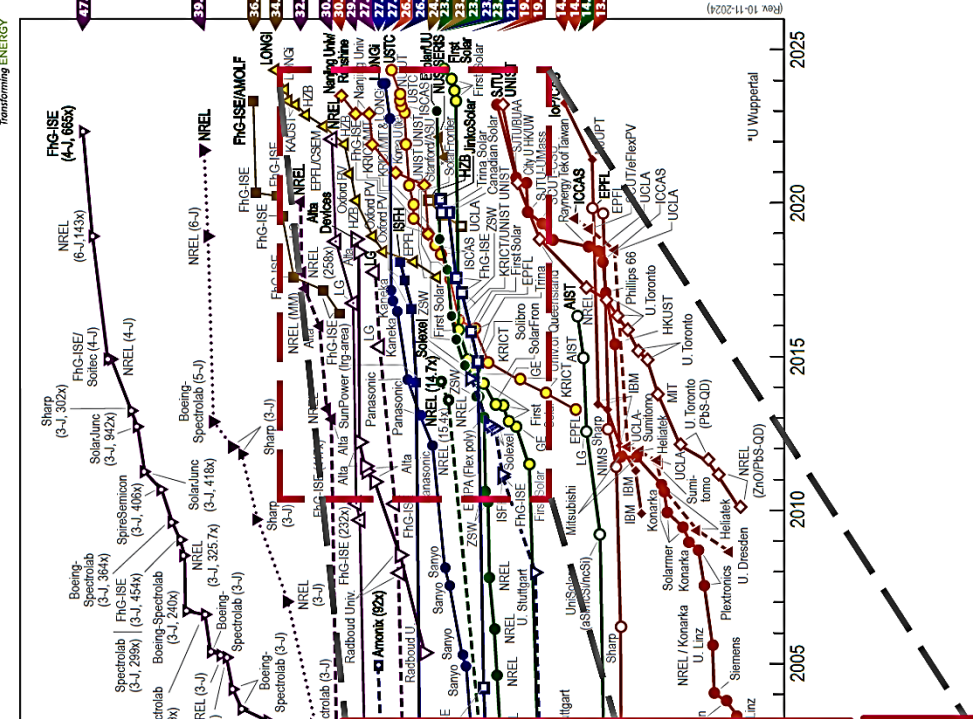
Bugüne kadar, yüksek verimlilik ve uzun vadeli kararlılığın bir arada bulunması yüksek performansa sahip PSC uygulamaları için çok önemli bir gereklilik haline gelmiştir. İki boyutlu (2D) perovskite malzemelerin (saf 2D ve quasi-2D perovskite malzemelerden oluşan), perovskite kararsızlık sorununa çözüm sunduğu kanıtlanmış ve yeni bir PV malzeme ailesi olarak ortaya çıkmıştır [81], [82]. Yalıtkan ara katman sayesinde, 2D perovskitelerde hidrofobiklik, iyon göçünün bastırılması ve daha büyük oluşum enerjisi dahil olmak üzere doğal olarak olağanüstü uzun vadeli kararlılık elde edildiği raporlanmıştır [83], [84], [85]. Bununla birlikte, inorganik kısımların potansiyel "kuyu" olarak hareket ettiği ve organik kısımların "duvar" olarak hareket ettiği doğal çoklu kuantum kuyuları yapısında (MQW'ler) oluşan kuantum sınırlaması ve dielektrik sınırlamasının birleşik etkisi nedeniyle ciddi bir taşıyıcı rekombinasyonu meydana gelir ve bu da 2D PSC'lerin PV performansında bir artış gösterdiği raporlanmıştır [86].

PSC'lerde yüksek verimlilik ve ultra kararlılığı bir arada gerçekleştirmek için araştırmacılar yüzey pasivasyonu ile 2D/3D heteroyapılar oluşturmaya başlamıştır. Aslında, 2D/3D hibrit konseptinin geliştirilmesinden önce, birçok araştırmacı 3D PSC'ye kusur pasifleştirici olarak büyük amonyum katyonları [pentil amonyum (PEA), butilamin (BA) ve quaterner amonyum (QA) vb.] uygulamıştır [87], [88], [89], [90].

Bu dönemde, saf PEA veya BA bazlı 2D perovskite malzemeler daha iyi bir kararlılık için foto-aktif malzemeler olarak araştırılmıştır [84], [91]. 2015 yılında Yao ve arkadaşları, bir MAPbI₃ perovskite ince filmi üst katmanında 2D perovskite (PEI)₂PbI₄'ü (PEI: polimerik amonyum) yapısını tanıtarak daha kararlı ve verimli PSC elde etmişlerdir [92]. 2016 yılında, bir dizi 2D organik perovskite molekülünün (anilin, benzilamin ve PEA gibi) araştırılmasını içeren yüzey pasivasyon etkisi araştırılmış ve 2D yapıların karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar ortaya çıkmaya başlamıştır [88], [93], [94]. 2D/3D hibrit yapısı kavramı, heteroeklem oluşumu için kimyasal reaksiyon mekanizmasını ve kararlılığı artırma mekanizmasını ortaya çıkararak 2018'de önem kazanmaya başlamıştır. Bu nedenle araştırmacılar, PSC'lerin kararlılığını artırmak ve yaygın ticari uygulanabilirliklerinin önünü açmak için yeni malzemeler, koruyucu kaplamalar, enkapsülasyon teknikleri ve aygıt mühendisliği geliştirilmesi odak noktasını oluşturmaktadır. Kararlılık sorunlarının üstesinden gelmek, bunların ana akım enerji çözümlerine entegre edilmesi, uygun maliyetli ve verimli bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak potansiyellerinin gerçekleştirilmesi için çok önemlidir.

Günümüzde tek eklem PSC'nin yanı sıra perovskite/Si tandem çalışmaları ile daha da ivme kazanan perovskite teknolojisi, kararlı malzeme fazları oluşturma, daha geniş bir spektrumda soğurum ve açık devre voltaj kayıplarını azaltma hedefi doğrultusunda, tandem esaslı hücre mimarisiyle devam etmektedir. Tek eklemli perovskite çalışmalarında ise, arayüzey kayıplarını azaltmak amacıyla yüzeyleri pasivize edilmiş 2D/3D arayüzeylerin oluşturulması [95], yeni perovskite kompozisyonlarının literatüre kazandırılması [18], [96], kurşun (Pb) içermeyen doğa dostu yapıların eldesi, katkı mühendisliği ile rekombinasyon kayıplarının azaltılması ve soğurum spektrumunun genişletilmesi [97], alternatif yük transfer tabakalarının tasarımı gibi konularda yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalar hem verim hem de kararlılık iyileştirme hedefleri doğrultusunda devam etmektedir.

NREL
Transforming ENERGY



18

Tablo 1.2. Perovskite ve diğer önde gelen PV teknolojilerine ait çeşitli optoelektronik özellikler [14]
*modifiye edilmiştir [98].

PV Teknolojisi	PCE [%]	Bant Aralığı [eV]	Soğurum Katsayısı [cm ⁻¹]	Difüzyon Uzunluğu [μm]	Yük Mobilitesi [cm ² .V ⁻¹ .sn ⁻¹]	Yük Yaşam Ömrü
c-Si	27,6	1,1	10 ²	100-300	10-10 ³	5 ms
GaAs	29,1	1,4	10 ⁴	1-5	>10 ³	50 ms
CIGS	23,6	1,1	10 ³ -10 ⁴	0,3-0,9	10-10 ²	280 ns
CdTe	23,1	1,6	10 ³	0,4-1,6	10	20 ns
OPV	19,2	1,6	10 ³ -10 ⁵	0,005-0,01	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	10-100 μs
Perovskite	26,7	1,6	10 ³ -10 ⁴	0,1-1-9	1-10 ²	0,1-1 μs

1.4. Perovskite Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi

Fotovoltaik etki, ışığın bir yarı iletken malzeme üzerine düşmesi sonucunda malzemenin içinde elektriksel bir potansiyel farkı oluşturmasıyla tanımlanan bir olgudur. Bu etki, malzemenin valans bandındaki elektronların ışık fotonları tarafından uyarılarak iletim bandına taşınmasıyla gerçekleşir. Foton enerjisinin malzemenin bant aralığından (E_g) büyük veya ona eşit olması durumunda, uyarılan elektronlar serbest hale gelir ve bu serbest elektronlar, malzemenin içindeki elektriksel alanlar tarafından yönlendirilerek bir elektrik akımı üretir. Güneş hücrelerinin çalışma prensibi fotovoltaik etkiye, yani elektromanyetik radyasyona yanıt olarak iki farklı malzemenin p-n eklemi birleşim noktasında potansiyel bir farkın oluşmasına dayanmaktadır. Fotovoltaik etki, güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kritik bir role sahiptir ve bu olgu özellikle güneş panellerinde kullanılan yarı iletken malzemeler için temel prensibi oluşturur. Perovskite, Si gibi farklı yarı iletken malzemeler bu süreçte kullanılmakta olup, malzemenin enerji bant yapısı, elektron taşınımı ve ışık soğurum özellikleri fotovoltaik etkinin verimliliğini doğrudan etkilemektedir. 1905 yılında Albert Einstein, bu etkinin ışığın foton adı verilen enerji kuantumlarından oluştuğu varsayılarak açıklanabileceğini rapor etmiştir [99]. Güneş enerjisi, foton adı verilen enerji paketçikleri halinde yeryüzüne ulaşır [100]. Bir fotonun enerjisi, Planck sabiti h ve ışığın frekansı ν ile belirlenir. Bu enerji, denklem (1.3)'te verilen formül ile ifade edilmektedir,

$$E = h\nu \quad (1.3)$$

Fotovoltaik etki dört temel sürece ayrılabilir:

- (1) p-n eklemi oluşturan malzemelerde fotonların soğurulmasına bağlı olarak yük taşıyıcılarının oluşumu: Bir malzemede bir fotonun soğurulması, Şekil 1.8’de gösterildiği gibi, enerjisinin bir elektronu başlangıç enerji seviyesi (E_i)’den daha yüksek bir enerji seviyesi (E_f)’ye uyarmak için kullanılması anlamına gelir. İdeal bir yarı iletkende elektronlar valans bandı sınırı (E_v) olarak adlandırılan sınırın altındaki ve iletim bandı sınırı (E_c) olarak adlandırılan sınırın üstündeki enerji seviyelerini doldurabilir. Bu iki bant arasında elektronlar tarafından doldurulabilecek izin verilen hiçbir enerji durumu yoktur. Dolayısıyla, bu enerji farkına ($E_g = E_c - E_v$) bant aralığı denir. E_g değerinden daha küçük bir enerjiye sahip bir foton ideal bir yarı iletkene ulaşırsa, malzeme tarafından soğrulur ancak elektriksel bir geçiş olmaz yani bantlar arası geçiş olmaz lakin bant içi geçişler olur bu da termal geçişlerdir. Soğurucu tabaka tarafından gerçekleşen bu geçişler $E \geq E_g$ olması durumunda bantlar arası geçiş şeklinde, $E < E_g$ olması durumunda da malzeme içerisinde bulunan kusurlar yardımıyla gerçekleşmektedir.

Bir yarı iletken malzemede, değerlik ve iletkenlik bantları düz değildir, ancak yarı iletken içindeki bir elektronun momentumunu tanımlayan k-vektörüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu, yarı iletken kristalin periyodik yapısı nedeniyle bir elektronun enerjisinin momentumuna bağlı olduğu anlamına gelir. Valans bandının maksimum ve iletim bandının minimum değerleri aynı k-vektöründe meydana gelirse ki bu malzemelere doğrudan bant aralıklı malzeme olarak adlandırılır ve bir elektron momentumda bir değişiklik olmadan valans bandından iletim bandına uyarılabilir.

Eğer elektron momentumunu değiştirmeden uyarılamıyorsa, buna dolaylı bant aralığına sahip malzeme denilmektedir. Elektron momentumunu sadece kristal kafes ile momentum değişimi yaparak, yani kristal kafesin titreşimlerinden momentum alarak veya onlara momentum vererek değiştirebilir. Doğrudan bant aralıklı bir malzemedeki soğurum katsayısı dolaylı bant aralıklı bir malzemedekinden çok daha yüksektir, bu nedenle fotonu soğurucu yarı iletken, genellikle sadece soğurucu olarak adlandırılır, perovskite malzemesinde olduğu gibi Si malzemesine göre çok daha ince olabilir.

Eğer bir elektron E_i değerinden E_f değerine uyarılırsa, değerlik bandında bir boşluk (h^+) oluşur. Bu boşluk pozitif temel yüke sahip bir parçacık gibi davranır ve boşluk

olarak adlandırılır. Bu nedenle bir fotonun soğurulması Şekil 1.7’de gösterildiği gibi bir e^-h^+ çiftinin oluşmasına yol açar. Bu e^-h^+ çiftlerine Coulomb kuvvetleri etki etmektedir ve bu kuvvetler, elektron ve boşluğun birbirine bağlı olduğu bir sistem oluşturarak, serbest e^-h^+ çiftlerinden daha düşük bir enerji seviyesinde kararlı hale gelmelerine neden olur. Coulomb etkileşiminden dolayı bağlı olan bu e^-h^+ çiftlerine 'eksiton' denir. Fotonun ışıma enerjisi e^-h^+ çiftinin kimyasal enerjisine dönüştürülür.

- (2) Işıkla uyarılmış yük taşıyıcılarının bağlantı noktasında ayrılmasının ardından genellikle e^-h^+ çifti yeniden birleşir, yani elektron Şekil 1.8’de gösterildiği gibi başlangıçtaki E_i enerji seviyesine geri döner. Enerji daha sonra ya foton olarak salınacak (ışınımlı rekombinasyon) ya da diğer elektronlara veya boşluklara ya da kafes titreşimlerine aktarılacaktır (ışınımlı olmayan rekombinasyon). Eğer e^-h^+ çiftinde depolanan enerji harici bir devrede iş yapmak için kullanılmak istenirse, Şekil 1.8’de gösterildiği gibi, elektronlar sadece bir tabakadan dışarı akabilecek şekilde foto-aktif tabakanın her iki tarafında elektron veya boşluk seçici tabakalar bulunmalıdır. Çoğu güneş hücrelerinde bu seçici katmanlar n ve p tipi malzemelerden oluşur. Bir güneş hücresi, elektronlar ve boşluklar yeniden birleşmeden önce ulaşabilecek şekilde tasarlanmalıdır, yani yük taşıyıcılarının elektrotlara ulaşması için gereken süre, elektron ile boşluğun yeniden bir araya gelme süresinden (lifetime) daha kısa olmalıdır. Bu gereklilik foto-aktif tabakanın kalınlığını sınırlamaktadır.

Perovskite tabakası tarafından soğurulan fotonlar, değerlik bandındaki elektronları uyararak iletim bandına taşır ve bu süreç sonucunda perovskite tabakası içinde e^-h^+ çiftleri oluşur. Yani, eksitonların oluşumu foton soğurulmasından sonra gerçekleşir ve serbest e^-h^+ çiftlerinin oluşması için ek enerji gerekmektedir.

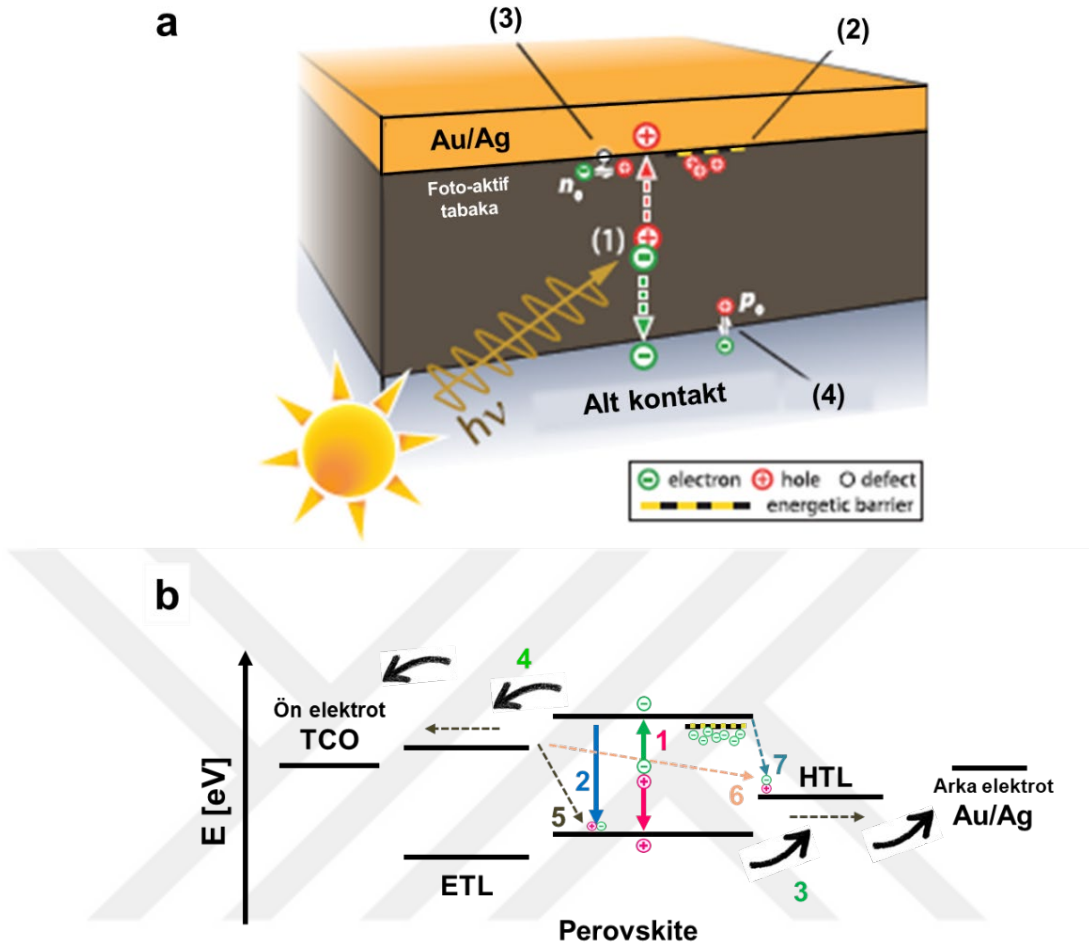
PV uygulamalar için, eksitonların bağlanma enerjisinin, (kT) termal enerjisinden daha düşük olması istenir; burada (k) Boltzmann sabiti, (T) ise sıcaklığı ifade eder. Oda sıcaklığındaki termal enerji yaklaşık olarak 26 meV civarındadır. Eğer eksitonun bağlanma enerjisi 26 meV’den düşükse, serbest e^-h^+ çiftleri kolayca oluşabilir. Ancak eksitonun bağlanma enerjisi termal enerjiden daha büyükse, eksitonlar üretilir fakat serbest e^-h^+ çiftlerinin oluşması için ek enerji gerekecektir. Eksitonun bağlanma enerjisi, malzemenin dielektrik sabitinin bir fonksiyonu olarak belirlenir. Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelerde e^-h^+ çiftleri arasındaki

Coulomb çekim kuvveti zayıf olur ve bu da daha düşük bağlanma enerjisi anlamına gelir. Örneğin, c-Si ve perovskite malzemelerinin dielektrik sabitleri sırasıyla yaklaşık 12 ve 60 olarak bildirilmiştir. Eksiton bağlanma enerjileri ise c-Si için 15 meV, perovskite için ise; 0,6 meV olarak rapor edilmiştir.

- (3) Foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının ayrılması ve yük transfer tabakalarında (CTL) toplanması: Bu aşama, PV aygıtlarda difüzyon tabanlı bir transfer mekanizması ile açıklanabilir. Elektron ve boşlukların ayrışması, bu taşıyıcıların farklı potansiyel farklarından kaynaklanan elektrik alan sayesinde gerçekleşir. Bu süreçte, elektron transfer tabakası (ETL) ve HTL, diğer bir deyişle bloke edici ya da yük seçici tabakalar, kritik bir rol oynamaktadır. ETL ve HTL'nin temel işlevi, doğru yük taşıyıcılarının (elektron veya boşluk) elektrotlara ulaşmasına izin verirken, zıt yüklerin geçişini engellemektir. Bu, kullanılan ETL/HTL malzemelerinin enerji seviyelerinin perovskite malzemesiyle uyumlu olmasına bağlıdır.

İdeal bir HTL malzemesinin iletim bandı ya da en düşük boş moleküler orbital (LUMO) seviyesi, perovskite malzemesinin iletim bandı seviyesinden oldukça yukarıda olmalıdır. Aynı zamanda, HTL'nin değerlik bandı ya da en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesi perovskite malzemesinin değerlik bandına çok yakın olmalıdır. Benzer şekilde, ETL malzemesi için de tersine bir uyum gereklidir. Eğer enerji seviyeleri uyumlu değilse, örneğin, bir elektron metal kontağa ulaştığında oradaki boşluklardan biriyle ışımasız yeniden birleşebilir ve bu da aygıtın verimliliğini düşürür.

- (4) Yüklerin elektrotlarda toplanması ve elektrik akımı oluşturulması: PV sürecin son adımı ise yük taşıyıcıların toplanmasıdır. Taşıyıcıların elektrotlara transferinden sonra, yarı iletken ve elektrot arasındaki bir omik kontak tarafından toplanması gerekmektedir. Şekil 1.8'de de gösterildiği gibi elektronları toplamak için yarı iletkenin iş fonksiyonunun (W_f) elektrotun W_f değerinden küçük olması gerekir. Benzer şekilde, boşlukları toplamak için de elektrotun W_f değerinin yarıiletkenin W_f değerinden büyük olması gerekir. Bir elektron uyarıldığında, iletim bandının minimum enerji seviyesine düşmesi çok hızlı bir şekilde olup birkaç femtosaniye (fs) sürmektedir. Öte yandan elektronun değerlik bandına rekombinasyonu daha yavaş bir mekanizma ile gerçekleşip bir-kaç mikro saniye sürmektedir. Bu da hücreye elektronların elektrotlara transferi için yeterli süreyi vermektedir (Şekil 1.8). e^-h^+ çiftlerinin kimyasal enerjisi nihayetinde elektrik enerjisine dönüştürülür [71].



Şekil 1.8. (a) Basitleştirilmiş fotovoltaik aygıtlarda arayüzeyler ile ilgili kayıp mekanizmaları. Foto-uyarımdan sonra (1) metal kontak arayüzeylerine yük transferinde önemli kayıplar olmadan gerçekleşir. Arayüzeyde yük taşıyıcı çıkarımı (2) yetersiz bant hizalaması nedeniyle arayüzey enerji bariyerleri. (3) Kusur kaynaklı yüzey rekombinasyon hızı ve hala arayüzey bölgesinde bulunan yük taşıyıcıların geri rekombinasyonu. **(b)** 1-3 PSC'lerde yük transferi ve rekombinasyon 1 (Yük üretimi) 2 ve 3 ETL ve HTL tabakasında elektron ve boşluk transferi, 4-5-6-7 rekombinasyon süreçlerinin şematik gösterimi [101].

Perovskite hücre mimarileri ters mimari (p-i-n) ve düz mimari (n-i-p) olmak üzere iki ana mimari üzerinde oluşturulmaktadır. PSC bileşenlerinin şematik gösterimi Şekil 1.9'da verilmiştir. Standart bir n-i-p mimarisi kullanılarak oluşturulan PSC;

[1] İletken malzeme kaplı geçirgen bir alttaş

[a] Cam alttaş

[b] İletken geçirgen kaplama [TCO, FTO/ITO]

[2] ETL [Elektron Transfer Tabakası] [n-tip] [$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$]

[3] Soğurucu Tabaka [Perovskite] [$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$]

[4] HTL [Boşluk Transfer Tabakası] [p-tip] [spiro-OMeTAD]

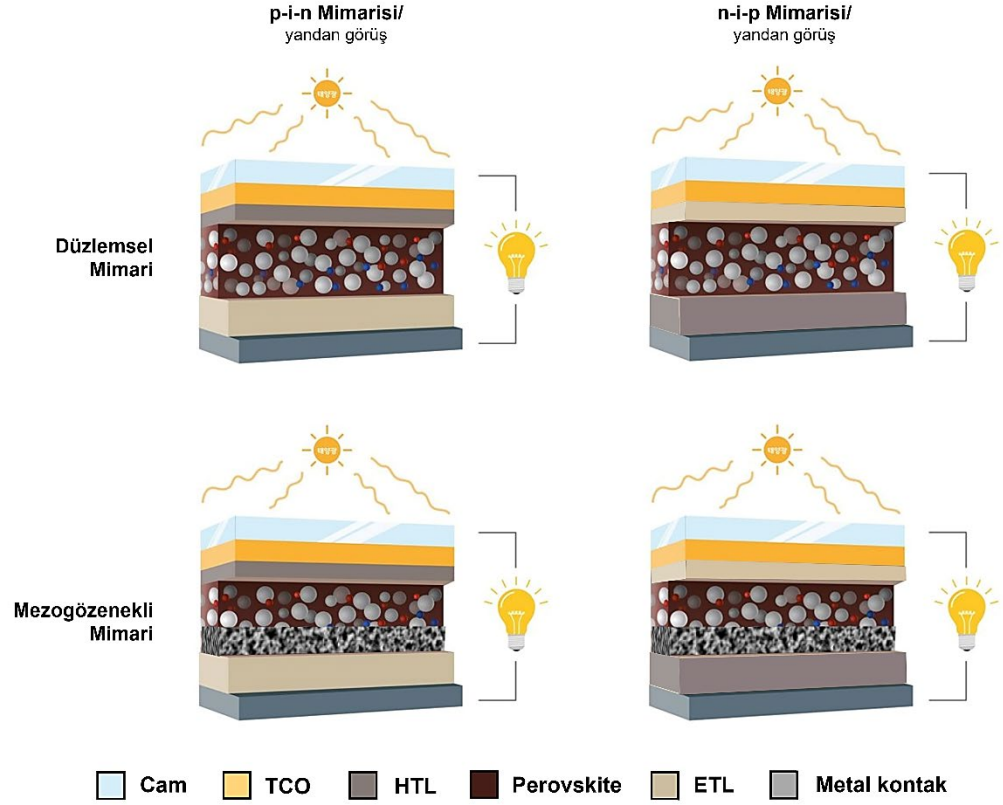
[5] Metal üst kontak [Au/Ag tabaka] ince film tabakalarından oluşmaktadır.

PSC'ler güneş ışığını elektriğe doğrudan çeviren diğer fotovoltaik teknolojilerine benzer bir çalışma prensibine sahiptir. Yük üretim süreci güneş ışığının perovskite katmanı tarafından soğurulmasıyla başlar ve nihayetinde elektrik üretimine dönüşen bir dizi aşamadan oluşur.

Literatürde perovskite soğurucu tabakasının farklı hücre mimarilerinde kullanımı rapor edilmiştir. Şekil.1.9'da ilgili hücre mimarilerinin şematik gösterimi verilmiştir.

Her bir hücre mimarisinin kendine özgü avantajlarının yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Örneğin, n-i-p yapılı düzlemsel (planar) mimari uzun taşıyıcı yaşam ömrü ve uzun yük difüzyon yolu sunmasına rağmen bu yapılar için homojen ve üniform bir perovskite film oluşturmak kritik öneme sahiptir. Çünkü, küçük çapta da olsa oluşabilecek iğne-delikleri (pin-hole) akım kaçaklarına neden olmaktadır. Bu gibi riskler mezogözenekli hücre mimarisi ile giderilirken; bu yapıda mezogözenekli tabakanın kristallenmesi için gerekli yüksek sıcaklık ise önemli bir maliyet dezavantajı oluşturmaktadır. Öte yandan, p-i-n yapılı ters hücre mimarisi özellikle inorganik tabanlı HTL malzemelerinin kullanımı açısından büyük bir rahatlık sunsa da bu mimaride HTL üzerine istenilen kalitede ve üniform bir perovskite film büyütülmesi oldukça zordur.

Özetle, bir hücre mimarisinin diğerlerinden daha üstün özelliklere (maliyet, performans, kararlılık vb.) sahip olduğunu söylemek mümkün olmayıp; bu durum mimarideki diğer tabakalar ve üretim koşulları ile yakından ilgilidir. Ancak literatürde rapor edilen ve sertifikalandırılmış yüksek verim değerlerine sahip birçok çalışmada mezogözenekli n-i-p yapılı hücre mimarisinin tercih edildiği açıkça görülmektedir [102], [103], [104], [105].



Şekil 1.9. PSC mimarilerinin şematik gösterimleri.

1.5. Perovskite Güneş Hücrelerinin Ticarileşmesinin Önündeki Engeller

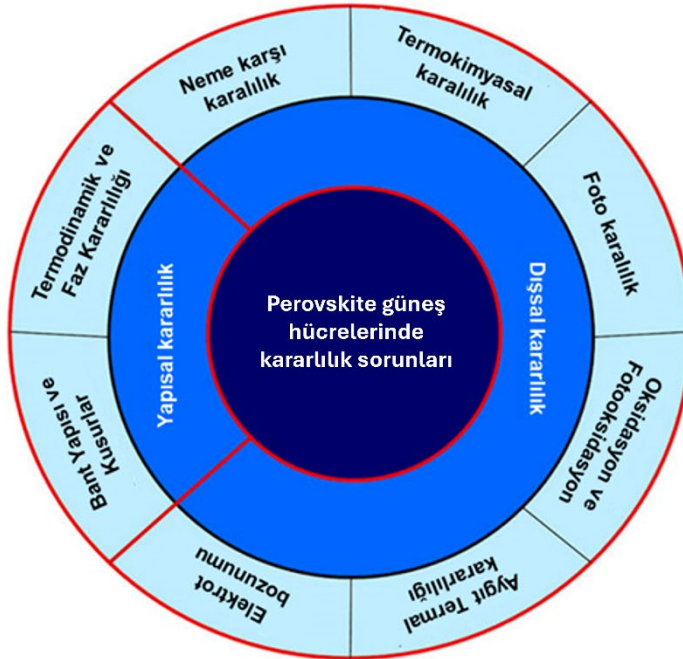
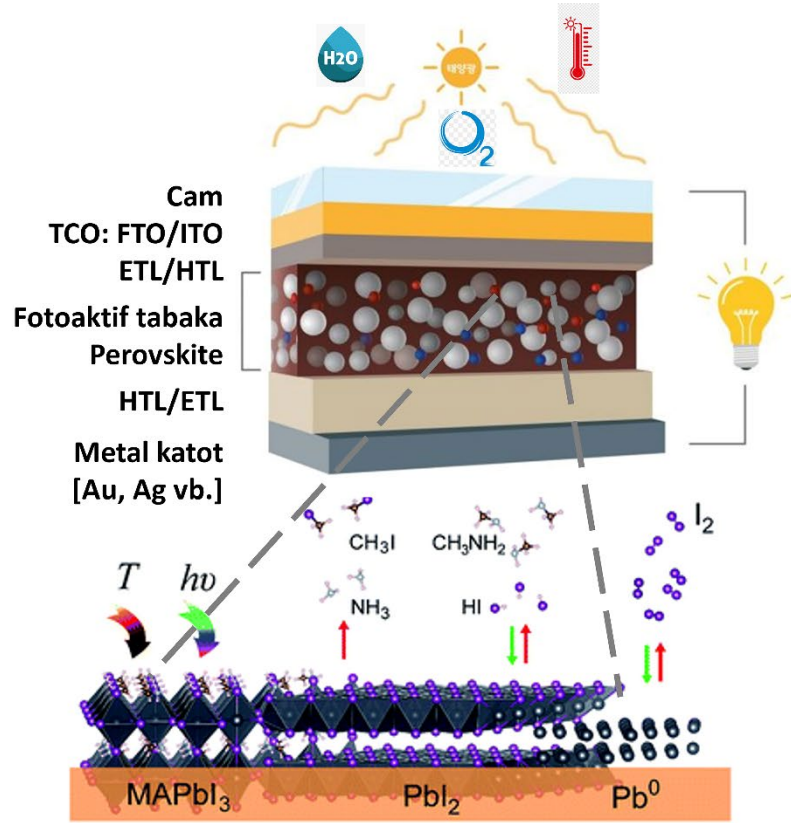
Arzın yüksek olduğu bir piyasada güneş enerjisi modül fiyatları hızla düşmüş ve elektrik tüketim fiyatları 2022'deki tarihi zirvelerin ardından düşerken bile PV teknolojilerin diğer elektrik üretim teknolojileri ile rekabet gücü devam etmiştir. 2023 yılında 1,6 TW'lık küresel PV sistemleri kurulu gücü ile elektrik üretimine katkı sunan PV teknolojilerinin geleceğinde en güçlü adaylardan biri olan PSC'ler üzerine yoğun çalışmalar yapılmasına rağmen ticarileşmesinin önündeki ana etken kimyasal kararsızlık süregelen bir sorun olmaya devam etmektedir. Bu hücrelerin verimlerini iyileştirmek ve mevcut sorunlarını çözmek için laboratuvar ölçeğinde dünyanın önde gelen araştırma laboratuvarlarında yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Uluslararası şirketlerin ticari olarak seri üretime geçmesi amacıyla PSC'lere yapılan Ar-Ge yatırımlarında odaklanılan en önemli konu Şekil 1.10'da sunulan kararlılık sorunlarında ana mekanizmaların farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak bilinmezliklerinin azaltılmasıdır.

Kredibilitesinin artması ile yüksek bütçeli yatırımları çeken perovskite PV pazarı, 2021-2030 yılları arasında %32,4 YBBO ile 2030 yılında küresel pazar hacminin 6,6 milyar USD'ye ulaşacağı ve bu teknolojinin PV pazarında dengeleri değiştireceği öngörülmektedir.

Bu bölümde kararlılık mekanizmalarının anlaşılabilir olması amacıyla; (i) perovskite yapısının/fazının yapısal kararlılığı ve dışsal kararsızlıklardan (ii) nem, (iii) O₂ varlığı, (iv) termal stres, (v) ışık, (vi) ön gerilim, (vii) ince film tabakaları içerisinde yapısal hata yoğunlukları kusurlar, (viii) metal elektrotlar, (ix) yük transfer katmanlarının PSC kararlılığı üzerindeki etkisi olmak üzere farklı başlıklar altında literatür bilgisi sunulmuştur.

Kararlılık dolayısıyla bozunum mekanizmalarında O₂ ve nemden dolayı perovskite yapısının kimyasal bozunması hala zorlu bir konu olmayı sürdürmektedir. Aygıtları nemden ve O₂'den uzak tutmaya yönelik stratejiler (enkapsülasyon veya katmanlı yapılar vb.) geliştirilmektedir. İlk dolaylı yaklaşım, fotoakımın ve dolayısıyla PCE'nin iyileştirilmesine odaklanılarak yoğun bir şekilde araştırılan farklı CTL'nin araştırılmasıdır. Kararlılık da bu yaklaşımdan faydalanmıştır, çünkü birçok arayüz katmanının aygıtların kimyasal bozunmasını önlemek için kritik öneme sahip olduğu kanıtlanmıştır. İkinci bir yaklaşım, aygıtlara O₂, nem ve diğer safsızlıkların girişini en az düzeye indirmeye çalışan enkapsülasyon malzemeleri ve tekniklerinin geliştirilmesidir.

Ticarileştirme açısından bakıldığında, enkapsülasyon tekniği nem ve O₂'nin yapı içerisine nüfuz etmesini önleyen basit bir süreç olabilir [107], ancak PSC'lerin verimliliğini ve istikrarını artırmaya yönelik ilerlemede iki faktör bu işlemi engellemiştir. İlk olarak, arayüz ve yapı içerisindeki boşluk kusurlarının varlığı, halojenür iyonlarının difüzyonu için birincil bir yol oluşturur ve sonuç olarak ışığa maruz kalma nedeniyle aygıtların bozulmasına yol açar. İkinci olarak, perovskite foto-aktif tabaka içindeki fazla PbI₂, ışığa maruz kaldığında bozunuma uğrar ve bu da ışık altında aygıtların kararlılığının tehlikeye girmesine neden olur. Bu nedenle PSC'lerin neme ve O₂'ye karşı iç dirençlerini artırmak için alternatif stratejiler geliştirmek önem taşımaktadır [108].



Şekil 1.10. PSC'lerde süregelen kararlılık sorunları [106] *Modifiye edilmiştir.

1.5.1. Perovskite yapısının/ fazının içsel kararlılığı

PSC'lerin kararlılığını malzeme-yapı-özellik-performans açısından incelemeyen önce, perovskite yapısının içsel kararlılığının incelenmesi önem taşımaktadır. Yüksek verimli PSC'lerin çoğu kübik kristal fazdaki (foto-aktif olan α -fazı olarak da bilinir) 3D perovskite kristal yapısına dayanmaktadır. Bölüm 1.2'de bahsedildiği üzere; τ , yapı içerisinde yer alan iyonların iyonik yarıçaplarını kullanarak perovskite kararlılığını belirlemek için kullanılabilir: $\tau > 1$ veya $\tau < 0,8$ durumunda oluşan kristal kafes bozulmasının normalde δ -fazı olarak bilinen foto-inaktif, perovskite olmayan bir yapının oluşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir [63].

Örneğin; MAPbI₃ $\sim 0,9$ τ değerine ve oda sıcaklığında ideal bir kübik yapıya sahiptir. Ancak MA⁺ katyonlarının uçucu doğası nedeniyle 85 °C'den yüksek sıcaklıklarda kararlı olmadığı raporlanmıştır [109].

Formamidyum kurşun iyodür (FAPbI₃) ise; kübik yapı için üst sınıra ($\tau \sim 1$) yakındır. Bu nedenle oda sıcaklığında kübik (α -fazı) ve hekzagonal (δ -fazı) olmak üzere iki faza sahiptir: α -fazlı FAPbI₃ elde etmek için yüksek sıcaklıkta tavlama (>160 °C) gereklidir [110]. Diğer taraftan δ -faz oluşumu sadece ~ 12 °C sıcaklığa ihtiyaç duyar [111]. δ fazı α fazından daha kararlı olduğundan, kübik FAPbI₃'ü stabilize etmek zordur. MA⁺ katyonunun FA⁺ ile değiştirilmesi verimliliği artırsa da, FAPbI₃'ün foto-aktif α -fazı kararlı değildir ve hızlıca perovskite olmayan foto-inaktif olan δ faza dönüşür.

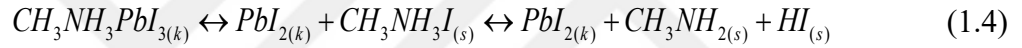
τ , CsPbI₃ kompozisyonu için yaklaşık 0,8'dir ve bu da kübik perovskite yapısı için alt aralığa yakındır. CsPbI₃'ün oda sıcaklığında termodinamik olarak kararlı fazı, foto-aktif olmayan δ -fazıdır ve foto-aktif α -fazı, δ -fazının yüksek sıcaklıkta (>360 °C) tavlanmasıyla elde edilmektedir [91]. Saliba ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada [112] sezyum (Cs) katyonunun yapıya dahil edilmesi ile elde edilen üçlü katyon perovskitelerin hem yapısal hem de termal olarak daha stabil olduğu gösterilmiştir.

Perovskite çözeltilerinin raf ömrü ve bu sürecin hücre performansına etkisi üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. O'Kane ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüksek verimliliğe sahip perovskite başlangıç malzemeleri, raf ömrünün kimyasal bileşimi değiştirmeye gerek kalmadan çözeltilerin düşük sıcaklıkta saklanmasıyla büyük ölçüde artırılabilirliği gösterilmiştir. 1 ay boyunca ~ 4 °C'de saklanan çözeltilerden üretilen aygıtların %18,6'lık (ilk PCE değerinin %97'si) PCE değerine ulaştığı raporlanmıştır. Başlangıç çözücü seçiminin aynı zamanda çözeltinin raf ömrünü de etkilediği; DMSO bazlı çözeltilerin, DMF içerenlere kıyasla daha yüksek çözelti kararlılığına sahip olduğu rapor edilmiştir [113].

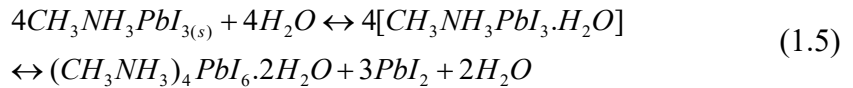
Bu veriler, perovskite malzemelerin yapısal ve kimyasal kararlılığını artırmak için Cs gibi katyonların eklenmesinin ve çözeltinin yaşlanma süresi ve koşullarının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesinin önemini vurgulamaktadır.

1.5.2. Perovskite bozunumunda nem etkisi

Çeşitli hibrit perovskite malzemeleri arasında MAPbI₃ uygun bant aralığı (α fazı için; 1,55-1,60 eV) ve ideal optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş hücrelerinde foto-aktif malzeme olarak oldukça kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak MAPbI₃'ün neme ve H₂O'ya maruz kaldığında higroskopik amonyak (NH₃) ve Pb(II) tuzlarının varlığından dolayı yapısal bozunuma uğradığı bilinen bir gerçektir. Perovskite MAPbI₃ kompozisyonu zamanla gözle görünür bir şekilde foto-aktif 'siyah' fazdan rengi solarak denklem 1.4'te verildiği üzere; foto-inaktif 'sarı' faz olarak bilinen kurşun iyodür (PbI₂) ve metilamin (CH₃NH₃) ve hidrojen iyodür (HI) bileşenlerine ayrılmaktadır.



Ayrıca MAPbI₃ neme maruz kaldığında hidratlı fazların oluşmasına yol açabilmektedir (denklem 1.5-1.7);



Perovskite malzemesi, su gibi polar çözücülerde çözündükleri için su/nem ile temas ettiğinde hızla bozunurlar [114]. Organik ve inorganik yapılar arasındaki H bağı, perovskite yapısal kararlılığını tanımlar ve nemden güçlü bir şekilde etkilenir [115]. H₂O molekülünün yapı içerisine nüfuz etmesi, [PbI₆]⁻⁴ oktahedralarını ayırarak kristal yapıyı önemli ölçüde deforme eder. Bu, perovskite yapısının [PbI₆]⁻⁴ oktahedralarının 3D ağından monohidratlı ve hidrattan arındırılmış faz için sırasıyla 1D ve 0D oktahedra zincirine dönüşmesine neden olur [5]. Perovskite hidratlı yapısı, perovskite numunesinin 48 saat boyunca kuru havada tutulmasıyla tamamen perovskite fazına geri döndürülebilir [116]. Bununla birlikte, uygun bir nem yüzdesinin perovskite tabakasının kristalizasyonu için uygun olduğu bilinmektedir.

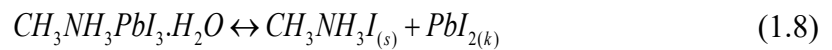
İnce film kalitesinin ve tane büyümesi/boyut dağılımının iyileştirilmesine yardımcı olurken [116], [117], [118], [119], [120], fazla miktarda H₂O, perovskite kristal yapısına zarar verir ve başlangıç bileşiklerinin hidratlı fazlara parçalanmasına neden olabilir.

Esas olarak H₂O molekülü, organik katyon ve inorganik birimler arasındaki hidrojen (H) bağı yoluyla perovskite ile etkileşime girer ve daha sonra perovskite ile yeni bağlar oluşturarak hidratlı fazlara yol açar [121], [122]. Örneğin, H₂O ile reaksiyona girerek katı MAPbI₃ ilk olarak hidroliz reaksiyonu yoluyla denklem 1.5'te ifade edildiği gibi CH₃NH₃I çözeltisi ve katı PbI₂'ye ayrışır. Ayrıca bir sonraki adımda (denklem 1.6-1.7) MAI_(s), CH₃NH_{2(s)} ve HI_(s) gibi uçucu bileşiklere ayrışır. Bu nedenle, nem varlığında MAI, PbI₂, CH₃NH₂ ve HI'nın ince filmde bir arada bulunma olasılığı yüksektir. Ayrıca perovskite yapısında kristal kusurların varlığı, H₂O moleküllerinin sızması için bir kanal görevi görmektedir ve sonuç olarak alkilamin katyonlarının diğer iyonlarla etkileşimlerini kırarak daha şiddetli hızlandırılmış bozunuma olanak tanır [115].

PSC içerisinde nem varlığı yalnızca perovskite tabakasında değil, aynı zamanda HTL'leri de kimyasal bozunuma uğratabilir ve bu da güneş hücresi performansında daha fazla düşüşe yol açabilir. Spiro-OMeTAD, düzlemsel n-i-p mimarisine sahip PSC'lerde en yaygın kullanılan HTL malzemesidir. Spiro-OMeTAD'ın saf formu, tam olarak konjuge olmayan yapısı ve moleküller arası boşluk nedeniyle zayıf elektriksel iletkenlik göstermektedir [123]. Spiro-OMeTAD'ın elektriksel iletkenliğini geliştirmek amacıyla, lityum-bis-(triflorometan)sülfonimid (Li-TFSI) gibi hafif oksidanlar ve tuzlarla katkılanmıştır [124]. Li-TFSI katkılı spiro-OMeTAD, gelişmiş boşluk hareketliliği ve iletkenliği gösterir. Bununla birlikte, Li-TFSI doğası gereği higroskopiktir, bu da nem penetrasyonunu tetikler ve aygıt/ HTL'nin yapısal bozunumuna neden olmaktadır. Bu, nem nüfuzu için bir kanal görevi görür ve HTL ile perovskite katmanının bozulmasını hızlandırarak aygıt performansında düşüşe yol açar. Bu nedenle, yalnızca yüksek verimli bir HTL görevi görmekle kalmayıp aynı zamanda neme dirençli bir HTL seçmek de aynı derecede önemlidir.

1.5.3. Oksijen varlığında perovskite bozunumu

Perovskite yapısının nem kaynaklı bozunması UV ışığı ve O₂ ile daha da hızlandırılabilir [114], [125], [126] ve bozunum mekanizması şu şekilde ifade edilebilir;

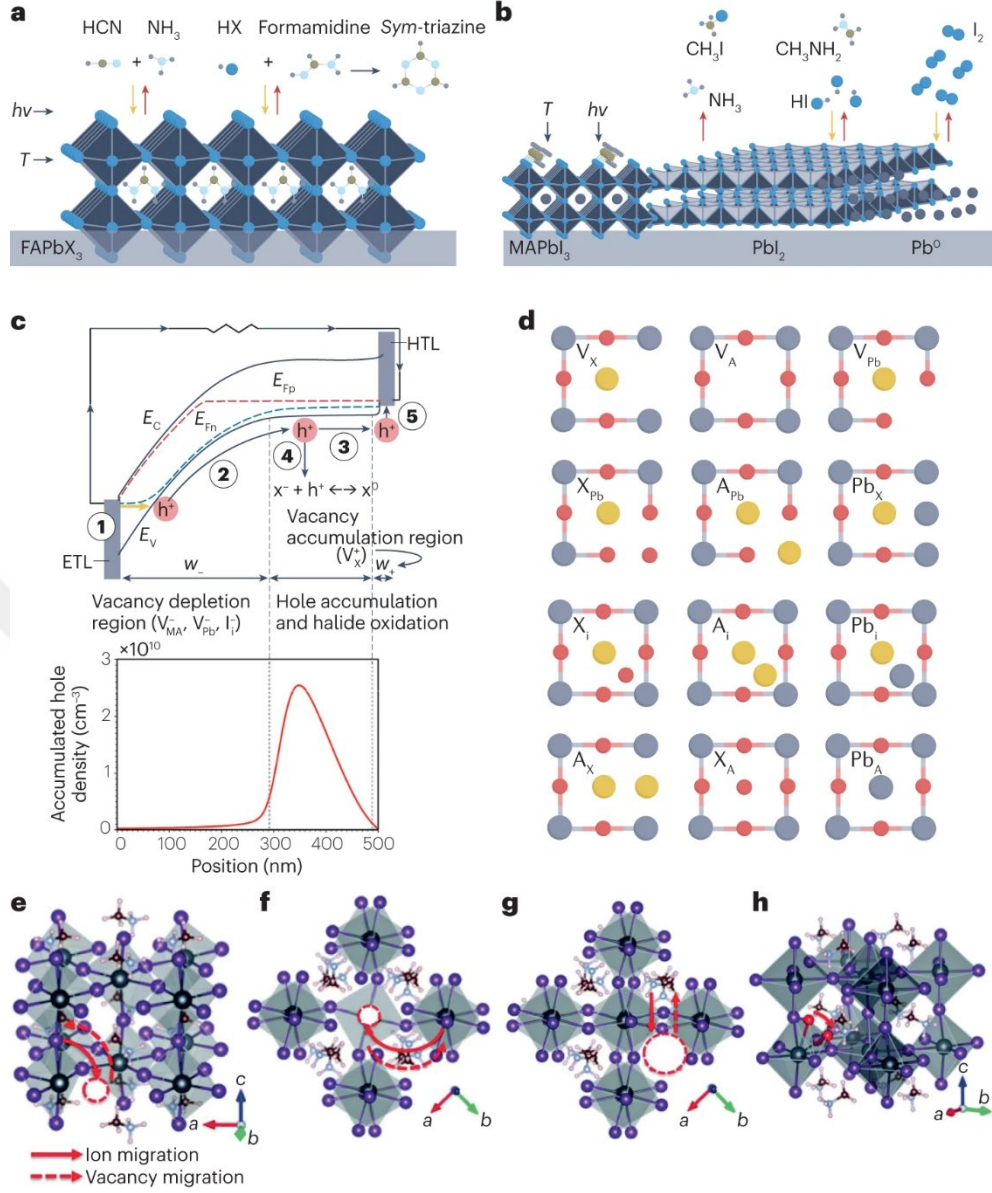




1.5.4. Termal stres altında perovskite bozunumu

Bazı perovskite malzemeler termal stres altında ayrışma reaksiyonlarına maruz kalmaktadır. PSC çalışma sıcaklığının üst sınırı olarak genellikle 65 °C'lik bir sıcaklık değeri kullanılır, ancak bunun 70-75 °C'ye kadar çıkabileceğine dair raporlar vardır [127], [128]. Kararlılık testlerinin temsil niteliğinin artırılması amacıyla hızlandırılmış kararlılık testi için 75 °C'den yüksek sıcaklıkları dikkate almak önemlidir. MAPbX₃ (X= Cl, Br, I) düşük bozunma sıcaklıklarına (<100 °C) sahiptir, özellikle MAPbI₃ operasyonel sıcaklık değerinde (~60 °C) hızla bozunur, bu da kararlı bir PSC malzemesi olarak kullanılmasını engellemektedir [129].

FAPbI₃'ün termal kararlılığının MAPbI₃'ten daha yüksek olduğu bildirilmektedir. FAPbI₃ filmleri 60 dakika boyunca 150 °C'ye maruz kaldığında renk değişimi olmaksızın kararlı kalırken, MAPbI₃ ~30 dakika sonra renk değiştirmektedir [130]. Bu gelişmiş kararlılık, MA⁺ ile karşılaştırıldığında FA⁺ ve [PbI₆]⁴⁻ arasındaki daha güçlü etkileşime bağlanmaktadır [131]. Buna rağmen, FAPbI₃ nispeten düşük sıcaklıklarda (>50 °C) termal ayrışmaya uğrar, burada FAI, formamidin ve HI'ye ayrışır [132] (Şekil 1.11.a). Bu reaksiyonların her ikisi de geri dönüşümlüdür ve iyi enkapsülasyon yapılmış bir aygıtta fazla bir risk olmayabilir. Sıcaklık 95 °C civarında olduğunda, formamidin geri dönüşümsüz reaksiyonlar yoluyla sym-triazin (HCN)₃ ve NH₃'e ayrışır [110] (Şekil 1.11.a). Sıcaklık α-FAPbI₃'ün faz geçiş sıcaklığını (160 °C) aştığında, FAI, HCN ve NH₃'e buharlaşırken FAPbI₃ kısmen PbI₂'ye ayrışır [133]. Bu bozunma davranışı, FAPbI₃'ün -40 °C ile 75 °C arasında PSC malzemesi olarak kararlı bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir, ancak 95 °C'nin üzerindeki hızlandırılmış yaşlanmanın temsil edici olmaması muhtemeldir.



Şekil 1.11. PSC kararlılığını etkileyen faktörler. **(a)** Işık ve termal stres altında FAPbX₃ (X = Br, I veya karışık halojenür) bozunma süreçleri. Süreçler farklı oklarla gösterilmiştir (kırmızı kırılma süreçlerini ve sarı yeniden oluşum süreçlerini gösterir); geri dönüşümsüz süreçler tek bir kırmızı okla gösterilmiştir. **(b)** Aydınlatma veya termal stres altında MAPbI₃ perovskite bozunma süreçleri. **(c)** Ters ön gerilimde meydana gelen ana süreçleri gösteren -3 V'ta bir PSC'nin enerji band diyagramı. (1) Boşluk enjeksiyonu: halojenür boşlukları HTL tabakasına doğru sürüklenerek ETL ve perovskite arasındaki arayüzde tuzak destekli tünelleme yoluyla boşluk enjeksiyonu için uygun bant enerjisine neden olur. (2) Boşluk sürüklenmesi: Güçlü bir elektrik alan boşlukları yük bölgesi uzayından uzağa çeker. Boşluklar, net elektrik alanının olmadığı bölgenin kenarında birikir. (3) Boşluk difüzyonu: Yapı içerisindeki boşlukların yüksek konsantrasyon gradyanı, boşlukların HTL'ye doğru difüzyonuna neden olur. (4) Boşluklar tarafından halojenür oksidasyonu: perovskite yapısında biriken boşlukların bir kısmı halojenürleri nötr halojenlere okside eder. (5) HTL içine boşluk çıkarma. Bu bant diyagramında E_C ve E_V sırasıyla perovskite iletkenlik ve değerlik bantlarıdır. E_{Fp} ve E_{Fn} sırasıyla boşluk ve elektron yarı-Fermi seviyeleridir. w_- ve w_+ sırasıyla boşluk tükenme bölgesi ve boşluk birikme bölgesidir. Aşağıda, yüzey-durum destekli tünelleme ile enjekte edilen ve 0,3 mA.cm⁻² tünelleme akımı için ters ön-gerilimde boşluk tükenmiş bölgenin kenarına yakın biriken boşlukların dağılımı görülmektedir. **(d)** Metal-halid perovskitelerde bulunan 12 farklı doğal nokta kusuru. **(e-h)** (e) V_I , (f) V_{MA} , (g) V_{Pb} , (h) I_I için difüzyon yollarını göstermektedir [134].

Öte yandan, CsPbI_3 uçucu ve ayrışabilir organik bileşenler içermediği için düşük sıcaklıklarda bozulmaz ve $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 390 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda kararlı bir davranış sergiler. Bunun üzerinde, PbI_2 yapıdan uzaklaşır ve kalıntı olarak geriye CsI bırakır [135]. Bu nedenle, diğer PSC katmanlarının kararlılığı sorgulanacak olsa da 300 °C'nin üzerinde hızlandırılmış yaşlandırma inorganik yapılar için mümkündür.

1.5.5. Işık altında perovskite bozunumu

Ultraviyole (UV) ve mavi dalga boyları PSC kararlılığı üzerinde oldukça güçlü bir etkiye sahiptir [136]. Perovskite malzemesi, O_2 'ye maruz kaldığında aydınlatma altında hızla bozunur, ancak O_2 olmadan aydınlatma yine de eşzamanlı tersinir ve tersinmez reaksiyonlar yoluyla ayrışmayı tetikleyebilir [137], [138].

PbI_2 filmleri, simüle edilmiş güneş ışığı ksenon (Xe) lambası altında $\sim 9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ veya Pb atomu başına 0,4 eV aktivasyon enerjisi (E_a) ile metalik Pb_0 ve I_2 gazına dönüşür [139]. E_a değeri beyaz ışıklı LED kullanıldığında 6 kat ($\sim 57 \text{ kcal mol}^{-1}$) artmaktadır. Bozulma, PbI_2 'nin bant aralığı olan 2,3 eV'den [140] daha düşük foton enerjileri için tamamen geciktirilir ve bu da bozulmanın ışık soğurumundan kaynaklandığını düşündürür. Bir Xe lambası altında MAPbI_3 için, Pb_0/I_2 ayrışması için E_a , MAPbI_3 'ün daha düşük bant aralığı ve I_2 'nin serbest kalmasına yardımcı olan daha kısa I-I bağ mesafeleri üreten $[\text{PbI}_6]$ oktahedral bozulma nedeniyle PbI_2 'den ($\sim 6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) daha düşüktür [139]. Ayrıca, MAPbI_3 450 nm'den daha yüksek enerjilerle aydınlatıldığında, CH_3NH_2 ve H_2 sinyalleri tespit edilir, bu da perovskite yapısındaki N-H bağının güneş ışığı altında ayrışabileceğini göstermektedir (Şekil 1.11.b). Işık altında bozunum mekanizmalarını inceleyen çalışmaların çoğu MAPbI_3 üzerinde gerçekleştirilmiş olsa da, FACs ikili katyon tabanlı PSC'lerde de Pb_0 'a ayrışma olduğu görülmüştür [141].

Brom/iyot (Br/I) oranı $>20\%$ olan perovskite yapılarının çoğu aydınlatma altında iyodürce zengin ve bromürce zengin bölgelere ayrılacaktır [142]. Kararlılık göz önünde bulundurulduğunda, yüklerin daha düşük bant aralıklı (I-zengin) bölgelere akması, geniş bant aralıklı aygıtların maksimum V_{OC} 'sini etkili bir şekilde azaltarak, çalışmanın ilk saatinde V_{OC} 'de $\sim 10\%$ 'luk bir düşüşe neden olur [143]. Aydınlatma, katyonların bir araya gelerek faz geçişlerine yol açtığı karma katyonlu perovskite malzemelerinde de benzer bir süreci tetikleyebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi simülasyonları, üniform katyon dağılımına sahip $\text{FA}_{0.89}\text{Cs}_{0.11}\text{PbI}_3$ perovskite yapısında katyon agregasyonunun nispeten az bir enerjiyle ($0,133 \text{ kJ mol}^{-1}$) tetiklenebileceğini göstermektedir [144].

1.5.6.Ön-gerilim altında perovskite bozunumu

Bir güneş modülünün bulunduğu yerdeki komşu ağaçlar, panel yüzeyinde meydana gelen kirlenme veya kar nedeniyle oluşan kısmi gölgelenme, bazı hücrelerin foto-akım üretmesini engellemektedir [145]. Panelin güç üretmesi için tüm hücrelerden aynı miktarda akım geçmesi gerektiğinden, aydınlatılan hücreler gölgeli hücreleri akım eşleşmesinin gerçekleşmesi için gereken ters ön-gerilime maruz kalır. Ters ön-gerilimdeki hücreler hem kısa vadeli tersinir hem de tersinmez bozulma sorunlarına sahiptir [134].

PSC'lerinin ters ön-gerilim davranışı üzerine birkaç ilginç gözlem yapılmıştır. Metal elektrotlar kullanıldığında, metal filamentler ters ön gerilim altında aygıt boyunca büyüyerek bir şönt direnci oluşturur [146]. Ters ön-gerilim akım-voltaj taramasında, şönt direnci oluştuğunda akım çok ani bir şekilde artar ve termal görüntüleme ile lokalize ısınma gözlemlenir [147]. Şönt direncindeki bu aşırı ısınma hücrenin çoğu katmanında kalıcı hasara neden olur. Buna karşın, TCO'lar ve karbon (C) elektrotlar kullanıldığında bu davranış görülmez. Bu hücrelerde, voltajı artan negatif değerlere doğru süpürürken tipik olarak -1 V ile -4 V arasında başlayan akımda üstel bir artış vardır. Bu akım, uygulanan alanı perdelemek için yeniden dağılan hareketli iyonlarla ilişkili güçlü bant bükülmesi nedeniyle elektron transfer tabakalarından boşlukların tünellenmesiyle sağlanır.

Bir hücreden bir dakika kadar kısa bir süre ters ön-gerilimde akım geçirildikten sonra verimlilik %50'den fazla azalabilir. Hücre ~30 dakika boyunca pozitif voltajda güneş simülatörüne maruz bırakılırsa bu verimin tamamı olmasa da büyük bir kısmı geri kazanılır. Hızlı bozulma büyük olasılıkla ters ön-gerilimde kısa devre akım yoğunluğunu (J_{sc}) geçerken boşluk yoğunluğunun güneş aydınlatması altında maksimum güç noktası (MPP)'de benzer bir durum olması, ancak elektron yoğunluğunun neredeyse sıfır olması nedeniyle meydana gelir. Sonuç olarak, boşluklar iyodürü daha hızlı oksitleyerek arayer bölgelere hareket edebilen daha küçük nötr iyot türleri oluşturabilir ve bu süreçte bir boşluk yaratabilir. Az sayıda elektron mevcut olduğundan, ters reaksiyon yavaştır. İyot arayerleri rekombinasyon merkezleri olarak hareket eder ve bu da hücrenin verimliliğini büyük ölçüde azaltır. Pozitif voltajdaki geri kazanım işlemi sırasında, iyot arayerleri azalır ve oktahedral köşelere geri döner. Ancak iyileşme sadece iyot türleri perovskite filmde kalırsa gerçekleşir. Bu nedenle iyotu perovskite yapısına hapseden iç bariyerler kritik öneme sahiptir.

Ters ön gerilimdeki bozulmanın, zayıf paketlenme, hareketli katkı maddeleri veya reaktif elektrotlarla ilişkili zayıflıkları olmayan kaliteli güneş hücrelerinde MPP’de güneş simülatörü altında olanlara benzer olması oldukça olasıdır. Ters ön-gerilimde bozulma ~100.000 kat daha hızlı olduğundan, kararlılık üzerindeki etkilerini değerlendirmek için yeni malzemeleri ve üretim koşullarını hızlı bir şekilde test etmek için mükemmel bir yol sunabilir. Özellikle ters ön-gerilim, bariyer kalitesini değerlendirmek amacıyla hareketli iyot üretmek için kullanılabilir (Şekil 1.11.c).

1.5.7. Kusurların PSC kararlılığı üzerindeki etkisi

Perovskite kristalizasyonu sırasında çok sayıda kusur oluşmaktadır. Optimize edilmiş perovskite ince filmler için $>10^{14} \text{ cm}^{-3}$ kusur yoğunlukları rapor edilmiştir [148] ve bunların çoğu yüzeylerde ve tane sınırlarında görülür. Perovskite bileşimi ve üretim koşulları, kusur türü ve konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [149]. PSC performansını etkileyen başlıca kusurlar, yer alan (MA_{Pb} , MA_{I} , Pb_{MA} , I_{MA} ve I_{Pb}), arayerler (MA_{i} , Pb_{i} ve I_{i}) ve boşluklar (V_{MA} , V_{Pb} ve V_{I}) [150] dahil olmak üzere tane sınırlarında veya yüzeylerde [151] görülen noktasal kusurlardır (Şekil 1.11.d). MHP’ler kusurlara toleranslı malzemelerdir, ancak yüzeye yakın kusurlar bile ışımsal olmayan rekombinasyona yol açabilir ve geleneksel yarı iletkenlerden daha az ölçüde de olsa V_{OC} ’yi azaltabilir. Kararlılık açısından daha önemli olan kusurlar iyon göçüne yardımcı olur, yani kusurlar göç eder [152] (Şekil 1.11.e-h), birikir ve yayılır, bu da geri döndürülemez bozulmaya yol açmaktadır [153].

İyon göçü aktivasyon enerjilerinin hesaplamaları, halojenür iyonlarının iyon göçüne en fazla katkıda bulunduğunu (örneğin, MA veya Pb’den 5 kat daha fazla) [154]) göstermektedir. İyon göçü enerjileri ölçüme, perovskite bileşimine, kusur yoğunluklarına ve PSC üretimine bağlı olarak değişir, ancak 0,1 eV ile 0,9 eV arasında değerler rapor edilmiştir [155], [156], [157]. Tipik olarak, bu değerler yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanır, ancak iyon göçü sıcaklık ve aydınlatma tarafından yönetilir. Örneğin, filmler düşük yoğunluklu aydınlatma (10 mW.cm^{-2}) altındayken iyon göçü aktivasyon enerjisinin önemli ölçüde azaldığı (0,29 eV ila 0,1 eV) gözlemlenmiştir [158].

Kusurlar ayrıca yük taşıyıcıları toplayıp hapsederek perovskite yapısının geri dönüşümsüz bozulmasına neden olur [159], [160]. İyot bazlı PSC’lerde iyodür arayer pozisyonlarına (I_{i}^- ve I_{i}^+) karşılık gelen iki derin seviye tuzak bandı, I (0,27 eV) ve II (0,36 eV) gözlemlenmiştir. Ters ön-gerilim altında, I_{i}^- ile enjekte edilen h^+ arasında I_{i}^0 - I_{i}^0 oluşturmak için bir tuzak doldurma işlemi gerçekleşir. I_{i}^0 , değerlik bandı oksidasyonu ile I_{i}^+ ’ya oksitlenebilir [161] veya iyodür kaybına neden olan ve geri dönüşümsüz bozulmaya yol açan bimoleküler bir reaksiyon yoluyla I_2 oluşturabilir [162].

1.5.8. Yük transfer tabakalarının PSC kararlılığı üzerindeki etkisi

Yüksek verimli PSC'ler için CTL'ler vazgeçilmezdir. Transfer tabakası matrisindeki, perovskite-CTL arayüzündeki [163] veya CTL-elektrot arayüzündeki herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişiklik PSC'lerin uzun vadeli kararlılığını etkileyebilir [164]. Örneğin, n-i-p mimarisindeki PSC'lerde yaygın bir elektron taşıyıcı malzeme olan TiO_2 , etkili bir şekilde derin elektron verici bölgeler olan bol miktarda oksijen boşluğu kusuruna (özellikle yüzeyde Ti^{+3} bölgeleri) sahiptir. UV ışığın varlığında, TiO_2 /perovskite arayüzündeki iyodür iyonları iyoda oksitlenebilir ve bu da perovskite yapısının ayrışmasına neden olur [165]. NiO_x ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) kurşun halojenürlerle foto veya kimyasal reaksiyonlara girebilir. Buna karşın, pentathienoacene (PTA) ve polybisphenyl(trimethylphenyl)amine (PTAA) kurşun halojenürlere karşı inert davranmaktadır [166]. Şu anda, spiro-OMeTAD tabanlı PSC'ler tek eklemlili PSC verimliliği rekorunu elinde tutmaktadır. Katkılanmamış spiro-OMeTAD, doğası gereği düşük boşluk hareketliliğine sahiptir. Bu nedenle, en çok kullanılan katkı maddeleri lityum bis(triflorometansülfonil)imid (Li-TFSI) ve 4-tert-butilpiridin (tBP) [167], [168] olmak üzere katkı maddeleri ekleyerek boşluk hareketliliğini artırmak gerekir. Li-TFSI ve tBP, PSC performansını artırsa da, uzun vadeli kararlılık açısından zorlukları da beraberinde getirmektedir: öyle ki; tBP, PbI_2 ile reaksiyona girerek perovskite tabakasını aşındırabilir ve Li-TFSI yapısındaki Li^+ perovskite içine yayılabilir ve yapısını bozabilir [169].

1.5.9. Metal elektrotların PSC kararlılığı üzerindeki etkisi

Yüksek verimli PSC'lerin çoğu metal bir üst elektrot kullanır. n-i-p mimarisine sahip aygıtlarda en çok kullanılan elektrot altındır, ancak bakır veya gümüş ise; p-i-n mimarisine sahip aygıtlar için daha uygundur. Metal elektrotlar, perovskite tabakasından göç eden halojenürler tarafından kolayca aşındırılır ve bu da zamanla iletkenliği azaltır. Ayrıca, korozyon sonucu oluşan metal iyonları perovskite yapısına geçerek PSC'nin bozulmasını hızlandırabilir [170]. Örneğin, perovskite film yüzeylerindeki iyodür, CTL'lerden gümüş elektrot yüzeyine difüze olabilir. İyonlar gümüşle tepkimeye girerek gümüş iyodür (AgI) oluşturur ve bu da arayüzeyde yük taşınmasını engelleyen yalıtkan bir tabaka oluşturur [171]. Bunun tersi de mümkündür. Au ise, perovskite bozulmasını indüklemek için 70°C tavlama altında spiro-OMeTAD yoluyla perovskite katmanına göç edebilir [172]. Aydınlatma altında, perovskite filmdeki iyon göçünün tersine çevrilebilir olduğuna ve kalıcı bozulmaya neden olmadığına inanılmaktadır.

Ancak, iyonlar, özellikle de halojenürler, bir metal elektroda göç edip reaksiyona girdiğinde, bu geri dönüşü olmayan bozulmaya neden olmaktadır [173].

1.5.10. Kararlılık testleri

Kararlılık ile ilgili araştırmalara büyük önem verilmesine rağmen, deneysel prosedürler ve raporlanan parametrelerde tutarsızlıklar bulunmaktadır. Bu durum, sonuçların tekrarlanmasını ve karşılaştırılabilir olmasını zorlaştırmakta ve dolayısıyla bozunma mekanizmalarının derinlemesine anlaşılmasını engellemektedir.

Uluslararası Elektroteknik Komisyonu (IEC) tarafından karasal PV modüller için belirlenen mevcut yeterlilik testleri (örneğin, IEC 61215), Si tabanlı panellerin saha performansını değerlendirmek amacıyla geliştirilmiş olup, genellikle modül seviyesindeki bozunum mekanizmalarını tespit etmeye yöneliktir. Ancak, bu testler malzeme özellikleri ve aygıt mimarisi açısından farklılık gösteren OPV'ler, DSSC'ler ve PSC'ler için uygun olmayabilir. Literatürdeki çalışmalar bu cihazların geleneksel PV ürünleri ile geliştirilen test prosedürleri ile tam anlamıyla değerlendirilemeyeceğini göstermektedir. Bu durum, yeni nesil PV teknolojilerindeki bozunum mekanizmalarını anlamaya yönelik birçok çalışmanın yapılmasına yol açmıştır. Ancak, bu çalışmaların değerlendirme ve raporlama prosedürlerindeki tutarsızlıklar, veri karşılaştırmasını zorlaştırmış ve bu nedenle çeşitli bozunum türlerinde etkin parametrelerin belirlenmesini ve bozunum mekanizmalarının derinlemesine araştırılmasını engellemiştir.

Yukarıda bahsedilen eksiklikler göz önünde bulundurularak, 2011 yılında geniş bir araştırma konsorsiyumu, OPV hücrelerin kararlılığını değerlendirmek için öneriler geliştirmiştir. Bu standartlaştırılmış kararlılık testleri, 2010 yılında Danimarka'nın Roskilde şehrinde düzenlenen Organik PV Kararlılığı Uluslararası Zirve'sinde (ISOS) ortaya konmuştur. Bu protokoller, OPV alanındaki araştırmacılar arasında, bozunum mekanizma çalışmalarının kontrolü, tekrarlanabilir bir şekilde gerçekleştirilmesi ve raporlanması konusunda bir uzlaşmayı ifade etmektedir. Bu protokoller genellikle hücre düzeyinde uygulanmakla birlikte, hücre mimarisinde yer alan farklı tabakalar, arayüzeyler ve yarı modül uygulanmaları da dahil olmak üzere bozunum mekanizmaları hakkında değerli bilgiler sağlayabilmektedir.

İlk olarak OPV hücreleri için tasarlanan ve ayrıntılı olarak başka kaynaklarda rapor edilen ISOS protokolleri, uygulanan gerilimlere göre [i] raf ömrü veya karanlıkta depolama testi, [ii] dış ortam testi, [iii] ışık altında kararlılık testi, [iv] termal çevrim testi ve [v] ışık-nem-termal çevrim testi olmak üzere beş kategoriye ayrılmaktadır.

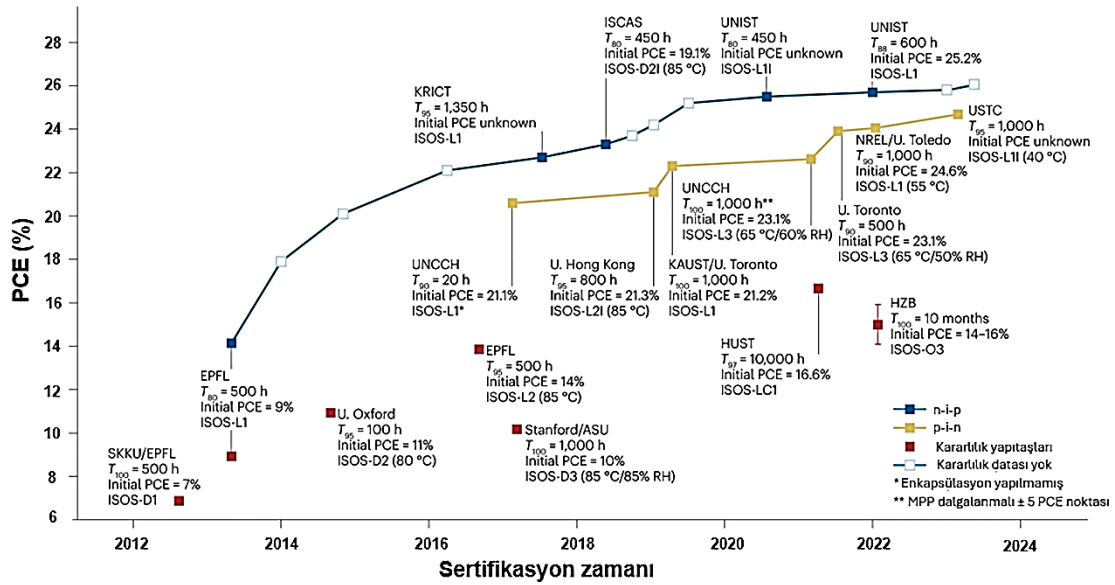
Bu test kategorilerinin tümü, PSC'ler için de uygulanabilir ve büyük ölçüde önem taşımaktadır.

Gelecekteki kararlılık çalışmalarında, en az bir veya tercihen birden fazla ISOS protokolünün uygulanması önerilmektedir. Bu testlerde, seviye 1 prosedürlerinin asgari gereklilik olarak kullanılması, değerlendirme standartlarının homojenliği açısından kritik öneme sahiptir. Üç seviye olarak önerilen protokol sistemi, kullanılan test koşullarının net bir şekilde tanımlanmasını sağlamıştır. Şeffaflık ve üretim süreçlerinde tekrarlanabilirliği artırmak amacıyla, Şekil 1.12'de türleri belirtilen ISOS protokollerinde verilerin eksiksiz raporlanması önemle tavsiye edilmektedir. Güneş hücrelerinde meydana gelen bozunma mekanizmalarının daha iyi anlaşılması, PSC'ler açısından büyük önem taşımaktadır.

Bazı performans test raporlarında kararlılık ölçümleri bulunmamakta, diğer bazı çalışmalarda ise kararlılık testleri için daha düşük verimliliğe sahip farklı aygıt mimarileri kullanılmaktadır. Aynı mimariyi benimseyen aygıtlar, oda sıcaklığında yalnızca birkaç yüz saatlik T80 (hücrenin başlangıç verimliliğinin %80'ine düştüğü zaman) ömürleri sergilemektedir [174]. Zhu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen derleme çalışmasında [134], PSC teknolojilerinde rekor verimliliğe ulaşmış PSC'lerin kararlılık ve sertifikalandırma bilgilerini içeren tarihsel gelişim incelenmiştir. Bu çalışma, n-i-p hücre mimarisine sahip aygıtların verimliliğinin son on yılda önemli ölçüde arttığını, ancak kararlılıklarının nispeten p-i-n hücre mimarisine kıyasla daha yavaş geliştiğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, en iyi PSC'ler arasında düşük T80 değerlerinin yaygın olduğu izlenimini verebilir. Ancak daha detaylı bir inceleme, durumun daha olumlu olduğunu göstermektedir. Örneğin, rekor verimliliğe sahip p-i-n mimarisindeki aygıtların kararlılığı, başlangıçtaki %23'ün üzerindeki PCE değerlerinden hareketle, ISOS-L-2/3 koşulları altında T80 değerlerinin 1.000 saatin üzerinde olduğu ışık ve ısı altında önemli ölçüde iyileşmiştir. Benzer şekilde, n-i-p mimarisinde de yüksek kararlılık gösterilmekle birlikte, bu mimarinin rekor verimliliklere ulaşmadığı belirtilmelidir [155], [175], [176]. Mevcut durumda, birçok etkileyici kararlılık verisi ile kabul edilebilir bir ilerleme sağlanmıştır.



Şekil 1.12. ISOS protokolleri sınıflandırması [177].



Şekil 1.13. Rekor verimlilikte PSC'ler arasında istikrar için bir zaman çizelgesi. Mavi ve sarı çizgiler sırasıyla n-i-p ve p-i-n mimarisinde rekor sertifikalı verimliliği temsil ederken, kırmızı kareler belirli kararlılık aşamalarının en erken raporunu göstermektedir: D1, karanlık depolama (oda sıcaklığı); D2, karanlık depolama (yüksek sıcaklık); D21, L11 ve L21, inert bir atmosferde gerçekleştirilen ilgili testler; D3, karanlık depolama (yüksek sıcaklık + yüksek nem); L2, aydınlatma altında (yüksek sıcaklık) izlenen MPP; LC1, ışık döngülü (oda sıcaklığı); O3, MPP'de açık atmosfer testi [134].

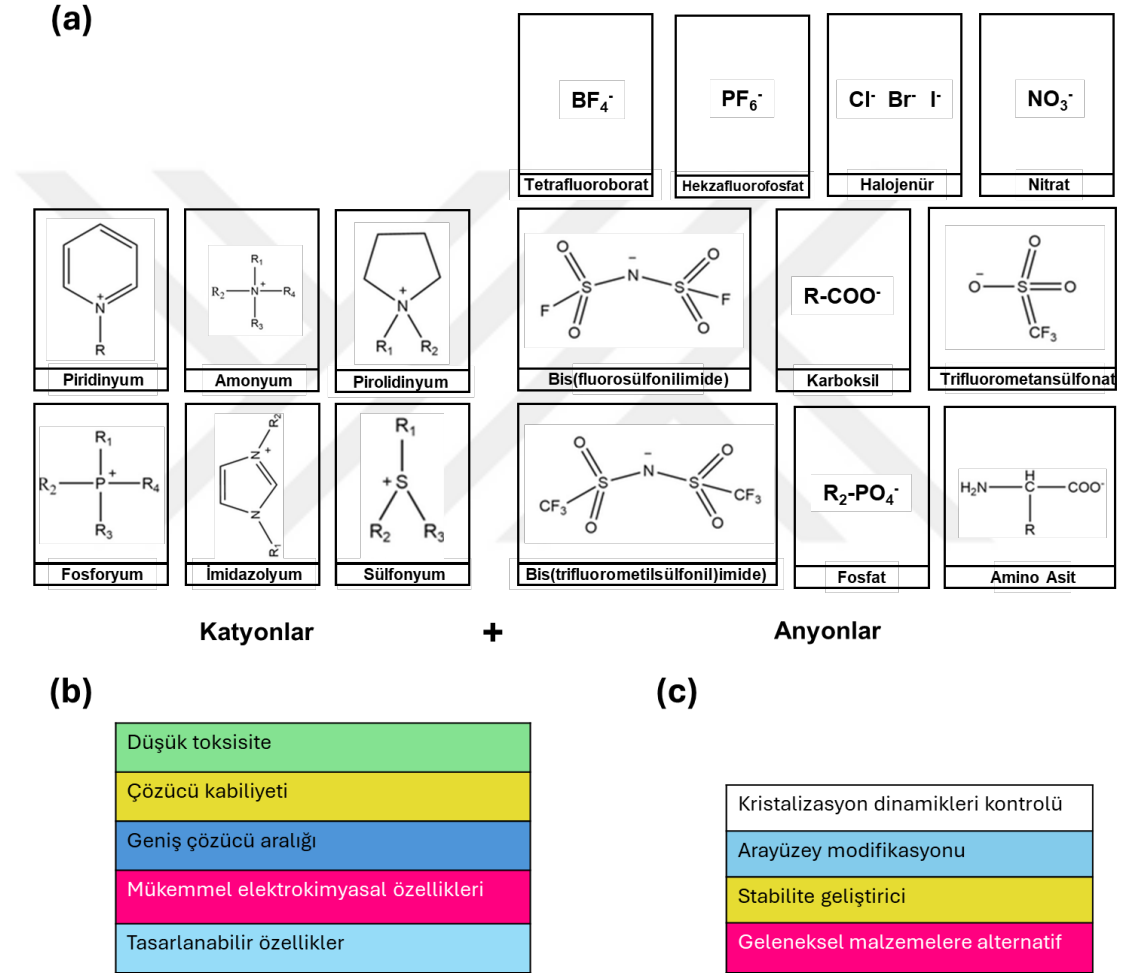
Perovskite kararlılığını etkileyen yaşlanma dışındaki faktörler genellikle verimlilikten ayrı olarak değerlendirilmektedir. Birçok raporda sunulan kararlılık testlerinde, en iyi PCE değerini elde etmek için mevcut malzemeler yerine farklı taşıyıcı transfer katmanları (CTL'ler) veya metal kontaklar kullanılmaktadır. Bu durum, özellikle n-i-p hücre mimarisine sahip aygıtlarda, spiro-OMeTAD'ın daha kararlı HTL'ler (PTTA gibi) ile değiştirildiği durumlarda yaygındır [178], [179], [180], [181]. Bu yaklaşım iki temel soruna yol açmaktadır: Birincisi, kararlılık, genellikle rapor edilmeyen, en iyi verimliliklerden önemli ölçüde daha düşük PCE değerleri ile elde edilmektedir. İkinci temel sorun; bu optimizasyonlar hücre mimarisinde farklı CTL'ler kullanılarak optoelektronik özelliklerde bir gelişme sergilemediklerinde, hücreler verimlilik için spiro-OMeTAD kullanılarak optimize edilmektedir. Alan geliştikçe, kararlı bir mimari içerisinde aygıtların en iyi şekilde nasıl optimize edileceği dikkate alınarak, kararlılık ve verimliliğin birleştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Başka bir önemli gelişme, perovskite hücrelerin dış ortam koşullarında kararlılık testleridir. İlk aşamada, bu testler, T80 ömrünün sadece birkaç gün olduğunu ortaya koymuştur [182]. Ancak, yakın zamanda laminasyon bazlı cam-cam kapsülleme yönteminin kullanılmasıyla, PCE değerinde belirgin bir azalma olmaksızın kararlı hücreler üretilebilmiştir.

Mark ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada [183], laboratuvar düzeyinde yapıştırıcı esaslı enkapsülasyon ve ticari düzeyde laminasyon esaslı cam-cam enkapsülasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan modüllere yaklaşık 10 aylık bir süre boyunca normal atmosfer koşullarında MPP takibi yapılmıştır. Çalışmada, $\sim 3 \text{ m}^2$ aktif alana sahip, yaklaşık %12,5 başlangıç PCE olan PSC'lerden oluşan küçük ölçekli bir uygulama alanında, ISOS-O3 protokolü doğrultusunda T80 değeri 5.832 saat (8 ay) süre zarfında elde edilmiştir. Sonuçlar, PSC'lerin kullanım ömrünün pratik olarak değerlendirilebilecek seviyelere ulaşıldığı ve ticarileşme aşamasına gelinmesi noktasında standart test koşullarından hızlandırılmış testlere geçişin gerektiğini ortaya koymaktadır.

2. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

İyonik sıvılar (İS), bir anyon ve bir katyondan oluşan hibrit bir yapıya sahiptir. Özellikleri ve işlevleri, anyon ve katyon değişiklikleri ile kolayca ayarlanabilen ve genel olarak erime noktası 100 °C'nin altında olan bir erimiş tuz sınıfı olan İS'ler, son zamanlarda PSC'lerde uygulama alanı bulmuş ve etkileyici ilerlemeler kaydedilmiştir [44], [184], [185].



Şekil 2.1. PSC'lerde kullanılan farklı anyon ve katyonlardan oluşan iyonik sıvıların (a) kompozisyonları, (b) özellikleri ve (c) fonksiyonellikleri [186].*Modifiye edilmiştir. **R alkil grubunu temsil etmektedir.

İS'ler genellikle çeşitli organik katyonlardan (örn. imidazolyum $[R_1R_2Im]^+$, pirolidinyum $[R_1R_2Pyrr]^+$, triazolyum, piridinyum $[RPy]^+$, piperidinyum, amonyum $[NR_1R_2R_3R_4]^+$ ve fosforyum $[PR_1R_2R_3R_4]^+$) ve organik veya inorganik anyonlardan (örn. halojenür, tetrafluoroborat $[BF_4]^-$, hekzafloro fosfat $[PF_6]^-$, fosfat $[R_2-PO_4]^-$, karboksilik asit $[R-COO]^-$, sülfonik asit ve imid $[N(SO_2CF_3)_4]^-$) oluşmaktadır (Şekil 2.1a).

Bu katyon ve anyonların permütasyon kombinasyonu, Şekil 2.1b ve c'de gösterildiği gibi, elektriksel iletkenlik özelliklerine ve termal kararlılıklara sahip farklı yapılara ve polarite, viskozite, iletkenlik, erime noktası gibi çok çeşitli ayarlanabilir özelliklere sahip geniş bir malzeme ailesini oluşturmaktadır. Aynı zamanda İS'lere hidrofilik ya da hidrofobik gibi fonksiyonel grupların da eklenebilmesi ile daha geniş ayarlanabilir özellikte malzemeler elde edilebilir. Genel olarak, İS'ler düşük toksisite, çözünme kabiliyeti, geniş çözücü aralığı, yüksek iletkenlik ve geniş elektrokimyasal spektrum gibi birçok benzersiz özellik sunmaktadır. İS'lerin bu benzersiz özellikleri ile yağlayıcı [187], elektrodepozisyon [188], kataliz [189], yüzey aktif maddeler [190], kimyasal sentez [191], iyon ayrıştırma [192], saflaştırma teknikleri [193], ve enerji depolama uygulamaları [194], [195] gibi geniş bir alanda kullanımları mevcuttur. Özellikle, İS'ler PSC'ler alanında kapsamlı bir şekilde araştırılmış, verimli ve kararlı PSC aygıtlarının üretilmesinde çeşitli işlevler sergilemişlerdir [196], [197].

Uçucu organik sıvılara nispeten daha güçlü interiyonik elektrostatik kuvvetler iyonik sıvıları uçucu olmayan (non-volatile) hale getirmektedir. İS'ler ihmal edilebilir buhar basıncı, iyi çözünme yeteneği, yüksek iyonik iletkenlik, düşük toksisite, yüksek termal ve elektro-kimyasal kararlılık gibi benzersiz özelliklerinden dolayı perovskite hücreler açısından ilgi çekici olmuştur [196], [198], [199]. Ayrıca İS'ler daha önce de bahsedildiği üzere fonksiyon gruplarının istenildiği gibi ayarlanabilme avantajı sebebi ile fiziko-kimyasal özelliklerinin kolay bir şekilde uyarlanmasına olanak tanımaktadır. Ayarlanabilir bu özellikleri sayesinde İS'ler perovskite hücre teknolojisinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Dahası İS'ler uçucu olmayan özelliklerinden dolayı perovskite taneleri arasında bir duvar gibi davranarak perovskit kristalleşmesini geciktirebildiğinden, daha büyük tanelerin oluşmasını sağlayabilmektedir. Böylece tane sınırlarında bulunan kusurlardan kaynaklı verim kaybını önleyerek yüksek bir güç dönüştürme verimliliği sunarken; azaltılmış tane sınırları sayesinde hem nem nüfuzunu hem de iyon göçünü önleyerek uzun dönem kararlılık konusunda da önemli bir iyileşme potansiyeli sunmaktadır.

İS'lerin perovskite yapısındaki işlevleri aşağıda sıralanmıştır;

[i] Düşük Toksisite: Perovskite film kaplama sürecinde çok sayıda uçucu toksik çözücülerin kullanılması sonucu çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerinin önlenmesi amacıyla İS kullanımı önemlidir.

[ii] Çözücü Kabiliyeti: İS'ler geniş bir polarite aralığında organik veya inorganik moleküller için mükemmel çözücü kabiliyetine sahiptir. İS'ler genellikle farklı uzunluklarda alkil zincirlerden oluşmaktadır. Böylelikle H bağı ve Lewis asitliği çözünen malzemeler ile etkileşimlerini kolaylaştırarak çözünen malzemelerin İS'lerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır.

Perovskite çözeltisi içerisindeki çözünürlüğü, hazırlanan filmin kristalizasyon sürecini ve kalitesini önemli bir şekilde etkilemektedir; dolayısıyla çözücünün çözme kabiliyeti oldukça önemlidir. İS'lerin perovskite çözeltileri içerisindeki çözünürlük kabiliyeti, perovskite çözeltileri ile H bağı ve Lewis asit-baz eklentileri oluşturma kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. İS'ler genellikle perovskite çözeltilerinin organik bileşeni metilamin (MA^+) ile etkileşime girmek için H bağı donörleri ve alıcıları olarak görev yapan azot (N) ve oksijen (O) elementi içermektedir. İS'lerde perovskite çözeltilerinin artan çözünürlüğüne ek olarak, H bağının varlığı çözeltinin yanı sıra film yüzeyini de stabilize etmektedir. Ayrıca, birçok İS, PbI_2 ile Lewis asit-baz eklentilerinin oluşumunu mümkün kılan yalnız çift elektronlu asit grupları içermektedir. Ara faz olarak bilinen Lewis asit-baz eklentilerinin oluşumu, yalnızca perovskite çözeltilerinin İS'lerdeki çözünürlüğünü artırmakla kalmaz, aynı zamanda kristal büyüme mekanizması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

[iii] Geniş Bir Çözücü Aralığı: Normalde küçük inorganik katyonların hacimli asimetric organik katyonların ve delokalize yüklerin ayrılmasının neden olduğu zayıflamış elektrostatik kuvvetler nedeniyle İS'ler düşük bir ergime noktasına sahiptirler. Daha güçlü H bağlarına sahip bir İS, bağlanma etkileşimi ile ergime noktalarının doğru orantılı olarak daha yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptirler. İS'lerdeki elektrostatik kuvvetlerin, organik molekülü çözücülerinkinden daha güçlü olması nedeniyle İS'ler çoğunlukla uçucu değildirler. İS'ler geniş bir çözücü aralığı ve bazı durumlarda -90 ile 300 °C gibi yüksek termal çalışma aralığı sunmaktadır. Uçucu olmayan İS'lerin perovskite filmde kalabildiği ve film oluşumunda önemli bir rol oynayabileceği düşünülmektedir. Örneğin; halojenür boşluk kusurları perovskitelerin yüzeyinde ve tane sınırında birincil ve önemli kusurlardır. Perovskite malzemelerin iyonik doğasından dolayı halojenür boşluk kusurlarının pozitif yüklü doğası, yük nötrleştirme etkisi ile negatif yüklü moleküller tarafından yüzeyleri pasifleştirilebilir. İS'lerin zengin elektron yoğunluğu nedeniyle halojenür boşluğunu pasifleştirerek iyon göçü engellenebilir ve filmin kararlılığını artırabilir.

[iv] Elektrokimyasal Özellik: İS'ler tamamen anyonlardan ve katyonlardan oluşması nedeniyle anyonlar ve katyonlar arasındaki zayıf etkileşim iyonların hareket özgürlüğünü artırmaktadır. Ayrıca İS'ler, organik katyonların indirgenebilirliği ve anyonların oksitlenebilirliği sayesinde katkıda bulunan geniş bir elektrokimyasal pencereye sahiptir. İS'lerin benzersiz elektrokimyasal özellikleri, elektrokimyasal güç uygulamaları için elektrolit olarak potansiyellerini kanıtlamıştır. En önemlisi, İS'lerin mükemmel elektrokimyasal özelliği, yük transfer tabakalarında ve/veya arayüz modifikasyonlarında ve perovskite çözeltisine katkı olarak da PSC'lerin performanslarının geliştirilmesi noktasında umut vaat etmektedir.

İS'ler, PSC'lerin kararlılıklarını 3 mekanizma aracılığıyla iyileştirmek için giderek daha yaygın kullanılmaktadır. (a) İlk olarak, İS PbI_2 ile reaksiyona girerek bir ara kompleks oluşturur, bu da perovskite çekirdeklenme büyümesi için aktivasyon bariyerini artırır, sonuç olarak tane boyutu artar ve tane sınır yoğunluğunu azaltır. (b) İS perovskite kompozisyonundaki MA^+ veya FA^+ arasında H bağlarının oluşumu ile ilgili iyon göçünü engeller ve böylece PSC kararlılığının artırılmasını sağlamaktadır. (c) İS farklı perovskite yüzey kusurlarını pasifleştirebilen, iyon göçünü bastırabilen, Pb oksidasyonunu ve perovskitelerin kimyasal bozunumunu geciktirebilen çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir. Farklı fonksiyonel gruplar içeren İS'ler perovskite hücre mimarisinde farklı fonksiyonlarda kullanılmıştır.

[i] Tercihli kristal yönlenmesi, enerji bariyerinin azaltılması, perovskite çözeltisi çözünmesi gibi özellikler için solvent olarak,

[ii] Hidrofobikliğin geliştirilmesi amacıyla yük transfer tabakası olarak yük taşıyıcı ömrünün artırılmasında,

[iii] Histerisizin azaltılması, kompleks oluşumu ve enerji seviyesi düzenleme gibi özellikler için arayüz mühendisliğinde ve

[iv] Enerji seviyesi düzenleme, kusur pasivasyonu ve kristalizasyon dinamiklerinin kontrol edilebilmesi amacıyla perovskite yapısına katkı malzemesi olarak kullanımları rapor edilmiştir.

İS'ler, kristal büyümesini kolaylaştıran katkı maddeleri [4], [193], [200], [201], [202], [203], [204] de dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahip uçucu olmayan çözücülerdir [205], [206], [207]. İS'ler PSC'lerde ilk kez 2014 yılında Wiesner ve arkadaşlarının ağırlıkça %30 oranında metilamonyum format (MAFa) uygulayarak MAPbI_3 perovskite çözeltisinin doğrudan kristalleşme mekanizması üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada kullanılmıştır [208].

Kristalleşmenin gerçekleşeceği sıcaklık aralığının dar olması ve kristalleşme meydana gelmeden çözücülerin yapıdan hızlıca uzaklaşması büyüme mekanizmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Farklı sıcaklık (50 °C, 75 °C ve 130 °C) ve zaman (10, 100 ve 1000 dk.) aralığında yaşlandırma protokolleri uygulanmış ve İS katkısı ile 75 °C’de 1000 saat sonra bozunum belirtileri olmadan kaliteli morfolojiye sahip perovskite yapısının korunduğu tespit edilmiştir. MAFa’nın katkı olarak kullanılması ile termal kararlılıklarından ve kaynama noktalarının çok yakınına kadar ihmal edilebilir buhar basıncına sahip olmaları nedeniyle tavlama sıcaklığında perovskite kristal büyüme davranışlarını olumlu yönde etkilemiştir.

2015’ten bu yana, perovskite filmleri pasifleştirmek için tetrafenilfosfonyum [209], alkilamonyum [210], [211], [212], [213], aril-alkil-amonyum [30], [31], piridinyum [215], alkilimidazolyum [198], [203], [216], [217], [218], [219], [220], [221], [222], [223], [224], triazolyum [225], ve farklı aralıklarda değişen klorür anyonlarına sahip [215], [216], [217], [221] pirolidinyum tuzları [226], bromür [214], iyodür [156], [203], [209], [218], [220], [225], asetat [185], format [227], hekzaflorofosfat [223], tetrafloroborat [198], [219], [222], [226] ve en son olarak bis-(triflorometilsülfonil)imid (TFSI⁻) [224] dahil olmak üzere farklı anyon ve katyon grupları içeren İS’ler düşük konsantrasyonlarda uygulanmıştır.

İS’lerin perovskite mimarisine dahil olduğu ilk çalışmalardan bir diğeri de Abate ve arkadaşları tarafından 2016 yılında rapor edilen çalışma olup; bu çalışmada MAFa düzlemsel hücre mimarisinde katkı malzemesi olarak kullanılmıştır [212]. MAFa katkısı ile daha büyük perovskite tanelerin (170 nm’den 325 nm’ye) elde edildiği ve bu büyük tanelerin daha etkin bir yük toplama prosesi sunduğu ve dolayısıyla daha iyi bir fotovoltaiik performans elde edildiği vurgulanmıştır. MAFa yapısına ait HCOO⁻ grubunun koordine olmayan Pb⁺² atomları ile koordinasyon kurduğu ve ısı işlem ile I⁻ iyonlarının da HCOO⁻ grupları ile yer değiştirdiği rapor edilmiştir. MAFa katkısı kullanılarak aygıt verim değerinin %19,1’den %19,5’e arttığı rapor edilirken; uzun dönem aygıt kararlılığı konusunda herhangi bir veri sunulmamıştır.

İS’lerin perovskite mimarisinde kullanıldığı ilham verici en önemli çalışmalardan biri ise; 2019 yılında Snaith ve arkadaşları tarafından 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (BMIMBF₄)’ün FTO/NiO_x/(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}CS_{0.05}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})₃/PCBM/BCP/Cr₂O₃/Au p-i-n mimarisine sahip hücre yapısında kullanımı ile hem verim değerinin hem de uzun dönem kararlılığının arttığı çalışmadır [198].

$V_{OC}=1,02$ V ve $FF=0,79$ değerlerine sahip kontrol hücresinde %18,5 PCE değeri elde edilmiştir. Bu çalışmada BMIMBF₄ iyonik sıvısı üçlü katyon (CsFAMA) perovskite yapısında katkı malzemesi olarak kullanılmış ve %0,3 mol BMIMBF₄ katkılı aygıtta $V_{OC}=1,08$ V, $J_{SC}=23,8$ mAcm⁻², $FF=0,81$ ve $PCE=\%19,8$ değeri olmak üzere daha yüksek performans parametre değerleri elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden İS etkisi ile tane büyümelerinin olduğu ve böylelikle tane sınırı kusurlarının azalarak hücreye ait kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) değerinin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca İS kullanılan hücrelerin uzun dönemde hem termal stres (60-65 °C) hem de sürekli ışınım altında daha iyi bir kararlılık sunduğu da rapor edilmiştir.

BMIMBF₄'ün kullanıldığı bir diğer çalışmada ise BMIMBF₄ ters mimarideki hücre yapısında [6,6] -fenil-C61-butirik asit metil ester) (PCBM) ETL üzerinde modifikasyon tabakası olarak kullanılmıştır [219]. BMIMBF₄ mimariye dahil edilmesi ile fullerene türevi olan PCBM tabakasının metal üst elektrot ile daha iyi bir temas sağlamakla kalmadığı, aynı zamanda yüzey tuzak durumlarının etkili şekilde pasivize edilmesi sonucu elektron taşınımını ve ekstraksiyonunun da kolaylaştırdığı bildirilmiştir. Böylece İS modifiyeli hücre verim değerinde kontrol hücresine nazaran %17'lik bir iyileşme elde edilmiştir. Ayrıca, mükemmel termal kararlılığa sahip BMIMBF₄ molekülünün perovskite tabakasında nem ve oksijenin erozyonunu önleyerek koruyucu bir tabaka görevi üstlenmesi sonucu aygıt kararlılığını arttırdığı da rapor edilmiştir. Bu durum BMIMBF₄'ün sahip olduğu elektron verici alkil zincirlerine sahip elektron açısından zengin azot (N) atomları içermesine atfedilmiştir.

Xia ve arkadaşları situ-polimerize edilebilir bir İS olan 1,3-bis (4- vinilbenzil) imidazolium klorür ([bvbim]Cl) malzemesini ideal katkı oranı olan %2 molar oranında FAMAPbI₃ perovskite yapısına katkılıyıp kontrol hücresi ile karşılaştırma yapmışlardır [221]. Yapılan film karakterizasyonlarında optik ve yapısal analiz sonuçlarında ciddi bir farkın olmadığı ve filmin dış ortam koşullarında ilk yapısını koruduğu, yüzey analizlerinde ise; perovskite taneleri arasında meydana gelen delik ve boşlukların katkılama işlemi ile kapandığı gözlemlenmiştir. Fotovoltaik sonuçlarda ise; kontrol hücresi için verim değeri %15,31 ($J_{SC}=19,88$ mA.cm⁻², $V_{OC}=1,04$ V, ve $FF=0,74$) olarak elde edilirken [bvbim]Cl katkısı ile beraber verim %17,18 ($J_{SC}= 21,04$ mA.cm⁻², $V_{OC}=1,08$ V, ve $FF=0,76$) değerine artmıştır. %45'lik bağıl nem ortamında uzun dönem kararlılık test sonuçlarında ise %2'lik [bvbim]Cl katkısı ile elde edilen hücrelerin 3000 saat içinde kayıp oranı sadece ~%10 iken, kontrol hücresinin aynı süredeki kayıp oranı ~%70 olarak gerçekleşmiştir.

Benzer sonuçlar 2020 yılında Akın ve arkadaşları tarafından uzun alkil zincirine sahip 1-hexyl-3-methylimidazolium iyodür (HMII) İS'nin normal hücre mimarisinde formamidinyum kurşun triiyodür (FAPbI₃) bazlı perovskite malzemesine farklı oranlarda katkılanması sonucunda da elde edilmiştir. İdeal konsantrasyon (%0,5 mol) oranında perovskite filmlerin mikron boyutunda taneler ve iyi bir kristal kalitede olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, oluşan film morfolojisinin perovskite filmlerin optik soğurum kabiliyetini iyileştirdiği ve kusur durum yoğunluğunu azalttığı da tespit edilmiştir. Mevcut çalışmada tek katyon FAPbI₃ aktif tabaka ile %20,6 gibi kayda değer bir verim elde edilmiştir. Bu değer İS içermeyen kontrol hücresi ile kıyaslandığında (%17,1 verim) oldukça iyi bir değerdir. Ancak ilgili çalışmada daha da önemli olarak hücrelerin hem nem kararlılığı (%60 bağıl neme sahip ortamda) hem de termal kararlılık (65 °C termal stres altında) testlerinde kayda değer bir iyileşme rapor edilmiştir [228].

Noel ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları bir çalışmada [229] BMIMBF₄'ü perovskite hücre yapısında ETL olan SnO₂'nin dezavantajlarını gidermek için kullanmışlardır. Yapılan analizlerde BMIMBF₄ iyonik sıvısının SnO₂'nin *n*-tipi olan karakteristik davranışını arttırdığı ve böylelikle soğurucu tabakada ortaya çıkan yükün kontaklara daha etkin bir şekilde aktarılmasına bağlı olarak aygıt performansının da iyileştiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca PL ve TRPL analizlerinde BMIMBF₄ kullanıldığında SnO₂ ETL üzerine büyütülen perovskite filmlerin kontrol filminden daha düşük bir tuzak yoğunluğu sergilediği rapor edilmiştir. Arayüzeydeki bu iyileşmelerin neticesinde İS ile üretilen hücrenin güç dönüşüm verimi %20,8 olarak elde edilirken; kontrol hücresi %19,2 gibi daha düşük bir verim değeri sunmuştur. Bu çalışmayı öne çıkaran bir diğer sonuç ise; uzun dönem kararlılık sunan hücrelerin üretilmesidir. Özellikle yüksek nem ve sıcaklıklarda modifiye edilmiş aygıtların ilk verim değerinin %70'inden fazlasını koruduğu rapor edilmiştir.

2021 yılında rapor edilen bir başka çalışmada ise 1,3-dimetil-3-imidazolium hekzaflorofosfat (DMIMPF₆), FA_{0.92}CS_{0.08}PbI₃ perovskite tabakasının üzerine ara tabaka olarak büyütülerek hem perovskite yüzeyinin pasivize edilmesi hem de perovskite/HTL arasındaki enerji bariyer uyumunun iyileştirilerek etkin bir yük transferi elde edilmesi hedeflenmiştir [223]. Teorik hesaplamalardan ve elde edilen deneysel sonuçlardan Pb-site ve Pb-I antisite kusurlarının perovskite yüzeyindeki [DMIM]⁺ ile Pb⁺² kusurları ile elektrostatik etkileşim oluşturması sebebiyle etkili bir şekilde pasifleştirilebildiği ve tane sınırlarındaki ve perovskite yüzeyindeki ışınsal olmayan rekombinasyonun önemli ölçüde baskılandığı tespit edilmiştir.

Bunun sonucunda ise V_{OC} değerinde ciddi bir artış ile (1,04 V değerinden 1,11 V değerine) aygıt verimini %21,09'dan %23,25'e taşımayı başarmışlardır. Ayrıca, DMIMPF₆'nın hidrofobik yapısı nedeniyle nem geçişini etkili bir şekilde engellemesi sonucunda hedef perovskite hücrelerin daha uzun vadeli (480 saat) nem kararlılığı gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Yang ve arkadaşları tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada [230] yük taşıyıcı ömrünü uzatmak ve A site katyonlarının yapı içerisinde uzaklaşması ile oluşan boşlukları doldurmak için 4-floro-fenilamonyum tetrafloroborat (4FBBF₄) ile perovskite yapısına katkılama yapılmıştır. (FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x tabanlı PSC'ler yüksek verim ve kararlılık elde etmek için katyon olarak 4-fluoro-fenilamonyum (4FB⁺) ve anyon olarak tetrafloroborat (BF₄)⁻ içeren bir Zwitterionic İS (ZİS) perovskite çözeltisine katkılama, tuzak durum yoğunluğunu etkili bir şekilde azaltmış ve PSC'lerin fotovoltaiik performansını artırmıştır. İS'nin tuzak durum yoğunluğunu etkili bir şekilde azaltabildiğini, böylece rekombinasyonu engellediğini ve 1,16 V'luk yüksek V_{OC} değeri ile %22'yi aşan yüksek bir PCE değeri elde edildiği rapor edilmiştir. ZİS-katkılı PSC'ler 2000 saat boyunca ortam koşullarında bekletildikten sonra başlangıçtaki veriminin %80'inden fazlasını korumuştur. Kusur mühendisliğinin ve yük taşıyıcı ömrünün uzatılması aynı İS ile gerçekleştirilmesi, gelecekteki ticari üretim için yüksek performanslı ve kararlı perovskiteler fotovoltaiiklerin elde edilmesine yardımcı olabileceği düşünülmektedir.

Wang ve arkadaşları tarafından 2022 yılında yapılan çalışmada [231] organik bileşen içerisine %0,2 MAFa İS katkısı 2 aşamalı perovskite üretiminde siyah α -faz perovskite oluşum entalpisini azaltmış ve kristalleşme sürecini hızlandırmıştır. Enkapsüle edilmemiş hücrelerde %23,11 verimlilikte V_{OC} =1,21 V, J_{SC} =24,23 mA.cm⁻² ve FF =%78,8 değerleri elde edilmiş ve kuru hava ortamında 1000 saat sonunda başlangıç verimliliğinin ~%90'nını koruyan yüksek verimde ve kararlılıkta hücreler elde edilmiştir.

2022 yılında Advanced Energy Materials dergisinde rapor edilen bir çalışmada ise 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide (EMIM)Br İS'nin perovskite yüzeyindeki koordine olmamış Pb⁺² iyonlar ile güçlü iyonik bağlar kurarak hem tane sınırlarında hem de arayüzeydeki tuzak durum yoğunluğunu bastırdığı ve bu pasivasyon etkisinin hücrelerin hem kararlılık hem de fotovoltaiik performansı üzerinde önemli bir iyileşme sergilediği bildirilmiştir [199]. İS tabakasının ~15 nm olduğu belirtilen çalışmada İS varlığında perovskite filmin bant hizalaması ve boşluk transferini kolaylaştırdığı vurgulanmıştır.

FTO/SnO₂/perovskite/İS/Spiro-OMeTAD/Au hücre mimarisinde üretilen hücrelerden 0,1 cm²'lik aktif alanda %24,33 ve 10,75 cm²'lik aktif alanda ise; %20,33 gibi kayda değer bir PCE değeri elde edilen çalışmada İS tabakasının perovskite hücrelerin 65 °C sıcaklıkta ve %55 bağıl nem altında gerçekleştirilen uzun dönem termal kararlılık testlerinde 700 saat sonunda başlangıç veriminin %92,5'ini koruyarak oldukça başarılı sonuçlar verdiği de rapor edilmiştir.

Literatürde sıklıkla çalışılan imidazolium tabanlı İS'lerden farklı olarak piridinyum, piperidinium, ammonium ya da pyrrolidinium katyon tabanlı iyonik sıvı çalışmalarına rastlamak da mümkündür. Amonyum tabanlı İS'lerin özellikle perovskite yüzeyinde pasivasyon tabakası olarak kullanıldığı çalışmalarda bir ve iki boyutlu (1D, 2D) yapıların oluştuğu literatürden bilinmektedir [232]. Bu durum perovskite hücrelerin kararlılığı için oldukça iyi bir yaklaşım oluştursa da geniş yasak enerji band aralıkları ve istenmeyen dizilim kaynaklı yük transfer kayıpları sebebiyle hücre performansını sınırlayıcı rol oynamaktadır. Benzer şekilde, pirolidinyum katyon tabanlı İS'ler ise π -bağı içermemesi sebebiyle elektronca zengin halkasının olmaması ve buna bağlı olarak perovskite ile etkileşiminin sadece iyonik etkileşimler mertebesinde kalması sebebiyle oldukça sınırlı bir etkiye sahiptir. Öte yandan, piridinyum ve piperidinyum katyon gruplarına ait iyonik sıvılar henüz çok yaygın olarak rapor edilmese de sınırlı sayıda yayımlanan çalışmalar oldukça dikkat çekici sonuçlar ve kayda değer ilerlemeler sunmaktadır. Bu çalışmalardan bir tanesinde piperidinyum tetrafloroborat [BMPBF₄] iyonik sıvısı ters mimarili perovskite güneş hücre mimarisinde katkı malzemesi olarak kullanılmış ve elde edilen başarılı sonuçlar 2021 yılında Science dergisinde yayımlanmıştır [233]. BMP⁺BF₄⁻ iyonik sıvısının perovskite yapısına girmesiyle aktif tabakanın kararlılık konusunda kayda değer bir iyileşme elde edildiği vurgulanan çalışmada 2000 saat sürekli ışınım altında hücrenin ilk verim değerini tamamen koruduğu herhangi bir bozunum gerçekleşmediği rapor edilmiştir. Farklı türde phenylethylammonium malzemesinin de HTL/perovskite ve perovskite/ETL arayüzeyinde modifikasyon malzemesi olarak kullanılması ile iyonik sıvı katkılı hücre için %23,7 gibi oldukça yüksek bir verim değerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada olduğu gibi son birkaç yıldır oldukça prestijli dergilerde basılan perovskite hücre çalışmalarında iyonik sıvıların hücre mimarisine entegre edilmesi ile iyonik sıvıların perovskite fotovoltailer için ne kadar umut verici olduğu açık bir şekilde gösterilmektedir.

Perovskite çözeltisine az miktarda İS ile katkılama yapıldığında perovskite malzemesinin 3 boyutlu yapısı etkilenmez ancak elde edilen filmin kalitesi önemli ölçüde geliştirilebilir.

Bunun bir nedeninin, kristalizasyon işlemi sırasında kristal büyüme sürecini yavaşlatan ve daha az kusurlu daha büyük kristallerin oluşmasına yol açan derin bir ötektik sıvının oluşması olduğu öngörülmektedir [218]. Çünkü katyon ve anyonun boyutu, İS'lerde halojenür anyonları genellikle 2,5 Å [234]'ı aşar, ne katyonlar ne de anyonlar 3D ağ içinde yer almaktadır. İS'lerin PbI_2 ile kompleksler oluşturabildiği ve/veya İS iyonlarının filmin yüzeyinde veya tane sınırlarında biriktiği öne sürülmüştür [198] ve İS'nin orijinal formunda kaldığı varsayılmıştır. Ayrıca 1,3-alkilimidazolyum bazlı İS'lerdeki N atomlarının, yalnız elektron çiftleri aracılığıyla perovskite yüzeyindeki koordinasyonsuz Pb^{+2} iyonlarına bağlandığı da öne sürülmüştür [223]. Bununla birlikte, imidazolyum halkası koordinasyon için uygun değildir. Aslında perovskite filmlerin İS'ler tarafından pasifleştirilmesiyle ilgili birtakım tutarsızlıklar vardır. Yoğun çalışmalara ve çok sayıda incelemeye rağmen [51], [196], [235], [236] İS'lerin perovskiteleri pasifleştirdiği mekanizmalar belirsizliğini koruyor ve uygulanan İS'ler ile perovskite çözeltileri arasındaki kimyasal reaksiyonlar ayrıntılı olarak incelenmemiştir [237].

Bu raporlar, PSC'lerin modüle edilebilirliğinde İS'lerin perovskite arayüzey ve yüzey etkinliğini önemli ölçüde ortaya koymaktadır. Ayrıca, fonksiyonel gruplar içeren işlevselleştirilmiş İS'ler, perovskite filmleri pasifleştirmek için Pb^{+2} ile etkileşime girebilir. Karbonil (C=O) [238], fosfat (P=O) [239], ve siyano ($\text{C}\equiv\text{N}$) [240] grupları gibi fonksiyonel gruplar, PSC'lerde Pb^{+2} ile koordine olmak için elektron donörleri olarak işlev görmektedir. İS'lerde katyonların işlevselleştirilmesinin yanı sıra, perovskite filmlerin tavlama işlemi sırasında iyotun yapı içerisinde kalması amacıyla anyonların seçimi de önem taşımaktadır.

ABX_3 perovskite yapısındaki X bölgesi seçimi halojenlerle sınırlı değildir. Son zamanlarda, tiyosiyanat (SCN^-) [241], [242], format (HCOO^-) [243], [244] ve hekzaflorofosfat (PF_6^-) [223], [245] gibi halojenürümsü anyonlarının perovskite filmlerin kristalliğini ve tane boyutunu artırdığı ve arayüzey özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir. Öyle ki; BF_4^- tipik halojenürümsü anyonu FA^+ boşluklarının oluşumunu azaltabilir ve yapısal kararlılığı artırabilir [246].

Benzer şekilde piridinyum katyon tabanlı iyonik sıvılar elektronca zengin piridin halkası içeren piridinyum katyonları ve koordine olmayan Pb^{+2} iyonlarının koordine olmasında [247] ve ayrıca cub-oktahedral bölgeleri işgal ederek MA^+ boşluklarının pasivasyonunda ve elektrostatik etkileşimler yoluyla negatif yüklü kusurların pasifleştirilmesinde önemli rol oynamaktadır [248].

Piridinyum tabanlı iyonik sıvıların perovskite hücre mimarisinde kullanımı oldukça yeni bir araştırma konusu olup rapor edilen çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Sınırlı çalışmalar arasında 2020 yılında rapor edilen bir çalışmada piridinyum tabanlı 1-etilpiridinyum klorür (EPC) iyonik sıvısı (FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05} perovskite yüzeyine entegre edilerek perovskite film kusurlarını azaltması amaçlanmıştır [215]. Kullanılan İS'den gelen ekstra azot atomu sahip olduğu yüksek elektronegatiflik etkisiyle hem Pb'den piridine kısmi yük transferine yol açarak hem de koordine olmayan Pb⁺² iyonlarından kaynaklı kusur yoğunluğunu önemli ölçüde azaltarak hücre performansına önemli katkılar sunmuştur. Dahası, iyonik sıvının anyon grubunda var olan Cl⁻ ayrıca kusur pasivasyonuna katkıda bulunarak filmin kristalinitesini geliştirdiği/güçlendirdiği anlaşılmıştır. Bu gelişmelerin ışığında EPC iyonik sıvısı ile modifiye edilmiş perovskite hücre daha düşük J–V histerezisin yanında %21 (kontrol hücresi için %19,52) gibi tatmin edici bir güç dönüşüm değeri sağlamıştır.

Bir diğer çalışmada ise; Zhang ve arkadaşları 2021 yılında 1-etilpiridinyum klorürü (1-EC) perovskite yapısına katkılayarak tane kontrollü yüksek kristal kaliteye sahip perovskite filmler elde etmişlerdir [249]. Yapılan analizlerde 1-EC İS'nin piridin halkası ile koordine olmayan Pb⁺² iyonları arasındaki C–N ve C=N etkileşimlerinin bir sonucu olarak perovskite kristallenmesinin geciktiği ve kontrol hücresine göre daha büyük taneli (µm boyutlu) perovskite filmlerin oluştuğu rapor edilmiştir. Böylece ETL tabakası ile perovskite arasında daha iyi bir temas yüzeyi elde edilmiştir. Ayrıca 1-EC ile modifiye edilmiş perovskite filmler daha uzun yük taşıma ömrü (5,89 ns'den 29,33 ns değerine) ile daha düşük yük transfer direnci sergilemişlerdir. Modifiye edilmiş hücre, kontrol hücresine kıyasla %50'nin üzerinde bir verim artışı gerçekleştirerek (%9,79'dan %15,14 değerine) hücre performansında dikkat çekici bir iyileşme sağlamıştır.

Piridinyum tabanlı iyonik sıvıların sahip olduğu bir diğer önemli avantaj ise *p*-tipi taşıyıcı gibi davranarak dahil olduğu tabakanın mobilitesini ve yük transfer mekanizmasını olumlu yönde değiştirmesidir. Piridinyum tabanlı İS'lerin bu önemli özelliğinden faydalanmak isteyen Calio ve arkadaşları 1-butil-3-metilpiridinyum bis(triflorometilsülfonil)imid (BMPyTFSI) İS'yi spiro-OMeTAD HTL tabakasına katkılayarak hem spiro-OMeTAD'ın ortam şartlarında dayanımını ve mobilitesini arttırmayı hem de aygıt kararlılığı için tehlike oluşturan Li tuzuna (Li-TFSI) alternatif yaratmayı planlamışlardır. İS'nin spiro-OMeTAD yapısına dahil olmasıyla sürekli ışık altında spiro-OMeTAD'ın dayanımının arttığı gözlemlenmiştir.

Daha da önemlisi katkı ile birlikte spiro-OMeTAD'ın elektriksel iletkenliği $4,9 \times 10^{-8}$ S/cm seviyesinden $1,2 \times 10^{-6}$ S/cm seviyesine çıkmıştır. Ayrıca tabakalar arası direnç ölçüm sonuçlarında da benzer durumların gözlemlendiği, BMPyTFSI'nin etkisiyle yük geçiş direncinin azaldığı ve böylece tabaklar arasında yük birikiminin ciddi anlamda azaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan PV performans ölçümleri neticesinde ise; BMPyTFSI katkılı hücre %14,06 verim ile Li-TFSI katkılı hücre (%14,26) ile rekabet edecek performans elde etmişlerdir. Ayrıca kullanılan piridinyum İS'nin doğası gereği nispeten daha hidrofobik olması ve Li tuzundan kaynaklı bozulmaların ortadan kaldırılması sebebiyle aygıtın kararlılığını kontrol hücresine göre geliştirmiştir [250].

Shahiduzzaman ve arkadaşları, morfolojiyi kontrol etmek için MAPbI₃ perovskite çözeltisinde katkı maddesi olarak 1-heksil-3-metilimidazolyum klorürü (HMIImCl) kullanmıştır [216]. Çalışmada, perovskitelerin çekirdeklenmesinden önce küçük kümelerin oluştuğunu varsaymışlardır. HMIImCl, N,N-dimetilformamidden (DMF) daha yüksek bir kaynama noktasına sahip olduğundan, DMF buharlaştığında film yapısında kaldığını ve kalan HMIImCl'nin daha sonra kümelerin yüzeyinde biriktiğini raporlamışlardır. HMIImCl'nin MAPbI₃ yapısının hızlı kristal oluşumunu engellediği ve kümelerin homojen çekirdeklenmesine daha elverişli olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, HMIImCl ile modifiye edilmiş perovskite filmlerin, HMIImCl içermeyen kontrol perovskite filmlere kıyasla daha düzgün bir morfoloji gösterdiği raporlanmıştır.

Shahiduzzaman ve arkadaşları tarafından 2017 yılında yapılan başka bir çalışmada ise; İS viskozitesinin MAPbI₃ filmlerin üzerindeki etkisini incelemek için tetrabütülamonyum klorür ([TBAM]Cl), 1-benzil-3-metilimidazolyum klorür ([BMIM]Cl) ve 1-allyl-3-metilimidazolyum klorür ([AMIM]Cl) olmak üzere farklı viskoziteye sahip İS'ler kullanmıştır. Düşük viskoziteli İS'lerin nanopartikül MAPbI₃ filmlerin oluşumunda itici kuvvet olduğu ortaya konmuştur [251].

Suolan ve arkadaşları tarafından 2024 yılında yapılan çalışmada [252] perovskite katkı malzemesi olarak 1-siyanopropil-3-metilimidazolyum tetrafluoroborat (CPMIMBF₄)'ün optoelektronik özelliklere etkisi araştırılmıştır. CPMIMBF₄'ün DMSO ve PbI₂ arasında bir köprü görevi gördüğünü ve PbI₂'nin hızlı çekirdeklenme oranını etkili bir şekilde engellediği gösterilmiştir.

Katkılama işleminin yüksek kaliteli perovskite filmlerin oluşumunu kolaylaştıran yüksek kristaliniteye sahip bir PbI₂ filminin oluşumuyla sonuçlandığı raporlanmıştır. Ayrıca, CPMIMBF₄ katkısı, koordine olmayan Pb⁺² ve yapıdan uzaklaşan I⁻ tarafından indüklenen kusurları azaltmak için bir pasifleştirici olarak işlev görmüştür.

Yüzeyde kalan hidrofobik imidazol katyonlarının varlığı aygıtların nem kararlılığını artırmıştır. n-i-p düzlemsel PSC mimarisinde kontrol hücrede $V_{OC}=1,142$ V, $J_{SC}=25,38$ mA/cm² ve $FF=\%75,81$ ortalama performans değerleri ile $\%21,98$ PCE değeri elde edilirken, CPMIMBF₄ katkılı PSC'lerde $V_{OC}=1,184$ V, $FF= \%79,57$, ve $J_{SC}=25,74$ mA/cm² ile $PCE=\%24,25$ değeri elde edilmiştir.

Bu çalışmalar göstermiştir ki; perovskite hücre mimarisine dahil edilecek İS'lerin sahip oldukları katyon ve anyon gruplarının taşıdığı özellikler gerek arayüzelere gerekse perovskite malzemesinin özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Öte yandan, İS'leri oluşturan anyon grubunun perovskite aygıt mimarisine dahil olmasıyla ve/veya etkileşim kurmasıyla beraber perovskite yapısının tane büyüklüğünü ve tane sınırı yoğunluğunu değiştirerek başta yapısal, optiksel ve elektriksel özellikler olmak üzere birçok fiziksel ve kimyasal davranış değişmektedir [253]. İS'leri oluşturan anyon grupları ait olduğu İS'nin ve kullandıkları optoelektronik aygıtların özelliklerini doğrudan değiştirmektedir. Yukarıda da belirtildiği üzere, İS'lerin farklı türlerde anyon grupları bulunuyor olsa da bu anyon gruplarının bazıları perovskite güneş hücreleri gibi birçok optoelektronik aygıt tasarımında dikkat çekici bir öneme sahiptir. Anyon grupları arasında bulunan BF₄⁻ sahip olduğu spesifik özellikleri sayesinde gerek perovskite hücre uygulamalarında gerekse diğer optoelektronik uygulamalarda dikkat çekici anyon grubu olarak göze çarpmaktadır. Yukarıda rapor edilen çalışmalarda da görüldüğü gibi ultra güçlü elektronegatifliği nedeniyle florür iyonları içeren PF₆⁻ ve BF₄⁻ gibi inorganik anyon tabanlı İS'ler perovskite tabakadaki kusur yoğunluğunu azaltmanın etkili bir yolu olarak geniş çapta uygulama alanı bulmuştur. Bu durum florür ve kurşun arasında güçlü etkileşim sağlarken; perovskite kompozisyonundaki katyonlar (MA⁺ ve FA⁺ gibi) ile de güçlü H bağları kurmaktadır [254]. BF₄⁻ anyon grubunu perovskite hücre uygulamalarında özel kılan başlıca özellikler ise şu şekilde sıralanabilir:

[i] BF₄⁻ anyon molekülleri perovskite yapısında bulunan kurşun iyodür (PbI₂) ile etkileşime girerek koordine olmayan Pb⁺² iyonlarından kaynaklı tane sınırlarını kimyasal olarak pasifleştirmeyi sağlamaktadır. Bu pasifleştirme etkisiyle beraber perovskite filmlerde yük ayrışmasının arttığı dolayısıyla da aygıt performans parametrelerinin iyileşmesine katkı sağladığı bilinmektedir [223].

[ii] BF₄⁻ anyon grubunun perovskite yapısına veya arayüzelere dahil edilmesi aynı zamanda perovskite filmlerin yük ekstraksiyon kabiliyetini artırır ve yük taşınım işlemini kolaylaştırır [219], [255].

[iii] BF_4^- anyon grubu metal oksit HTL/perovskite arayüzeyinde kullanılması durumunda HTL filmin yüzey enerjisini düşürür ve boşluk yük transferini iyileştirmektedir [256].

[iv] BF_4^- anyon grubunun ETL film yüzeyinde kullanılması durumunda ise; yüzey tuzak kusurlarını azaltarak elektron transferini ve ekstraksiyonunu iyileştirmektedir [219].

[v] Dahası, BF_4^- anyon grubunun sahip olduğu iletkenliği artıran çok güçlü elektron ilgisi ile perovskite yapısına dahil edilmesi birçok özelliğin geliştirilmesi adına büyük bir potansiyel barındırmaktadır [196]. Bu tez çalışması kapsamında BF_4^- fonksiyonel grubunun belirlenmesinde ilgili iyonların koordinasyon, tane büyümesi, kristallik derecesi ve optoelektronik özellikler üzerindeki etkileri dikkate alınmış ve ilgili anyon ile perovskite arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle anyon grubu olarak BF_4^- tercih edilmiştir.

Bilindiği gibi BF_4^- tabanlı İS'ler hem higroskopik hem de non-higroskopik özellikler sergileyebilmektedir. Perovskite tabakaya katkı çalışmalarında kullanılan katkı malzemesinin higroskopik özelliği normal (n-i-p) hücre mimarisinde özellikle dikkate alınması gereken bir konudur. Bu durum literatürde rapor edilen birçok BF_4^- ve/veya halide tabanlı higroskopik İS'lerin hücre mimarisinde kullanılması ile yüksek nemli ortam şartlarında gerek performans gerekse kararlılık konusunda önemli iyileşmeler elde edildiği rapor edilmiştir [198], [218], [255], [257], [258].

PSC'lerin uzun dönem kararlılığını geliştirmek amacıyla çeşitli kompozisyon türevleri, 2D/3D gibi hibrit perovskiteler, farklı solvent içerikleri, farklı arayüzey bileşenleri ve yüzey pasivasyon teknikleri temelinde çok çeşitli stratejiler geliştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında odaklanıldığı üzere; perovskite filmin pasifleştirilmesinin, yüksek verim ve uzun vadeli kararlılık elde etmenin ayrılmaz bir parçası olduğu düşünülmektedir ve literatürde çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Pasivasyon işlemindeki ilk yaklaşımlar perovskite çözeltisinde farklı malzeme katkılama [259] ve genellikle iyon alaşımlama [260], [261] olarak adlandırılan çözüm yöntemlerine odaklanmıştır. Perovskite çözeltilerinin kompozisyonunu ayarlayarak, perovskite kristallerinin çekirdeklenme süreci, tavlama işleminde ötektik sıvıların oluşumu nedeniyle geciktirilebilir ve daha az kusur yoğunluğuna ve daha büyük/üniform tanelere sahip perovskite ince filmler elde edilebilir [23].

Bu tez çalışması 5 ana bölümden oluşmakta olup;

1. bölümde enerji geçişlerine ait tarihsel bir bakıştan sonra güneş enerjisi ve PV teknolojilerin gelişimi, I., II. ve III. nesil güneş hücreleri avantaj ve dezavantajları verilerek PSC'lerin bu gelişim çerçevesindeki konumu ve potansiyeli, ticarileşmesinin önündeki engeller ve bozunum mekanizması hakkında bilgi verilmiştir.

2. bölümde düşük toksisite, çözünme kabiliyeti, geniş özelliklere göre tasarlanabilirliği ve mükemmel elektrokimyasal özellikleri nedeniyle İS'lerin özellikleri ve daha önceden yapılan çalışmalar özetlenmeye çalışılmıştır. İS'lerin perovskite yapısı içerisindeki işlevleri literatür bilgisi ile örneklendirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca bu tez çalışması kapsamında kullanılan BMDPyBF₄ malzeme seçimindeki nedenler özetlenmiştir.

3. ve 4. bölümde kullanılan malzemeler ve deneysel yöntem hakkında bilgi verilerek, üretilen ince film tabakaları ve PSC'ler sistematik bir şekilde karakterizasyon yöntemleri ile analizler gerçekleştirilmiştir.

5. ve son bölümde ise genel bir değerlendirme yapılarak bu alanda akademik çalışmalar yapmayı planlayan araştırmacılar için öneriler sunulmuştur.

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. İnce Film Tabakaların ve Hücrelerin Üretimi

İnce film karakterizasyonu ve hücre üretiminde alttaş olarak flor-katkılı kalay oksit (FTO, $\sim 7 \Omega/\text{sq}$, Asahi) kaplı camlar kullanılmıştır. İnce film ve hücre üretimine ait işlemler aşağıda sıralanmıştır.

3.1.1. Asit ile aşındırma işlemi

4M hidroklorik asit (HCl) ve çinko (Zn) tozu (CAS no: 96454, Sigma Aldrich) belirli desen oluşturulması amacıyla cam/FTO numunelerde FTO tabakasının yüzeyden kaldırılması için kullanılmıştır. Zn tozu HCl ile reaksiyona girerek asit ile aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. Alttaş temizliği

Temizleme işlemi için; deiyonize saf (DI) su, Hellmanex, aseton (Merck, CAS No: 67-64-1), ethanol (IsoLab, CAS No: 64-17-5), isopropil alkol (IPA) (Tekkim, CAS No: 67-63-0) kullanılmıştır. Alttaş olarak kullanılan FTO camlar Hellmanex solüsyonu kullanılarak temizlenmiş ve deiyonize su ile durulanmıştır. Bu işlemten sonra alttaşlar belirli sürelerde sırasıyla aseton, etanol ve 2-propanol karışımı içerisinde ultrasonik banyoda bekletilmiş ve basınçlı hava ile kurutulmuştur.

3.1.3. c-TiO₂ çözelti sentezi ve ETL tabakasının üretimi

FTO kaplı cam alttaş üzerine kompakt-TiO₂ (c-TiO₂) kaplama amacıyla titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) (Sigma-Aldrich CAS No: 17927-72-9) ve asetil aseton çözeltisi ethanol (IsoLab, 99.9% for analysis) içerisinde 1:9 oranında seyreltme işlemi gerçekleştirilerek çözeltiler hazırlanmıştır. c-TiO₂ kaplama yapılmadan önce alttaşlar Jelight UV-Cleaner 24 model UV ozon (UV-O₃) cihazında ~ 20 dk. bekletilmiştir. Yaklaşık 30 nm kalınlıkta kompakt TiO₂ (c-TiO₂) tabakası oksijen gazı aracılığı ve spray piroliz (püskürtme) tekniği ile 450 °C sıcaklıkta FTO alttaşların yüzeyine kaplanmıştır. Püskürtme işleminde istenilen c-TiO₂ ince film kalınlığını elde etmek amacıyla püskürtme basıncı, mesafesi ve açısı optimize edilerek en uygun parametreler belirlendikten sonra ticari bir püskürtme tabancası (nozül) kullanılarak normal atmosferde büyütme işlemleri yapılmıştır. Spray püskürtme işlemi sonrası yine 450 °C sıcaklıkta 30 dk süre ile tavlama işlemine bırakılan alttaşlar oda sıcaklığına soğutularak bir sonraki işlem için hazır hale getirilmiştir.

3.1.4. mp-TiO₂ çözelti sentezi ve ETL tabakasının üretimi

FTO/c-TiO₂ mimarisine sahip numuneler üzerine mp-TiO₂ büyütmek amacıyla belirli bir miktarda titanyum (Ti) pasta belirli bir miktarda absolute ethanol içerisinde hazırlanmıştır. Numuneler kaplama öncesinde UV-O₃ cihazında ~20 dk. bekletilmiştir. Bunu takiben, mp-TiO₂ tabakası döndürerek kaplama yöntemi (2.000 rpm.s⁻¹ ivme ile 20 sn. boyunca 4.000 rpm hızında) ile normal atmosferde kaplanmıştır. Numuneler 450 °C'ye kadar kademeli olarak ısıtılarak tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tavlama işlemi sonrasında cam/c-TiO₂/mp-TiO₂ mimarisine sahip numuneler foto-aktif perovskite tabakasının büyütülmesi amacıyla <%2 nem içeren eldivenli akış kabin sistemi içerisinde cam/c-TiO₂/mp-TiO₂ mimarisine sahip numuneler transfer edilmiştir.

3.1.5. Saf ve katkılı foto-aktif perovskite çözelti sentezi ve perovskite tabakasının üretimi

Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Cs_{0,05}(FA_{0,9}MA_{0,1})_{0,95}Pb(I_{0,9}Br_{0,1})₃ mimarisine sahip numuneler elde etmek amacıyla üçlü katyon perovskite çözeltisi hazırlanmasında ise; sezyum iyodür (CsI), formamidinyum iyodür (FAI), metilamonyum bromür (MABr), kurşun iyodür (PbI₂), kurşun bromür (PbBr₂), dimetilformamid (DMF)/ dimetil sülfoksit (DMSO) %99,7, susuz), klorobenzen (ekstra kuru %99,8) kullanılmıştır. Bu kompozisyona sahip perovskite inkler M Solar Optoelektronik Malzemeler (<https://www.mperovskite.com>) firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

Perovskite pasivasyonu amacıyla katkılama malzemesi olarak piridinyum tabanlı 1-butil-4-metilpiridinyum tetrafluoroborat (BMPyBF₄/4MBPyBF₄) kullanılmıştır. Saf perovskite çözeltisi içerisinde farklı katkı oranlarında (mmolce %0,2, %0,5, %1,0 ve %2,0 olmak üzere) İS katkılanarak katkılı perovskite çözeltiler hazırlanmıştır. İS katkısının oldukça düşük miktarda olması nedeniyle yüksek hacimdeki perovskite çözeltisinden seyreltme işlemi yapılarak düşük konsantrasyonlarda perovskite çözeltileri inert atmosfere sahip eldivenli akış kabin sistemi içerisinde hazırlanmıştır.

Perovskite film kaplama işlemi öncesinde daha önce hazırlanan cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ aygıt mimarisine sahip numuneler UV-O₃ cihazında 20 dk. bekletilmiştir. Perovskite büyütmek işlemi de döndürerek-kaplama tekniği ile 10 sn 2000 rpm hızında ve 30 sn 6000 rpm hızında olacak şekilde iki adımda gerçekleştirilmiştir. Döndürme işleminin bitimine ~10 sn kala, 100 µl klorobenzen alttaş yüzeyine damlatılarak perovskite filmin hızlı bir şekilde kristallenmesi sağlanmıştır.

Kaplama sonrası filmler belirli bir sıcaklıkta optimum sürede tavlansak siyah renkli perovskite filmin oluşumu tamamlanmıştır. Tavlama işlemi sonunda HTL filmlerin kaplanması için perovskite filmler soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemler nem miktarının ppm seviyenin altında tutulan ve inert bir gaz ile beslenen eldivenli akış kabin sisteminde gerçekleştirilmiştir.

3.1.6. Spiro-OMeTAD çözelti sentezi ve HTL tabakasının üretimi

70 mM konsantrasyona sahip spiro-OMeTAD çözeltisi iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla klorobenzen içerisinde Li-bis(trifluoromethanesulfonylimide) (Li-TFSI) ya da Zinc di bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Zn-TFSI₂) (asetonitril içerisinde hazırlanan stok çözeltilerinden) ve 4-tert-butilpiridin (tBP) katkı maddelerinin de eklenmesiyle hazırlanmıştır. Spiro-OMeTAD:Li-TFSI:tBP konsantrasyonu molar olarak 1.0:0.5:3.3, Spiro-OMeTAD:Zn-TFSI₂:tBP konsantrasyonu ise molar olarak 1.0:0.3:3.3 oranlarında hazırlanmıştır. Spiro-OMeTAD çözeltisi perovskite filmin üzerine döndürerek-kaplama tekniği ile 20 sn 4000 rpm’de büyütülmüştür. Büyütme işlemi sonrasında herhangi bir ısıtım işlemi uygulanmamıştır.

3.1.7. MoO_x tampon tabakası ve Ag/Au metal kontakların metalizasyonu

VAKSİS MİDASm/ PVD 40 termal buharlaştırma sisteminde metal kontakların kaplanması amacıyla uygun maske tasarımı kullanılarak $>5 \times 10^{-6}$ Torr vakum ortamında ~150 nm kalınlıkta gümüş (Ag) veya ~100 nm kalınlıkta altın (Au) üst kontaklar HTL tabaka üzerine buharlaştırılmıştır. Ag metal içeren hücrelere buharlaştırma aşamasından önce Ag difüzyonunu engellemek amacıyla 6-8 nm kalınlığında %99,99 saflıkta molibden oksit (MoO_x) büyütme işlemi yapılmıştır. Numune yüzeylerinin homojen kaplanması amacıyla belirli bir rpm hızda alttaş döndürme işlemi gerçekleştirilmiş ve kontak malzeme kalınlığı QCM (kuvars kristal mikro terazi) sensörü kullanılarak ölçülmüş ve SEM kesit alan görüntüleri ile teyit edilmiştir.

3.2. İnce Film Karakterizasyonu

Üretilen ince filmlere ait karakterizasyon çalışmaları aşağıda sıralanmıştır.

3.2.1. XRD analizi

Kullanılan İS’nin perovskite yapısına katkılanması sonucunda perovskite filmlerin kristal özellikleri üzerindeki etkisi Bragg-Brentano geometrisine sahip PANalytical Empyrean X-ışını difraktometresi ile 40 kV X-ışınımı uygulama voltajında ve 30 mA uygulama akımında Cu K_{α1} ışınimleri ($\lambda = 1,5405 \text{ Å}$) kullanılarak $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ aralığında $0,01^\circ$ adım tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Pole-figure analizi

Polikristal numuneyi oluşturan tanelerin oryantasyonları arasında bir ilişkinin var olup olmadığı, eğer varsa ne tür bir ilişki olduğu tanelerin oryantasyonlarının tek tek ölçülmesi ve aynı stereografik izdüşüm üzerine taneler arasındaki yönelim ilişkisi korunarak işaretlenmesi ile anlaşılabılır. Eğer numune sadece iki komşu taneden oluşmuş olsaydı, bu iki tanenin yönelimlerinin analiz edilmesi, stereografik izdüşüm üzerine işaretlenmesi ve aralarındaki yönelim farkının (mis-orientation) analiz edilmesi çok kolay olurdu. Bu tür yönelim ölçümünde komşu iki tanenin yönelimleri kesinlikle belirlenebilmektedir. Polikristal numunelerde olduğu gibi, binlerce taneden oluşan bir yapı düşünülürse tanelerin tek tek yönelimlerinin ölçümü zaman almaktadır. Pole figure ölçümünde ise; tanelerin yönelimleri eş zamanlı olarak yapılabilir ve seçilen kristal düzlemlerin stereografik izdüşümleri Rigaku SmartLab II Texture analizi programı ile oluşturulmuştur. Pole-figure analizi gerçekleştirilmesi kolay ve diğer analizler ile karşılaştırıldığında daha ucuz bir analiz yöntemidir. Elektron geri saçınım difraktometresi (EBSD) analizi ile karşılaştırıldığında daha geniş bir yüzey alanında yönelme analizi yapılabilmesini sağlamaktadır.

3.2.3. GIWAXS analizi

Kristalografik yönelim optoelektronik özellikleri ve aygıtların genel kararlılığını etkilediğinden İS katkısının kristalografik yönelim kapsamında etkisini araştırmak amacıyla yüzeye yakın gelen ışınlar ile geniş açı X-ışını saçılması (GIWAXS) ölçümleri Anton Paar SAXSPoint 5.0 cihazında belirli bir gelme açısında gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. XPS analizi

Kullanılan İS ile etkileşime giren perovskite filmlerin kimyasal ve elektronik özelliklerinin nasıl değiştiğini, yüzeyde bulunan elementlerin stokiyometrik olarak nasıl dağıldığını tespit etmek için Thermo Scientific K-Alpha model X-ışınımı fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı kullanılmıştır. Analizler ultra yüksek vakum (10^{-7} mbar) ortamında 150 eV geçiş enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm bağlanma enerjileri numune hazırlama esnasında organik kontaminasyondan dolayı yapıya giren C 1s sinyali 284,8 eV referans alınarak pik enerji ölçümlerinin güvenilirliğini ve izlenebilirliğini artırmak amacıyla kalibrasyon yapılmıştır. Elemental analiz sonuçları CASAXPS yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.5. Optik soğurum analizi

İS katkısının perovskite filmlerin optik soğurum spektrumları üzerindeki etkisi UV-vis-NIR spektrometresi ile 400-850 nm aralığında oda sıcaklığında Shimadzu 3600 Plus UV-Vis-NIR spektrofotometre cihazı ile incelenmiştir.

Tauc metodu, enerjiye bağlı soğurum katsayısının (α) denklem (3.1) ile ifade edilebileceği varsayımına dayanmaktadır [262]. α , A filmin optik soğurumu ve t ince film kalınlığı olmak üzere denklem (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B \cdot (hv - E_g) \quad (3.1)$$

$$\alpha = 2,303 \cdot A \cdot t \quad (3.2)$$

Burada h Planck sabiti, v fotonun frekansı, E_g bant aralığı enerjisi ve B sabit bir sayı olmak üzere kısaltma yapılmıştır. γ faktörü e^- geçişlerinin direkt veya indirekt olmasına bağlı olarak sırasıyla $\frac{1}{2}$ ve 2 'ye eşittir. PSC'lerde direkt e^- geçişi olduğu için γ faktörü $\frac{1}{2}$ olarak alınmıştır. Tauc metodu ile oluşturulan enerjiye bağlı olarak $(\alpha hv)^2$ grafiğinde lineer bir artış gösteren bölge yarıiletken bir malzeme karakteristiğidir. Tauc grafiğinin lineer bölgesinin x eksenine ile kesişim noktası tahmin edilen enerji bant aralığı değeri vermektedir [263].

3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Hücre üretiminde kullanılan farklı katmanlara ait film yüzeylerinin tane boyutu, dağılımları, morfoloji analizi ve kesit alan mikro görüntüleri ZEISS GeminiSEM 500 marka SEM'de InLens dedektörü kullanılarak herhangi bir yüzey kaplama işlemi uygulanmadan 1 kV hızlandırma voltajında elde edilmiştir. Kesit alan SEM görüntülerinde yüzeydeki yük birikimini minimize etmek amacıyla ~ 1 nm civarında Au/Pd yüzey kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve kelvin probe kuvvet mikroskobu (KPFM) analizi

Her bir ince film tabaka yüzeyine homojen ve üniform kaplanmasına etkiyen en önemli faktörlerden birisi yüzey pürüzlülüğüdür. Yüksek film kalitesi genellikle düşük pürüzlülük değeri gerektirmektedir. Deneysel çalışmalarımızda ilgili ince film tabakalarına ait 2D ve 3D atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri Park System XE7 sisteminde ve 0,6-0,8 Hz'lik bir tarama ucu çözünürlüğünde alınmıştır. XEI görüntü işleme programı kullanılarak yüzey pürüzlülüğü değerleri elde edilmiştir.

Perovskite numunelerin İS katkılama yapılması ile beklenen etkilerden bir diğeri de foton-kaynaklı dipol momenti etkisidir. Bu etkiyi araştırmak için kontrol ve İS katkılı perovskite filmlerin Kelvin Probe analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.8. PL ve TRPL analizi

Kontrol ve İS katkılı perovskite filmlerin yük taşıma dinamikleri ve yük ekstraksiyon miktarı Edinburgh FS5 spektrofloreometre ile analiz edilerek kontrol filmleri ile karşılaştırma yapılmıştır. Ayrıca, TRPL analizi ile filmlerin yük yarı ömür hesaplamaları ve rekombinasyon kinetikleri de belirlenmiştir.

PL bozunumuna uymak için iki üstel oran kanunu modeli kullanılmıştır. Daha hızlı bozunma süresi (τ_1) muhtemelen yük yakalama kusur durumlarının neden olduğu ışısız rekombinasyonla ilişkilidir. Öte yandan τ_2 , bulk filmdeki rekombinasyonu temsil etmektedir.

Rekombinasyon güneş hücrelerinde verimli bir yük toplama ile rekabet ettiğinden, yük taşıyıcı rekombinasyonunu neyin yönettiğinin anlaşılması son derece önemlidir. BMPyBF₄ konsantrasyonlarının yük taşıyıcı dinamiklerini incelemek amacıyla cam alttaşlar üzerindeki perovskite filmler için TRPL ölçümleri yapılmıştır. Genel olarak perovskite malzemelerde üç temel rekombinasyon mekanizması vardır; bunlar ışınsal rekombinasyon, Shockley-Read-Hall rekombinasyonu, Auger rekombinasyonu ve yüzey rekombinasyonudur. Bir dizi farklı rekombinasyon mekanizması denklem (3.3) kullanılarak ifade edilebilir:

$$\frac{dn}{dt} = -k_1n - k_2n^2 - k_3n^3 \quad (3.3)$$

Bir dizi farklı rekombinasyon mekanizması, n yük taşıyıcı yoğunluğu, k_1 'in tipik olarak monomoleküler rekombinasyonla ilgili olduğu, k_2 'nin bimoleküler rekombinasyonla ilişkili olduğu ve k_3 'ün Auger rekombinasyon sabiti olduğu şekilde ifade edilmektedir [31, 32]. TRPL verilerine uymak için literatürde yer alan denklem (3.4), zaman farkıyla (t_0 en yüksek yoğunluk noktasında sabittir, y_0 verinin ofsetidir) iki fazlı üstel azalma fonksiyonunu kullanılmıştır [264].

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_2}} \quad (3.4)$$

TRPL analizinden elde edilen veriler normalize işleminden sonra T_{80} ve T_{90} noktası arasında τ_1 ve τ_2 arasındaki uyumsuzluktan dolayı τ_1 ve τ_2 sayılarının belirli bir katsayı ile çarpılarak bulunduğu τ_{ort} değeri denklem (3.5) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\tau_{ort} = \frac{A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2} \quad (3.5)$$

3.2.9. UPS analizi

İS katkısının perovskite yapısına eklenmesi ile yük transfer tabakaları arasındaki enerji seviyesinin tespit edilmesinde ve yük transfer mekanizmasının belirlenmesi amacıyla mor ötesi fotoelektron spektroskopisi (UPS) analizleri, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi cihazında He I radyasyonu ($h\nu=21,22$ eV) yayan çift diferansiyel pompalı He gaz deşarj lambası kullanılarak ultra yüksek vakum (5×10^{-10} mbar) odasında gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki raporlar ile uyumlu olarak log skalasında UPS spektralleri çizdirilmiştir.

UPS ölçümleri, malzemelerin iş fonksiyonunu (W_f) ve valans bandı maksimumunun konumunu belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Tüm UPS ölçümleri, 2 eV geçiş enerjisi, numuneler ve dedektörler arasına -7 V ön-gerilim uygulanarak standart prosedürde gerçekleştirilmiştir.

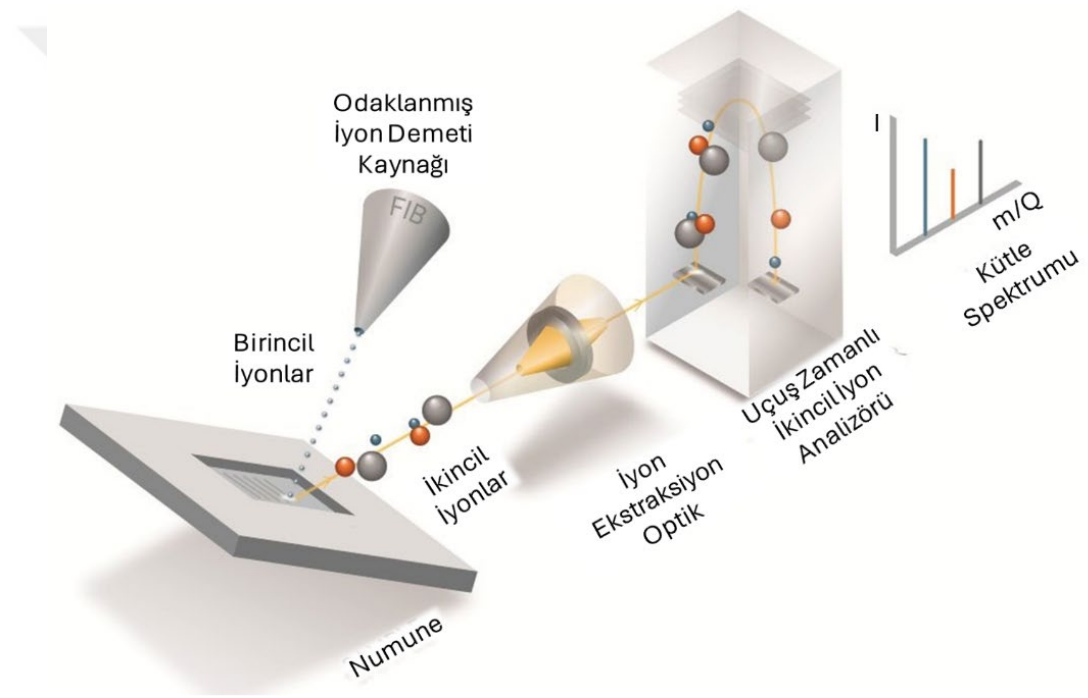
3.2.10. DFT analizi

Tüm hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) [265] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyonları B3LYP/LanL2DZ teori seviyesi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm hesaplamalar için Gaussian 09 yazılımı [266] kullanılmıştır. Global minimum yapıyı doğrulamak için harmonik frekans hesaplamaları yapılmıştır. Elektrostatik yüzey potansiyel (ESP) hesaplamalarında görselleştirme için Avogadro's, VMD ve Multiwfn yazılımları [267] kullanılmıştır. DFT hesaplamaları Varşova Üniversitesi Disiplinlerarası Matematiksel ve Hesaplamalı Modelleme Merkezi'nin (ICM UW) g99-2141 numaralı hesaplama tahsisi kapsamında desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.11. ToF-SIMS analizi

Uçuş zamanlı ikincil iyon kütle spektrometrisi (ToF-SIMS), numune yüzeyinden (10-20 Å) elementel ve moleküler bilgi sağlamak için iyi bilinen bir yüzey analiz tekniğidir. Bununla birlikte, son 25 yılda ToF-SIMS, numunedeki derinliğin bir fonksiyonu olarak kimyasal bilgi sağlamak için çoklu iyon ışınları ve tüm ikincil iyonların eş zamanlı tespit edilmesi ile güçlü bir derinlik profili oluşturma tekniği haline gelmiştir.

ToF-SIMS'in benzersiz yeteneklerinden biri, analiz ışını püskürtme iyon ışınından ayırarak çift ışınlı bir derinlik profili gerçekleştirme yeteneğidir. Çift ışın yaklaşımı, analiz iyon ışınının yüksek uzaysal çözünürlük için yüksek enerjide çalışmasına ve püskürtme iyon ışınının (yüzeyden malzeme uzaklaştırma yüksek derinlik çözünürlüğü için düşük enerjide çalışmasına olanak tanımaktadır. ToF-SIMS, çeşitli malzeme uygulamaları için analiz veya püskürtme amacıyla Bi_3^+ , Au_n^+ , C_{60}^+ , Ga^+ , O_2^+ , Cs^+ , Ar^+ ve büyük gaz kümesi Ar gibi çeşitli iyon ışınlarıyla donatılabilmektedir. ToF-SIMS'in esnekliği, onu yüzeyden numunenin mikrometre derinliğine kadar geniş bir malzeme yelpazesini araştırmak için değerli bir cihaz haline getirmektedir ve Şekil 3.1'de ToF-SIMS cihaz bileşenleri sunulmuştur.



Şekil 3.1. ToF-SIMS şematik gösterimi [268].

Perovskite güneş hücrelerinde MA^+ ve FA^+ gibi organik katyonların İS ile olan etkileşimlerini incelemek, C, N ve H gibi benzer atomik bileşenlerden kaynaklanan zorluklar nedeniyle geleneksel teknikler, özellikle XPS analizi ile oldukça güç olmaktadır. Bu teknik, numuneden metal veya iyon demetleri ile yüzeyden çıkarılan ikincil iyonları toplar ve bunları kütle spektrometresinde analiz etmektedir. İyon türleri, kütle-yük oranlarına (m/z) göre sınıflandırılır. ToF-SIMS, diğer bazı analiz yöntemlerinden farklı olarak organik molekülleri atomlarına parçalamamaktadır. Bu sayede, organik moleküler yapılar hakkında doğrudan bilgi sağlayabilen nadir tekniklerden biridir.

Ayrıca ToF-SIMS, bir boyutlu derinlik profillemesi, iki boyutlu görüntüleme ve üç boyutlu tomografi gibi yöntemlerle benzersiz ve kapsamlı veriler elde etme kapasitesine sahiptir. Bu teknik kullanılarak, PSC'lerdeki farklı İS'lerin konumsal dağılımı detaylı bir şekilde analiz edilebilmektedir.

ToF-SIMS analizleri Güney Kore Temel Bilim Enstitüsü (KBSI) Busan Araştırma Merkezi'nde ToF-SIMS 5 (ION-TOF GmbH, Münster, Almanya) cihazında 1 pA akıma sahip darbeli 30 keV Bi^{+1} birincil ışın kullanılarak sputter alanının merkezinde $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 'lik bir alanda gerçekleştirilmiştir. Püskürtülen alan, 10 keV Argon gazı küme ışını taramalı modda malzemeyi katman katman kaldırmak için kullanılarak kenar etkisinden kurtulmak amacıyla analiz edilecek alanın ~4 katı bir alanda ($400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$) yapılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan analiz alanı pozitif iyon spektrumları ve negatif iyon spektrumları H^+ , H^{+2} , CH^{+3} , C_2H^{+5} pikleri ve H^- , C^- , C^{-2} , C^{-3} , C^{-4} kullanılarak dahili olarak kalibre edilmiş ve ilgili ikincil toplam iyon verimlerine normalize edilmiştir. Analiz edilen alanın iyon görüntüleri, veri toplama sırasında 128×128 piksel çözünürlükle kaydedilmiştir.

3.3. Üretilen Hücre Karakterizasyonu

Üretilen hücelere ait PV karakterizasyon çalışmaları aşağıda sıralanmıştır.

3.3.1. J-V analizi

Tez çalışması kapsamında kontrol ve İS katkılı perovskite tabanlı hücreler için standart J-V analizleri yapılarak J_{SC} , V_{OC} , FF ve η gibi PV parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca, zamanın fonksiyonu olarak maksimum güç noktası (MPP) izleme, histerezis ölçümleri ve tekrarlanabilirlik histogramları analiz edilmiştir. Hücrelerin I-V ölçümlerinde aktif alanı belirlemek amacıyla $0,09\ \text{cm}^2$ aktif alana ARC (anti-reflektif kaplama) kaplamasına sahip siyah bir maske yardımı ile ölçümler alınmıştır. PSC'lere ait PV parametreler, Abet Technologies Model 11016A Sun 3000 marka AAA sınıf, air mass 1,5 (AM1,5) ve $100\ \text{mW.cm}^{-2}$ ışık şiddetine kalibre edilmiş bir güneş simülatörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hücreye ışık altında herhangi bir ön-koşullandırma olmaksızın bir dış gerilim uygulanırken, üretilen fotoakım Keithley 2400 model dijital bir sistem ile $50\ \text{mV/s}$ tarama hızında kaydedilmiştir. Işık kaynağı olarak $450\ \text{W}$ gücünde Xenon lamba kullanılmıştır. AM1,5-G ve güneş simülatörü arasındaki spektral uyumsuzluk, bir Schott K113 Tempax filtresi ile kalibre edilmiştir.

Net ışık yoğunluğu her ölçümden önce bir kızılötesi kesme filtresi (KG-3, Schott) bulunan PVM302 mc-Si referans foto-diyot kullanılarak belirlenmiştir. J-V eğrilerinden elde edilen PCE değerleri denklem (3.6) kullanılarak aygıtlara ait histeresiz endeksi (HI) değerleri elde edilmiştir.

$$HI = \frac{PCE_{geri} - PCE_{ileri}}{PCE_{geri}} \quad (3.6)$$

3.3.2. EIS analizi

Hücre davranışı ve kullanılan İS'lere bağlı olarak arayüzeylerdeki rekombinasyon direnci gibi parametreler EIS-Ivium CompactStat potantiostat cihazı kullanılarak, 1 MHz ile 1 Hz frekans aralığında karanlık ortamda elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile karakterize edilmiştir. Elde edilen spektrumlara ait veriler kullanılarak hücrelere eşdeğer devre varsayımı yapılarak Ivium Soft yazılımı ile EIS analizi gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. SCLC analizi

Hücre performansını etkileyen etkenlerden biri de yük transfer yeteneğidir. Bir malzemenin yük transfer kinetiği mobilite ölçümlerinden analiz edilebilmektedir. I-V eğrileri üzerinden elde edilen uzay yükü sınırlı akım (SCLC, space-charge-limited-current) modellemesi mobilite ölçümlerinde kullanılan bir yöntemdir. Ölçüm yapılacak mobilite türüne göre farklı mimaride numunenin hazırlanması gerekmektedir.

Kullanılan İS hücre içerisindeki yük transfer kinetiğine ve tuzak seviyesi yoğunluğuna olan etkilerini belirlemek amacıyla SCLC modellemesi üzerinden mobilite yük tuzak durum yoğunluğu ölçümleri gerçekleştirmiştir.

Doğrusal bir omik bölge, TFL bölgesi ve tuzaksız bir child bölgesi gösteren, kontrol ve İS katkılı perovskite numunelerde yalnızca ETL içeren hücrelerin karanlık I-V özelliklerini göstermektedir. Karanlık alanda ölçümleri gerçekleştirilen numunelere ait I-V eğrisinde düşük gerilim değerlerinde görüleceği üzere ($m \sim 1$) omik davranış nedeniyle I-V eğrisi lineer olarak artmaktadır. Gerilim değeri arttıkça ($m \sim 2$) aygıt içerisinde hareket eden yük taşıyıcıların baskın olduğu, bir metal kontakten diğerine sürüklenen yük taşıyıcılarının davranışı gözlenmektedir. Tüm tuzak durumları sistem içerisindeki yük taşıyıcılar tarafından doldurulduğundan, I-V eğrisi ikinci dereceden bir ifadeye dönüşür ve tuzaksız bölgeyi ifade eder. Bükülme noktası veya başlangıç voltajı (V_{TFL}) tuzak durumları yoğunluğu (N_t) ile doğrusal bir ilişkiye sahiptir.

İlgili aygıtların I-V eğrileri karanlık koşullar altında ölçülerek perovskite tuzak durum yoğunluğu denklem (3.7) kullanılarak elde edilmiştir [269].

$$N_t = \frac{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot V_{TFL}}{q \cdot L^2} \quad (3.7)$$

Bu formülde; sırasıyla malzemenin ϵ_r dielektrik sabiti, ϵ_0 vakum sabiti, V_{TFL} , q elektron yükü ve L perovskite film kalınlığı ile ifade edilmektedir.

Mott–Gurney eşitliği [270] olarak bilinen denklem (3.8) takip eder ve bu denklem üzerinden yük taşıyıcısı mobilitesi (μ_h) ve denklem (3.9) kullanılarak elektron mobilitesi (μ_e) hesaplanabilir [271].

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_h \frac{V^2}{L^3} \quad (3.8)$$

$$\mu_{elektron} = (8L^3 K) / (9\epsilon\epsilon_0) \quad (3.9)$$

K, child bölgesinin eğimi olarak tanımlanmaktadır [272].

Burada; J_{SCLC} ölçülen akım yoğunluğu, V voltaj, ϵ_0 vakum sabiti, ϵ_r malzemenin dielektrik sabiti [66], L film kalınlığı ve μ_h boşluk mobilitesi olmak üzere kısaltılmıştır.

3.3.4. Mott-Schotky analizi

Yük taşıyıcı yoğunluğu, kapasitans-voltaj ölçümleri yoluyla klasik Mott-Schottky (M-S) grafiğinden elde edilen veriler ile belirlenmiştir. A aktif alan, C kapasitans, V_{bi} bias voltajı, q elektron yükü, ϵ_0 vakum sabiti, N yük taşıyıcı yoğunluğu olmak üzere denklem (3.10) kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. M-S analizinde $1/C^2$ 'ye karşılık uygulanan bias voltajı grafiği elde edilmiştir. Grafikteki negatif bir eğim p tipi, pozitif bir eğim n tipi bir malzeme karakteristiği sergilediğini göstermektedir [254].

$$\frac{A^2}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{q \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N} \quad (3.10)$$

3.3.5. IPCE analizi

Üretilen hücrelerin ışık kaynağından gelen fotonların yüzde kaçını dönüşümde kullandığının tespiti ve J-V eğrisinde elde edilen J_{sc} değerinin doğrulanması için dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak gelen fotonun akıma dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri Oriel IQE-EQE 200B marka sistem ile gerçekleştirilmiştir.

Güneş hücrelerinin PV performans karakterizasyonu olarak monokromatik bir ışık kaynağından hücre yüzeyine gelen dalgaboyunun bir fonksiyonu kullanılarak gelen fotonun üretilen elektron boşluk sayısının bir başka deyişle akıma dönüşme miktarını hesaplayan kuantum verimlilik analizidir.

IPCE spektrumları sabit monokromatik ışık sağlamak üzere bir monokromatöre, filtrele ve yansıtıcı optiklere bağlı bir 150W Xenon ark lamba kaynağı kullanılarak ölçüm esnasında herhangi bir dış gerilim uygulanmadan kısa devre şartlarında ve oda sıcaklığında PV Measurements QEX10 marka güneş hücresi kuantum verimlilik sistemi ile gerçekleştirilmiş ve PV Measurements QEX10 Spectral Response yazılımı ile spektrumlar elde edilmiştir.

Alınan ölçümlerden varsayılan entegre akım yoğunluğu (J_{int}) değeri, J-V eğrisinden elde edilen J_{SC} değeri ile teyit edilmiştir. Denklem (3.11) kullanılarak aygıtların J_{int} değerleri hesaplanmıştır.

$$EQE(\lambda) = \frac{J.h.c}{P(\lambda).\lambda.e} \quad (3.11)$$

3.3.6. Kararlılık ölçümleri

İS'nin hücre mimarisinde katkı olarak kullanıldığı tez çalışmasının en önemli hedeflerinden birisi de uzun dönem operasyonel kararlılığa sahip perovskite hücreler üretmektir. Bu bağlamda kararlılık testleri ilgili çalışma kapsamında büyük bir önem taşımaktadır. Perovskite hücre çalışmalarının prestijli dergilerde rapor edilebilmesi için kararlılık testlerinin uluslararası ISOS protokollerine [273] göre gerçekleştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Hücrelerin operasyonel kararlılık testleri Hücrelerin operasyonel kararlılık testleri Fluxim Litos Lite platformu ile 100 mWcm⁻² ışık şiddeti yoğunluğuna sahip beyaz ışık yayan diyot lamba altında, özel olarak tasarlanmış numune tutucular yardımıyla ölçülmüştür. Hücreler bir maksimum güç noktası izleme (MPPT) algoritması kullanılarak maksimum güç noktasında tutulurken; yazılım aracılığıyla belirli aralıklarla yaklaşık 1000 saat boyunca toplanmıştır. Hücre alanı 0.09 cm² olacak şekilde maskelenmiştir. Operasyonel kararlılık testlerine ek olarak hücrelerin yüksek sıcaklık değerlerinde (60-65 °C) raf ömrü analizleri de gerçekleştirilerek BMPyBF₄ katkısının PSC'lerin termal kararlılığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hücreler glovebox ortamında ısıtıcı tabla üzerinde tutulurken; PV parametrelerindeki değişim belirli aralıklar ile ölçülerek 200 saat üzerinde kaydedilmiştir.

Tüm kararlılık analizlerinde AM1.5 G ve güneş simülatörü arasındaki spektral uyumsuzluk Schott K113 Tempax filtresi tarafından kalibre edilirken, ışık yoğunluğu referans bir Si fotodiyot ile kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testleri süresince hücrelere herhangi bir enkapsülasyon işlemi uygulanmamıştır.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışma süresince elde edilen verilerin daha anlaşılır olması ve kolay karşılaştırılabilmesi amacıyla kısaltmalar ve özgün renklendirmeler kullanılmış ve Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışma kapsamında üretilen numunelere ait kodlama algoritması.

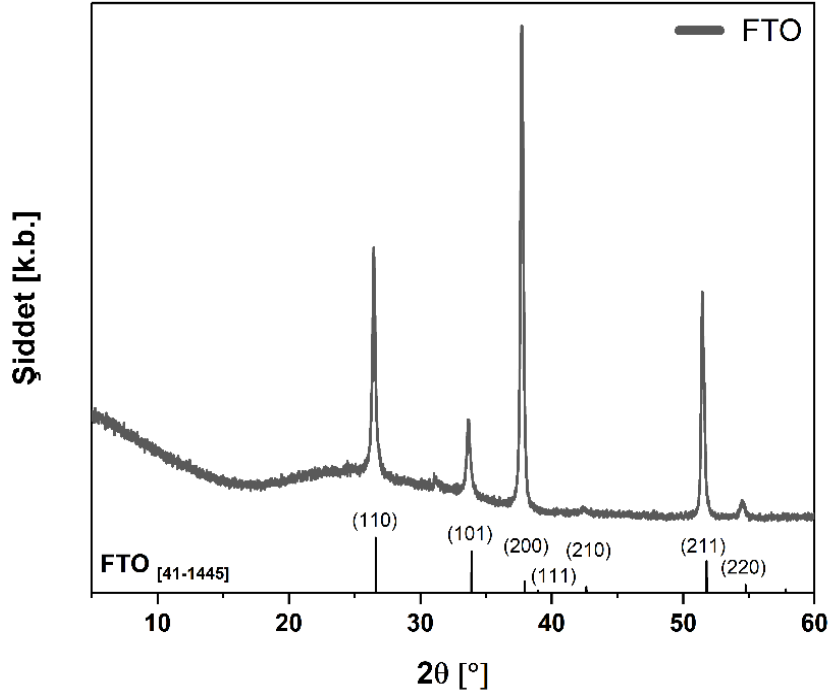
İS	Numune	Kodlama	Renk
-	cam/FTO	cam/FTO	
-	cam/FTO/c-TiO ₂	cam/FTO/ETL	
-	cam/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂		
%0 mmol	cam/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite	Kontrol	
%0.2 mmol	cam/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+BMPyBF ₄	%0,2 BMPyBF ₄	
%0.5 mmol	cam/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+BMPyBF ₄	%0,5 BMPyBF ₄	
%1.0 mmol	cam/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+BMPyBF ₄	%1,0 BMPyBF ₄	
%2.0 mmol	cam/FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Perovskite+BMPyBF ₄	%2,0 BMPyBF ₄	
*Perovskite stokiyometrisi Cs _{0,05} (FA _{0,9} MA _{0,1}) _{0,95} Pb(I _{0,9} Br _{0,1}) ₃			

4.1. Cam/FTO Altaşlara ait Analiz Sonuçları

İndiyum katkılı kalay oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksit (SnO₂:F, FTO) cam altaşlar perovskite hücre mimarisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Hücre mimarisinin zeminini oluşturan iletken malzeme kaplı geçirgen altaş, perovskite tabakasında ortaya çıkan yüklerin devreyi tamamlamasını sağlamaktadır. FTO kaplı cam altaşlar yüksek sıcaklığa dayanımı ve yüksek sıcaklık altında direnç artışı göstermemesi nedeniyle n-i-p yapılı hücre mimarisinde daha çok tercih edilse de ITO altaşlar da yüksek optik geçirgenlik, düşük yüzey pürüzlülüğü ve iyi elektriksel özellikleri ile dikkati çekmektedir. Özellikle ETL tabakalarının daha iyi analiz edilebilmesi amacıyla cam/FTO altaşlara ait bazı karakterizasyon çalışmaları da gerçekleştirilmiş ve kontrol amacıyla aşağıda sunulmuştur.

4.1.1. Faz analizi

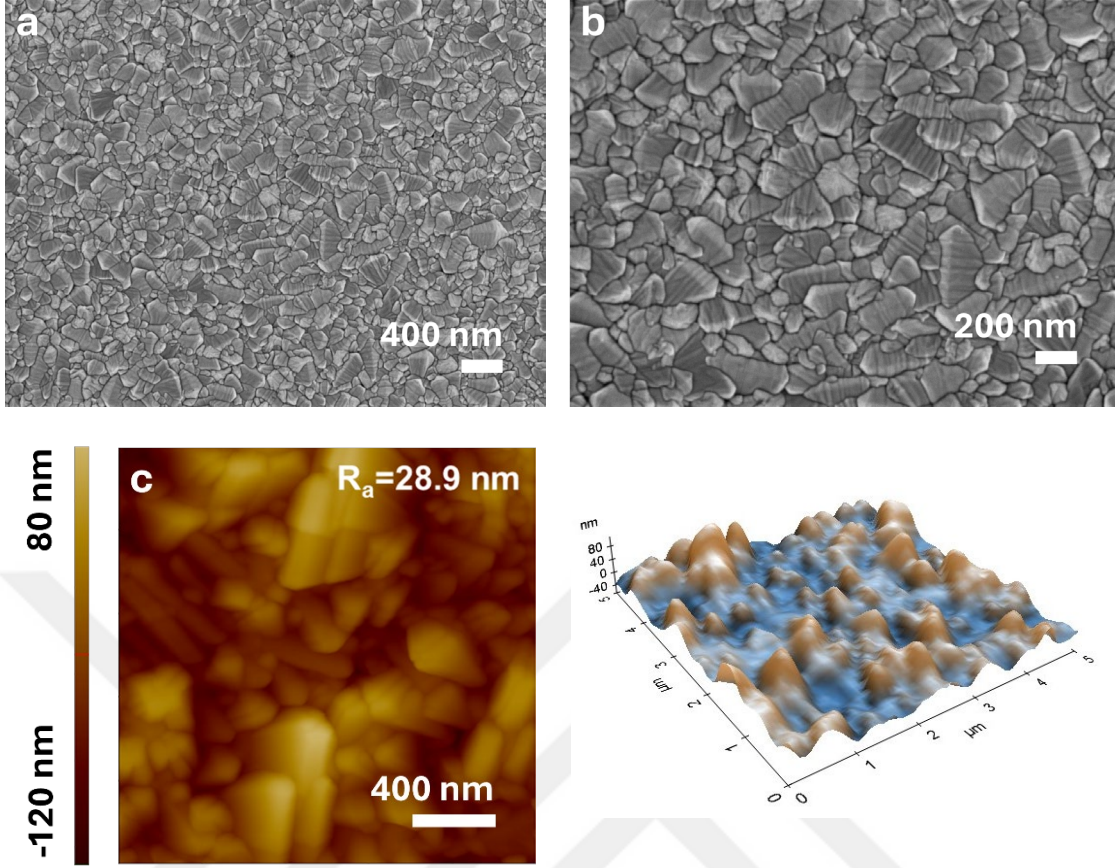
Tez çalışmaları kapsamında kullanılan ticari cam/FTO altaşa ait 2θ değeri 5-60° aralığında alınan ve sırasıyla (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220) düzlemlerine ait XRD deseni veri tabanında JCPDS₄₁₋₁₄₄₅ tetragonal SnO₂ ile indekslenmiş ve Şekil 4.1’de gösterilmiştir. XRD desenlerinde 2θ =20-35° aralığında cam altaş kaynaklı amorf ikinci bir faza rastlanmış olup, veriler literatürde rapor edilen çalışmalar ile uyumludur [274].



Şekil 4.1. Cam/FTO alttaşa ait XRD deseni.

4.1.2. Yüzey morfoloji analizi

Şekil 4.2 (a-b)'de gösterilen cam/FTO yüzeylerinin SEM ve AFM analizlerine dayanan yüzey morfolojileri incelendiğinde, FTO kristallerinin keskin hatlara sahip olduğu görülmektedir. FTO tabakasındaki kristallerin boyutları farklılık gösterse de bu yapının yüzey pürüzlülüğü üzerinde önemli bir etkisi vardır. Analizler, FTO kaplı yüzeyin ~29 nm'lik bir yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.2 (c)), bu da hücre üretimi için oldukça elverişli bir yapı sunmaktadır. Düşük yüzey pürüzlülüğü, FTO'nun daha homojen bir tabaka oluşturmaya ve üzerine büyütülecek katmanların daha etkili bir şekilde birikmesine olanak tanır. Bu özellik, optoelektronik aygıtların performansı ve kararlılığı açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır.

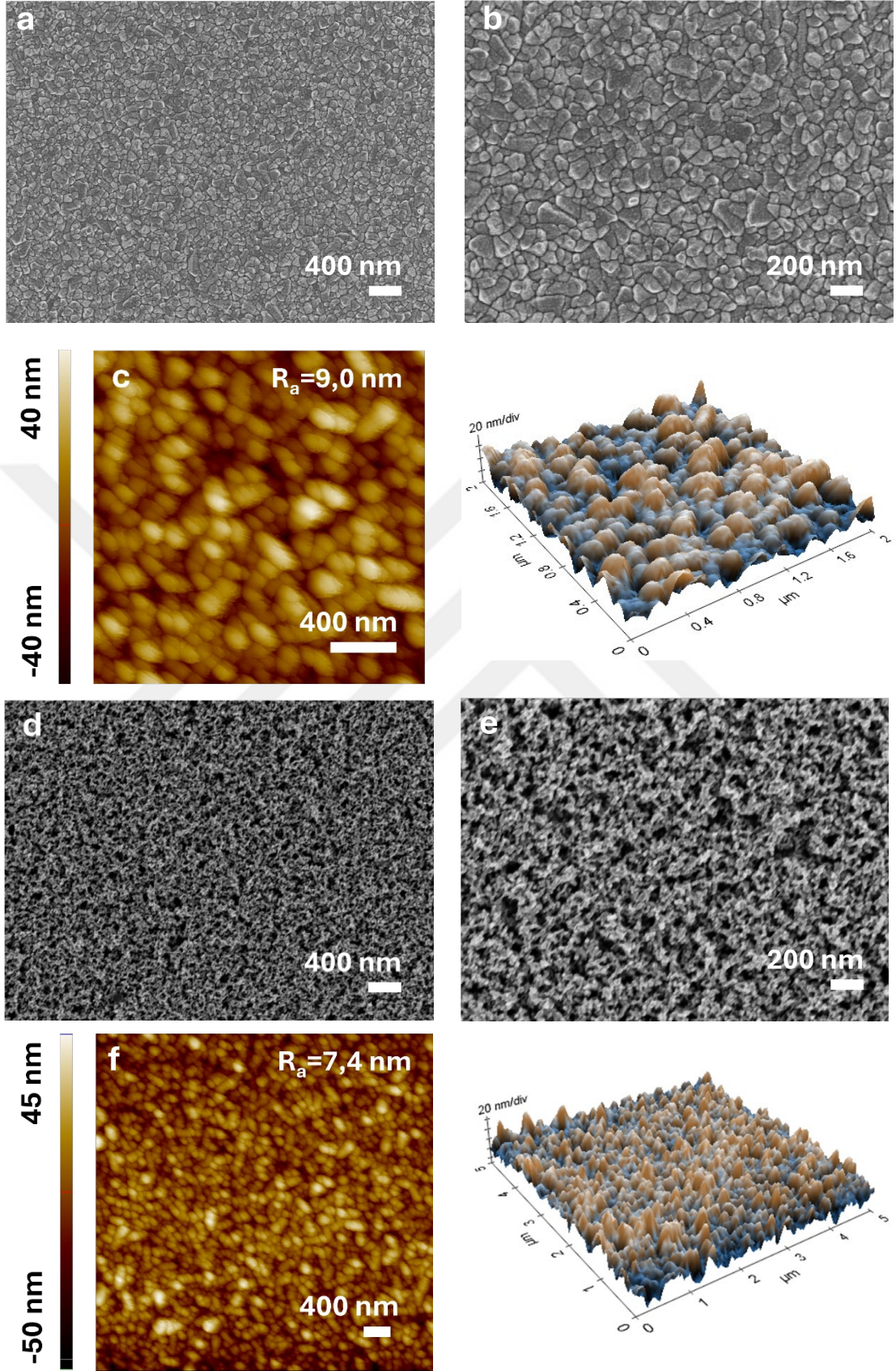


Şekil 4.2. (a-b) Farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri (c) Ticari cam/FTO numunesine ait 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri.

4.2. Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ Filmlerine ait Analiz Sonuçları

4.2.1. Yüzey morfoloji analizi

Hücre mimarisinde cam/FTO alttaş üzerine c-TiO₂ ETL tabakası ve cam/FTO/c-TiO₂ üzerine mp-TiO₂ ETL tabakası yüzeylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve AFM görüntüleri Şekil 4.3'te sunulmuştur. c-TiO₂ tabakasının yüzeyde homojen kaplandığı ve üniform bir film tabakası oluşturduğu gözlemlenmiştir. Keskin hatlara sahip FTO kristal yüzeylerine ~30-40 nm c-TiO₂ kaplanması ile yüzey görüntülerinin hafif flulaştığını ve yüzey pürüzlülüğünün ~9 nm civarına düştüğü gözlemlenmektedir. Cam/FTO/c-TiO₂ yüzeyine mp-TiO₂ tabakası birikmesi ile hazırlanan numunelerde ise gözenekli bir morfolojinin elde edildiği ve yüzey pürüzlülüğünün ~7 nm değerine düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar gerek c-TiO₂ tabakasının gerekse mp-TiO₂ tabakasının uygun koşullarda elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.3. (a-b) Farklı büyütme ölçeklerinde cam/FTO/c-TiO₂ numunelerine ait SEM görüntüleri ve (c) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri, cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ numunelerine ait (d-e) farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri ve (f) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri.

4.3. Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite Filmlerine ait Analiz Sonuçları

4.3.1. Faz analizi

Çözelti yöntemiyle hazırlanan perovskite ince filmler genellikle polikristaldır ve çok sayıda tane sınırı içermektedir. Yapı içerisindeki fazlalık PbI₂, yüksek performanslı PSC’lerde popüler bir kusur pasivasyon stratejisi olarak uygulansa da reaksiyona girmemiş PbI₂ çoğunlukla perovskite filmlerdeki en zayıf kusur bölgeleri olan tane sınırlarında ve film yüzeyinde birikmektedir. Şekil 4.4 (a)’da sunulan XRD deseni incelendiğinde;

[i] Saf perovskite ile FTO kaplı cam alttaştan gelen ve tetragonal SnO₂ JCPDS₄₁₋₁₄₄₅ kartı ile indekslenen 5 adet FTO karakteristik XRD deseni tüm numunelerde elde edilmiştir.

[ii] α -perovskite faza ait (110) $2\theta=14,1^\circ$, (112) $2\theta=19,9^\circ$, (202) $2\theta=24,5^\circ$, (220) $2\theta=28,3^\circ$, (310) $2\theta=31,7^\circ$, (312) $2\theta=34,9^\circ$, (224) $2\theta=40,5^\circ$, (314) $2\theta=43,0^\circ$, (222) $2\theta=50,2^\circ$, düzlemlerinden kırınım pikleri elde edilmiştir.

[iii] Saf perovskite numunesinden %1,0 ve %2,0 BMPyBF₄ katkı konsantrasyonuna sahip ince film numuneler için $2\theta \sim 7,5^\circ$ ’deki yeni pikler 2D perovskite fazı oluşumunun yapı içerisinde yer aldığını, daha düşük oranlarda ise; XRD analizi çözünürlük limitinden dolayı tespit edilemeyecek miktarda olması nedeniyle bu oluşum gözlemlenememiştir.

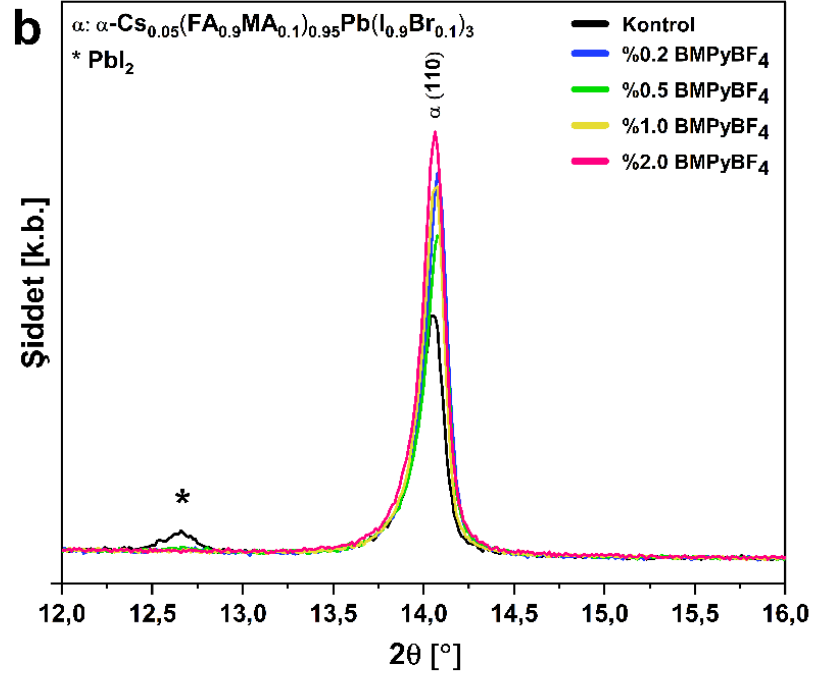
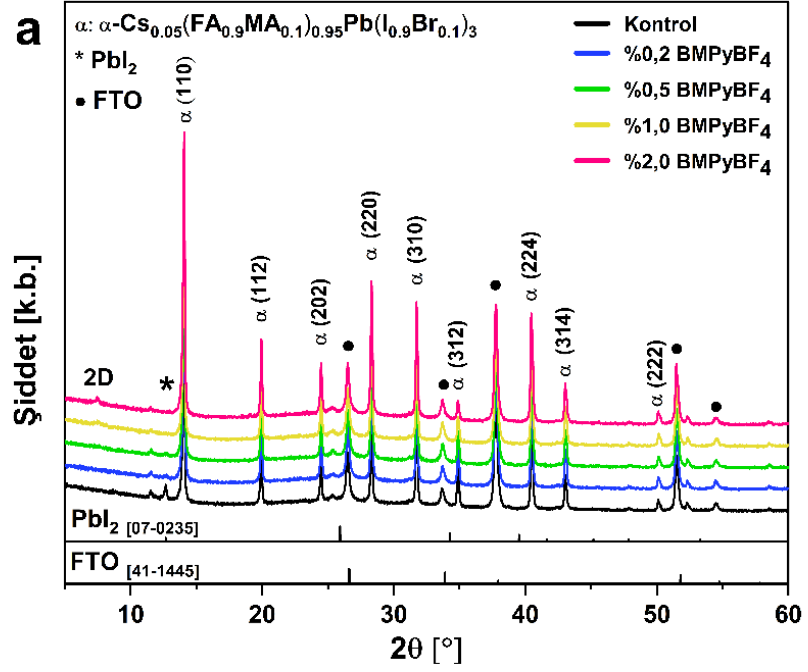
[iv] $2\theta=11,5^\circ$ civarında gözlemlenmiş düşük şiddete sahip pikler δ -perovskite foto-inaktif faza atfedilmiştir [112], [275].

[v] Şekil 4.4 (b-c)’de ise; yapı içerisinde güneş hücresi verimliliğini artıran ve bilinçli bir şekilde fazla eklenmiş PbI₂ fazına ait pikler JCPDS₀₇₋₀₂₃₅ kartı kullanılarak indekslenmiştir ve düşük konsantrasyonlarda $2\theta \sim 12,6^\circ$ civarında gözlemlenmiş ve yüksek konsantrasyonlarda BMPyBF₄ içeren ince film numunelerde bu pik şiddeti azalarak kaybolmuştur. Bu veri en önemli kusur bölgelerinden olan tane sınırlarında ve film yüzeyinde biriken reaksiyona girmemiş PbI₂ fazını modüle ederek kimyasal kararlılık sağlayan 2D/3D hibrit yapısına evirdiği görülmektedir. Perovskite filmlerde fazla PbI₂’nin hata pasivasyonu olarak yüksek verimlilikli PSC’lerde uzun yük taşıma süresi ve azaltılmış halojenür boşluklarına katkı sağlamaktadır. Bu aynı zamanda PbI₂’nin foto-ayrışması ve artan iyonik hareket nedeniyle yük aktarımının engellenmesine ve perovskite foto-aktif tabakanın bozunum sürecinin hızlanmasına neden olmaktadır.

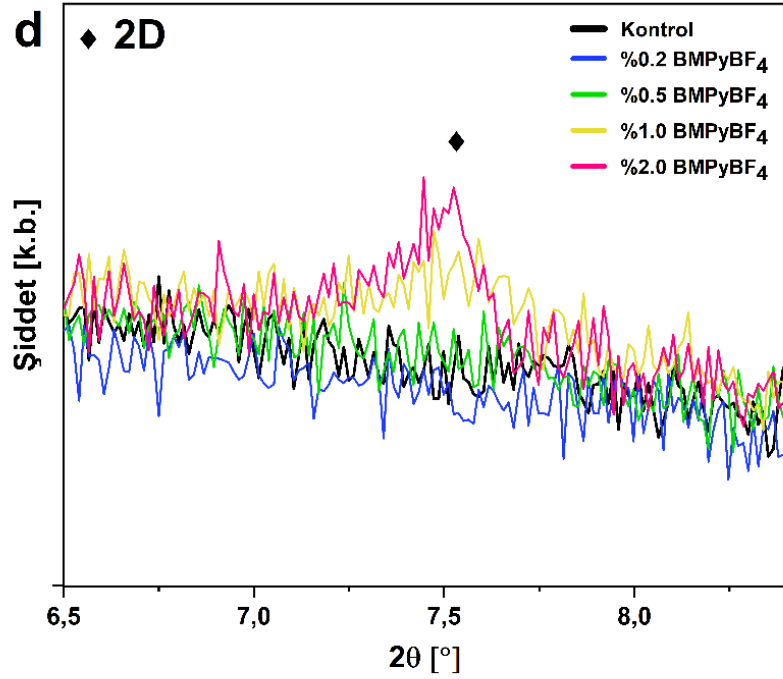
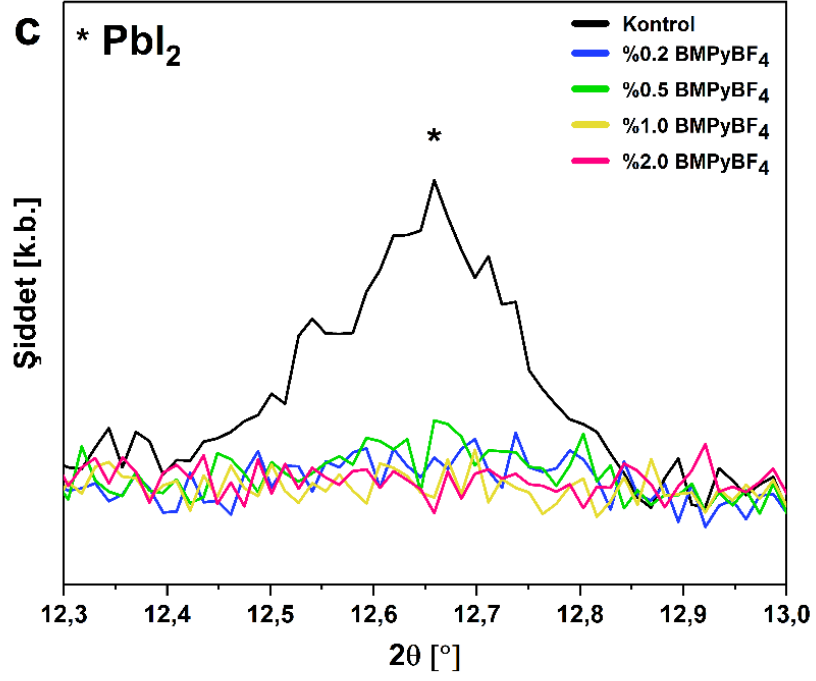
Bu nedenle, yüksek verimlilik ve kararlı PSC'ler elde etmek için perovskite filmlerdeki fazlalık PbI_2 'nin modüle edilebilir olması kritik önem taşımaktadır.

[vi] XRD analizinde elde edilen ve Şekil 4.4 (d) sunulan 2D piklerinin varlığı GIWAXS analizi ile desteklenebilir. Perovskite malzemeler UV ışığı, sıcaklık, nem gibi dış etkenlere maruz kalması, yapısının geri dönüşümsüz bir şekilde bozulmasına neden olmaktadır ve uzun vadeli kararlılığı olumsuz etkilemektedir. Bu sorunları gidermek için farklı yöntemler geliştirilmiştir ve 2D perovskiteler, 3D perovskite malzemelere kıyasla daha yüksek kararlılığa sahip umut verici malzeme gruplarından biri olarak literatürde yer almaktadır.





Şekil 4.4. (a) Farklı oranlarda İS katkılanmış $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.9}\text{MA}_{0.1})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ ince film numunelere ait $2\theta=5-60^\circ$ ve (b) genişletilmiş bölge $2\theta=12-16^\circ$ XRD desenleri.



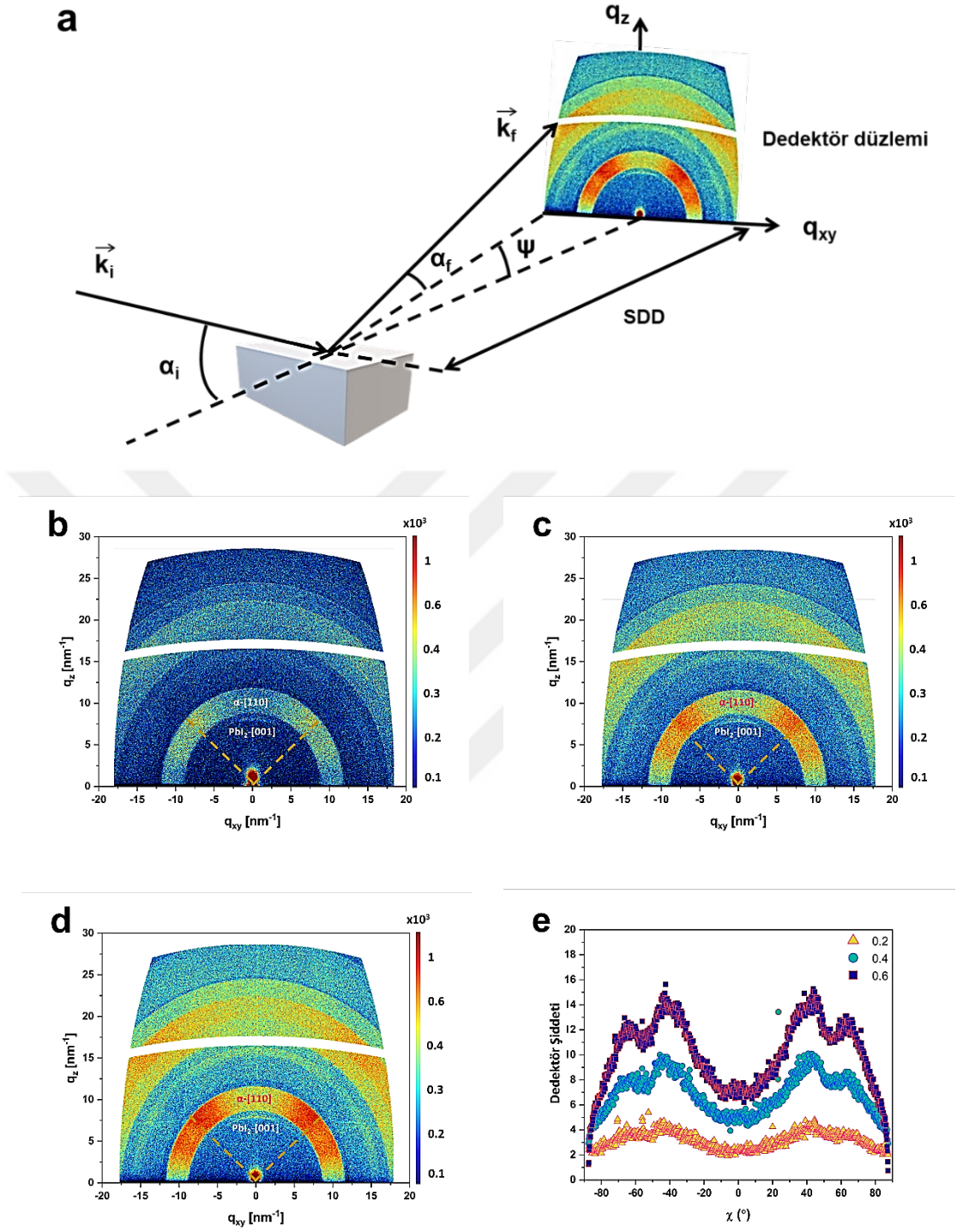
Şekil 4.4. devamı (c) Farklı oranlarda İS katkılanmış $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.9}\text{MA}_{0.1})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ ince film numunelere ait genişletilmiş bölge $2\theta=12,3\text{-}13^\circ$ ve (d) $2\theta=6,5\text{-}8,7^\circ$ XRD desenleri.

4.3.2. GIWAXS ile tercihli yönelim analizi

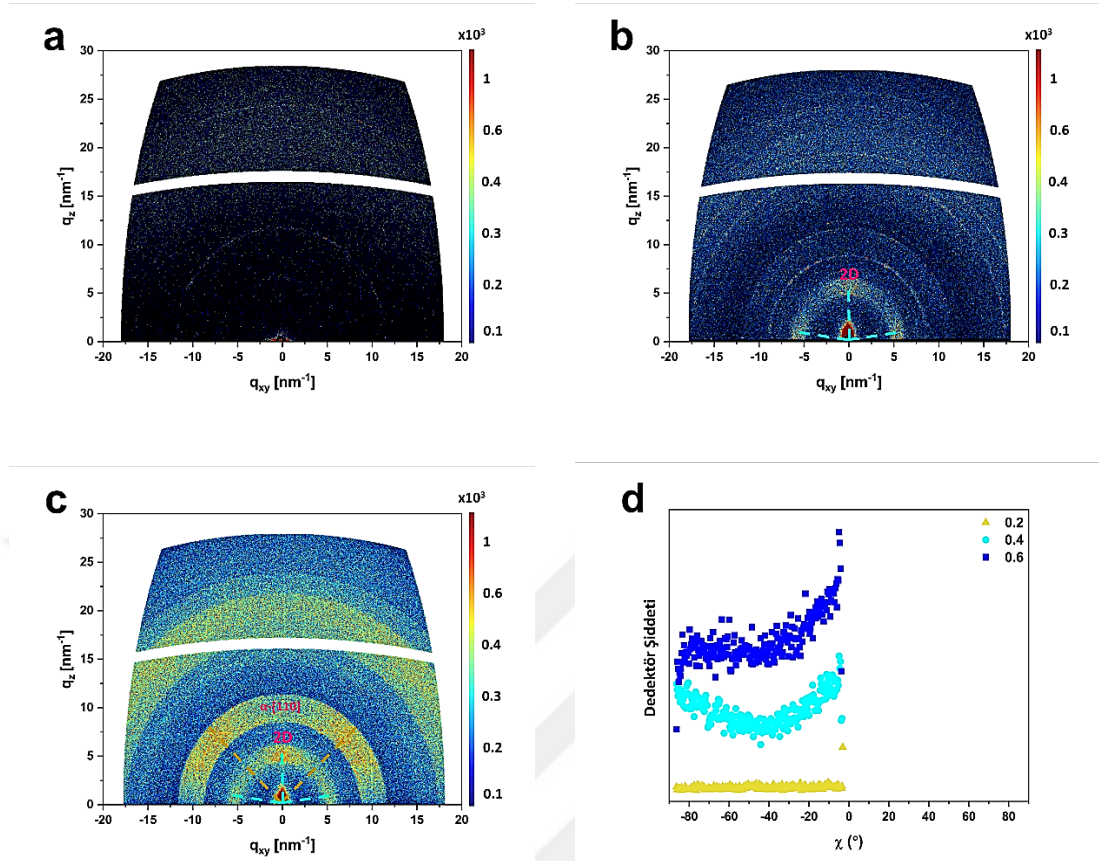
Polikristal yapıya sahip ince filmlerde, kristal yönelimlerin dağılımının izotropik olması nadir bir durumdur. Tercihli yönelime sahip malzemelerde, belirli kristalografik düzlemler, diğerlerine kıyasla daha yüksek şiddette pikler verebilmektedir. Tercihli yönelimin, toz benzeri bulk numunelerde XRD analizleri ile daha kolay tespit edilebilmesi mümkündür. Ancak ince film XRD analizinde, yüzeye paralel düzlemlerden alınan kırınım verileri ön plana çıkmakta; yüzeye dik ve diğer yönelimlerdeki düzlemlerden veri elde edilmesi zor olabilmektedir. Bu bölümde, $2\theta < 10^\circ$ değerlerinde gözlemlenen XRD piklerin desteklenmesi ve İS katkısının perovskite ince filmlerin kristalografik yönelimleri üzerine etkisinin daha detaylı olarak incelenmesi amacıyla GIWAXS analizleri gerçekleştirilmiştir.

İS koordinasyonunun perovskite film özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için ince filmlerin yüzeye yakın gelen ışınlar ile tüm geniş açı X-ışını saçılması (GIWAXS) veri ölçümleri, Cu-K α_1 radyasyonlu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) Primux 100 mikro-odak kaynağı ve Dectris Eiger R 1M 2D dedektörü bulunan Anton-Paar SAXSpoint 5.0 laboratuvar düzeyinde ışın demeti cihazında vakum altında gerçekleştirilmiştir. Numune dedektör mesafesi (SDD) 79 mm’de farklı gelme açısı ($\alpha_i = 0,2^\circ, 0,4^\circ$ ve $0,6^\circ$) değerlerinde bilgi elde edilmiştir. Dedektör doğrudan X-ışınına maruz kalmasını önlemek ve aşırı doygunluğa ulaşmasını engellemek amacıyla Ni ışın durdurucu ile engellenmiştir. GIWAXS verileri Anton Paar grafik kullanıcı arayüz yazılımı kullanılarak işlenmiştir. Kontrol ve %0,5 BMPyBF $_4$ katkılı perovskite ince filmlerin tercihli yönelim analizini araştırmak için tüm kırınım halkası genişliğini kapsayan uygun q [0, -18] nm $^{-1}$ aralığı ile $\chi = [-90^\circ, 90^\circ]$ değerlerinde tamamlanmıştır. XRD desenindeki Bragg pikleri ile 2θ -q dönüşümü ile eşleştirilmiştir.

X-ışını demeti, x eksenı boyunca y eksenı numuneye paralel ve z eksenı yüzey normali boyunca yönlendirilmiştir. Tüm açılar film yüzeyine göre hesaplanmıştır ve GIWAXS sinyali bir 2D dedektör ile toplanmıştır. Şekil 4.5 (a)’da verildiği üzere; GIWAXS ölçümlerinden, karşılıklı kafes mesafelerini araştırarak kristalit yapısı hakkında ve Bragg halkası boyunca saçılma yoğunluğunun azimuthal yoğunluk dağılımını analiz ederek alt tabaka yüzeyine göre tercihli kristal yönelimi araştırılmıştır.



Şekil 4.5 (a) GIWAXS deney düzeniğinin şematik gösterimi; 2D dedektör yardımıyla toplanan difüze saçınım sinyalinde numune yüzeyine yakın gelme açısı α_i , saçınım açısı α_f , düzlem dışı açısı ψ , numune dedektör mesafesi SDD). FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskite mimarisine sahip kontrol ince film numunesine ait (b) $\alpha_i=0,2^\circ$ ve (c) $\alpha_i=0,4^\circ$ (d) $\alpha_i=0,6^\circ$ 2D GIWAXS görüntüleri ve (e) numune yüzeyine farklı gelme açılarına ait azimut değerleri.



Şekil 4.6 FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/perovskite+%0,5 BMPyBF₄ mimarisine sahip kontrol ince film numunesine ait (a) $\alpha_i=0,2^\circ$ ve (b) $\alpha_i=0,4^\circ$ (c) $\alpha_i=0,6^\circ$ 2D GIWAXS görüntüleri ve (d) numune yüzeyine farklı gelme açılara ait azimut değerleri.

BMPyBF₄ katkısı perovskite morfolojisini değiştirmenin yanı sıra perovskite filmlerin kristal fazının ayarlanmasında da önemli bir rol oynamaktadır. Kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı perovskite ince filmlerde perovskite ve fazlalık PbI₂ miktarına ait pikler filmlerin XRD ve GIWAXS desenlerinde aynı pik konumlarına sahiptir.

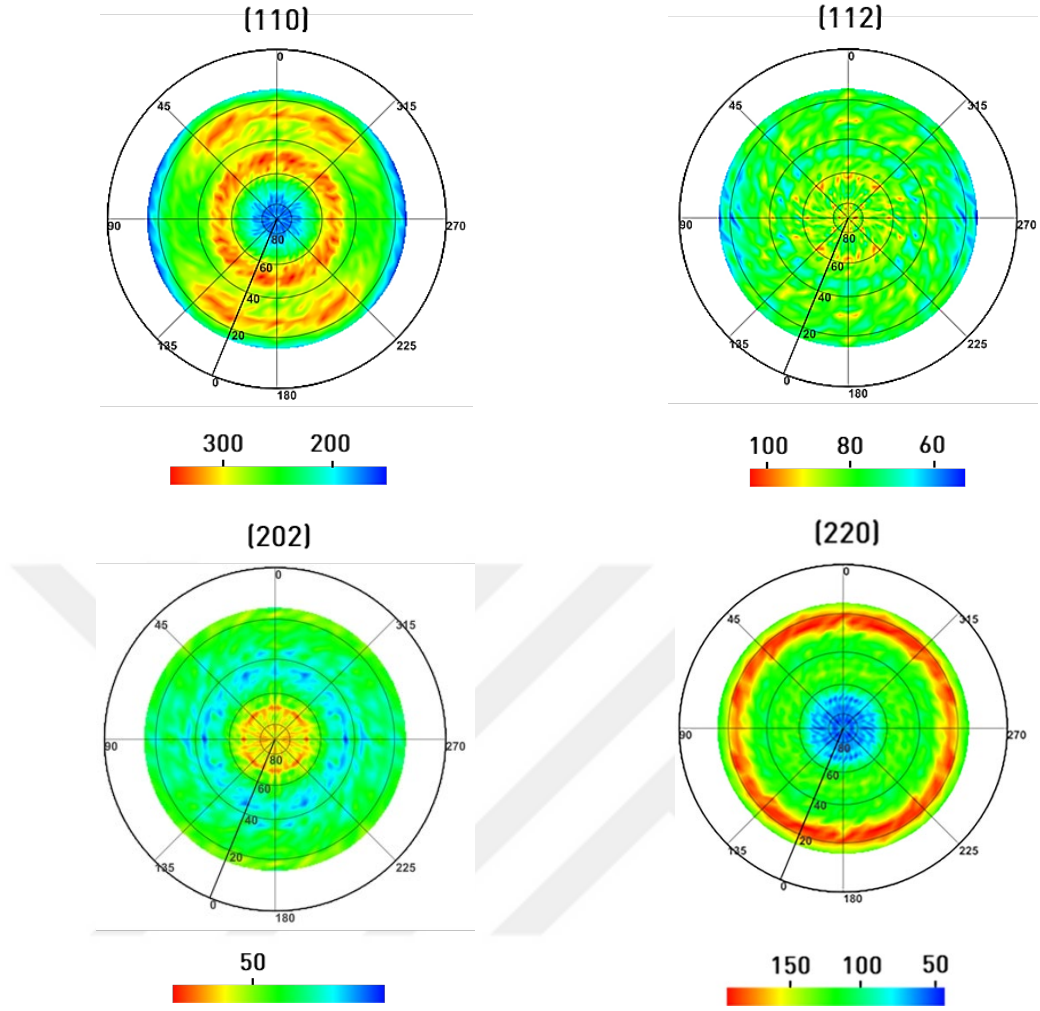
[i] Şekil 4.5 (b-d) verilen GIWAXS desenlerinde, kontrol numunesinde baskın bir fotoaktif α -(110) perovskite fazı ($q=1,02\text{\AA}^{-1}$ - $2\theta=14,1^\circ$) ile PbI₂ fazına ($q=0,90\text{\AA}^{-1}$ - $2\theta=12,6^\circ$) [276] atfedilen saçınım halkaları gözlemlenmiştir. Şekil 4.5 (b)'de yüzeyden bir $\alpha_i=0,2$ bilgi toplanırken, $\alpha_i=0,6^\circ$ 'ya doğru X-ışını gelme açısı arttıkça daha yüksek bir penetrasyon derinliğinden bilgi toplanmıştır ve saçınım halkaları daha baskın hale gelmiştir. Kristalografik yönelim optoelektronik özellikleri ve PSC'lerin kararlılıklarını etkileyen parametrelerden olması nedeniyle önem taşımaktadır. Sarı kesikli çizgiler, GIWAXS 1D spektrumlarından azimutal dairesel ortalama fit edilmesi ile elde edilen Şekil 4.5 (e)'de sunulduğu üzere kontrol numunesinde 43° (137°) (parantez içindeki derece değerinin simetri açısı olmak üzere) tercih edilen yönelim azimut açısı değerleri elde edilmiştir.

[ii] %0,5 BMPyBF₄ katkılı numunede ise; α -(110) perovskite fazı ($q=1,02 \text{ \AA}^{-1}$ - $2\theta=14,1^\circ$) ve 2D perovskite fazına ait ($q=0,53 \text{ \AA}^{-1}$ - $2\theta=7,5^\circ$) saçınım halkaları gözlemlenmektedir. XRD analizinde $2\theta \sim 7,5^\circ$ 'de XRD çözünürlük limitinden dolayı daha belirgin olarak %1,0 ve %2,0 BMPyBF₄ katkı miktarına sahip ince film numunelerde gözlemlenen 2D perovskite fazının varlığı ($q=0,53 \text{ \AA}^{-1}$ $2\theta=7,5^\circ$) $\alpha_i=0,4^\circ$ ve $\alpha_i=0,6^\circ$ analizleri ile penetrasyon derinliği arttıkça GIWAXS desenlerinde daha belirgin olarak oluşumu desteklenmiştir.

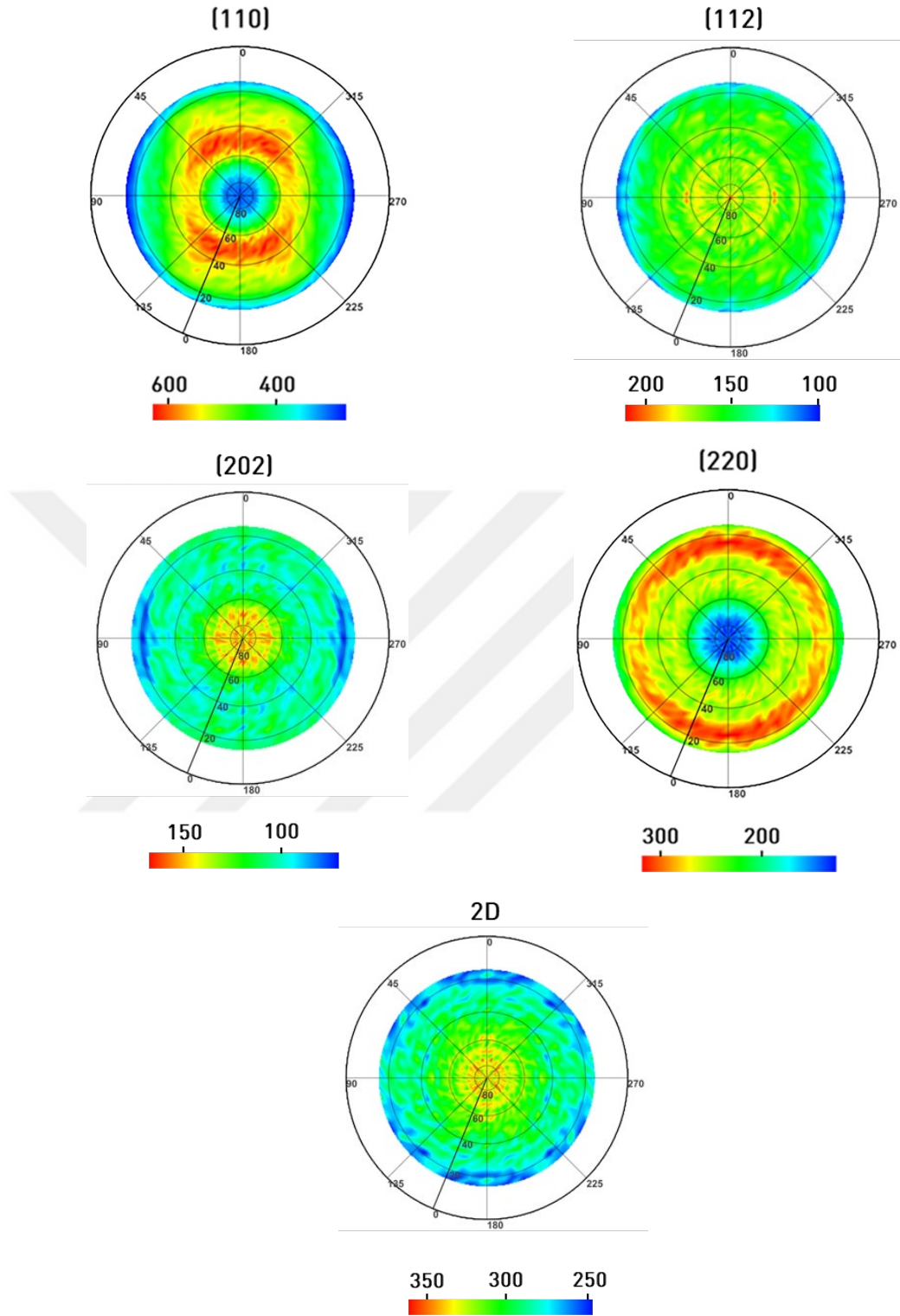
[iii] İS katkısının perovskite kafes yapısının bozulmasına neden olmadığı, PbI₂ fazına ait $2\theta=12,7^\circ$ 'de gözlemlenen pik şiddetinin azalarak sönümlendiği XRD analizinden belirlenmiştir. XRD analizinde PbI₂ pik şiddetindeki önemli bir azalma 2D perovskite tabaka oluşumunu destekleyen ve BMPyBF₄ katkısının 3D perovskite yüzeyindeki fazla PbI₂ ile etkileşime girdiğini göstermektedir. $2\theta=7,5^\circ$ XRD deseninde gözlemlenen pik $n=2$ quasi-perovskite yapısına atfedilmektedir.

4.3.3. Pole-figure analizi

Perovskite numunelerin kristalografik dokusunu araştırmak için Rigaku SmartLab Studio II Texture analizi paketi kullanılarak FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite mimarisine sahip kontrol numunesine ait pole-figure stereografik izdüşümleri Şekil 4.7'de FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄ numunesine ait pole-figure stereografik izdüşümleri ise Şekil 4.8'de sunulmuştur. 5° 'lik adımlarla $0-90^\circ$ aralığında Bragg-Brentano geometrisinde eğim açılarındaki en belirgin tepe noktasında XRD sinyali elde edilmiştir. Her adımda numune, 10° açısal çözünürlük kullanılarak normal numune yüzeyi etrafında döndürme işlemi gerçekleştirilmiş ve her adımda XRD yoğunluğu kaydedilmiştir. Kübik simetri uygulanarak, pole-figure ölçümü (110) $2\theta=14,1^\circ$, (112) $2\theta=19,9^\circ$, (202) $2\theta=24,4^\circ$, (220) $2\theta=28,3^\circ$ düzlemlerinde alınmıştır. Pole-figure ölçümünde, α ve β sırasıyla eğim açısı ve dönüş açısını ifade etmektedir. Pole-figure merkez $\alpha=0^\circ$ olarak ve en dış çember $\alpha=90^\circ$ olarak tanımlanır.



Şekil 4.7. *FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite* mimarisine sahip numuneye ait pole-figure stereografik izdüşümleri ve yönelimleri (Kontrol numunesinde (110) düzlemleri için 14,030°, (112) düzlemleri için 19,905°, (202) düzlemleri için 24,425° ve (220) düzlemleri için 28,279° 2θ değerlerinde ölçüm alınmıştır).



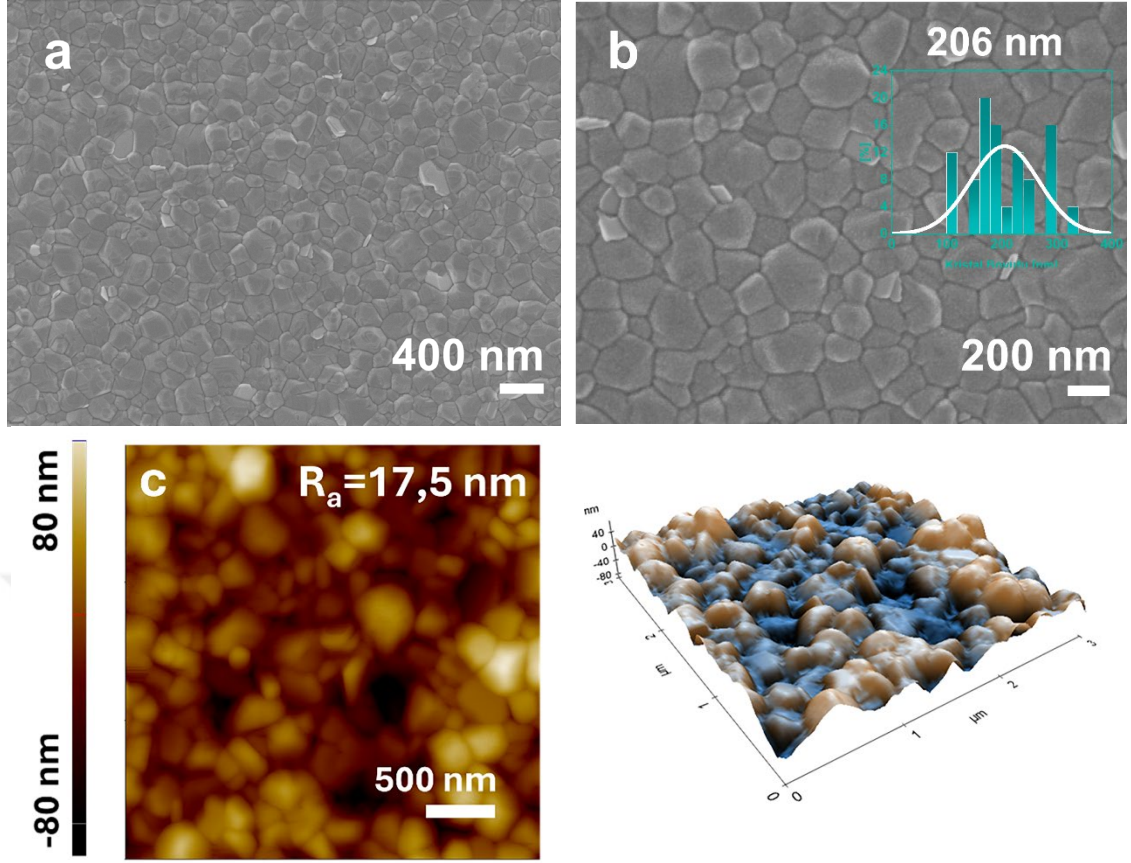
Şekil 4.8. FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite + %0.5 BMPyBF₄ mimarisine sahip numuneye ait pole-figüre stereografik izdüşümü. (2D üst katman için $2\theta=7,530^\circ$, (110) düzlemleri için $14,030^\circ$, (112) düzlemleri için $19,905^\circ$, (202) düzlemleri için $24,425^\circ$ ve (220) düzlemleri için $28,279^\circ$ 2θ değerlerinde ölçüm alınmıştır).

4.3.4. Yüzey morfolojisi analizi

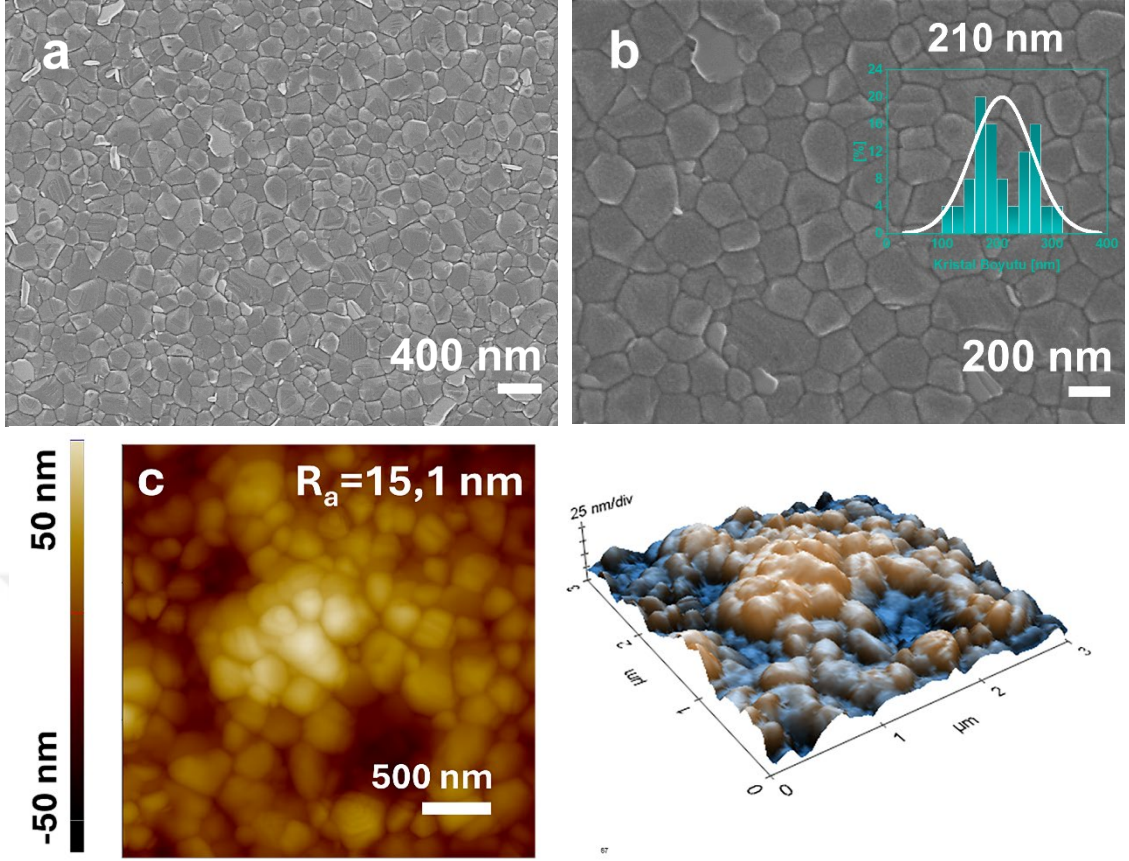
Perovskite filmin yüzey kalitesi PV performans açısından son derece önemlidir. Tane sınırlarında oluşan çatlaklar ya da boşluklar hem rekombinasyona hem de akım kaçaklarına neden olacağından mümkün oldukça sıkı ve düşük pürüzlülüğe sahip bir film eldesi tercih edilmektedir. Şekil 4.9-4.13'te sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde; cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Cs_{0,05}(FA_{0,9}MA_{0,1})_{0,95}Pb(I_{0,9}Br_{0,1})₃ mimarisine sahip kontrol ve İS katkılı numuneler incelendiğinde; perovskite filmin üniform bir şekilde büyüdüğü, sıkı bir paket oluşturduğu, tane boyutunun 200-400 nm aralığında değiştiği SEM görüntülerinin kaliteli bir HTL kaplaması için uygun bir yüzey ve tane sınırlarında iğne delikleri bulunmayıp iyi morfolojik kalitede olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.13'te sunulan %2,0 BMPyBF₄ katkılı perovskite numunesine ait SEM görüntüsünde ise; perovskite filmin üniform bir şekilde büyümediği, yapı içerisinde tane sınırlarında iğne delikleri içerdiği gözlemlenmiştir.

Kristal boyut dağılımı histogramlarına göre, BMPyBF₄ katkısının perovskite filmindeki tane büyümesi üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Kontrol numunesine kıyasla, özellikle %0,5 katkı oranında ortalama tane boyutunun belirgin şekilde artarak 239 nm'ye ulaştığı hesaplanmıştır. Tane boyutundaki bu artış, tane sınırlarının azalmasına neden olarak taşıyıcıların yeniden birleşmesini azaltabilir ve taşıma özelliklerini iyileştirebilir. Ayrıca, saf filmde görülen fazlalık (excess) PbI₂ tanelerinin katkı oranı ile yok olduğu görülmektedir. Bu durum yapısal karakterizasyon sonuçlarından elde edilen bulguları destekler niteliktedir. %2,0 BMPyBF₄ katkılı perovskite numunesi hariç diğer tüm numunelerde yüzey morfolojilerinde ve üniform büyüme gerçekleştiği söylenebilir. Fazla miktarda BMPyBF₄ katkısı, perovskite yapısıyla tam olarak uyum sağlayamayan ayrı bir faz oluşumuna neden olarak kristal büyümesinde düzensizliklere yol açmıştır. Bu durum reaksiyona girecek daha fazla excess PbI₂ kalmamasıyla açıklanabilir. Bu faz ayrımı, yüzey morfolojisinde bozulmalara ve pürüzlülüğün artmasına sebep olmuştur. Ayrıca, BMPyBF₄ içindeki iyonların aşırı miktarda bulunması, perovskite kristal yapısıyla etkileşerek tane sınırlarında yığılmalara ve istenmeyen kusurların oluşmasına neden olmuştur. Bu durum, film yüzeyinde homojenliğin azalmasına ve yapısal bütünlüğün bozulmasına yol açarak yüksek katkı oranlarının perovskite film kalitesini olumsuz etkilediğini göstermektedir. AFM görüntüleri yardımıyla pürüzlülük değerlerinin 15 ile 24 nm arasında değişim gösterdiği gözlemlenmiştir.

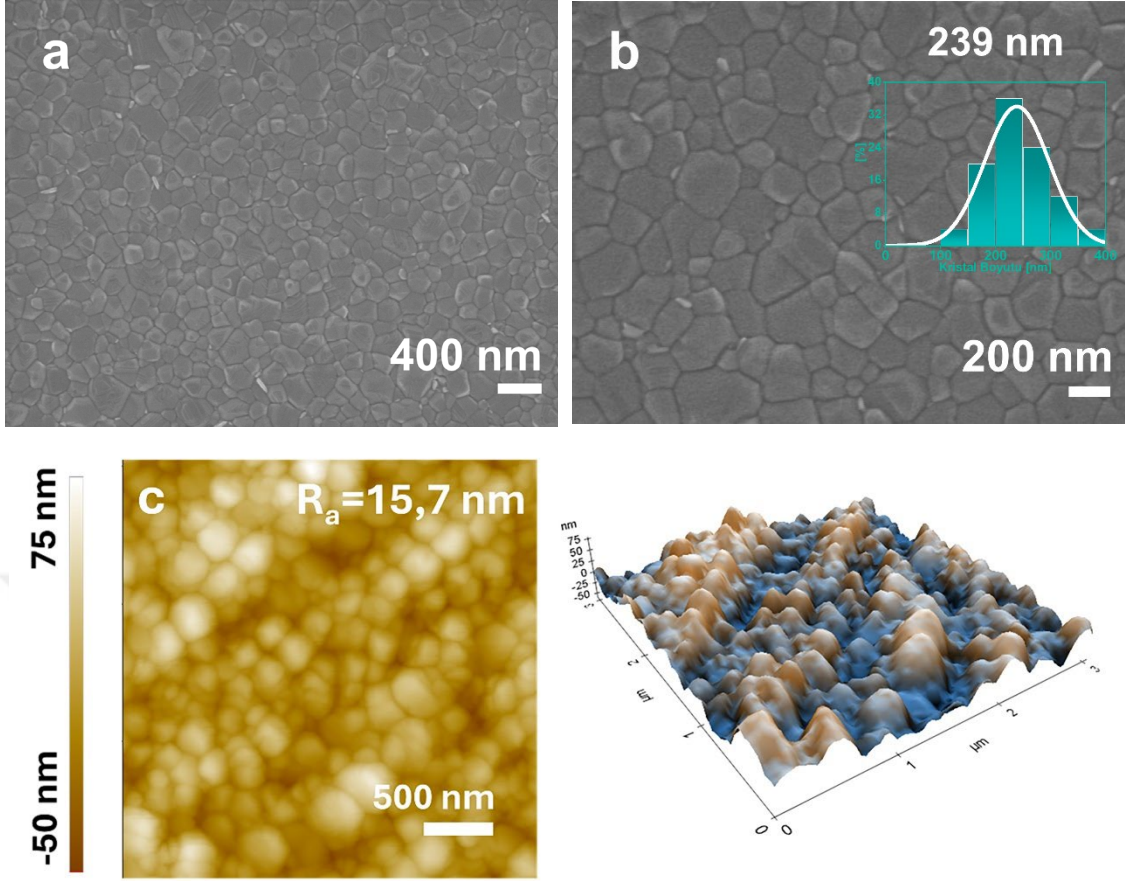
Kontrol ve İS katkılı PSC'lere ait tüm ince film tabakalarının kesit morfolojileri Şekil 4.14'te sunulmuştur. Kesit alan FE-SEM görüntülerinde, tüm katman arayüzlerinin birbiriyle iyi bir bağlantı yüzeyi oluşturduğu görülmektedir. %0,5 BMPyBF₄ katkısı ile AFM analizinde yüzey pürüzlülük değerlerinin azaldığı, ToF-SIMS analizinde ise İS varlığının perovskite üst yüzeyinde ve TiO₂/perovskite arayüzünde tespit edilmesini destekleyen tane sınırlarının pasivasyonu ile daha uyumlu bir perovskite/spiro-OMeTAD arayüzü elde edildiği kesit alan görüntülerinden de teyit edilmiştir. Her iki numunede de perovskite ince film tabakasının ~500 nm kalınlığa sahip olduğu, ancak %0,5 BMPyBF₄ katkılı PSC'nin kontrole kıyasla daha sıkı bir film oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, diğer arayüzlerde boşluk veya süreksizlik gibi yük ekstraksiyonunu ve transferini engelleyen herhangi bir yapının bulunmadığı tespit edilmiştir.



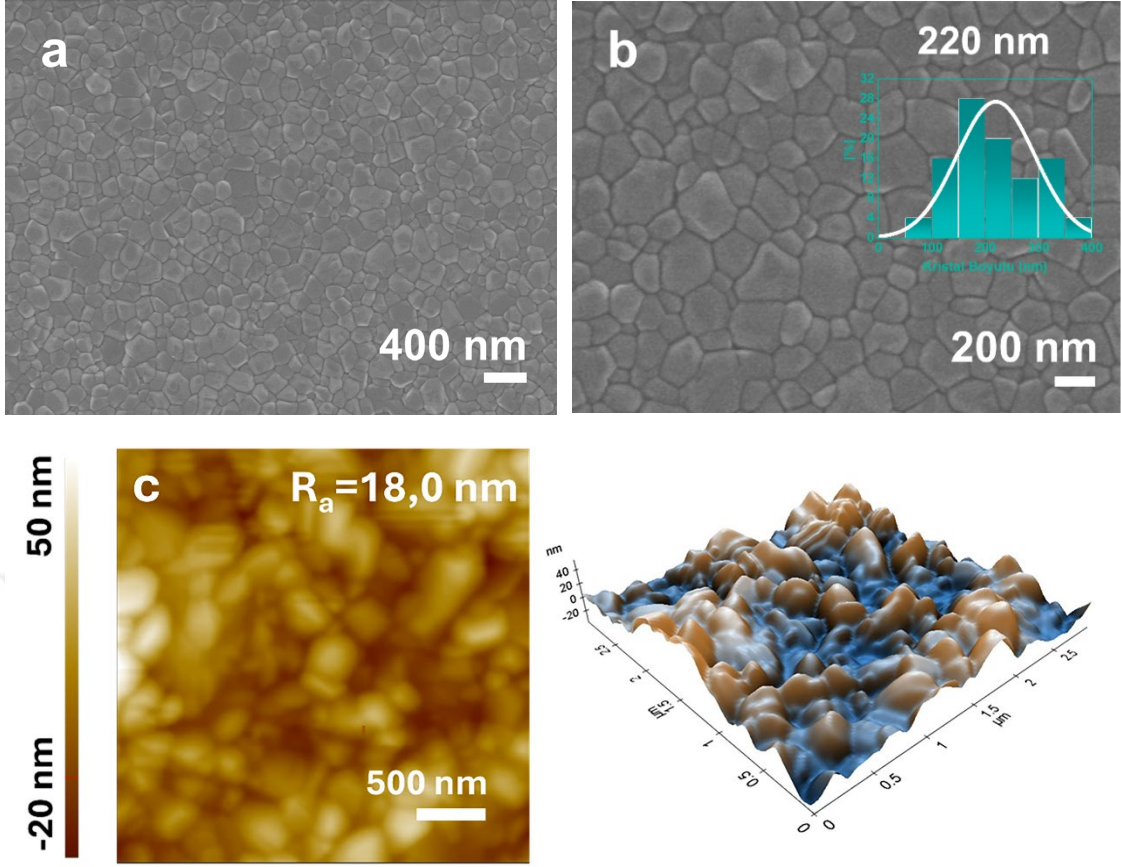
Şekil 4.9. $\text{Cam/FTO/c-TiO}_2/\text{mp-TiO}_2/\text{Perovskite}$ mimarisine sahip kontrol numunesine ait (a-b) farklı büyütme ölçeklerinde yüzey SEM görüntüleri (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramları grafik içerisinde sunulmuştur), (c) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri.



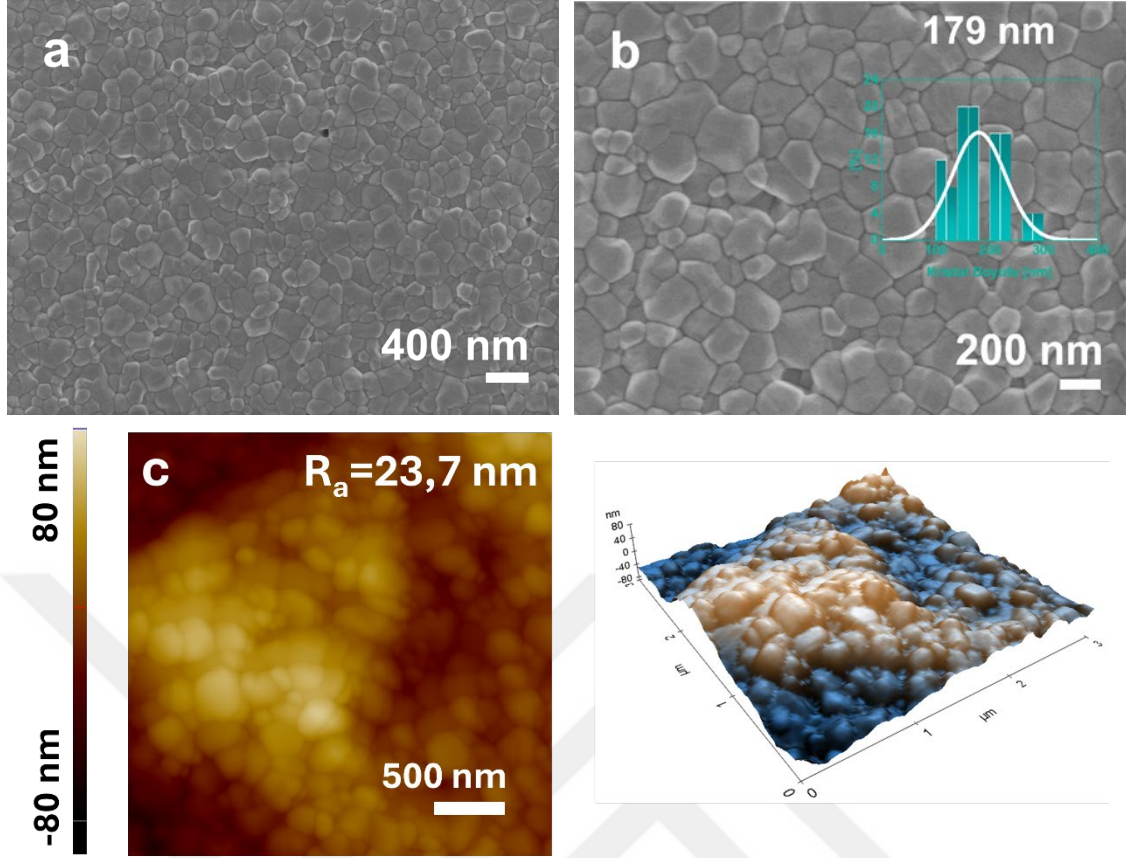
Şekil 4.10. *Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+0,2 BMPyBF₄ hücre mimarisine sahip numuneye ait (a-b) farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri, (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramı grafik içerisinde sunulmuştur), (c) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri.*



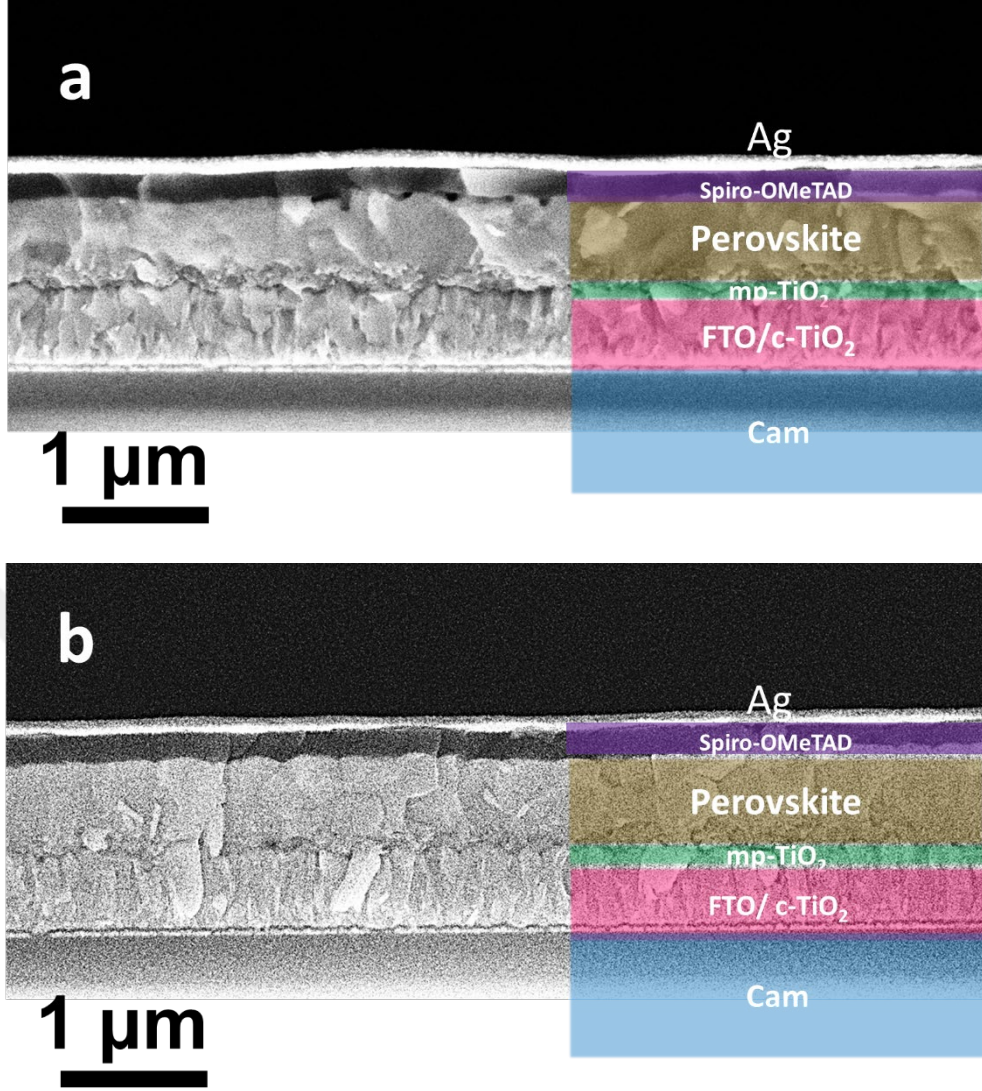
Şekil 4.11. Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄ hücre mimarisine sahip numuneye ait (a-b) farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramı grafik içerisinde sunulmuştur), (c) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri.



Şekil 4.12. *Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%1,0 BMPyBF₄ mimarisine sahip numuneye ait (a-b) farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramı grafik içerisinde sunulmuştur), (c) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri.*



Şekil 4.13. *Cam/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%2,0 BMPyBF₄ hücre mimarisine sahip numuneye ait (a-b) farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri (SEM görüntülerinden elde edilen kristal boyut dağılım histogramı grafik içerisinde sunulmuştur), (c) 2D (solda) ve 3D (sağda) AFM görüntüleri.*

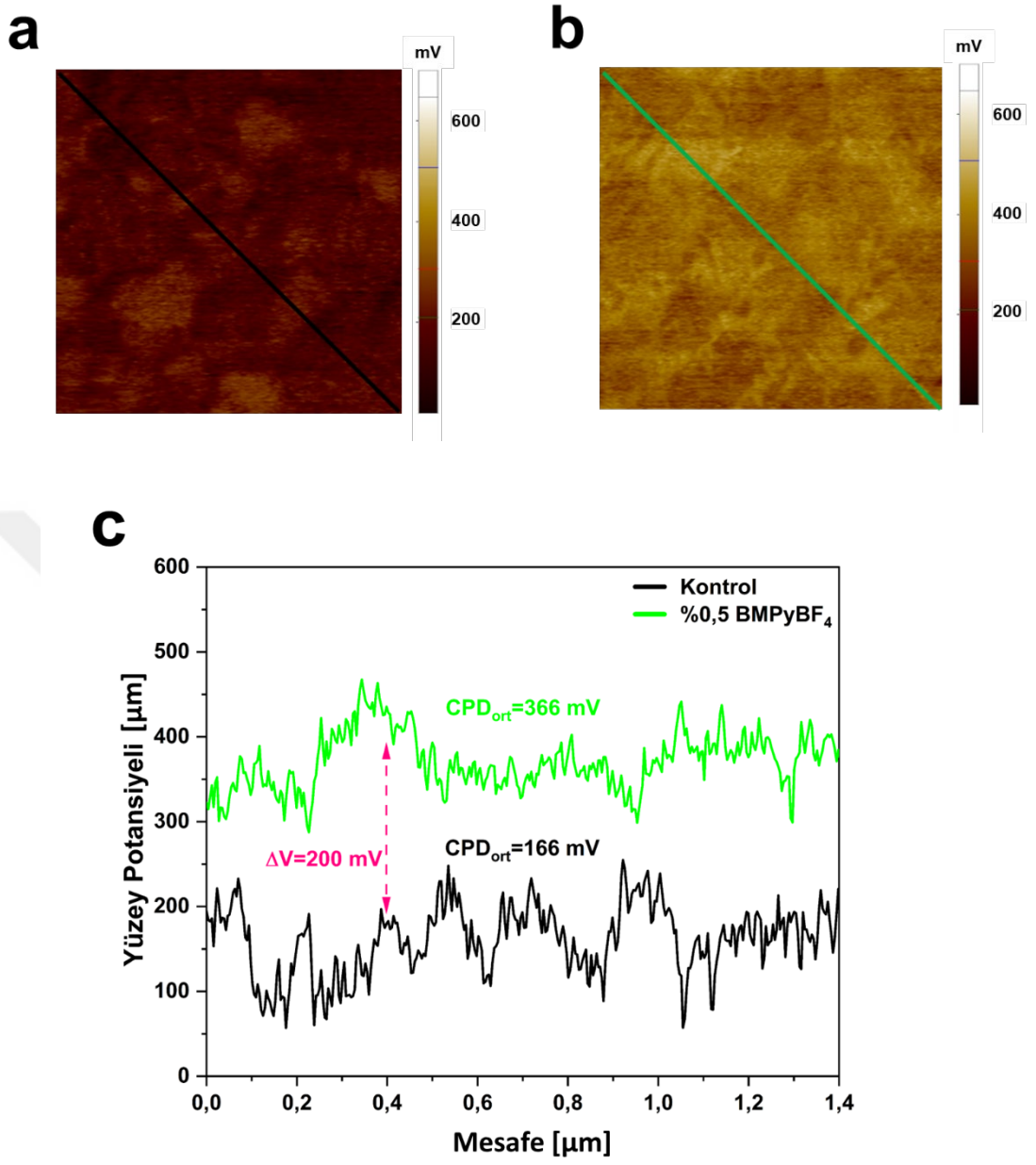


Şekil 4.14. (a) $FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/Cs_{0,05}(FA_{0,9}MA_{0,1})_{0,95}Pb(I_{0,9}Br_{0,1})_3/Spiro-OMeTAD/Ag$ ve (b) $FTO/c-TiO_2/mp-TiO_2/Cs_{0,05}(FA_{0,9}MA_{0,1})_{0,95}Pb(I_{0,9}Br_{0,1})_3 + \%0,5 BmPyBF_4/Spiro-OMeTAD/Ag$ aygıt mimarisine sahip kesit alan FE-SEM görüntüleri.

4.3.5. KPFM analizi

KPFM, mikroskop ucu ile numune yüzeyi arasındaki kimyasal potansiyeli fark (chemical potential difference, CPD) eşleşmelerinden kaynaklanan yerel yüzey potansiyelini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçüm, göreceli iş fonksiyonlarını (W_f), V_{oc} iyileşmesi ve tane sınırları boyunca bant aralığı bükülme olasılığı hakkında önemli bilgiler sunmaktadır.

Şekil 4.15 (a) kontrol perovskite ve Şekil 4.15 (b) %0,5 BMPyBF₄ katkılı perovskite filmlere ait KPFM görüntüleri olmak üzere kuvvet mikroskobu ucunun tanenin içinden ve tane sınırından geçtiği 1 μm^2 'lik analiz alanında $\sim 1,4$ μm bir mesafeyi kapsayan ve Şekil 4.15 (c)'de doğrusal bir yüzey potansiyeli taramalarını göstermektedir. İS katkılı filmin (366 mV) ortalama yüzey potansiyelinin (CPD_{ort}) kontrol numunesine (166 mV) göre 200 mV yüksek bir değer sunduğu tespit edilmiştir. Metal ucun iş fonksiyonunun perovskite yüzeyinden daha yüksek olduğu göz önüne alındığında, daha yüksek bir CPD değeri, uç ve numuneler arasında daha büyük bir W_f değeri farkına karşılık gelmektedir. Pik karakteristikleri incelendiğinde kontrol filmine ait piklerin daha keskin artış/azalış sergilediği görülmektedir. Bu durum tane sınırlarındaki düşük CPD değeri ile açıklanabilir. İS katkılı filmin ise; kontrol filme nazaran daha yumuşak bir karakteristik sunduğu dikkati çekmektedir. Bu durum İS katkılı hücrenin kontrol hücresine göre daha yüksek bir V_{oc} değeri potansiyeli sunabileceğine işaretir.



Şekil 4.15. (a) Kontrol perovskite ve (b) %0,5 BMPyBF₄ katkılı perovskite numunelerine ait KPFM görüntüleri ve (c) yüzey potansiyel farkları.

4.3.6. XPS analizi

Şekil 4.16 (a,b)'de geniş tarama XPS spektrumunda F, O, Pb, Sn, Cs, Br, N, C, B ve I'ün yapı içerisinde varlığını destekleyen ana sinyaller ve bu elementlere ait Auger sinyalleri yer almaktadır. Geniş tarama analizlerinin F, Pb ve I'nın yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumu Şekil 4.16 (c-e)'de sunulmuştur. Yüksek çözünürlüklü taramalardan elde edilen F(1s), Pb(4f) ve I(3d) sinyalleri için bağlanma enerjileri kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı numuneler için ilgili spektrumların içerisinde belirtilmiştir.

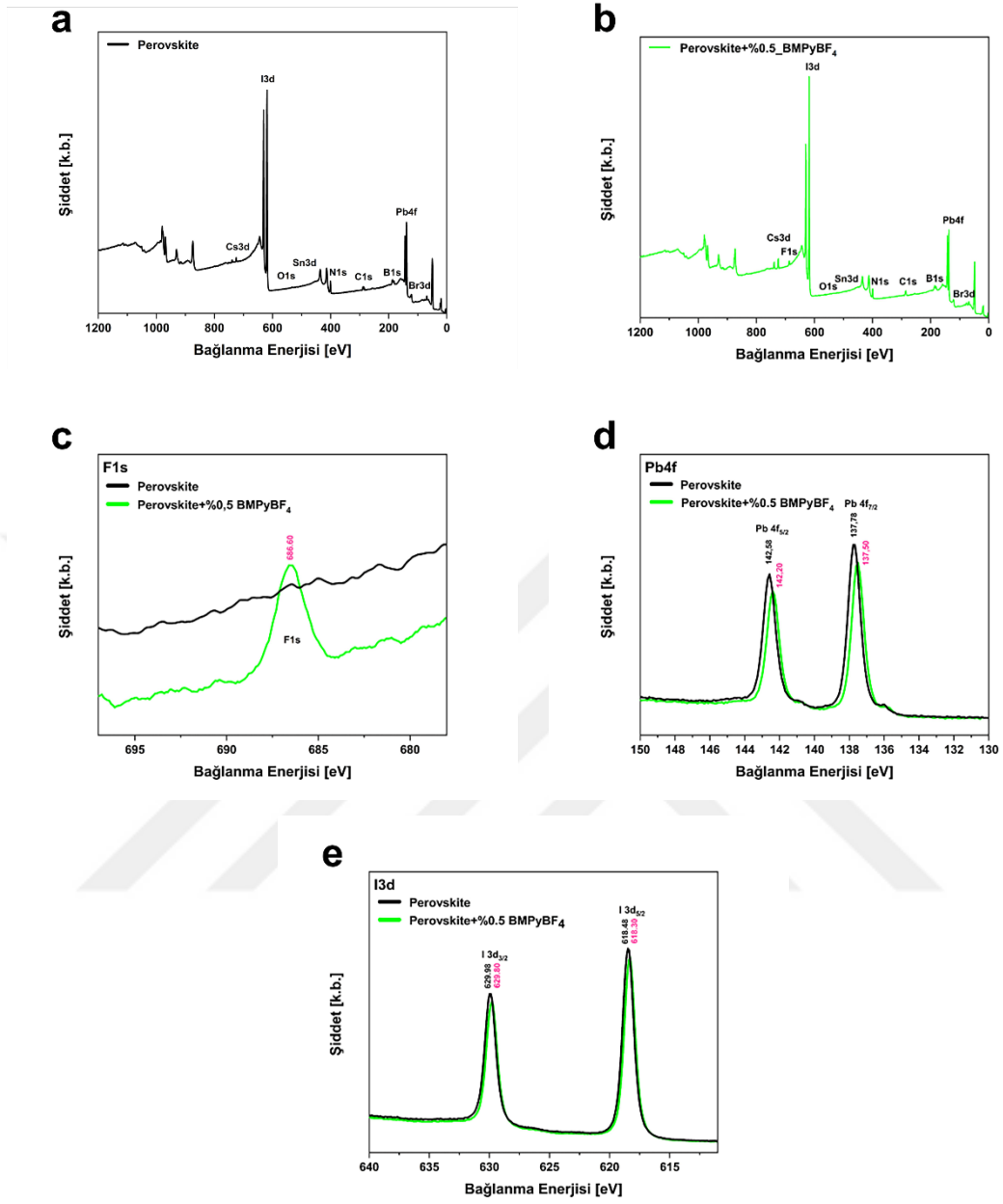
Saf ve BMPyBF₄ katkılı perovskite numunelerinin kimyasal kompozisyonu Al K_α (1486,6 eV) anot ve yarı küresel enerji analizöre sahip Thermo Scientific K-Alpha X-ışınları fotoelektron spektroskopisinde ultra yüksek vakum (10⁻⁷ mbar) ortamında 150 eV geçiş enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm bağlanma enerjileri C 1s sinyali 284,8 eV referans alınarak pik enerji ölçümlerinin güvenilirliğini ve izlenebilirliğini artırmak amacıyla kalibrasyon yapılmıştır.

Şekil 4.16 (c)'de sunulan F(1s) spektrumu, perovskite kompozisyonunda BMPyBF₄ katkısının varlığını doğrulamaktadır. BMPyBF₄ yapısındaki F iyonları, BMPyBF₄ içeren perovskite+%0,5 BMPyBF₄ filminde belirgin bir şekilde gözlemlenirken, kontrol filmine ait spektrumda F iyonlarına rastlanmamıştır. Şekil 4.16(d)'de gösterilen genişletilmiş Pb(4f) XPS spektrumunda, BMPyBF₄ katkılı numunede omuz bölgesinin azalması, koordine olmamış Pb iyonlarının miktarının azaldığını göstermektedir. Bu durum, kontrol perovskite yüzeyindeki kusurların pasivize edildiğini ve çevresel faktörlerle etkileşiminin azaldığını göstermektedir. Dolayısıyla, BMPyBF₄ katkısının yüzey kusurlarını azaltarak yapısal bozunmayı engellediği ve perovskite filmlerinin daha kararlı bir yapı sergilemesine katkı sağladığı sonucuna varılabilir.

Ayrıca, BMPyBF₄ katkılı perovskite numunesinde Pb(4f) pikleri, kontrol perovskite filmine kıyasla daha düşük bağlanma enerjilerine kaymıştır. Spesifik olarak, Pb(4f_{7/2}) piki 137.8 eV'den 137.5 eV'ye, Pb 4f_{5/2} piki ise 142.6 eV'den 142.2 eV'ye kaymıştır. Bu kayma, BMPy⁺'nin içeriğindeki piridinyum grubunun koordine olmamış Pb²⁺ iyonları ile etkileşime girerek Lewis bazı olarak hareket ettiğini göstermektedir. Bu bulgu, literatürde bildirilen benzer çalışmalarla da uyumludur ve BMPyBF₄ katkısının perovskite yapısında etkin bir pasivasyon mekanizması sağladığını desteklemektedir [252], [277], [278]. Benzer şekilde, düşük bağlanma enerjilerine doğru bir kayma, BMPyBF₄ katkılı perovskite numunesinde I(3d) pikleri için de gözlemlenmiştir.

Bu kayma, İS katkısının perovskite yapısındaki iyonlarla etkileşime girerek bağlanma enerjilerini değiştirdiğini ve böylece malzemenin elektronik yapısını etkilediğini göstermektedir. Bu bulgu, BMPyBF₄'ün perovskite filminde güçlü bir etkileşim sağladığını ve yapısal stabiliteyi artırabileceğini desteklemektedir.





Şekil 4.16. *FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite* ve *FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+0.5 BMPyBF₄* numunelerine ait (a), (b) geniş tarama XPS spektrumları, (c) F1s, (d) Pb4f, (e) I3d yüksek çözünürlüklü genişletilmiş XPS yüzey spektrumu.

4.3.7. UPS analizi

Enerji bandı hizalamasını incelemek amacıyla ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (UPS) kullanılarak saf ve İS katkılı perovskite numunelerin değerlik bandı maksimumu/HOMO değeri (E_{VBmaks}) elde edilirken, formülasyonda kullanılan E_g değeri ise; Tauc grafiklerinden belirlenmiştir. Denklem 4.1 ve 4.2’de E_f ; fermi enerji seviyesi ve E_{fedge} ; Fermi kıyısı bağlanma enerjisi olmak üzere;

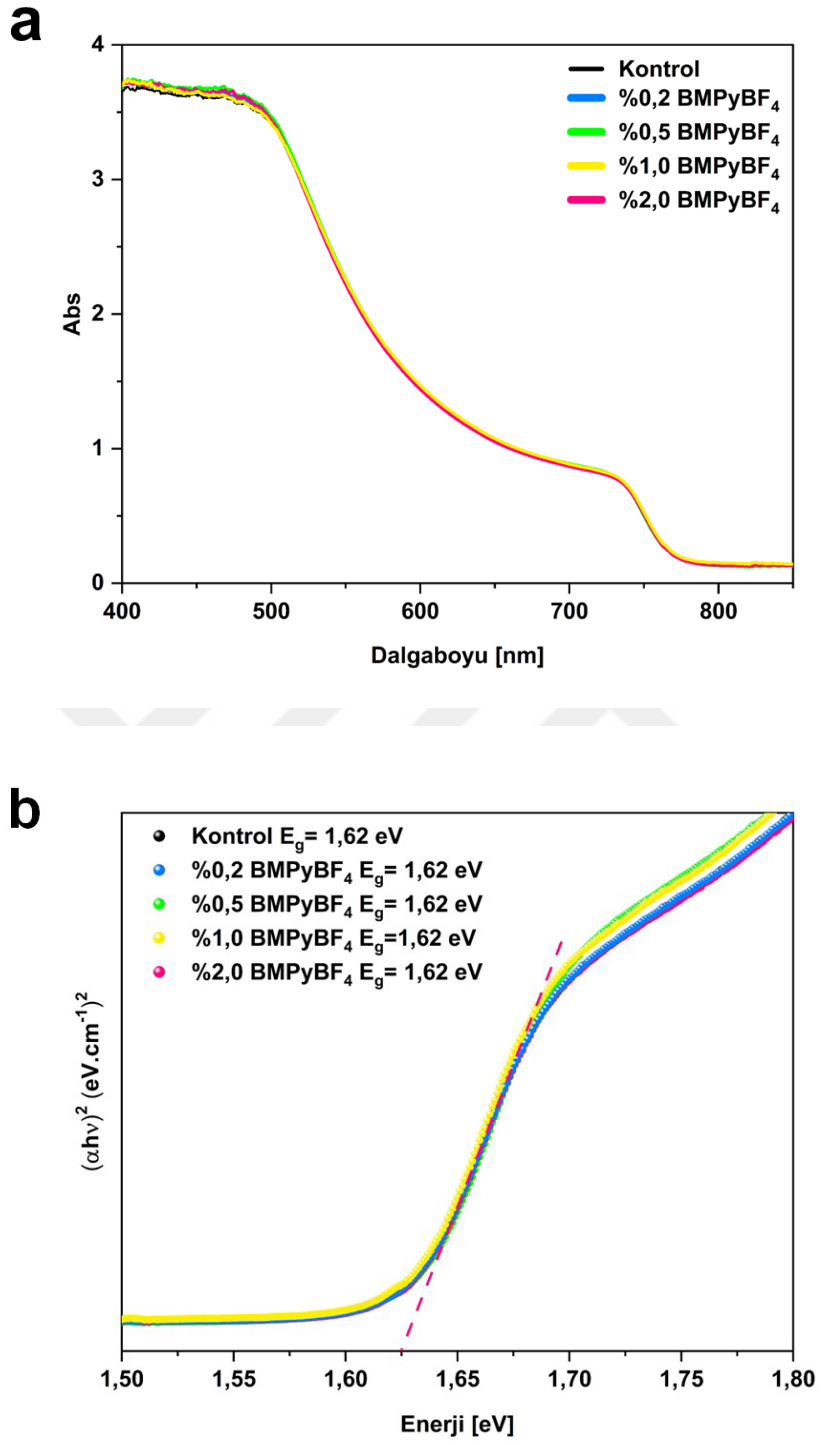
$$w_f = E_f = h\nu - E_{cut-off} \quad (4.1)$$

$$E_{VBmaks} = E_f - E_{fedge} \quad (4.2)$$

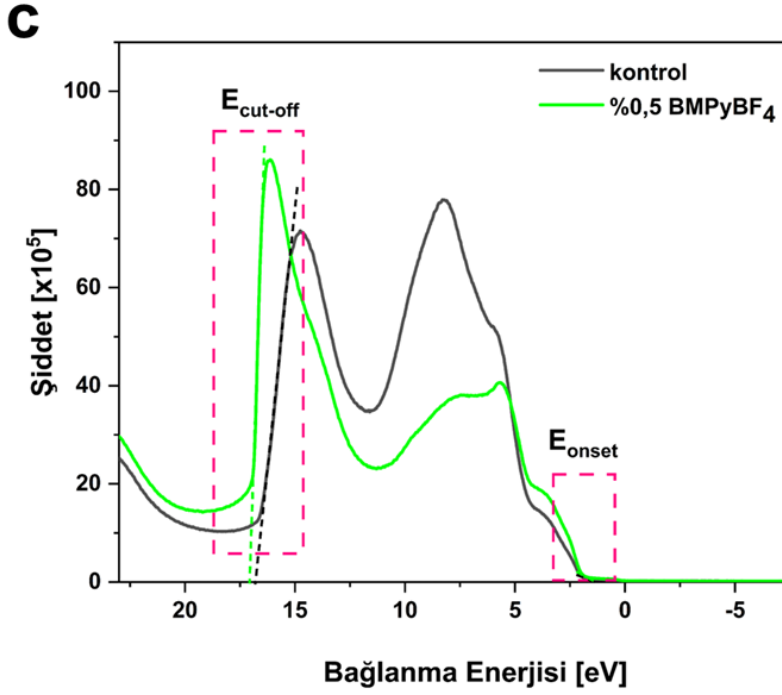
denklemleri kullanılarak E_{VBmaks} belirlenir. Şekil 4.17 (c)’de gösterildiği gibi, saf perovskite ve İS katkılı perovskite filmlerin iş fonskiyonu (W_f), uyarma foton enerjisinden (He I için 21,22 eV) spektrum genişliği çıkartılarak sırasıyla -4,44 eV ve -4,15 eV olarak belirlenmiştir. Fermi seviyesi ve değerlik bandı maksimumu arasındaki fark (E_{fedge} enerjileri) sırasıyla 1,35 eV ve 1,33 eV olarak okunmuştur. E_{CBmin} değeri ise; Tauc grafiğinden elde edilen E_g bant aralığı değeri denklem (4.3)’te yerine yazılarak;

$$E_{CBmin} = E_{VBmaks} + E_g \quad (4.3)$$

E_{CBmin} değeri elde edilmektedir. E_{VBmaks} ve E_{CBmin} değerlerini belirlemek için gereken parametreler Tablo 4.2’de listelenmiştir. İS katkı modifikasyonundan sonra vakum seviyesine (E_{vak}) göre W_f ’de 290 meV’lik bir düşüş ve E_f ile HOMO seviyesi arasındaki boşluk (E_{fedge}) değerinde 20 meV’lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Şekil 4.17 (a)’da sunulan soğurum spektrumları, neredeyse tüm katkı oranlarında kontrol perovskite ince filminden ayırt edilememektedir. Bu da görünür dalga boyu aralığında soğurumda önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir [199]. Şekil 4.17 (b)’de kontrol ve BMPyBF₄ katkılı perovskite ince filmlere ait Tauc eğrilerinden hesaplanan E_g değeri Tablo 4.2’de LUMO değerini hesaplamak amacıyla kullanılmıştır. Tüm numuneler için E_g değeri ~1,62 eV civarındadır.



Şekil 4.17. Saf ve iS katkıli perovskite filmlere ait enerji seviyesi karakterizasyonu **(a)** UV-vis soğurum grafikleri **(b)** Abs ölçümlerinden elde edilen Tauc eğrileri.



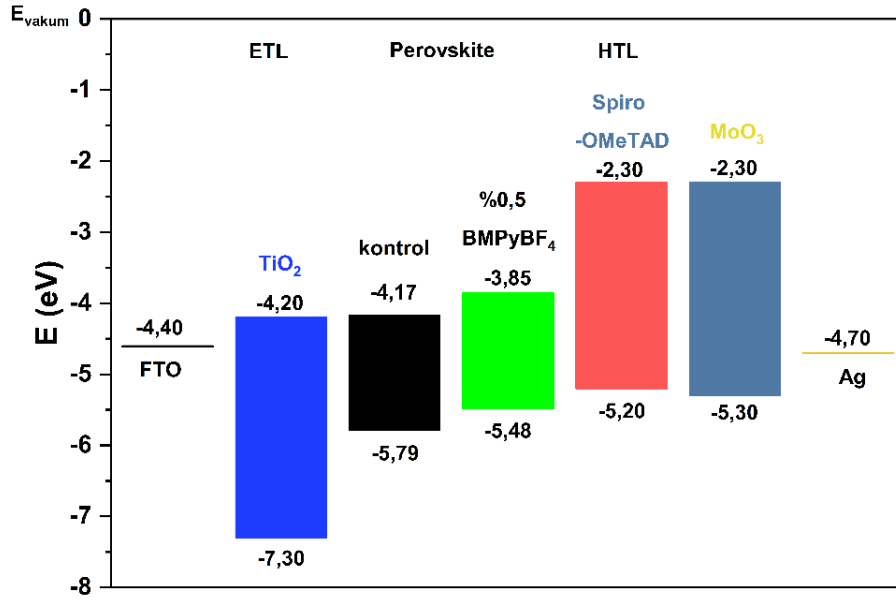
Şekil 4.17. devamı (c) Genel görünüm UPS spektraları.

UPS ve UV-vis soğurum ölçümlerinde gözlenen değerlere dayalı olarak oluşturulan enerji bandı diyagramı Şekil 4.18’de şematik olarak sunulmuştur. BMPyBF₄ katkısı ile perovskite’in HOMO seviyesi, spiro-OMeTAD’in HOMO seviyesine yaklaştığında, yük transferi açısından daha verimli bir enerji hizalaması sağlanabilir. Bu durum, boşlukların perovskite’den spiro-OMeTAD’e geçişi için gereken enerji bariyerini azaltarak daha hızlı ve etkin bir yük transferine olanak tanır. Enerji seviyelerinin uyumlu hale gelmesi, yük taşıma kayıplarını minimize edebilir ve hücrenin fotovoltaiik parametreleri üzerinde olumlu bir etki yaratabilir. Ayrıca, bu hizalanma HTL’de yük birikimini azaltarak yeniden birleşme kayıplarını düşürebilir ve dolayısıyla hücrenin genel verimliliğini artırabilir.

KPFM analizinde BMPyBF₄ katkısı ile kontrol perovskite numunesine göre $\Delta V=200$ mV’luk daha yüksek bir CPD_{ort} değeri elde edilmiştir. Daha yüksek bir CPD_{ort} değeri, Tablo 4.2’de verilen UPS analizinden elde edilen W_f değerleri ile teyit edildiği üzere $\Delta W_f=0,29$ eV’luk daha düşük bir W_f ’na işaret etmektedir. Bu doğrultuda, daha yüksek bir CPD_{ort} değerine sahip perovskite ince filmlerin daha güçlü bir yerleşik elektrik alana sahip olduğu söylenebilir. Böylelikle BMPyBF₄ katkısı ile yük ekstraksiyonu, ayırımı ve transferi için daha elverişli bir perovskite yapısı elde edilmiştir.

Tablo 4.2. Enerji bant hizalaması ve yük transfer mekanizmasını anlamak için yapılan UPS analizinden elde edilen parametreler.

Numune	$E_{\text{cut-off}}$ [eV]	Φ [eV]	$E_{f\text{edge}}$ [eV]	HOMO Enerji Seviyesi [eV]	E_g [eV]	LUMO Enerji Seviyesi* [eV]
Kontrol	16,78	4,44	1,35	5,79	~1,62	4,17
Perovskite+%0,5 BMPyBF ₄	17,07	4,15	1,33	5,48	~1,62	3,85
*LUMO enerji seviyesi HOMO ve optik bant aralığından hesaplanmıştır.						

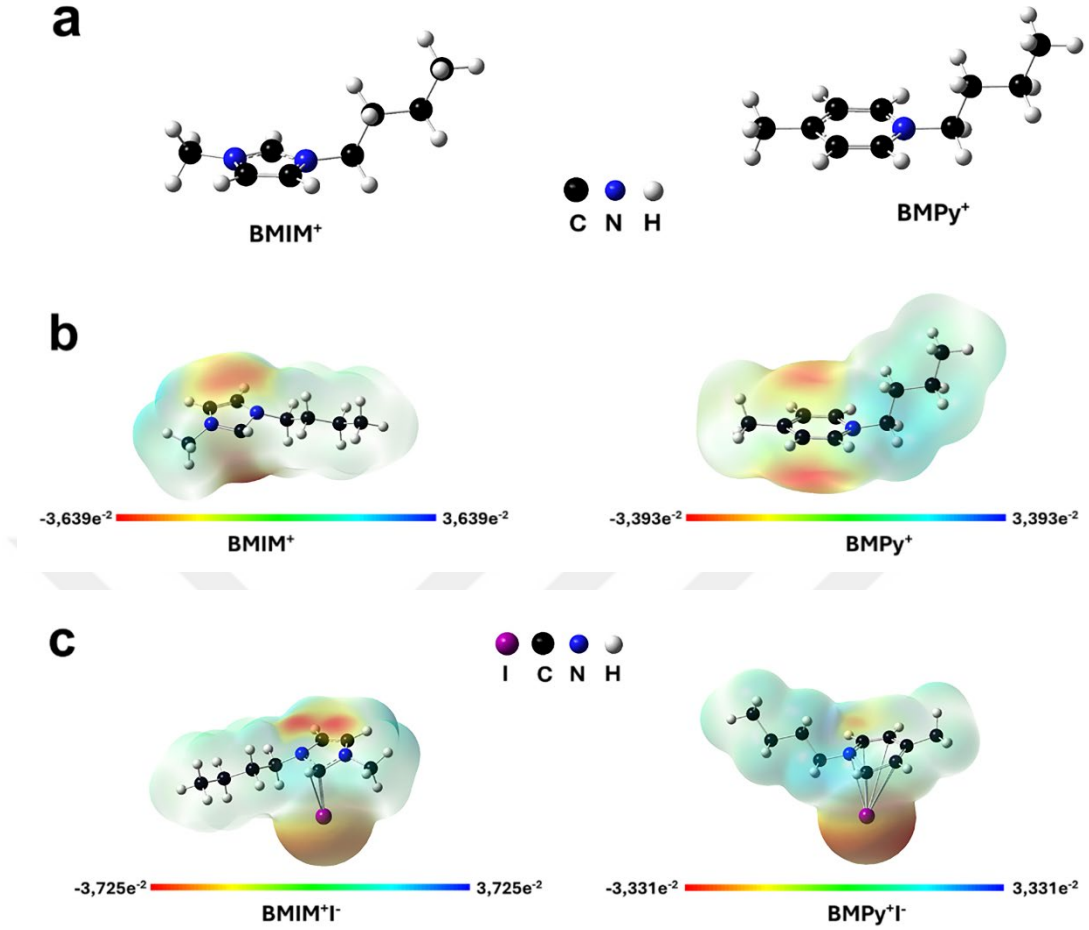


Şekil 4.18. Saf ve İS katkılı perovskite tabanlı hücre mimarisine ait enerji seviyeleri ve yük transfer mekanizmasının şematik gösterimi.

4.3.8. DFT analizi

İyonik sıvı katkı maddeleri ve perovskite yapılar arasındaki etkileşim mekanizmalarını anlamak, perovskite tabanlı PV aygıtların performansını ve kararlılığını arttırmak için çok önemlidir. ESP analizi, moleküller arasındaki yük dağılımının görselleştirilmesini sağlamaktadır. Şekil 4.19 (a)'da sunulan BMIM⁺ ve BMPy⁺'nın optimize edilmiş geometrileri, atom dağılımının minimum enerji konfigürasyonlarına karşılık geldiği kararlı moleküler yapıları ortaya koymaktadır. BMPy⁺'nın ve farklı katyonik gruba sahip ve geleneksel olarak literatürde kabul görmüş 1-butil-3-metilimidazolyum (BMIM⁺) İS'lerinin perovskite ile yapı-özellik ve e⁻ bağlanma afinitesini detaylandırmak için, Şekil 4.19 (b-c)'de gösterildiği gibi DFT yardımıyla ESP analizleri gerçekleştirilmiştir.

BMIM⁺ ve BMPy⁺'nın ESP haritası, azot (N) atomları etrafında yüksek elektron yoğunluğu göstermekte ve bu da nükleofilik etkileşimler için potansiyel rollerine işaret etmektedir. BMPy⁺, perovskite yüzeyindeki kusurları (Pb⁺²) etkili bir şekilde pasifleştirebilen daha düzlemsel bir geometri sergilemektedir. Ayrıca, BMIMI ve BMPyI'nın ESP analizi, N atomlarının yanı sıra iyot (I) üzerindeki elektron bakımından zengin bölgeyi de göstermektedir. BMPyI için, ESP haritası I atomu etrafında nispeten daha yüksek elektron yoğunluğu göstermektedir. Bu durum BMPyI moleküllerinin perovskite yapısındaki V_I boşluğunu pasifleştirmedeki potansiyel rolünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.19. DFT ile elde edilen (a) Optimize edilmiş geometrilerin şematik görünümü, (b) BMIM⁺ ve BMPy⁺ için ESP haritaları, (c) BMIMI ve BMPyI için ESP haritaları. *C, N, H ve I atomları farklı renkler ile gösterilmiştir.

4.3.9. PL ve TRPL analizleri

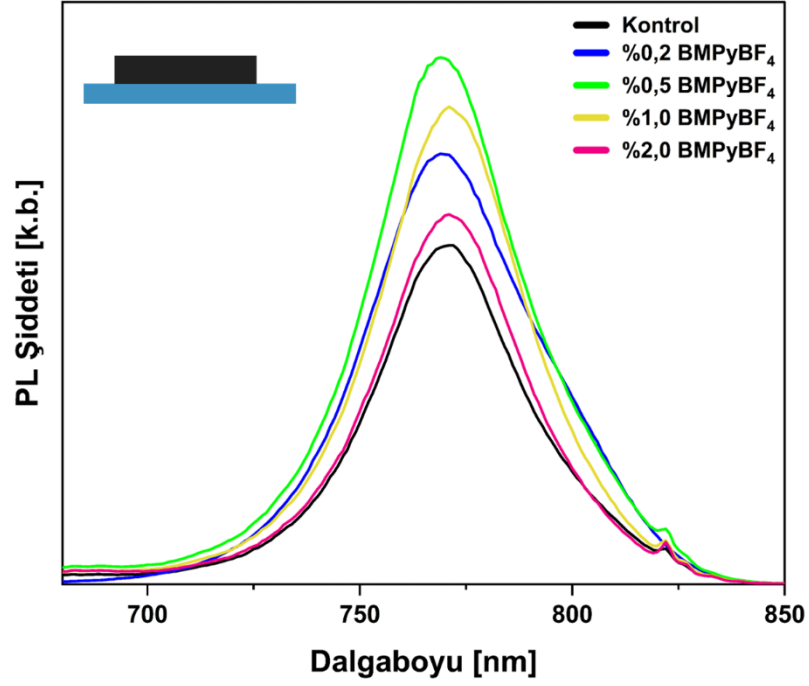
PL spektroskopisi, ışınımsal bantlar arası rekombinasyonun tespiti amacıyla kullanılmaktadır. Kontrol ve İS katkılı perovskite ince film numunelerin kararlı hal PL grafikleri 4.20 (a) ve (b)'de sunulmuştur. Şekil 4.20 (a)'da görüldüğü gibi ETL veya HTL gibi bir iletim tabakası olmadan yük transfer kinetiğinin incelendiği spektrumda; Cam/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄ ince film numunesinde kontrol numunesine göre PL şiddetinin ~1,5 kat arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç İS katkısı ile daha iyi eksitonik kalitede ince filmler elde edildiğini göstermektedir. Artan İS katkı konsantrasyonu ile PL pik şiddetinin kısmen zayıfladığı ve perovskite+%2,0 BMPyBF₄ yapısı için kontrol filme ait pik değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu durum artan İS katkı konsantrasyonu ile perovskite film kalitesinin düştüğünü ifade etmektedir.

Şekil 4.20 (b) incelendiğinde ise; HTL tabakası içeren numuneler arasında İS katkılı perovskite film kontrol filmine kıyasla ~%85 daha düşük PL şiddeti sunmuştur.

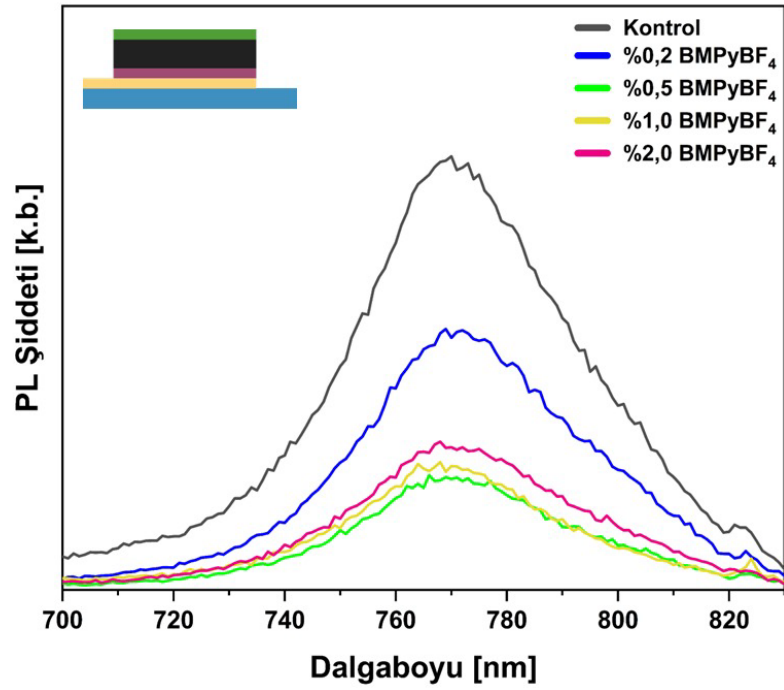
Ayrıca, PL piklerinde daha düşük dalga boyuna doğru bir kayma meydana geldiği dikkati çekmektedir. Bu durum İS katkısı ile perovskite arasında bir etkileşim olduğunu ve daha etkin yük transferine bağlı olarak tuzak durum yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. HTL içermeyen filmler için görülen trende benzer olarak artan İS katkısı ile pik şiddetinin de artarak pik değerinin daha uzun dalga boylarına kaydığı söylenebilir.

Perovskite filmlerde yük taşıyıcı ekstraksiyonu ve rekombinasyonu olmak üzere foto-uyarılmış boşluk dinamikleri hakkında fikir edinmek amacıyla TRPL ölçümleri gerçekleştirilmiştir. HTL tabakası içermeyen ve içeren perovskite ince film numunelerine ait TRPL spektrumları sırasıyla Şekil 4.21 (a-b)'de sunulmaktadır. HTL tabakası içermeyen ince film numunelerde perovskite yapısına İS katkısının ışımsız rekombinasyonu bastırdığı ve perovskite filmin yük taşıyıcı ortalama rekombinasyon yaşam ömrü (τ_{ort}) değerini arttırdığı Şekil 4.21 (a)'da tespit edilmiştir. Bi-eksponansiyel fonksiyon kullanılarak fit işlemi sonucunda τ_{ort} değerleri kontrol ve artan katkı oranına bağlı olarak sırasıyla 323,19 ns, 480,87 ns, 916,46 ns, 779,49 ns ve 559,57 ns olarak hesaplanmıştır. Bilindiği gibi, uzun sönümlenme süresi, perovskite yapısında uzun bir yaşam-ömrü, iyi bir eksiton kalite ve düşük kusur yoğunluğuna işaret etmektedir. %0,5 İS katkılı numune için en yüksek τ_{ort} değeri elde edilirken artan katkı miktarı ile bu değer kısmen düştüğü görülmektedir. Diğer yandan, perovskite yüzeyinde HTL tabakasının yer alması, arayüzeyde meydana gelen yük transferinden dolayı Şekil 4.21 (b)'de gösterildiği gibi PL bozunumunu önemli ölçüde hızlandırmaktadır. TRPL spektrumlarında bi-eksponansiyel fonksiyon kullanılarak fit işlemi sonucunda τ_{ort} değerleri sırasıyla 86,18 ns, 64,49 ns, 16,50 ns, 21,33 ns ve 43,13 ns olarak gerçekleştirilmiştir. HTL tabakası içeren %0,5 İS katkılı perovskite ince film numunesinde kontrol numunesine ve diğer tüm katkılı filmlere kıyasla daha düşük bir PL sönümlenme süresi elde edilmiştir. Bu durum daha hızlı bir boşluk transfer kabiliyetine işaret etmektedir. Perovskite/HTL arayüzeyinde ne kadar hızlı sönümlenme gerçekleşiyor ise yük transferinin o kadar hızlı olduğunu söyleyebiliriz.

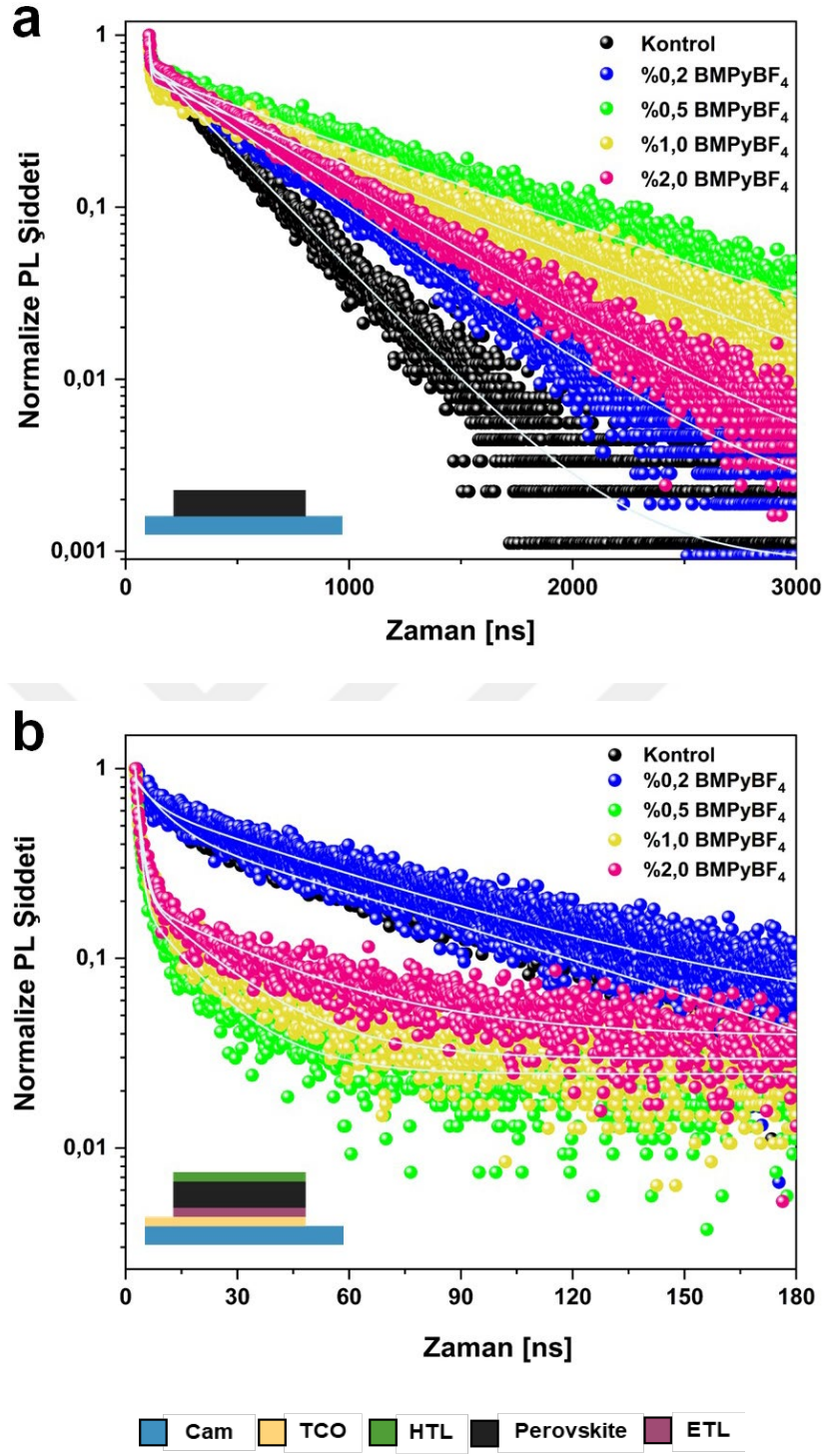
a



b



Şekil 4.20. (a) *Cam/Perovskite ve Cam/Perovskite+İS mimarisine sahip ince film numunelere ait PL analizleri* (b) *Cam/Perovskite/Spiro-OMeTAD ve Cam/Perovskite+İS/Spiro-OMeTAD mimarisine sahip ince film numunelere ait PL analizleri.*



Şekil 4.21. (a) Cam/Perovskite ve Cam/Perovskite+İS mimarisine sahip ince film numunelere ait TRPL analizleri (b) Cam/Perovskite/Spiro-OMeTAD ve Cam/Perovskite+İS/Spiro-OMeTAD mimarisine sahip ince film numunelere ait TRPL analizleri.

TRPL analizinden elde edilen parametreler Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'te verilmiştir. Hızlı bozunma bileşeninin (τ_1) rekombinasyon mekanizmasını hızlı bir enerji aktarımına bağlarken, daha yavaş bozunma bileşeni (τ_2) bir ışımsal rekombinasyonla ilişkilendirilmektedir.

Tablo 4.3. *Yük transfer tabakası içermeyen kontrol ve İS katkılı perovskite ince film numunelere ait TRPL analizinden elde edilen değerler.*

Numune	A ₁ [%]	τ_1 [ns]	A ₂ [%]	τ_2 [ns]	τ_{av} [ns]	χ^2
Perovskite	0,58	6,07	99,42	325,05	323,19	1,012
Perovskite+0,2 BMPyBF ₄	0,62	6,50	99,28	484,33	480,87	1,043
Perovskite+0,5 BMPyBF ₄	0,56	6,59	99,44	921,59	916,46	1,078
Perovskite+1,0 BMPyBF ₄	0,55	5,69	99,45	783,75	779,49	1,014
Perovskite+2,0 BMPyBF ₄	0,68	6,30	99,32	563,37	559,57	1,021

Tablo 4.4. *HTL tabakası içeren kontrol ve İS katkılı perovskite ince film numunelere ait TRPL analizinden elde edilen değerler.*

Numune	A ₁ [%]	τ_1 [ns]	A ₂ [%]	τ_2 [ns]	τ_{av} [ns]	χ^2
Perovskite/HTL	9,02	10,27	90,98	93,70	86,18	1,061
Perovskite+0,2 BMPyBF ₄ /HTL	3,56	6,51	96,44	66,62	64,49	1,010
Perovskite+0,5 BMPyBF ₄ /HTL	29,25	1,76	70,75	22,59	16,50	1,107
Perovskite+1,0 BMPyBF ₄ /HTL	24,24	2,01	75,76	27,51	21,33	1,180
Perovskite+2,0 BMPyBF ₄ /HTL	17,92	2,61	82,08	51,97	43,13	1,117

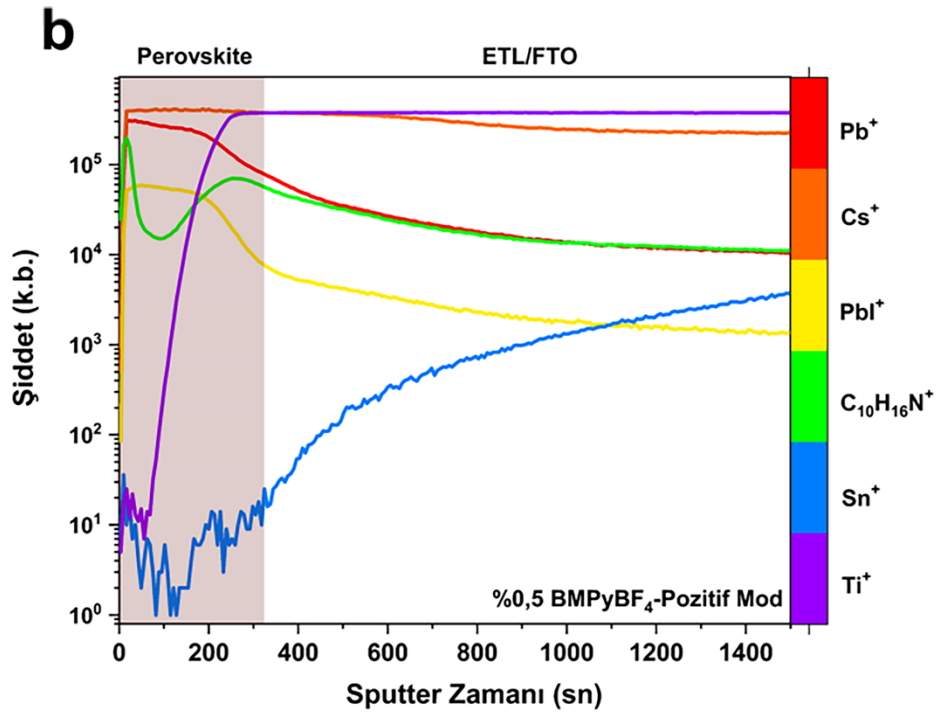
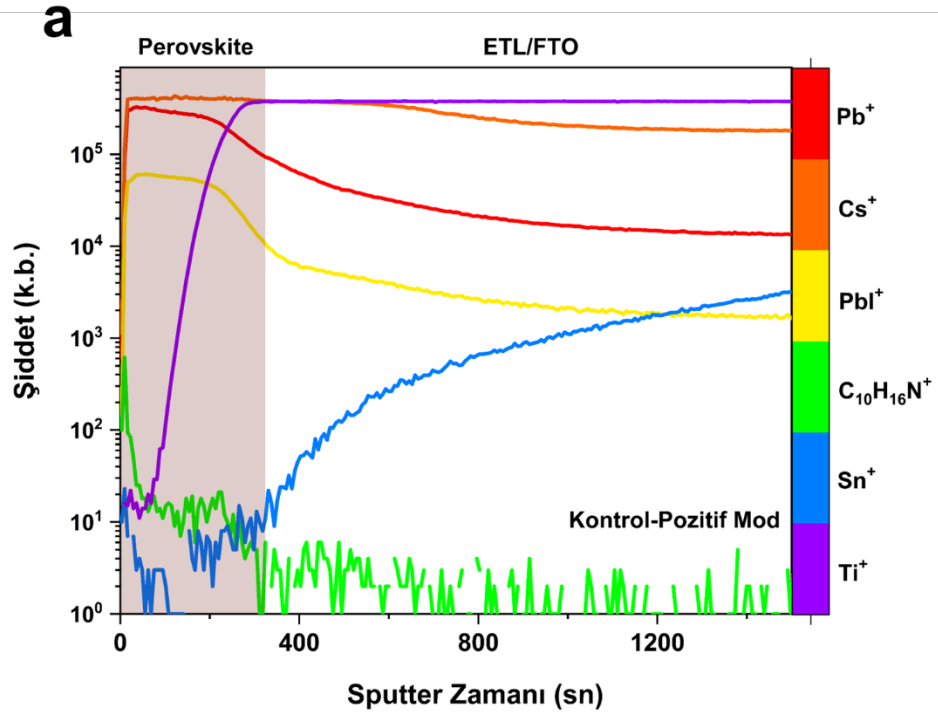
4.3.10. ToF-SIMS analizi

İçsel ve dışsal kararlılıkta İS katkısının perovskite ince filmlerin iyon göçündeki rolünü ve katkı moleküllerinin perovskite yapısındaki konumunu belirlemek amacıyla ToF-SIMS analizi gerçekleştirilmiştir. ToF-SIMS analizi elemental yoğunluk profilleri ve halojenür-iyon göçünü analiz etmek için yardımcı olmaktadır. Bu analiz ile gerek katkı maddesinin hücre içerisindeki konumu gerekse perovskite katmanındaki elemental sinyaller araştırılmıştır.

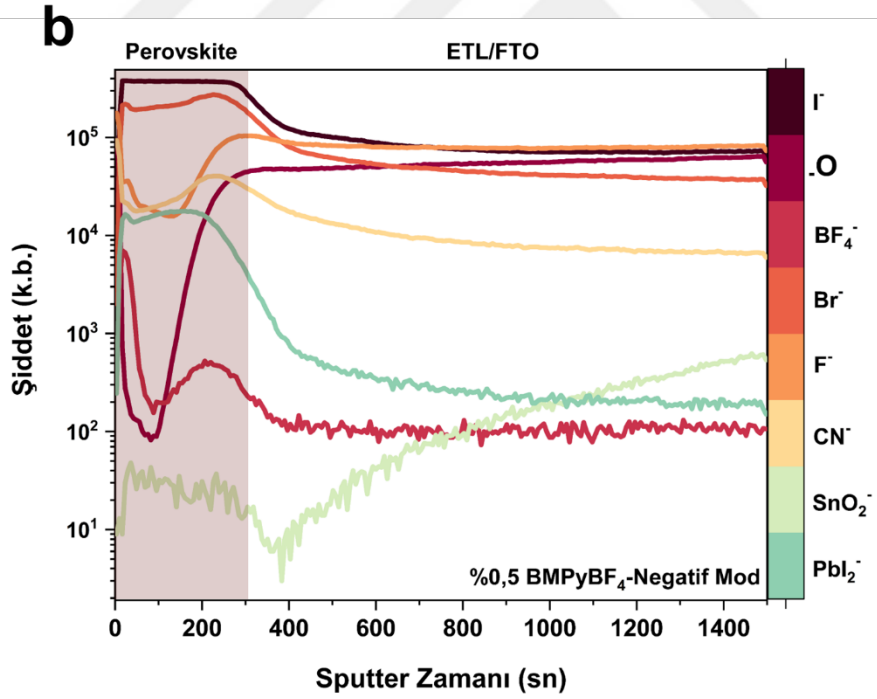
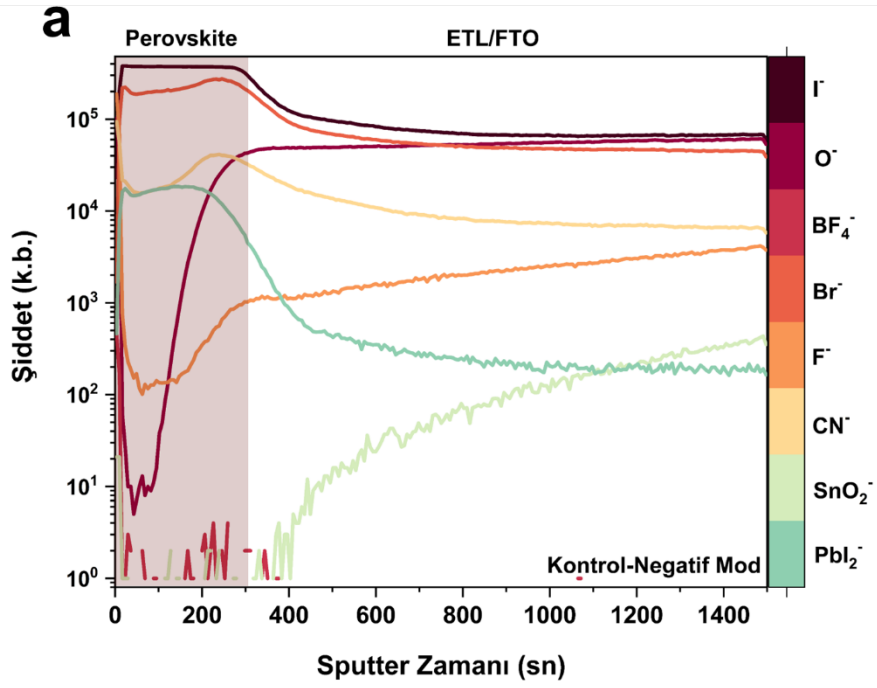
İS katkılı filme ait ToF-SIMS elemental derinlik profillerinde kontrol numunesine kıyasla sınırlı halojenür iyon göçü ve element difüzyonu gözlemlenmiştir. Bu sınırlı iyon göçü ve element difüzyonu; iyon göçü için transfer mekanizmasını engelleyen BMPyBF₄ katkısına atfedilebilir. Pozitif iyon modunda alınan ToF-SIMS derinlik profili analizinde Şekil 4.22 (a) ve (b)'de %0,5 BMPyBF₄ yapısına ait ToF-SIMS elemental derinlik profillerinde kontrol yapısına göre Pb⁺ ve PbI⁺ iyonuna ait profilde cam alttaşa doğru difüzyonda bir azalma meydana geldiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.22 (a)'da kontrol numunesinde gözlemlenmeyen BMPyN^+ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}^+$) yapısının Şekil 4.22 (b)'de perovskitenin üst yüzeyinde ve TiO_2 /Perovskite arayüzeylerinde artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde negatif iyon modunda alınan Şekil 4.23 (a)'da kontrol numunesinde gözlemlenmeyen BF_4^- yapısının Şekil 4.23 (b)'de perovskite üst yüzeyinde ve TiO_2 /Perovskite arayüzeylerinde de artış gösterdiği ve HTL tabakasından itibaren azalan bir profil sergilediği gözlemlenmiştir. Bu sonuç İS'nin perovskite yapısı içerisinde bulk yapıdan ziyade alt ve üst yüzeylerde konumlandığını kanıtlamaktadır.

Negatif iyon modunda I^- iyonuna ait profilde her iki hücrede de cam alttaşa doğru difüzyonda bir azalma meydana gelmektedir. %0,5 BMPyBF_4 katkılı filmin kontrol filmine kıyasla (Tablo 4.5) daha yüksek bir şiddette I^- iyon profiline sahip olması perovskite tavlama sürecinde I^- iyonlarının kontrol filmi yapısından daha kolay uzaklaşması ile ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, İS katkısı ile yüzey pasivasyonu sağlanarak perovskite ince filmde iyon difüzyonunun ve hareketli iyon göçünün baskılanması, iç kararlılığın artmasına katkıda bulunmuştur.



Şekil 4.22. (a) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite ve (b) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄ mimarilerine sahip numunelere ait pozitif modda alınan ToF-SIMS elemental derinlik profilleri.

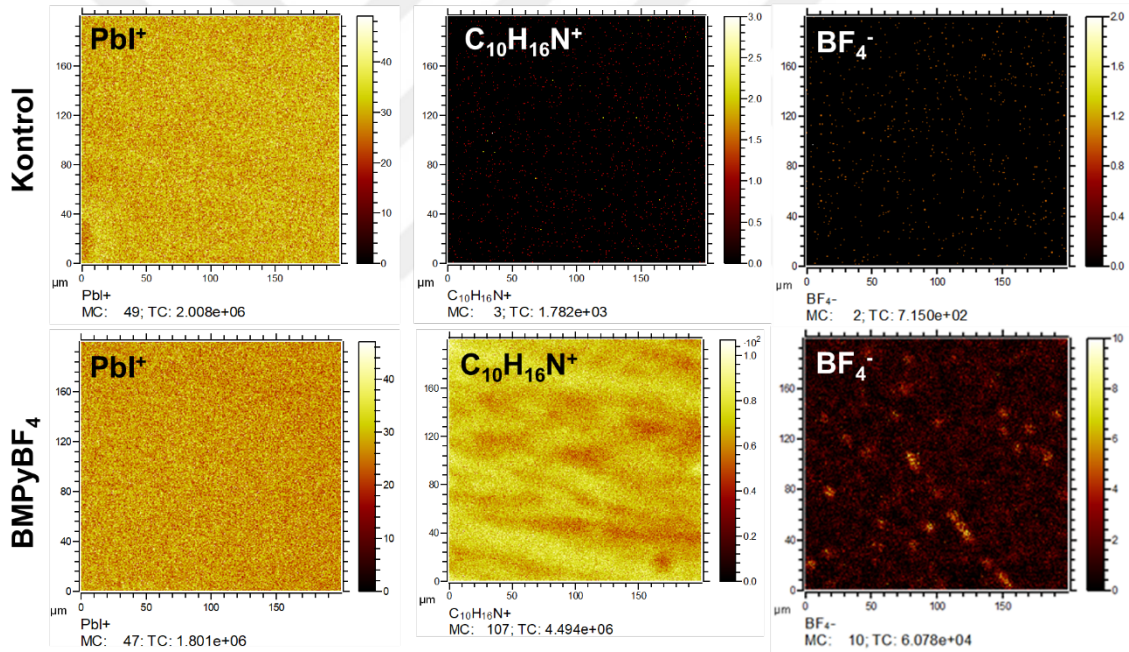


Şekil 4.23. (a) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite ve (b) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄ mimarilerine sahip numunelere ait negatif modda alınan ToF-SIMS elementel derinlik profilleri.

Tablo 4.5. *FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite ve FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄ mimarisine sahip numunelere ait pozitif ve negatif modda alınan ToF-SIMS elemental derinlik profillerinden elde edilen veriler.*

Element	Kütle (g)	Kontrol	%0,5 BMPyBF ₄
C ₁₀ H ₁₆ N ⁺	150,1315	1908,08	7091069
CN ⁻	26,0045	3178966	3229542
BF ₄ ⁻	87,0067	717,35	61955,4
I ⁻	126,9093	31830743	32353934

Şekil 4.24'te verilen ToF-SIMS 2D yüzey haritalarında hem negatif hem de pozitif modda BMPyBF₄ katkısının varlığı ve koordine olmamış PbI⁺ iyonlarının yapı içerisinde homojen bir dağılım göstererek kontrol numunesine göre daha az bir yoğunlukta bulunduğu teyit edilmiştir.



Şekil 4.24. *Farklı ikincil iyon parçalarına ait ToF-SIMS 2D yüzey haritaları.*

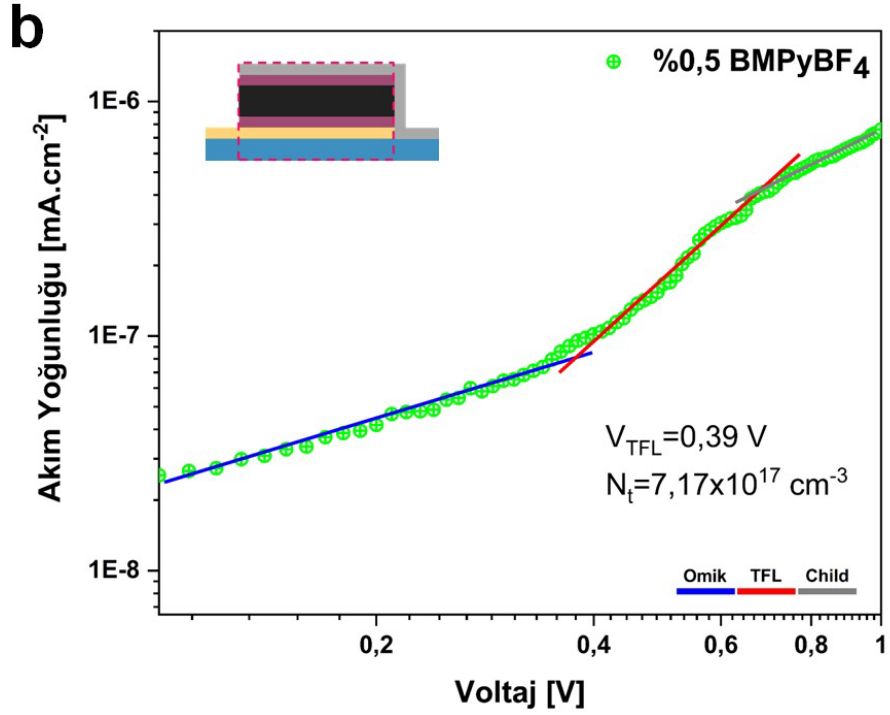
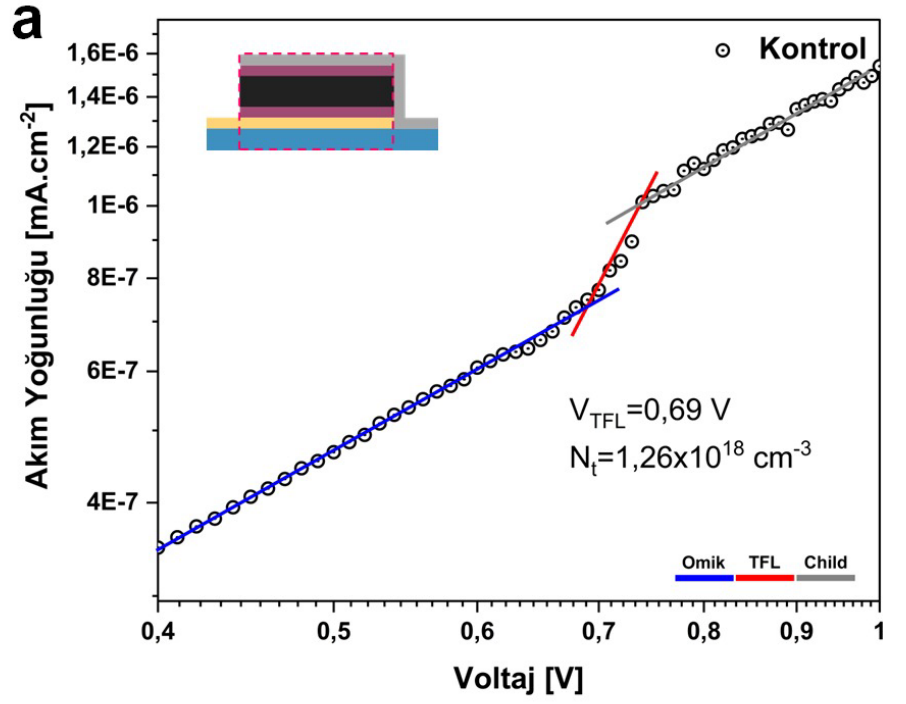
Özetle, pozitif iyon modunda alınan ToF-SIMS analizine ait Şekil 4.22 (a) ve (b)'de verilen elemental profillerde ve Şekil 4.24'te 2D ToF-SIMS yüzey haritalarında BMPy⁺ (C₁₀H₁₆N⁺) yapısının sadece %0,5 BMPyBF₄ katkı oranına sahip perovskite numunede yapı içerisinde bulunduğunu göstermektedir. BMPy⁺'nın sinyal yoğunluğu, perovskite üst yüzeyinde ve perovskite/ETL arayüzeyinde diğer bulk bölgelere kıyasla belirgin şekilde daha yüksektir. Bu gözlem, BMPy⁺'nın üst yüzeyde ve alt arayüzeyde yoğunlaştığını ve potansiyel olarak yüzey/ arayüzey kusurlarının pasivize edilmesinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Pozitif iyon modunda alınan verilere benzer şekilde, negatif iyon modunda yapılan ToF-SIMS analizine ait grafiklerde Şekil 4.23 (a-b)'de BF_4^- 'ün yalnızca %0,5 BMPyBF₄ katkı oranına sahip numunede yapı içerisinde bulunduğunu göstermektedir. BF_4^- 'ün sinyal yoğunluğu perovskite üst yüzeyinde ve perovskite/ETL arayüzeyinde de bulk bölgelere kıyasla daha yüksektir. Bu gözlem, perovskite İS katkısının esas olarak perovskite katmanının alt/üst yüzeylerinde yoğunlaştığını ve yüzey kusurlarının pasivize edilmesine katkıda bulunduğunu göstermektedir. Literatürde İS katkısı ile yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar rapor edilmiştir [198], [279].

4.3.11. SCLC analizi

Kullanılan iyonik sıvının hücre içerisindeki yük transfer kinetiğine ve tuzak seviyesi yoğunluğuna olan etkilerini belirlemek amacıyla SCLC modellemesi üzerinden yük tuzak durum yoğunluğu (V_{TFL}) ölçümleri gerçekleştirmiştir. Yalnızca elektron konfigürasyonuna dayalı olarak FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite/PCBM/Ag ve FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄/PCBM/Ag mimarilerinde hazırlanan hücrelerin karanlık ortamda alınan SCLC analizleri Şekil 4.25 (a) ve (b)'de sunulmaktadır.

Şekilde görüldüğü üzere; saf perovskite kullanılan aygıtta ait V_{TFL} değerinin 0,69 V, %0,5 BMPyBF₄ İS katkısı içeren aygıtta ise; 0,39 V olduğu belirlenmiştir. N_t değeri denklem (3.4) kullanılarak kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ İS katkılı ince film numuneler için sırasıyla $1,26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ve $7,17 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. BMPyBF₄ katkısı sonucu daha düşük bir V_{TFL} değeri elde edilmesi perovskite yapısındaki kusurların etkili bir şekilde pasivize edildiği anlamını taşımaktadır. Bu durum İS içeren hücrelerin yük transferi sırasında kayıpları minimize ederek daha düşük tuzak durum yoğunluğuna ve daha düşük ışıınımsız rekombinasyona sahip olduğunu göstermektedir.



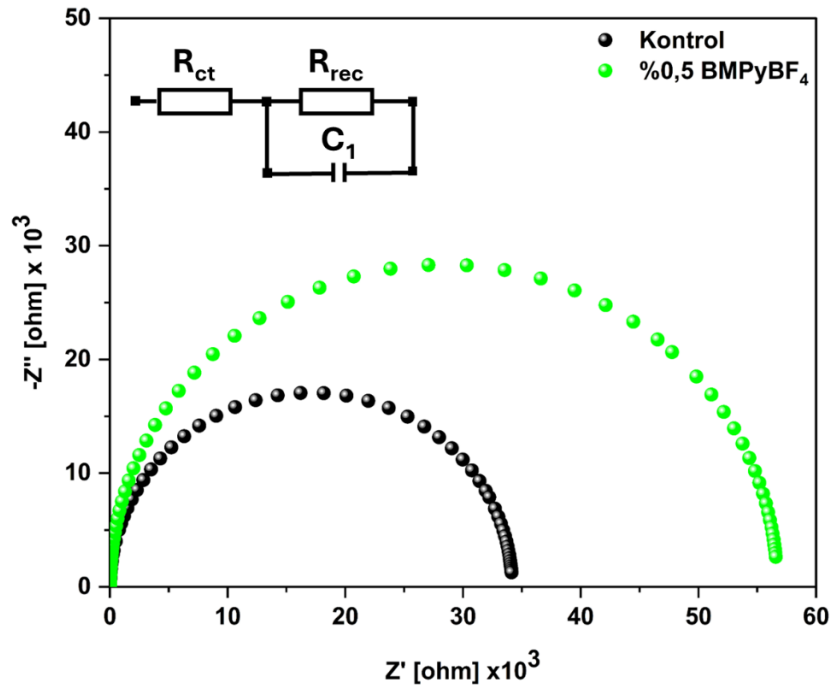
Cam TCO ETL Perovskite Metal kontakt Aktif alan [W_a]

Şekil 4.25. Yalnızca elektron konfigürasyonuna sahip (a) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite/PCBM/Ag ve (b) FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+0,5 BMPyBF₄/PCBM/Ag mimarisindeki aygıtların SCLC karakteristikleri.

4.3.12. EIS analizi

Hücre davranışı ve kullanılan BMPyBF₄ katkısının arayüzeylerdeki rekombinasyon direnci gibi parametreler üzerine etkisi Ivium CompactStat potantiostat cihazı kullanılarak, 1 MHz ile 1 Hz frekans aralığında karanlık ortamda 1,0 V bias voltajı altında empedans spektrometresi (EIS) ile araştırılmıştır. Elde edilen empedans analizine ait veriler için eşdeğer devre varsayımı yapılarak Ivium Soft yazılımı ile Nyquist eğrileri oluşturulmuştur.

Kontrol ve BMPyBF₄ katkılı PSC'lerin Nyquist eğrileri Şekil 4.26'da, EIS analiz parametreleri ise Tablo 4.6'da verilmektedir. %0,5 BMPyBF₄ katkılı numunede rekombinasyon direnci (R_{rec}) ve seri direnç (R_s) değerlerinde kayda değer farklılıklar gözlenmektedir. Kontrol hücresi için R_{rec} $3,4 \times 10^4 \Omega$ değerine sahipken, %0,5 BMPyBF₄ katkılı hücrede $5,7 \times 10^4 \Omega$ değerine artmıştır. R_s değeri ise; %0,5 BMPyBF₄ katkılı PSC'de ($15,2 \Omega$) kontrol hücresi için elde edilen ($19,8 \Omega$) değerden daha düşüktür. Bu bulgular, BMPyBF₄ katkı varlığında arayüzeyde daha verimli bir yük taşıyıcı transferine ve bastırılmış arayüzey rekombinasyonuna işaret etmektedir. Bu analiz, arayüzey kusurları, yük rekombinasyon kinetiği ve genel aygıt performansı arasında daha önce sunulan karakterizasyon sonuçlarını desteklemektedir.



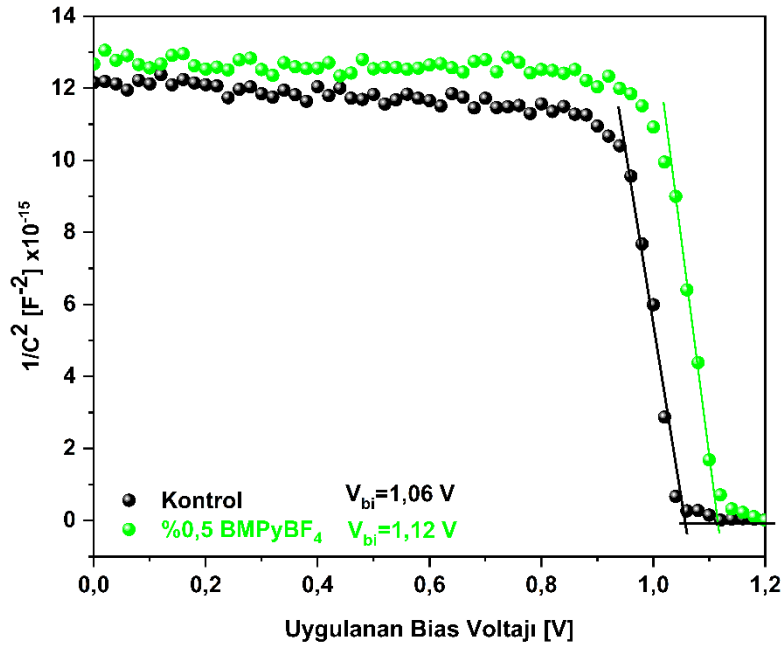
Şekil 4.26. Kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı PSC'lere ait Nyquist eğrileri. İç kısımda EIS analizi verilerini fit etmek için kullanılan eşdeğer devre şeması yer almaktadır.

Tablo 4.6. Kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkı oranına sahip PSC'lere ait EIS parametreleri.

Numune	R _s (Ω)	R _{rec} (Ω) x10 ⁴	CPE (F)
Kontrol	19,8	3,4	2,2x10 ⁻⁸
%0,5 BMPyBF ₄	15,2	5,7	2,3 x10 ⁻⁸

4.3.13. M-S analizi

PSC'ler yük taşınımı ve rekombinasyon kinetiklerinden çok etkilenmektedir. Yük taşıyıcı yoğunluğu, kapasitans-voltaj ölçümleri yoluyla klasik Mott-Schottky (M-S) analizi kullanılarak elde edilebilmektedir. Şekil 4.27'de gösterildiği gibi, BMPyBF₄ katkısı ile pasivasyon gerçekleştirilen hücrede V_{bi} değeri 1,12 V olarak elde edilirken, kontrol hücresinde bu değer 1,06 V olarak ölçülmüştür. İS katkısı ile oluşan bu fark pasivize edilen hücrelerin nispeten daha yüksek bir V_{OC} değerine, azalan yük taşıyıcı birikimine ve yük rekombinasyonunun bastırılarak daha hızlı yük taşıyıcı transferine işaret etmektedir.



Şekil 4.27. Kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı perovskite güneş hücrelerine ait 10 kHz'de gerçekleştirilen Mott-Schottky grafikleri.

4.4. PSC'lere ait Performans ve Kararlılık Analiz Sonuçları

Üretilen hücrelere ait PV parametreleri belirleyebilmek ve yapılan çalışmanın bilimsel konumlandırılmasının yapılabilmesi amacıyla bir dizi PV karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmiş ve aşağıda sunulmuştur. Bu bölümde %2,0 BMPyBF₄ katkılı perovskite ince filmlerde SEM, PL ve TRPL karakterizasyon verilerinin %1,0 BMPyBF₄ katkılı perovskite filme kıyasla daha zayıf olması sebebiyle PV performans analizlerine yer verilmemiştir.

Üretilen PSC'lerin fotovoltaiik performansları akım yoğunluğu-gerilim (J-V) analizleri ile tespit edilmiştir. Kontrol ve BMPyBF₄ katkılı en yüksek verime sahip PSC'lere ait J-V eğrileri Şekil 4.28'de sunulmaktadır. En yüksek PV performans parametreleri ($V_{oc}=1,18$ V, $J_{sc}=24,37$ mA.cm⁻², $FF=82,01$ ve $PCE=\%23,56$) %0,5 BMPyBF₄ katkı oranına sahip PSC'de elde edilmiştir. Kontrol perovskite filmin kullanıldığı şampiyon hücrenin verimi ise %21,73 olarak elde edilmiştir. Tüm katkı oranları için şampiyon hücrelere ait PV parametreler Tablo 4.7'de verilmiştir.

Yüksek verimliliğe sahip PSC'lerde ticarileşmesinin önündeki ana engellerden biri de ileri ve geri besleme durumlarında iyon akümülyasyonu ve iyon göçüne karşı gösterdiği direnci temsil eden histeresiz indisidir (HI). Geri ve ileri tarama yönleri arasındaki etkinin araştırıldığı ve Şekil 4.29'da verilen J-V eğrilerinde BMPyBF₄ katkısı ile HI değeri 0,026'den 0,008 değerine azalarak ihmal edilebilir bir düzeye gelmiştir. Kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı PSC'ye ait ileri tarama koşullarında alınan J-V parametreleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Bir PV aygıtın ticarileşmesi aşamasında anlık verimin yanında zamana bağlı olarak kararlı bir verim sunması da önemli bir kriterdir. ISOS-L-1 protokollerine [273] göre normal atmosferde 0,2 sn aralıklarla 200 sn boyunca gerçekleştirilen MPP ölçümleri Şekil 4.30'da verilmiştir. Kontrol hücrenin PCE değerinde ilk 30 sn'de hızlı bir azalma meydana gelirken katkılı hücre oldukça kararlı bir davranış sergilemiştir. Kontrol hücresi için ortalama PCE değeri $\%21,4 \pm 0,15$ olurken %0,5 BMPyBF₄ katkılı hücre için $\%23,6 \pm 0,06$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar J-V eğrilerinden elde edilen sonucu destekler niteliktedir.

Şekil 4.31'de gösterildiği üzere 300-850 nm dalgaboyu arasında kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı PSC'lere ait dalgaboyuna bağlı fotonların akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) spektrumları ve teorik olarak hesaplanan J_{sc} değerlerinden oluşturulan integre J_{sc} (J_{int}) eğrileri verilmiştir.

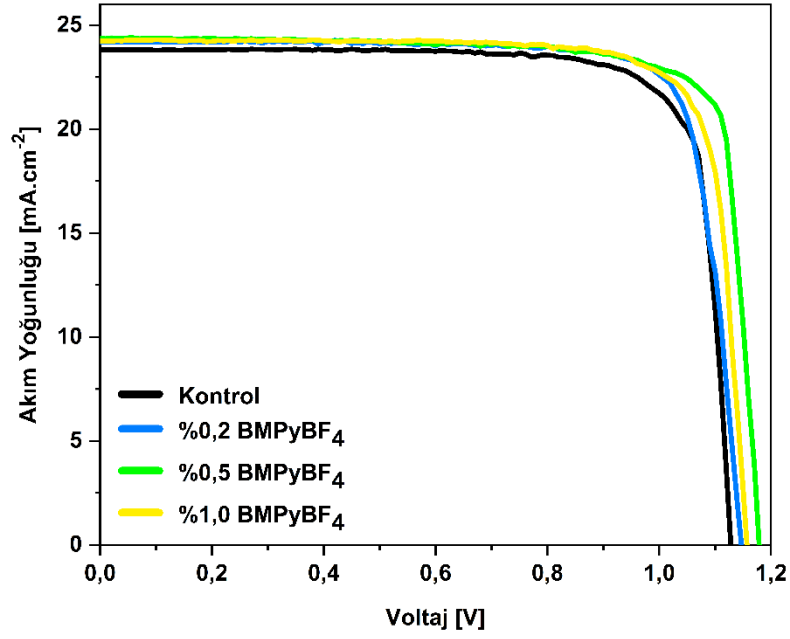
Kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı aygıtlar benzer spektral özelliklere sahiptir ve geniş bir spektral bölgede yüksek *IPCE* değerleri (>%90) göstermektedir. *IPCE* spektrumlarında ~780 nm civarında elde edilen onset değeri, soğurum ve PL analizlerini destekler niteliktedir. Kontrol numunesinde 22,63 mA.cm⁻² ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı PSC’de ise; 23,28 mA.cm⁻² *J_{int}* değeri elde edilmiştir. Bu değerler J-V ölçümlerinden elde edilen *J_{SC}* değerleri ile tutarlılık göstermektedir.

Tablo 4.7. *En iyi performans gösteren PSC’lere ait J-V parametreleri.*

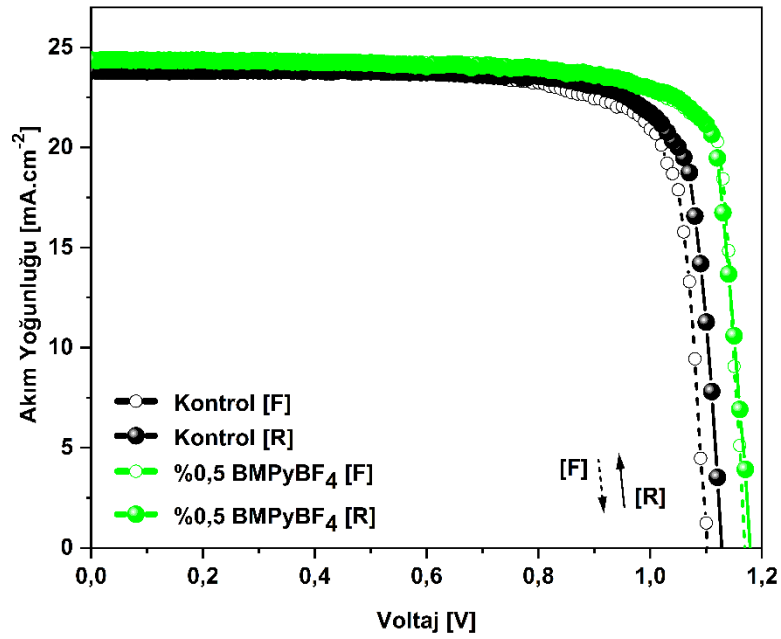
Hücre	V _{OC} [V]	J _{SC} [mA.cm ⁻²]	J _{int} [mA.cm ⁻²]	FF [%]	PCE _{ort} [%]	PCE _{maks} [%]
Kontrol	1,13	23,83	22,63	80,84	21,14	21,73
Perovskite+%0,2 BMPyBF ₄	1,15	24,19	-	81,57	22,33	22,63
Perovskite+%0,5 BMPyBF ₄	1,18	24,37	23,28	82,01	23,16	23,56
Perovskite+%1,0 BMPyBF ₄	1,16	24,24	-	81,60	22,56	22,89
* PCE _{maks} değerleri geri besleme koşullarında alınmıştır.						

Tablo 4.8. *İleri taramada alınan J-V parametreleri.*

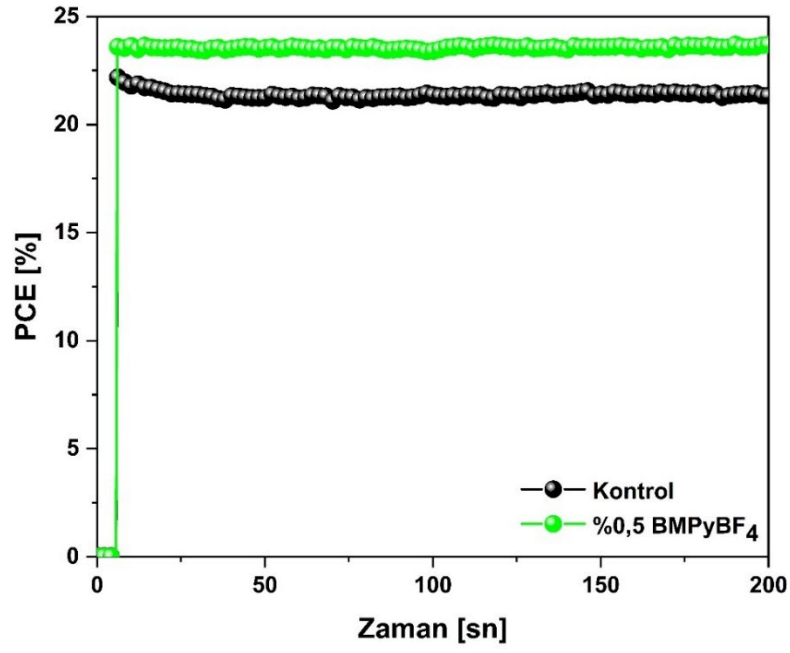
Hücre	V _{OC} [V]	J _{SC} [mA.cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]	HI
Kontrol	1,10	23,93	80,28	21,17	0,026
Perovskite+%0,5 BMPyBF ₄	1,17	24,47	81,66	23,36	0,008
* I-V ölçümleri ileri besleme koşullarında alınmıştır.					



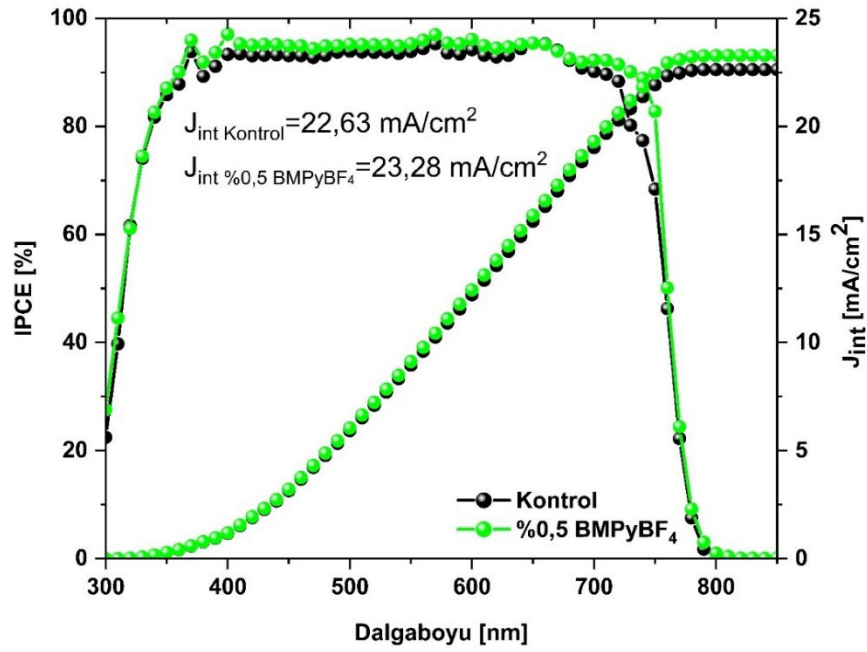
Şekil 4.28. Kontrol ve %0,2, %0,5 ve %1,0 BMPyBF₄ katkılı olmak üzere en iyi performansa sahip PSC'lere ait J-V eğrileri.



Şekil 4.29. AM1.5 G ışık altında en iyi performansa ait kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ aygıtlarının ileri ve geri taramada alınan J-V eğrileri. *Aktif alan 0,09 cm² olup geri taramalar kesikli çizgi ile gösterilmiştir.



Şekil 4.30. En iyi performansa ait kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı aygıtların MPP ön-geriliminde zamana bağlı PCE değerleri.



Şekil 4.31. Kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı en iyi performansa sahip aygıtlara ait IPCE spektrumları ve integre J_{SC} eğrileri.

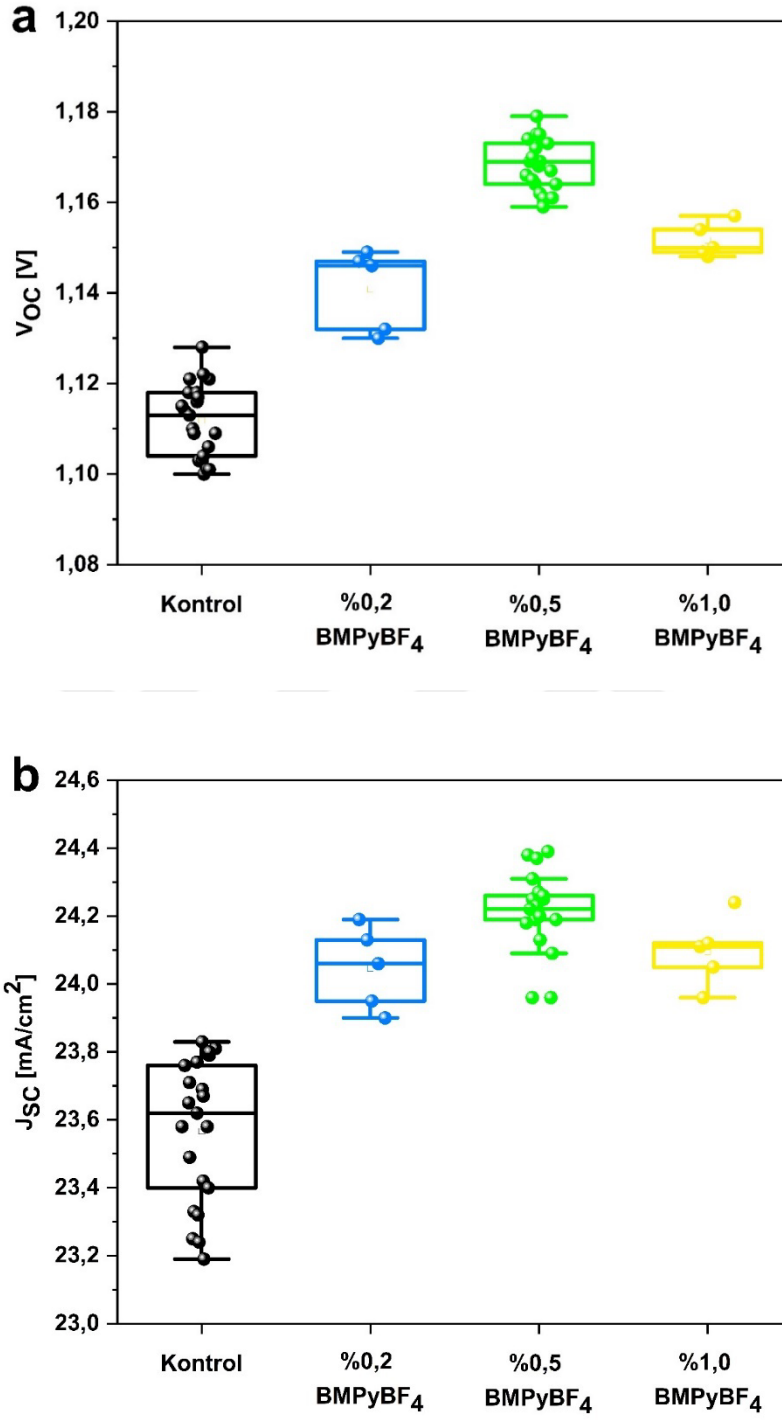
Şekil 4.32’de kontrol, %0,2, %0,5 ve %1,0 BMPyBF₄ katkılı PSC’lere ait V_{OC} , J_{SC} , FF ve PCE değerleri sunulmaktadır. Her hücre türünden 5-20 adet üretilerek tekrarlanabilirlikleri incelenmiştir.

Şekil 4.32. (a)’da verilen katkı oranına göre V_{OC} değişim kutu grafiğine göre, kontrol, %0,2 BMPyBF₄, %0,5 BMPyBF₄ ve %1,0 BMPyBF₄ katkılı PSC’lere ait ortalama V_{OC} değerleri sırasıyla 1,11 V, 1,14 V, 1,17 V ve 1,15 V değerleri elde edilmiştir. En yüksek V_{OC} değerinin yine %0,5 katkı değerinde elde ediliyor olması perovskite HTL arayüzey kusurlarının azalıp, arayüzey rekombinasyonun etkisinin minimize edilmesine atfedilebilir.

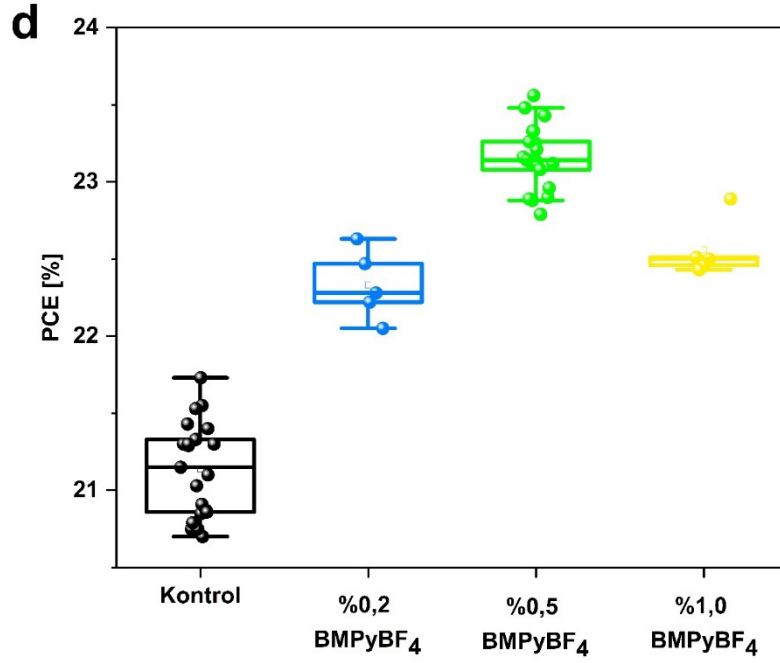
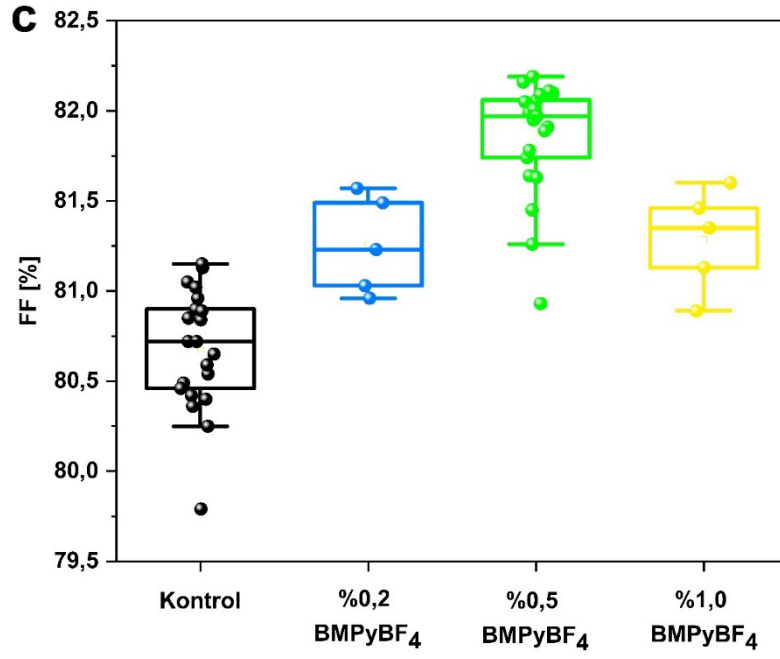
Şekil 4.32 (b)’de BMPyBF₄ eklenmesiyle J_{SC} değerlerinde belirgin bir artış görülmektedir, özellikle %0,5 konsantrasyonla en yüksek değer elde edilmiştir. Bu artış, daha kaliteli bir yük taşıma kapasitesi ve azalan rekombinasyon kayıplarından kaynaklanmaktadır. Ancak %1,0 katkı konsantrasyonunda J_{SC} artış trendi görülmemiş olup aksine düşüş meydana gelmiştir. Bu da fazla katkının opto-elektronik özelliklerde olduğu gibi fotovoltaiik özellikleri de olumsuz etkilediğini göstermektedir.

Şekil 4.32 (c)’de kontrol grubuna göre BMPyBF₄ katkısı ile FF değerinde genel bir iyileşme görülmektedir. En belirgin iyileşme %0,5 konsantrasyonda elde edilmiştir. Ancak %1,0 konsantrasyonda FF değerinde bir miktar düşüş görülmektedir. Bu durum, %0,5 konsantrasyonunun hücre içindeki taşıma dinamiklerini iyileştirdiği ve tuzak durumlarını etkin bir şekilde pasivize ettiğini, %1,0’ın ise optimum değerden fazla perovskite katkısından dolayı taşıma mekanizmasında olumsuz etkilere neden olabileceğini göstermektedir.

Şekil 4.32 (d)’de kontrol grubuna göre PCE değerlerinde BMPyBF₄ katkısı ile bir miktar artma gözlemlenirken, %1,0 BMPyBF₄ katkısı ile bir miktar azalma meydana gelmiştir. PCE_{ort} değerleri kontrol hücrelerinde 21,14 iken, %0,2 BMPyBF₄ katkılı hücrelerde 22,33, %1,0 BMPyBF₄ katkılı hücrelerde 22,56 ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı hücrelerde ise 23,16 ile en yüksek PCE değeri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar tüm hücreler için iyi bir tekrarlanabilirlik sunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.32. Kontrol ve BMPyBF₄ ile katkılı perovskite aygıtlar için **(a)** açık devre voltajı (V_{oc}), **(b)** kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) istatistiksel dağılımını gösteren kutu grafikleri.

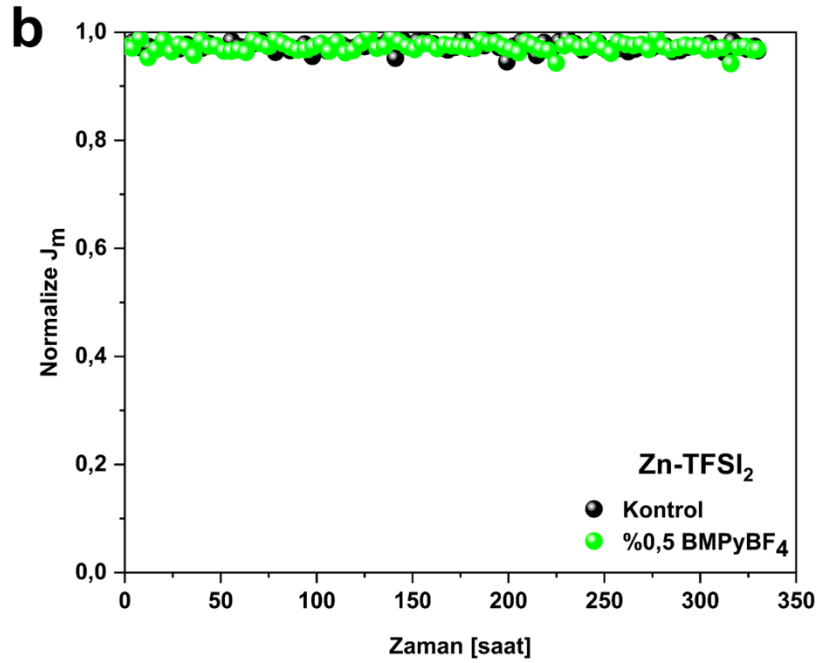
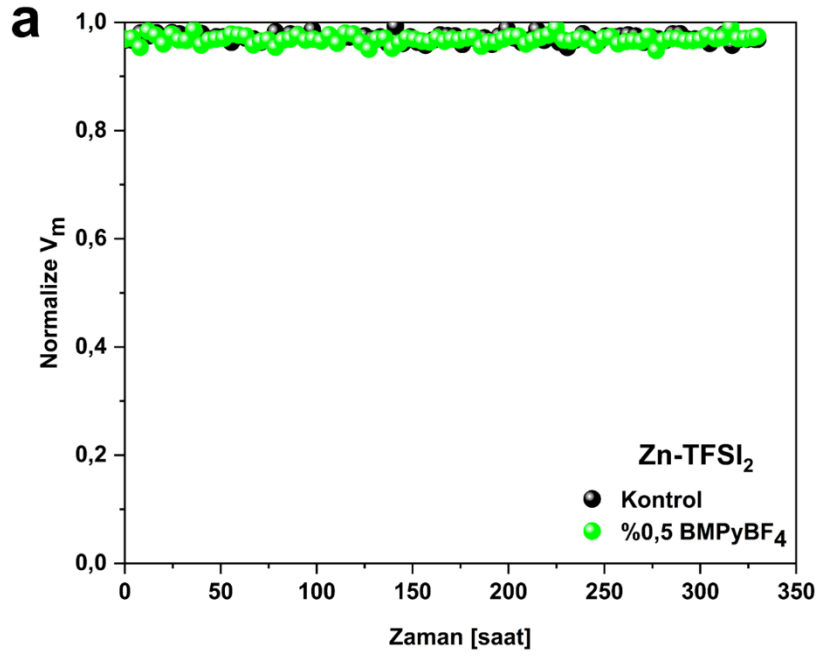


Şekil 4.32. devamı Kontrol ve BMPyBF₄ ile katkı perovskite aygıtlar için (c) % FF ve (d) güç dönüşüm verimliliğinin (PCE) istatistiksel dağılımını gösteren kutu grafikleri.

Hücre üretim aşamasında iyon göçüne neden olan Li^+ iyonunun etkisini minimize etmek ve İS katkısının etkisini daha net bir şekilde gözlemleyebilmek amacıyla spiro-OMeTAD malzemesinde katkı malzemesi olarak Li-TFSI yerine Zn-TFSI₂ kullanılmıştır. Kararlılık testleri, ilgili hücreler üzerinden gerçekleştirilmiş olup, operasyonel koşullarda ISOS protokollerine göre gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.33'te sunulmaktadır. 300 saat boyunca takip edilen gerek kontrol gerekse katkılı hücrelerde kayda değer bir verim kaybı gözlemlenmemiştir. Spesifik olarak, Zn-TFSI₂ içeren kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı PSC'lerde 330 saatin sonunda ilk verimlilik değerlerinin sırasıyla %98 ve %99'u korunmuştur. Bu durumda İS katkısının hücre kararlılığı üzerindeki etkisini görmek imkansızdır. Bu sebeple kararlılık analizi gerçekleştirilecek hücrelerin Li-TFSI katkılı spiro-OMeTAD ile üretilmesine karar verilmiştir.

Şekil 4.34'te herhangi bir enkapsülasyon yapılmamış ve 25 °C'de ISOS protokollerine göre sürekli ışınlama maruz kalan kontrol ve %0,5 BMPyBF₄ katkılı PSC'lere ait kararlılık testlerinde normalize edilmiş parametreler verilmektedir. %0,5 BMPyBF₄ katkılı hücrede 1069 saatin sonra ilk verimliliğin ~%99'unu korurken, kontrol hücresinde 528 saatin sonunda ilk verimliliğinin ~%33'ünü kaybettiği tespit edilmiştir.

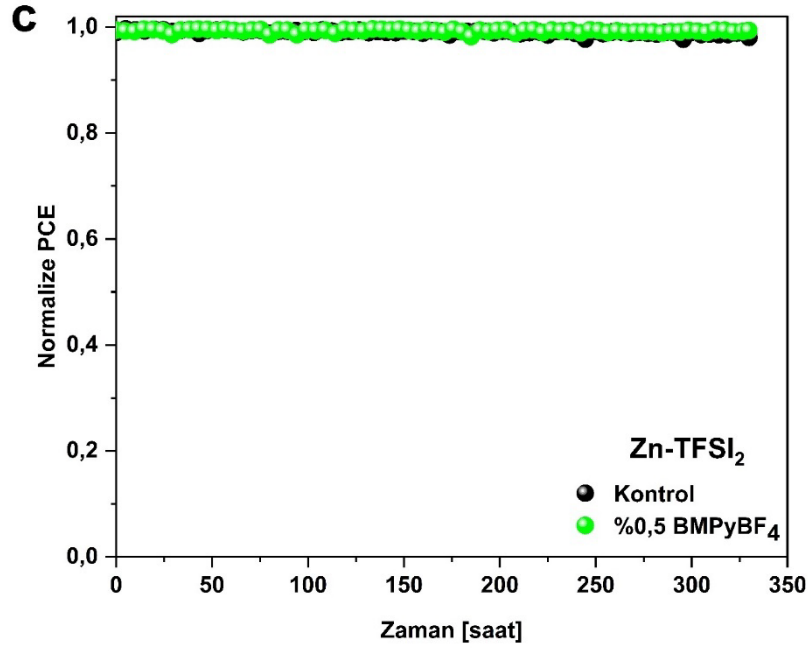
Üretilen aygıtların fotovoltaiik performans parametrelerinin termal stres altında zamana bağlı değişimini incelemek amacıyla raf ömrü kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.35). 65 °C sıcaklıkta yapılan kararlılık testlerinde elde edilen PV parametreleri incelendiğinde, kontrol grubu aygıtlarda PCE değerinin 96 saat gibi kısa bir sürede ~%41'e düştüğü gözlemlenmiştir. Buna karşılık, %0,5 BMPyBF₄ katkılı aygıtlarda ise 220 saat sonunda verimlilik kaybı, başlangıç verimliliğinin %60'ından fazlasını koruyarak daha düşük bir seviyeye gerilemiştir. Bu bulgular, katkının perovskite tabakasının termal kararlılığını artırarak bozulmayı geciktirdiğini ve genel aygıt performansını koruduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, %0,5 BMPyBF₄ katkısının aygıt kararlılığı ve performansında belirgin bir iyileşme sağladığını göstermektedir. Ayrıca, katkının termal stres altındaki aygıtlar üzerinde olumlu bir etkisi olduğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.33. *FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Ag* ve *FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄/Spiro-OMeTAD/Ag* mimarilerine sahip PSC'lere ait zamana bağlı **(a)** V_m **(b)** J_m grafikleri.

*Spiro-OMeTAD malzemesine tBP ile Zn-TFSI₂ katkılanmıştır.

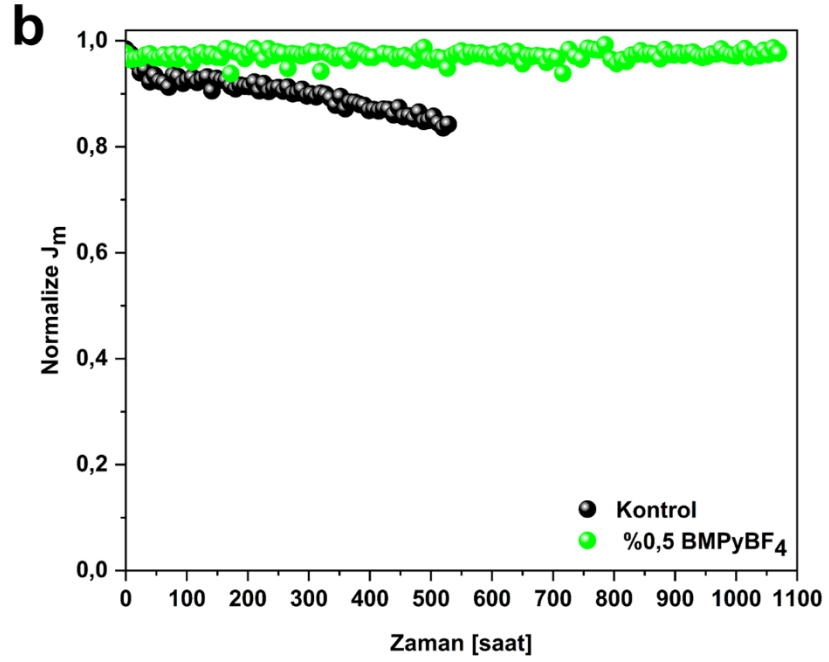
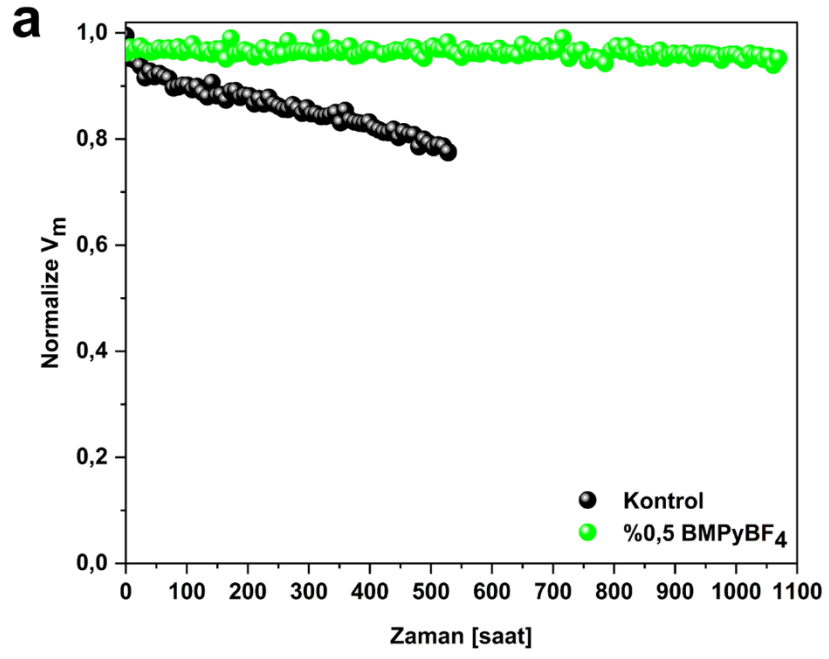
**Aygıtlara herhangi bir enkapsülasyon işlemi uygulanmamıştır.



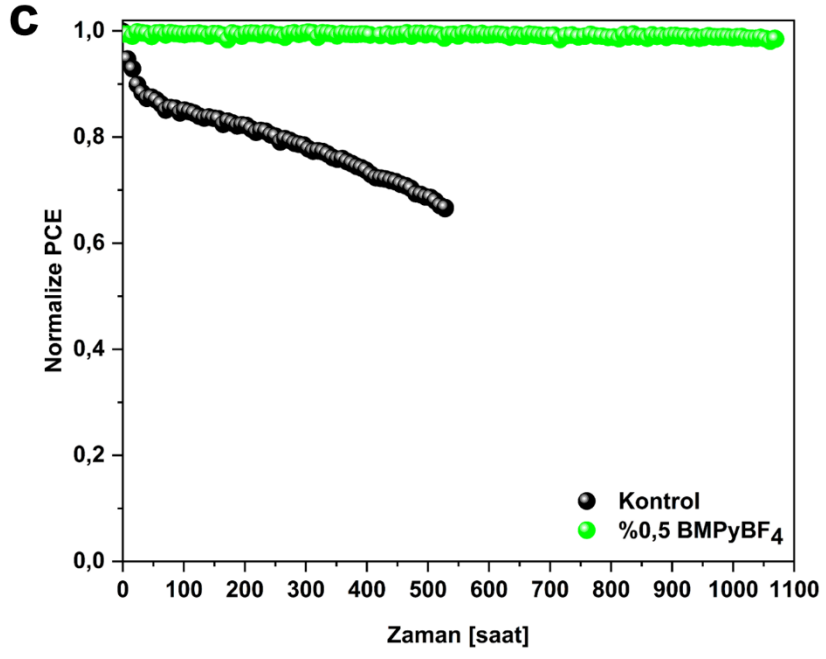
Şekil 4.33. devamı *FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Ag ve FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Perovskite+%0,5 BMPyBF₄/Spiro-OMeTAD/Ag mimarilerine sahip PSC'lere ait zamana bağlı (c) normalize PCE grafikleri.*

**Spiro-OMeTAD malzemesine tBP ile Zn-TFSI₂ katkılanmıştır.*

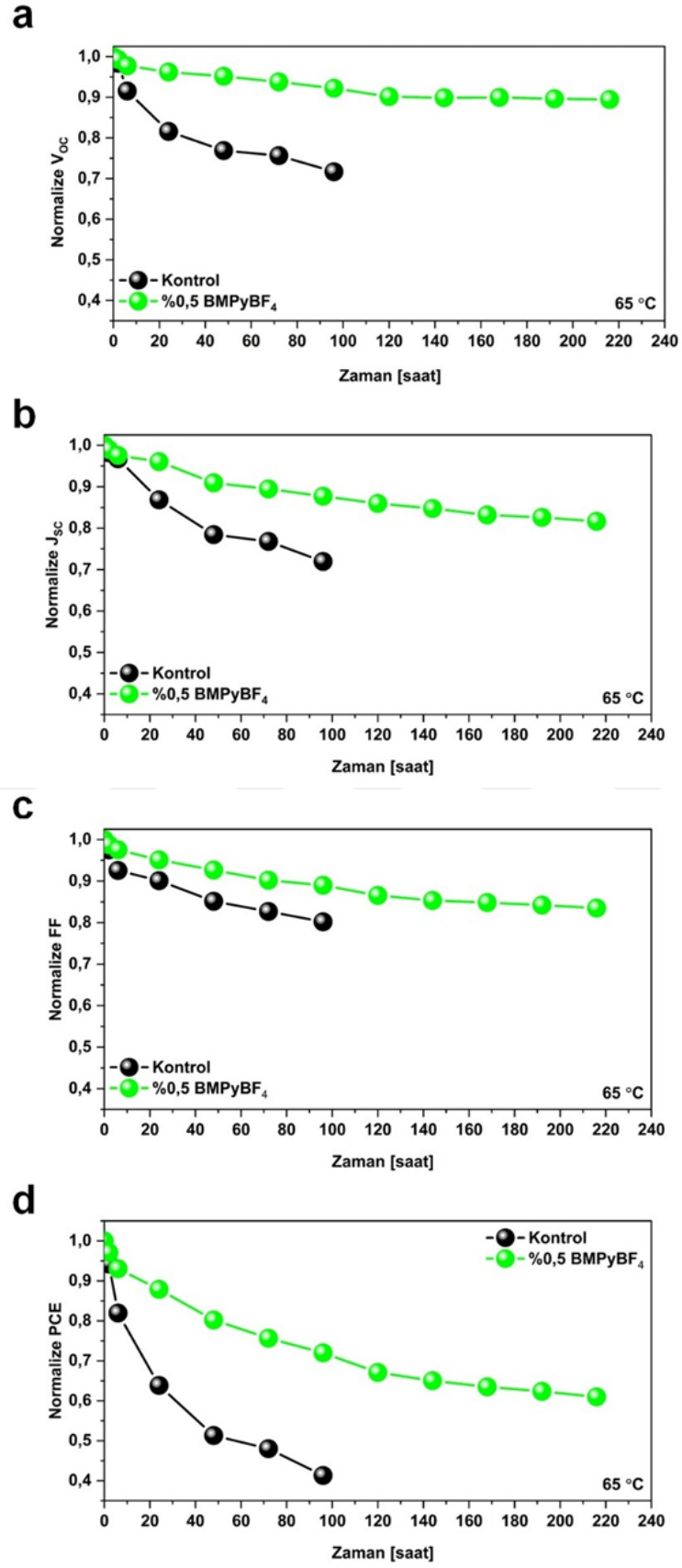
***Aygıtlara herhangi bir enkapsülasyon işlemi uygulanmamıştır.*



Şekil 4.34. Operasyonel koşullarda aygıt kararlılığının (a) V_{oc} , (b) J_{sc} olmak üzere PV parametreleri üzerine etkisi.



Şekil 4.34. devamı Operasyonel koşullarda aygıt kararlılığının (c) PCE parametresi üzerine etkisi.



Şekil 4.35. Normal atmosferde 65 °C sürekli tavlama koşullarında aygıt termal kararlılığının (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF, (d) PCE olmak üzere PV parametreleri üzerine etkisi.

5. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu bölümde tez çalışması kapsamında elde edilen verilerin genel bir değerlendirmesi ve gelecek çalışmalar için öneriler sunulmuştur.

Bu tez çalışması, PSC'lerin perovskite çözeltisine İS katkılama yöntemiyle pasivasyonunu, yük taşıma kinetiklerinin iyileştirilmesini ve bu sayede kararlılık ile PV performansının artırılmasına yönelik çalışmalara odaklanmıştır. Tez çalışması kapsamında düzlemsel n-i-p mimarisinde üçlü katyon $\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,9}\text{MA}_{0,1})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,9}\text{Br}_{0,1})_3$ stokiyo metrisine sahip PSC'lerin bulk ve yüzey kusurların pasivizasyonu amacıyla perovskite çözeltisine mmolce %0,2, %0,5, %1,0 ve %2,0 olmak üzere farklı konsantrasyonlarda BMPyBF₄ katkılanması yapılarak verim ve kararlılığı üzerine etkileri araştırılmıştır. Üretilen ince film tabakaların ve güneş hücrelerin yapısal, morfolojik, optik, optoelektronik özellikleri ve PV performansları sistematik olarak bir dizi karakterizasyon teknikleri ile araştırılmıştır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen genel bulgular göz önünde bulundurulduğunda;

[i] Yüksek PV performansına sahip güneş hücreleri optimize edilmiş konsantrasyonlara sahip perovskite+İS katkısı ile üretilebilmektedir. İstenilen optoelektronik özellikler için siyah faz olarak adlandırılan foto-aktif perovskite fazı tüm numunelerde elde edilmiştir. Farklı İS katkı oranları ile en zayıf tane sınırı bölgeleri olan tane sınırlarında ve film yüzeyinde biriken reaksiyona girmemiş PbI₂ fazını modüle edilebilir olduğu, yapının kararlılığını ve verimliliğini geliştiren 2D/3D hibrit perovskite yapıların elde edildiği XRD, Pole-figure ve GIWAXS analizleri ile karakterize edilmiştir. İS katkısının perovskite kafes yapısının bozulmasına neden olmadığı, katkı miktarı arttıkça $2\theta \sim 12,6^\circ$ de gözlemlenen ve PbI₂ fazına ait pik şiddetinin azalarak sönümlendiği XRD analizinden belirlenmiştir. XRD analizinde PbI₂ pik şiddetindeki önemli azalma 2D perovskite tabaka oluşumunu destekleyen ve BMPyBF₄ katkısının 3D perovskite yüzeyindeki fazlalık PbI₂ ile etkileşime girdiğini göstermektedir.

[ii] Perovskite ince filmlerin morfolojik yapısı ve tüm katmanların kalınlıkları SEM analizleri, yüzey pürüzlülüğü parametreleri AFM analizleri ve yerel yüzey potansiyelleri KPFM analizi ile belirlenmiştir. %2,0 BMPyBF₄ katkılı numune hariç diğer tüm katkı oranlarında yüzey morfolojilerinde üniform bir büyüme gerçekleştiği ve yüzey pürüzlülük değerlerinin ~20 nm arasında gerçekleştiği belirlenmiştir. Tane sınırlarındaki

yüksek CPD değerine sahip İS katkılı hücrenin kontrol hücresine göre daha yüksek bir V_{oc} değeri potansiyeli sunabileceği tespit edilmiştir.

[iii] BMPyBF₄ ile etkileşime giren perovskite filmlerin yüzeyinde elementlerin stokiometrik olarak nasıl bulunduğu XPS analizi ile araştırılmıştır. BMPyBF₄ İS katkılı perovskite numunede Pb 4f piki kontrol perovskite ince film kıyasla daha düşük bağlanma enerjilerine doğru kaymıştır. BMPy⁺ piridinyum grubunun koordine olmayan Pb⁺²'yi pasifleştirmek amacıyla Lewis bazı olarak davrandığı tespit edilmiştir.

[iv] Katkılamanın perovskite ince filmlerin optik özellikleri üzerine etkilerini incelemek amacıyla UV-Vis soğurum ölçümlerinde soğurumda herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak, İS katkılama kaynaklı enerji seviyesindeki kaymasının ve yüzeydeki fazla Pb⁰ türleri ile etkileşimi sonucu yüzeyin daha n-tipine doğru kaydığı görülmüştür. Böylelikle BMPyBF₄ katkısı ile yük ekstraksiyonu, ayırımı ve transferi için daha elverişli bir perovskite yapısı elde edilmiştir.

[v] Moleküller arası yük dağılımının görselleştirilmesini sağlamak amacıyla DFT analizi gerçekleştirilmiştir. Literatürde çok çalışılan BMIM⁺ ile BMPy⁺'nin ESP haritaları karşılaştırıldığında BMPy⁺ kation grubunun perovskite yüzeyindeki kusurları daha etkili bir şekilde pasifleştirilmesini sağlayan daha düzlemsel bir geometri sunduğu simüle edilmiştir. Aynı zamanda BMPyI etkileşimi için I atomu etrafında BMIMI yapısına göre daha yüksek elektron yoğunluğuna ve iyot boşluklarını pasifleştirme daha yüksek bir potansiyele sahip olduğunu DFT analizleri ile gösterilmiştir.

[vi] Perovskite yapısına İS katkısının yük taşıma dinamikleri, yük ekstraksiyon ve rekombinasyon miktarı üzerine etkilerini araştırmak amacıyla PL ve TRPL analizleri gerçekleştirilmiştir. %0,5 BMPyBF₄ katkılı perovskite ince filmde kontrol ve diğer tüm katkı oranlarına göre daha yüksek eksitonik kalitede ince filmler elde edildiği gösterilmiştir. HTL tabakası içermeyen perovskite ince film numunelerinde %0,5 BMPyBF₄ katkılı numunede kontrol numunesine göre; daha uzun bozunum süresi, perovskite yapısında uzun bir yaşam ömrü, iyi bir eksitonik kaliteye ve düşük kusur yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. HTL tabakası içeren numunelerde ise; %0,5 BMPyBF₄ numunesinde 16,50 ns ile ortalama rekombinasyon hızının en düşük değerde olduğu ve böylelikle yük transferinin daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir.

[vii] Perovskite güneş hücrelerinde iyon göçünde İS katkısının rolünü araştırmak amacıyla ToF-SIMS elemental derinlik profilleri araştırılmıştır. İS içerisinde yer alan BMPyN⁺ ve BF₄⁻ yapılarının kontrol numunesinde yer almadığı ve %0,5 BMPyBF₄

katkılı numunede perovskite yüzeyinde ve TiO₂/Perovskite arayüzeylerinde daha yoğun olarak bulunduğu gözlemlenmiştir. İS katkısının bulk yapıdan ziyade perovskite alt ve üst yüzeylerinde konumlandığı belirlenmiştir. Aynı şekilde PbI⁺ iyonuna ait ToF-SIMS 2D yüzey haritalarında %0,5 BMPyBF₄ katkılı ince filmi kontrol ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir şiddette yer alması perovskite tavlama sürecinde I⁻ iyonlarının kontrol film yüzeyinden daha hızlı uzaklaşması ile ilişkilendirilmiştir. Böylelikle, İS katkısı ile yüzey pasivasyonu sağlanarak perovskite ince filmde iyon difüzyonu ve hareketli iyon göçünün baskılanması sağlanmış ve iç kararlılığı artırdığı tespit edilmiştir.

[viii] Hücrelerin operasyonel kararlılık testleri 100 mW/cm⁻² ışık şiddeti yoğunluğuna sahip lamba altında 1000 saati aşan bir süre boyunca test edilmiştir. Aynı şekilde 200 saati aşan termal raf-ömrü kararlılık testleri yüksek sıcaklık değerlerinde (60-65 °C) gerçekleştirilerek BMPyBF₄'ün hücrelerin termal kararlılığını artırdığı tespit edilmiştir. %0,5 BMPyBF₄ katkılı hücrelerin uzun dönemde ve sürekli ışınım ve termal stres altında kontrol numunesine göre daha iyi kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar ışığında ise;

[Öneri i] Tez çalışması kapsamında BMPyBF₄ sadece perovskite yapısına katkılama haricinde farklı fonksiyonlarda (ara yüzey tabakası, Spiro-OMeTAD'a katkı malzemesi olarak vb.) katkı ve arayüzey çalışması olarak kullanımının araştırılması,

[Öneri ii] Farklı anyon ve katyon gruplarına sahip İS moleküllerinin de farklı perovskite kompozisyonlarında denenmesi, İS'lerin perovskite kristal çekirdeklenmesi ve büyüme mekanizmalarındaki spesifik rolünün derinlemesine araştırılması amacıyla in-situ deneylerin artırılması ile verim ve kararlılık artışı için umut verici olması sebebiyle literatüre kazandırılması,

[Öneri iii] İS moleküllerinin çok katmanlı aygıt mimarilerinde, özellikle ETL ve HTL katmanları arasındaki uyumluluğu artırmak için kullanılmasının araştırılması,

[Öneri iv] İS moleküllerinin farklı solvent sistemlerinde çözünürlüğü ve kimyasal etkileşimlerinin incelenmesi üretim süreçlerinin iyileştirilmesine katkı sağlayabilir.

[Öneri v] İS moleküllerinin tandem güneş hücrelerinde kullanılabilirliği ve farklı katmanlar arasında uyum sağlayıcı olarak etkilerinin araştırılması,

[Öneri vi] İS moleküllerinin düşük maliyetli üretim yöntemleri ile entegrasyonunun araştırılması ve ticari olarak ölçeklenebilirlik çalışmalarının yapılması öneri olarak sunulabilir.



KAYNAKÇA

- [1] http-1: <https://elements.visualcapitalist.com/the-history-of-energy-transitions/> (Erişim tarihi: 06.10.2024)
- [2] http-2: <https://sdgs.un.org/goals> (Erişim tarihi: 11.10.2024)
- [3] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, doi: 10.1021/ja809598r.
- [4] Y. Miao *et al.*, (2023). Green solvent enabled scalable processing of perovskite solar cells with high efficiency, *Nat. Sustain.*, vol. 6, pp. 1465-1473, doi: 10.1038/s41893-023-01196-4.
- [5] S. Ma, G. Yuan, Y. Zhang, N. Yang, Y. Li, and Q. Chen, (2022). Development of encapsulation strategies towards the commercialization of perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 13–55, doi: 10.1039/d1ee02882k.
- [6] A. E. Becquerel, (1839). Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques, *Comptes Rendus L'Academie des Sci.*, vol. 9, pp. 145–149.
- [7] A. E. Becquerel, (1839). M  moire sur les effets   lectriques produits sous l'influence des rayons solaires, *Comptes Rendus L'Academie des Sci.*, vol. 9, pp. 561–567.
- [8] R. E. W. G. Adams and Day, (1877). The action of light on selenium, *Proc. R. Soc. London*, vol. A25, pp. 313–349.
- [9] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677, doi: 10.1063/1.1721711.
- [10] http-3: <https://www.factmr.com/report/photovoltaics-market> (Erişim tarihi: 10.12.2024)
- [11] http-4: <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-elektrik> (Erişim tarihi: 11.10.2024)
- [12] http-5: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html> (Erişim tarihi: 29/07/2024)
- [13] D. M. Bagnall and M. Boreland, (2008). Photovoltaic technologies, *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4390–4396, doi: 10.1016/j.enpol.2008.09.070.
- [14] Mehmet Cem řahiner, (2018). Advanced electrical characterization of organic–inorganic hybrid perovskite solar cells by impedance spectroscopy, (MSc Thesis) Middle East Technical University, 2018.
- [15] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, and A. Khare, (2020). A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status, *Sol. Energy*, vol. 198, no. December 2019, pp. 665–688, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.080.

- [16] A. Urbina, (2020). The balance between efficiency, stability and environmental impacts in perovskite solar cells: a review, *JPhys Energy*, vol. 2, no. 2, doi: 10.1088/2515-7655/ab5eee.
- [17] Y. Liu *et al.*, (2019). Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%, *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 6, doi: 10.1126/sciadv.aaw2543.
- [18] W. Xiang *et al.*, (2019). Europium-doped CsPbI₂Br for stable and highly efficient inorganic perovskite solar cells, *Joule*, vol. 3, no. 1, pp. 205–214, doi: 10.1016/j.joule.2018.10.008.
- [19] E. Akman *et al.*, (2022). The effect of B-site doping in all-inorganic CsPbI_xBr_{3-x} absorbers on the performance and stability of perovskite photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, vol. 16, no. 2, pp. 372–403, doi: 10.1039/d2ee01070d.
- [20] S. Akin *et al.*, (2022). Robust nonspiro-based hole conductors for high-efficiency perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 45, doi: 10.1002/adfm.202205729.
- [21] J. Y. Seo *et al.*, (2021). Dopant engineering for spiro-OMeTAD hole-transporting materials towards efficient perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 45, pp. 1–7, doi: 10.1002/adfm.202102124.
- [22] J. Suo *et al.*, (2024). Multifunctional sulfonium-based treatment for perovskite solar cells with less than 1% efficiency loss over 4,500-h operational stability tests, *Nat. Energy*, vol. 9, no. 2, pp. 172–183, doi: 10.1038/s41560-023-01421-6.
- [23] F. Zhang and K. Zhu, (2020). Additive engineering for efficient and stable perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 13, pp. 1–26, doi: 10.1002/aenm.201902579.
- [24] S. M. Park *et al.*, (2023). Engineering ligand reactivity enables high-temperature operation of stable perovskite solar cells, *Science*, vol. 381, no. 6654, pp. 209–215, doi: 10.1126/science.adi4107.
- [25] <https://www.idtechex.com/en/research-report/perovskite-photovoltaics-2018-2028/541> (Erişim tarihi: 12.12.2024)
- [26] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (10.01.2025)
- [27] J. Jean, (2017). Performance limits for colloidal quantum dot and emerging thin-film solar cells, Massachusetts Institute of Technology.
- [28] M. Xiao *et al.*, (2014). A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 37, pp. 9898–9903, doi: 10.1002/anie.201405334.
- [29] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, (2014). Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, doi: 10.1038/nmat4014.
- [30] N. Ahn, D. Y. Son, I. H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N. G. Park, (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., vol. 137, no. 27, pp. 8696–8699, doi: 10.1021/jacs.5b04930.

- [31] J. Y. Jeng *et al.*, (2013). CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells, *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 3727–3732, doi: 10.1002/adma.201301327.
- [32] D. Shen *et al.*, (2014). Understanding the solvent-assisted crystallization mechanism inherent in efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 48, pp. 20454–20461, doi: 10.1039/c4ta05635c.
- [33] M. Lv *et al.*, (2015). A promising alternative solvent of perovskite to induce rapid crystallization for high-efficiency photovoltaic devices, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 26, pp. 20521–20529, doi: 10.1039/c4ra16253f.
- [34] W. Nie *et al.*, (2015). High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains, *Science*, vol. 347, no. 6221, pp. 522–526.
- [35] Y. Liu *et al.*, (2019). Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%, *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 1–9, doi: 10.1126/sciadv.aaw2543.
- [36] Y. Liu *et al.*, (2020). Stabilization of highly efficient and stable phase-pure FAPbI₃ perovskite solar cells by molecularly tailored 2D-overlayers, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 36, pp. 15688–15694, doi: 10.1002/anie.202005211.
- [37] J. R. Bautista-quijano, Y. Vaynzof, O. Telschow, F. Paulus, and J. R. Bautista-, (2023). Solvent-antisolvent interactions in metal halide perovskites, *Chem. Commun.*, vol. 59, pp. 10588–10603, doi: 10.1039/d3cc02090h.
- [38] X. Li *et al.*, (2016). A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells, *Science*, vol. 353, no. 6294, pp. 58–62, doi: 10.1126/science.aaf8060.
- [39] N. K. Noel *et al.*, (2014). Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites, *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 9815–9821, doi: 10.1021/nn5036476.
- [40] T. Li, Y. Pan, Z. Wang, Y. Xia, Y. Chen, and W. Huang, (2017). Additive engineering for highly efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells: Recent advances and perspectives, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 25, pp. 12602–12652, doi: 10.1039/c7ta01798g.
- [41] P. Schulz, D. Cahen, and A. Kahn, (2019). Halide perovskites: Is it all about the interfaces?, *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 5, pp. 3349–3417, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00558.
- [42] V. Kumar *et al.*, (2024). Molecular modification of spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-based dopant-free hole transporting materials for perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, vol. 12, no. 14, pp. 8370–8380, doi: 10.1039/d3ta07851e.
- [43] A. Siddiqui *et al.*, (2024). Molecularly engineered multifunctional bridging layer derived from dithiafulavene capped spiroxanthene for stable and efficient perovskite solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 16, no. 13, pp. 16213–16223, doi: 10.1021/acsami.3c19619.

- [44] M. Ebic *et al.*, (2024). Pseudohalide-based ionic liquids: Advancing crystallization kinetics and optoelectronic properties in all-inorganic perovskite solar cells, *Small*, vol. 2404190, pp. 1–12, doi: 10.1002/sml.202404190.
- [45] P. K. Kung *et al.*, (2018). A review of inorganic hole transport materials for perovskite solar cells, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 1–35, doi: 10.1002/admi.201800882.
- [46] S. S. Shin, S. J. Lee, and S. Il Seok, (2019). Metal oxide charge transport layers for efficient and stable perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 47, pp. 1–30, doi: 10.1002/adfm.201900455.
- [47] E. Raza, F. Aziz, and Z. Ahmad, (2018). Stability of organometal halide perovskite solar cells and role of HTMs: Recent developments and future directions, *RSC Adv.*, vol. 8, no. 37, pp. 20952–20967, doi: 10.1039/c8ra03477j.
- [48] A. Abrusci, S. D. Stranks, P. Docampo, H. L. Yip, A. K. Y. Jen, and H. J. Snaith, (2013). High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers, *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3124–3128, doi: 10.1021/nl401044q.
- [49] R. Qiao and L. Zuo, (2018). Self-assembly monolayers boosting organic-inorganic halide perovskite solar cell performance, *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 4, pp. 387–400, doi: 10.1557/jmr.2017.477.
- [50] W. Hui *et al.*, (2020). Red-carbon-quantum-dot-doped SnO₂ composite with enhanced electron mobility for efficient and stable perovskite solar cells, *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 4, pp. 1–9, doi: 10.1002/adma.201906374.
- [51] T. Niu *et al.*, (2021). Ionic liquids-enabled efficient and stable perovskite photovoltaics: progress and challenges, *ACS Energy Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 1453–1479, doi: 10.1021/acsenenergylett.0c02696.
- [52] E. Akman and S. Akin, (2021). Poly(N,N'-bis-4-butylphenyl-N,N'-bisphenyl)benzidine-based interfacial passivation strategy promoting efficiency and operational stability of perovskite solar cells in regular architecture, *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 2, doi: 10.1002/adma.202006087.
- [53] http://www.empa.ch/documents/56164/28988380/Empa_EQ83_EN_Web.pdf/a8130bda-30c2-4e4c-bf90-12d393543975 (Erişim tarihi: 05.01.2025)
- [54] D. Weber, (1978). CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-system mit kubischer perowskitstruktur/ CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-system with cubic perovskite structure, *Zeitschrift für Naturforsch. B*, vol. 33, no. 12, pp. 1443–1445, [Online]. Available: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/znb-1978-1214/html>
- [55] A. C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos, (1999). Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors, *Sci. AAAs*, vol. 286, no. 5441, pp. 945–947, doi: 10.1126/science.286.5441.945.
- [56] K. D. Karlin, *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 43. doi: 10.1002/9780470166444.

- [57] K. Chondroudis and D. B. Mitzi, (1999). Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers, *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3028–3030, doi: 10.1021/cm990561t.
- [58] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy, (1994). Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure, *Nature*, vol. 369, no. 6480, pp. 467–469, doi: 10.1038/369467a0.
- [59] S. Gholipour and M. Saliba, (2019). Bandgap tuning and compositional exchange for lead halide perovskite materials, in *Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials*, Elsevier Inc., 2019, pp. 1–22. doi: 10.1016/B978-0-12-814727-6.00001-3.
- [60] V.M. Goldschmidt, (1926). Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*, vol. 15, no. 477, pp. 477–485, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- [61] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, (2008). Formability of ABX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) halide perovskites, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 64, no. 6, pp. 702–707, doi: 10.1107/S0108768108032734.
- [62] Z. Yang *et al.*, (2020). Review on practical interface engineering of perovskite solar cells: From efficiency to stability, *Sol. RRL*, vol. 4, no. 2, pp. 1–16, doi: 10.1002/solr.201900257.
- [63] Z. Li, M. Yang, J. S. Park, S. H. Wei, J. J. Berry, and K. Zhu, (2016). Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys, *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 284–292, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [64] C. J. Bartel *et al.*, (2019). New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides, *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 2, pp. 1–9, doi: 10.1126/sciadv.aav0693.
- [65] N. Pellet *et al.*, (2014). Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 12, pp. 3151–3157, doi: 10.1002/anie.201309361.
- [66] D. Zheng, T. Zhu, and T. Pauporté, (2020). Using monovalent- To trivalent-cation hybrid perovskites for producing high-efficiency solar cells: Electrical response, impedance, and stability, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 10349–10361, doi: 10.1021/acsaem.0c00884.
- [67] K. Korshunova, L. Winterfeld, W. J. D. Beenken, and E. Runge, (2016). Thermodynamic stability of mixed Pb:Sn methyl-ammonium halide perovskites, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 253, no. 10, pp. 1907–1915, doi: 10.1002/pssb.201600136.
- [68] Y. Su, K. K. Song, M. Zhong, L. Bin Shi, and P. Qian, (2022). Stability and phonon-limited mobility for $CsSnI_3$ and $CsPbI_3$, *J. Alloys Compd.*, vol. 889, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161723.
- [69] Y. B. Shi *et al.*, (2023). First-principles calculations of improving carrier mobility for β - $CsPbI_3$, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 157, no. January, doi:

10.1016/j.mssp.2023.107327.

- [70] L. M. Herz, (2017). Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: Fundamental mechanisms and limits, *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 1539–1548, doi: 10.1021/acsenenergylett.7b00276.
- [71] M. Z. Arno Smets, Klaus Jäger, Olindo Isabella, René van Swaaij, (2016). *Solar energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*, vol. 20. 2016. doi: 10.1007/978-3-642-20951-2_7.
- [72] S.M. Sze, (1969). *Physics of semiconductor devices*.
- [73] S. D. Stranks *et al.*, (2013). Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber, *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, doi: 10.1126/science.1243982.
- [74] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, and N. Miura, (2003). Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Solid State Commun.*, vol. 127, no. 9–10, pp. 619–623, doi: 10.1016/S0038-1098(03)00566-0.
- [75] S. Han *et al.*, (2022). Unveiling the roles of halogen ions in the surface passivation of CsPbI_3 perovskite solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 17, pp. 10184–10192, doi: 10.1039/d2cp00109h.
- [76] Z. Yang *et al.*, (2017). Impact of the halide cage on the electronic properties of fully inorganic cesium lead halide perovskites, *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 7, pp. 1621–1627, doi: 10.1021/acsenenergylett.7b00416.
- [77] Q. Zhao *et al.*, (2020). Size-dependent lattice structure and confinement properties in CsPbI_3 perovskite nanocrystals: Negative surface energy for stabilization, *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 238–247, doi: 10.1021/acsenenergylett.9b02395.
- [78] M. Grischek, (2024). Advancing inorganic perovskite solar cells for application in tandem architectures, (MSc Thesis), der Technischen Universität Berlin.
- [79] H. S. Kim *et al.*, (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–7, doi: 10.1038/srep00591.
- [80] H. J. S. Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N. Murakami, (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–646, doi: 10.1126/science.1228604.
- [81] G. Grancini and M. K. Nazeeruddin, (2019). Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 4–22, doi: 10.1038/s41578-018-0065-0.
- [82] L. Mao, C. C. Stoumpos, and M. G. Kanatzidis, (2019). Two-dimensional hybrid halide perovskites: Principles and promises, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 3, pp. 1171–1190, doi: 10.1021/jacs.8b10851.
- [83] C. Ma *et al.*, (2019). High performance low-dimensional perovskite solar cells based on a one dimensional lead iodide perovskite, *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no.

- 15, pp. 8811–8817, doi: 10.1039/c9ta01859j.
- [84] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, and H. I. Karunadasa, (2014). A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability, *Angew. Chemie-Int. Ed.*, vol. 53, no. 42, pp. 11232–11235, doi: 10.1002/anie.201406466.
 - [85] G. Wu *et al.*, (2019). Fine multi-phase alignments in 2D perovskite solar cells with efficiency over 17% via slow post-annealing, *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 42, pp. 1–11, doi: 10.1002/adma.201903889.
 - [86] G. Wu, R. Liang, M. Ge, G. Sun, Y. Zhang, and G. Xing, (2022). Surface passivation using 2D perovskites toward efficient and stable perovskite solar cells, *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 8, pp. 1–30, doi: 10.1002/adma.202105635.
 - [87] N. Li *et al.*, (2017). Enhanced moisture stability of cesium-containing compositional perovskites by a feasible interfacial engineering, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 20, pp. 1–8, doi: 10.1002/admi.201700598.
 - [88] Y. Hu *et al.*, (2016). Hybrid perovskite/perovskite heterojunction solar cells, *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 5999–6007, doi: 10.1021/acsnano.6b01535.
 - [89] H. S. Yoo and N. G. Park, (2018). Post-treatment of perovskite film with phenylalkylammonium iodide for hysteresis-less perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 179, pp. 57–65, doi: 10.1016/j.solmat.2018.02.015.
 - [90] X. Zheng *et al.*, (2017). Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations, *Nat. Energy*, vol. 2, no. 7, pp. 1–9, doi: 10.1038/NENERGY.2017.102.
 - [91] D. H. Cao, C. C. Stoumpos, O. K. Farha, J. T. Hupp, and M. G. Kanatzidis, (2015). 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 24, pp. 7843–7850, doi: 10.1021/jacs.5b03796.
 - [92] K. Yao, X. Wang, Y. xiang Xu, and F. Li, (2015). A general fabrication procedure for efficient and stable planar perovskite solar cells: Morphological and interfacial control by in-situ-generated layered perovskite, *Nano Energy*, vol. 18, pp. 165–175, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.10.010.
 - [93] F. Wang *et al.*, (2016). Phenylalkylamine passivation of organolead halide perovskites enabling high-efficiency and air-stable photovoltaic cells, *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 45, pp. 9986–9992, doi: 10.1002/adma.201603062.
 - [94] G. Li, T. Zhang, N. Guo, F. Xu, X. Qian, and Y. Zhao, (2016). Ion-exchange-induced 2D–3D conversion of $\text{HMA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3\text{Cl}$ perovskite into a high-quality $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ perovskite, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 43, pp. 13460–13464, doi: 10.1002/anie.201606801.
 - [95] S. Akin, N. Arora, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, R. H. Friend, and M. I. Dar, (2020). New strategies for defect passivation in high-efficiency perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 13, pp. 1–29, doi: 10.1002/aenm.201903090.
 - [96] T. Ozturk, E. Akman, A. E. Shalan, and S. Akin, (2021). Composition engineering of operationally stable CsPbI_2Br perovskite solar cells with a record efficiency

- over 17%, *Nano Energy*, vol. 87, no. March, p. 106157, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106157.
- [97] J. Zhu *et al.*, (2024). Custom-tailored hole transport layer using oxalic acid for high-quality tin-lead perovskites and efficient all-perovskite tandems, *Sci. Adv.*, vol. 10, no. 16, pp. 1–10, doi: 10.1126/sciadv.adl2063.
- [98] M. A. Green *et al.*, (2024). Solar cell efficiency tables (Version 65), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, no. Version 65, pp. 1–13, doi: 10.1002/pip.3867.
- [99] A. Einstein, (1905). Über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heuristischen gesichtspunkt, *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, doi: 10.1002/andp.19053220607.
- [100] A. Einstein, (1905). *Zur elektrodynamik bewegter körper*, vol. 322, no. 10. 1905. doi: 10.1002/andp.19053221004.
- [101] P. Schulz, (2018). Interface design for metal halide perovskite solar cells, *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 1287–1293, doi: 10.1021/acsenenergylett.8b00404.
- [102] S. Akın, (2019). Yeni nesil inorganik nanoparçacıkların sentezi ve boşluk taşıyıcı tabakası olarak perovskit güneş hücreleri uygulamaları, (Doktora Tezi) Eskişehir Teknik Üniversitesi.
- [103] M. Kim *et al.*, (2021). Enhanced electrical properties of Li-salts doped mesoporous TiO₂ in perovskite solar cells, *Joule*, vol. 5, no. 3, pp. 659–672, doi: 10.1016/j.joule.2021.02.007.
- [104] A. Roy *et al.*, (2023). Certified high-efficiency “large-area” perovskite solar module for Fresnel lens-based concentrated photovoltaics, *iScience*, vol. 26, no. 3, p. 106079, doi: 10.1016/j.isci.2023.106079.
- [105] L. K. Reb *et al.*, (2023). Space- and post-flight characterizations of perovskite and organic solar cells, *Sol. RRL*, vol. 2300043, doi: 10.1002/solr.202300043.
- [106] S. Mazumdar, Y. Zhao, and X. Zhang, (2021). Stability of perovskite solar cells: Degradation mechanisms and remedies, *Front. Electron.*, vol. 2, no. August, pp. 1–34, doi: 10.3389/felec.2021.712785.
- [107] Y. Jiang *et al.*, (2019). Reduction of lead leakage from damaged lead halide perovskite solar modules using self-healing polymer-based encapsulation, *Nat. Energy*, vol. 4, no. 7, pp. 585–593, doi: 10.1038/s41560-019-0406-2.
- [108] S. Zhang *et al.*, (2020). Barrier designs in perovskite solar cells for long-term stability, *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 35, pp. 1–49, doi: 10.1002/aenm.202001610.
- [109] B. Conings *et al.*, (2015). Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite, *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 15, pp. 1–8, doi: 10.1002/aenm.201500477.
- [110] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, (2013). Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties, *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, doi: 10.1021/ic401215x.

- [111] D. H. Fabini *et al.*, (2016). Reentrant structural and optical properties and large positive thermal expansion in perovskite formamidinium lead iodide, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 49, pp. 15392–15396, doi: 10.1002/anie.201609538.
- [112] M. Saliba *et al.*, (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, doi: 10.1039/c5ee03874j.
- [113] M. E. O’Kane *et al.*, (2021). Perovskites on ice: An additive-free approach to increase the shelf-life of triple-cation perovskite precursor solutions, *ChemSusChem*, vol. 14, no. 12, pp. 2537–2546, doi: 10.1002/cssc.202100332.
- [114] S. N. Habisreutinger, D. P. McMeekin, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, (2016). Research update: Strategies for improving the stability of perovskite solar cells, *APL Mater.*, vol. 4, no. 9, doi: 10.1063/1.4961210.
- [115] B. P. Kore, M. Jamshidi, and J. M. Gardner, (2024). The impact of moisture on the stability and degradation of perovskites in solar cells, *Mater. Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 2200–2217, doi: 10.1039/d3ma00828b.
- [116] A. M. A. Leguy *et al.*, (2015). Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells, *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 9, pp. 3397–3407, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00660.
- [117] C. H. Chiang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and C. G. Wu, (2017). The synergistic effect of H_2O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 3, pp. 808–817, doi: 10.1039/c6ee03586h.
- [118] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, (2015). Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10715–10722, doi: 10.1039/b000000x.
- [119] G. E. Eperon *et al.*, (2015). The importance of moisture in hybrid lead halide perovskite thin film fabrication, *ACS Nano*, vol. 9, no. 9, pp. 9380–9393, doi: 10.1021/acsnano.5b03626.
- [120] P. Docampo and T. Bein, (2016). A long-term view on perovskite optoelectronics, *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 339–346, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00465.
- [121] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. Van Schilfgaarde, and A. Walsh, (2014). Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells, *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2584–2590, doi: 10.1021/nl500390f.
- [122] Z. Zhu *et al.*, (2016). Interaction of organic cation with water molecule in perovskite MAPbI_3 : From dynamic orientational disorder to hydrogen bonding, *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 20, pp. 7385–7393, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02883.
- [123] L. Calìò, M. Salado, S. Kazim, and S. Ahmad, (2018). A generic route of hydrophobic doping in hole transporting material to increase longevity of perovskite solar cells_SI, *Joule*, vol. 2, no. 9, pp. 1800–1815, doi:

10.1016/j.joule.2018.06.012.

- [124] S. Luo and W. A. Daoud, (2015). Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: Mechanisms and material design, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 8992–9010, doi: 10.1039/c4ta04953e.
- [125] X. Yu, Y. Qin, and Q. Peng, (2017). Probe decomposition of methylammonium lead iodide perovskite in N₂ and O₂ by in situ infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, no. 6, pp. 1169–1174, doi: 10.1021/acs.jpca.6b12170.
- [126] B. Philippe *et al.*, (2015). Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures-A photoelectron spectroscopy investigation, *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 1720–1731, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00348.
- [127] S. Pescetelli *et al.*, (2022). Integration of two-dimensional materials-based perovskite solar panels into a stand-alone solar farm, *Nat. Energy*, vol. 7, no. 7, pp. 597–607, doi: 10.1038/s41560-022-01035-4.
- [128] K. Choi, J. Lee, H. Choi, G. W. Kim, H. Il Kim, and T. Park, (2020). Heat dissipation effects on the stability of planar perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 12, pp. 5059–5067, doi: 10.1039/d0ee02859b.
- [129] B. Brunetti, C. Cavallo, A. Ciccio, G. Gigli, and A. Latini, (2016). On the thermal and thermodynamic (in)stability of methylammonium lead halide perovskites, *Sci. Rep.*, vol. 6, no. July, pp. 1–10, doi: 10.1038/srep31896.
- [130] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, (2014). Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 982–988, doi: 10.1039/c3ee43822h.
- [131] Z. Liu *et al.*, (2022). Efficient and stable FA-rich perovskite photovoltaics: From material properties to device optimization, *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 18, pp. 1–35, doi: 10.1002/aenm.202200111.
- [132] E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, and Y. Qi, (2019). Thermal degradation of formamidinium based lead halide perovskites into: Sym-triazine and hydrogen cyanide observed by coupled thermogravimetry-mass spectrometry analysis, *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 28, pp. 16912–16919, doi: 10.1039/c9ta06058h.
- [133] S. Pang *et al.*, (2014). NH₂CH=NH₂PbI₃: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells, *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 1485–1491, doi: 10.1021/cm404006p.
- [134] H. Zhu *et al.*, (2023). Long-term operating stability in perovskite photovoltaics, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 8, no. 9, pp. 569–586, doi: 10.1038/s41578-023-00582-w.
- [135] T. Burwig, W. Fränzel, and P. Pistor, (2018). Crystal phases and thermal stability of co-evaporated CsPbX₃ (X = I, Br) thin films, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 16, pp. 4808–4813, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02059.
- [136] S. W. Lee *et al.*, (2016). UV degradation and recovery of perovskite solar cells, *Sci. Rep.*, vol. 6, no. December, pp. 1–10, doi: 10.1038/srep38150.

- [137] Z. Wang *et al.*, (2022). Recent advances and perspectives of photostability for halide perovskite solar cells, *Adv. Opt. Mater.*, vol. 10, no. 3, doi: 10.1002/adom.202101822.
- [138] F. Lang, O. Shargaieva, V. V. Brus, H. C. Neitzert, J. Rappich, and N. H. Nickel, (2018). Influence of radiation on the properties and the stability of hybrid perovskites, *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 3, pp. 1–22, doi: 10.1002/adma.201702905.
- [139] E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, M. Maeda, Y. Jiang, Z. Hawash, and Y. Qi, (2018). Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability, *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 20, pp. 9604–9612, doi: 10.1039/c8ta03501f.
- [140] R. I. Dawood, A. J. Forty, and M. R. Tubbs, (1965). The photodecomposition of lead iodide, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 284, no. 1397, pp. 272–288, doi: 10.1098/rspa.1965.0063.
- [141] A. Donakowski *et al.*, (2021). Improving photostability of cesium-doped formamidinium lead triiodide perovskite, *ACS Energy Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 574–580, doi: 10.1021/acsenenergylett.0c02339.
- [142] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, (2015). Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics, *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 613–617, doi: 10.1039/c4sc03141e.
- [143] S. Mahesh *et al.*, (2020). Revealing the origin of voltage loss in mixed-halide perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 258–267, doi: 10.1039/c9ee02162k.
- [144] Y. Bai *et al.*, (2022). Initializing film homogeneity to retard phase segregation for stable perovskite solar cells, *Science*, vol. 378, no. 6621, pp. 747–754, doi: 10.1126/science.abn3148.
- [145] D. Lan and M. A. Green, (2022). Combatting temperature and reverse-bias challenges facing perovskite solar cells, *Joule*, vol. 6, no. 8, pp. 1782–1797, doi: 10.1016/j.joule.2022.06.014.
- [146] A. R. Bowring, L. Bertoluzzi, B. C. O'Regan, and M. D. McGehee, (2018). Reverse bias behavior of halide perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 1–7, doi: 10.1002/aenm.201702365.
- [147] L. Bertoluzzi *et al.*, (2021). Incorporating electrochemical halide oxidation into drift-diffusion models to explain performance losses in perovskite solar cells under prolonged reverse bias, *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 1–9, doi: 10.1002/aenm.202002614.
- [148] Z. Ni, S. Xu, and J. Huang, (2021). Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells, *Science*, vol. 371, no. 6532, pp. 1352–1358, doi: 10.1126/science.abd8598.
- [149] J. Wang, X. Duan, and W. J. Yin, (2021). Photoinduced dynamic defects responsible for the giant, reversible, and bidirectional light-soaking effect in

- perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 38, pp. 9328–9335, doi: 10.1021/acs.jpcllett.1c02929.
- [150] D. Luo, R. Su, W. Zhang, Q. Gong, and R. Zhu, (2020). Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 44–60, doi: 10.1038/s41578-019-0151-y.
- [151] B. Xu *et al.*, (2022). Bifunctional spiro-fluorene/heterocycle cored hole-transporting materials: Role of the heteroatom on the photovoltaic performance of perovskite solar cells, *Chem. Eng. J.*, vol. 431, no. August 2021, pp. 1–8, doi: 10.1016/j.cej.2021.133371.
- [152] S. Reichert, Q. An, Y. W. Woo, A. Walsh, Y. Vaynzof, and C. Deibel, (2020). Probing the ionic defect landscape in halide perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, doi: 10.1038/s41467-020-19769-8.
- [153] J. Xue, R. Wang, and Y. Yang, (2020). The surface of halide perovskites from nano to bulk, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, no. 11, pp. 809–827, doi: 10.1038/s41578-020-0221-1.
- [154] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, and F. De Angelis, (2015). Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation, *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 2118–2127, doi: 10.1039/c5ee01265a.
- [155] X. Zhao *et al.*, (2022). Accelerated aging of all-inorganic, interface-stabilized perovskite solar cells, *Science*, vol. 377, no. 6603, pp. 307–310, doi: 10.1126/science.abn5679.
- [156] C. Chen *et al.*, (2020). Arylammonium-assisted reduction of the open-circuit voltage deficit in wide-bandgap perovskite solar cells: The role of suppressed ion migration, *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 8, pp. 2560–2568, doi: 10.1021/acsenenergylett.0c01350.
- [157] L. McGovern *et al.*, (2021). Reduced barrier for ion migration in mixed-halide perovskites, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 13431–13437, doi: 10.1021/acsaem.1c03095.
- [158] S. Yang *et al.*, (2019). Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts, *Science*, vol. 365, no. 6452, pp. 473–478, doi: 10.1126/science.aax3294.
- [159] N. Ahn *et al.*, (2016). Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May, pp. 1–9, doi: 10.1038/ncomms13422.
- [160] Q. Wang *et al.*, (2017). Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films, *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 516–522, doi: 10.1039/c6ee02941h.
- [161] G. F. Samu, Á. Balog, F. De Angelis, D. Meggiolaro, P. V. Kamat, and C. Janáky, (2019). Electrochemical hole injection selectively expels iodide from mixed halide perovskite films, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 27, pp. 10812–10820, doi: 10.1021/jacs.9b04568.
- [162] Z. Ni *et al.*, (2022). Evolution of defects during the degradation of metal halide

- perovskite solar cells under reverse bias and illumination, *Nat. Energy*, vol. 7, no. 1, pp. 65–73, doi: 10.1038/s41560-021-00949-9.
- [163] C. Zhen, T. Wu, R. Chen, L. Wang, G. Liu, and H. M. Cheng, (2019). Strategies for modifying TiO₂ based electron transport layers to boost perovskite solar cells, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, pp. 4586–4618, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06580.
- [164] K. Sakhatskyi *et al.*, (2022). Assessing the drawbacks and benefits of ion migration in lead halide perovskites, *ACS Energy Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 3401–3414, doi: 10.1021/acsenenergylett.2c01663.
- [165] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, and H. Nishino, (2014). Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 16995–17000.
- [166] A. G. Boldyreva *et al.*, (2020). Unraveling the impact of hole transport materials on photostability of perovskite films and p-i-n solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 16, pp. 19161–19173, doi: 10.1021/acsami.0c01027.
- [167] H. Zhu *et al.*, (2021). Low-cost dopant additive-free hole-transporting material for a robust perovskite solar cell with efficiency exceeding 21%, *ACS Energy Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 208–215, doi: 10.1021/acsenenergylett.0c02210.
- [168] M. Bauer *et al.*, (2021). Cyclopentadiene-based hole-transport material for cost-reduced stabilized perovskite solar cells with power conversion efficiencies over 23%, *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 30, doi: 10.1002/aenm.202003953.
- [169] Q. Fu *et al.*, (2022). Ionic dopant-free polymer alloy hole transport materials for high-performance perovskite solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 21, pp. 9500–9509, doi: 10.1021/jacs.2c04029.
- [170] C. H. Lin *et al.*, (2022). Electrode engineering in halide perovskite electronics: Plenty of room at the interfaces, *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 18, doi: 10.1002/adma.202108616.
- [171] H. Back *et al.*, (2016). Achieving long-term stable perovskite solar cells: Via ion neutralization, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1258–1263, doi: 10.1039/c6ee00612d.
- [172] K. Domanski *et al.*, (2016). Not all that glitters is gold: Metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells, *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6306–6314, doi: 10.1021/acsnano.6b02613.
- [173] A. Guerrero *et al.*, (2016). Interfacial degradation of planar lead halide perovskite solar cells, *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 218–224, doi: 10.1021/acsnano.5b03687.
- [174] J. Burschka *et al.*, (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, doi: 10.1038/nature12340.
- [175] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, (2013). Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–8, doi: 10.1038/ncomms3885.

- [176] Y. Zhao *et al.*, (2022). A bilayer conducting polymer structure for planar perovskite solar cells with over 1,400 hours operational stability at elevated temperatures, *Nat. Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 144–152, doi: 10.1038/s41560-021-00953-z.
- [177] <http-9:https://www.fluxim.com/isos-protocols-stability-perovskite-solar-cells%0A> (Erişim tarihi: 15.10.2024)
- [178] Q. Jiang *et al.*, (2019). Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells, *Nat. Photonics*, vol. 13, no. 7, pp. 460–466, doi: 10.1038/s41566-019-0398-2.
- [179] H. Min *et al.*, (2019). Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of a-phase formamidinium lead iodide, *Science*, vol. 366, no. 6466, pp. 749–753.
- [180] Y. Zhao *et al.*, (2022). Inactive (PbI₂)₂RbCl stabilizes perovskite films for efficient solar cells, *Science*, vol. 377, no. 6605, pp. 531–534, doi: 10.1126/science.abp8873.
- [181] M. Saliba *et al.*, (2016). Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance, *Science*, vol. 354, no. 6309, pp. 206–209, doi: 10.1126/science.aah5557.
- [182] M. Jošt *et al.*, (2020). Perovskite solar cells go outdoors: Field testing and temperature effects on energy yield, *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 25, doi: 10.1002/aenm.202000454.
- [183] Q. Emery *et al.*, (2022). Encapsulation and outdoor testing of perovskite solar cells: Comparing industrially relevant process with a simplified lab procedure, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 4, pp. 5159–5167, doi: 10.1021/acsami.1c14720.
- [184] L. Chao, T. Niu, Y. Xia, Y. Chen, and W. Huang, (2021). Ionic liquid for perovskite solar cells: An emerging solvent engineering technology, *Accounts Mater. Res.*, vol. 2, no. 11, pp. 1059–1070, doi: 10.1021/accountsmr.1c00154.
- [185] F. Sadegh *et al.*, (2024). Acetate-based ionic liquid engineering for efficient and stable CsPbI₂Br perovskite solar cells with an unprecedented fill factor over 83%, *Mater. Today Phys.*, vol. 40, no. November 2023, pp. 1–9, doi: 10.1016/j.mtphys.2023.101301.
- [186] T. Niu *et al.*, (2021). Ionic liquids-enabled efficient and stable perovskite photovoltaics: Progress and challenges, *ACS Energy Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 1453–1479, doi: 10.1021/acsenergylett.0c02696.
- [187] F. Zhou, Y. Liang, and W. Liu, (2009). Ionic liquid lubricants: Designed chemistry for engineering applications, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, pp. 2590–2599, doi: 10.1039/b817899m.
- [188] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter, (2003). Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 42, no. 29, pp. 3428–3430, doi: 10.1002/anie.200350912.

- [189] T. Welton, (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, vol. 99, no. (8), pp. 2071–2083, doi: <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.
- [190] M. R. Khan, U. I. Premadasa, and K. L. A. Cimat, (2020). Role of the cationic headgroup to conformational changes undergone by shorter alkyl chain surfactant and water molecules at the air-liquid interface, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 568, pp. 221–233, doi: 10.1016/j.jcis.2020.02.056.
- [191] A. P. Sandoval, J. M. Feliu, R. M. Torresi, and M. F. Suárez-Herrera, (2014). Electrochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) grown on Pt(111) in imidazolium ionic liquids, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 7, pp. 3383–3391, doi: 10.1039/c3ra46028b.
- [192] A. E. Visser *et al.*, (2001). Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions, *Chem. Commun.*, no. 1, pp. 135–136, doi: 10.1039/b008041l.
- [193] E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh, and M. Ruck, (2012). Ionic liquids as crystallisation media for inorganic materials, *CrystEngComm*, vol. 14, no. 15, pp. 4874–4885, doi: 10.1039/c2ce25166c.
- [194] M. Kar *et al.*, (2016). Stable zinc cycling in novel alkoxy-ammonium based ionic liquid electrolytes, *Electrochim. Acta*, vol. 188, pp. 461–471, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.050.
- [195] A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, and F. Soavi, (2004). Ionic liquids for hybrid supercapacitors, *Electrochem. commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 566–570, doi: 10.1016/j.elecom.2004.04.005.
- [196] S. Ghosh and T. Singh, (2019). Role of ionic liquids in organic-inorganic metal halide perovskite solar cells efficiency and stability, *Nano Energy*, vol. 63, no. May, p. 103828, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.06.024.
- [197] X. Deng *et al.*, (2020). Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells, *Chem. Eng. J.*, vol. 398, no. April, p. 125594, doi: 10.1016/j.cej.2020.125594.
- [198] S. Bai *et al.*, (2019). Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives, *Nature*, vol. 571, no. 7764, pp. 245–250, doi: 10.1038/s41586-019-1357-2.
- [199] X. Zhu *et al.*, (2022). Ionic-liquid-perovskite capping layer for stable 24.33%-efficient solar cell, *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 6, pp. 1–9, doi: 10.1002/aenm.202103491.
- [200] M. J. Muldoon, P. Nockemann, and M. C. Lagunas, (2012). Crystal engineering with ionic liquids, *CrystEngComm*, vol. 14, no. 15, p. 4873, doi: 10.1039/c2ce90050e.
- [201] F. H. and H. Lin, (2015). Recent molecular engineering of room temperature ionic liquid electrolytes for mesoscopic dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 207890, pp. 10715–10722, doi: 10.1039/b000000x.

- [202] K. Kuroishi, S. Maruyama, N. Ohashi, M. Watanabe, K. Naito, and Y. Matsumoto, (2016). Ionic liquid-assisted growth of DBTTF–TCNQ complex organic crystals by vacuum co-deposition, *J. Cryst. Growth*, vol. 453, pp. 34–39, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2016.07.025.
- [203] M. Salado *et al.*, (2016). Extending the Lifetime of Perovskite Solar Cells using a Perfluorinated Dopant, *ChemSusChem*, vol. 9, no. 18, pp. 2708–2714, doi: 10.1002/cssc.201601030.
- [204] D. Bi *et al.*, (2016). High-performance perovskite solar cells with enhanced environmental stability based on amphiphile-modified CH₃NH₃PbI₃, *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 15, pp. 2910–2915, doi: 10.1002/adma.201505255.
- [205] D. R. Macfarlane *et al.*, (2014). Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 232–250, doi: 10.1039/c3ee42099j.
- [206] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, and K. Dokko, (2017). Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices, *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 10, pp. 7190–7239, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00504.
- [207] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, (2009). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 621–629, doi: 10.1038/nmat2448.
- [208] D. T. Moore, K. W. Tan, H. Sai, K. P. Barteau, U. Wiesner, and L. A. Estroff, (2015). Direct crystallization route to methylammonium lead iodide perovskite from an ionic liquid, *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 9, pp. 3197–3199, doi: 10.1021/cm5047484.
- [209] C. Sun *et al.*, (2015). Phosphonium halides as both processing additives and interfacial modifiers for high performance planar-heterojunction perovskite solar cells, *Small*, vol. 11, no. 27, pp. 3344–3350, doi: 10.1002/smll.201403344.
- [210] A. Leblanc *et al.*, (2019). Enhanced stability and band gap tuning of α -[HC(NH₂)₂]PbI₃ hybrid perovskite by large cation integration, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 23, pp. 20743–20751, doi: 10.1021/acsami.9b00210.
- [211] X. Huang, H. Guo, K. Wang, and X. Liu, (2017). Ionic liquid induced surface trap-state passivation for efficient perovskite hybrid solar cells, *Org. Electron.*, vol. 41, pp. 42–48, doi: 10.1016/j.orgel.2016.11.031.
- [212] J. Y. Seo *et al.*, (2016). Ionic Liquid Control Crystal Growth to Enhance Planar Perovskite Solar Cells Efficiency, *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 20, pp. 1–6, doi: 10.1002/aenm.201600767.
- [213] W. Peng *et al.*, (2016). Engineering of CH₃NH₃PbI₃ perovskite crystals by alloying large organic cations for enhanced thermal stability and transport properties, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 36, pp. 10686–10690, doi: 10.1002/anie.201604880.
- [214] H. Shu *et al.*, (2020). Self-assembled hydrophobic molecule-based surface modification: A strategy to improve efficiency and stability of perovskite solar cells, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 29, pp. 10859–10869, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c02983.

- [215] X. Wu *et al.*, (2020). Efficient perovskite solar cells via surface passivation by a multifunctional small organic ionic compound, *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 17, pp. 8313–8322, doi: 10.1039/d0ta02222e.
- [216] M. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, Y. Furumoto, T. Kuwabara, K. Takahashi, and T. Taima, (2015). Ionic liquid-assisted growth of methylammonium lead iodide spherical nanoparticles by a simple spin-coating method and photovoltaic properties of perovskite solar cells, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 95, pp. 77495–77500, doi: 10.1039/c5ra08102e.
- [217] Md. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, Y. Furumoto, T. Kuwabara, K. Takahashi, and T. Taima, (2016). Shape-controlled $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanoparticles for planar heterojunction perovskite solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, pp. 3–10, doi: 10.7567/JJAP.55.02BF05.
- [218] Y. Zhang *et al.*, (2017). A strategy to produce high efficiency, high stability perovskite solar cells using functionalized ionic liquid-dopants, *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 36, pp. 1–8, doi: 10.1002/adma.201702157.
- [219] M. Li *et al.*, (2018). Interface modification by ionic liquid: A promising candidate for indoor light harvesting and stability improvement of planar perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 24, pp. 1–8, doi: 10.1002/aenm.201801509.
- [220] R. Xia *et al.*, (2019). Retarding thermal degradation in hybrid perovskites by ionic liquid additives, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 22, doi: 10.1002/adfm.201902021.
- [221] R. Xia *et al.*, (2020). An efficient approach to fabricate air-stable perovskite solar cells via addition of a self-polymerizing ionic liquid, *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 40, pp. 1–10, doi: 10.1002/adma.202003801.
- [222] A. Wang *et al.*, (2021). Ionic liquid reducing energy loss and stabilizing CsPbI_2Br solar cells, *Nano Energy*, vol. 81, no. November 2020, p. 105631, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105631.
- [223] X. Zhu *et al.*, (2021). High-efficiency perovskite solar cells with imidazolium-based ionic liquid for surface passivation and charge transport, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 60, no. 8, pp. 4238–4244, doi: 10.1002/anie.202010987.
- [224] X. X. Gao *et al.*, (2021). Engineering long-term stability into perovskite solar cells via application of a multi-functional TFSI-based ionic liquid, *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 0–15, doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100475.
- [225] S. Wang *et al.*, (2019). Water-soluble triazolium ionic-liquid-induced surface self-assembly to enhance the stability and efficiency of perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 15, pp. 1–11, doi: 10.1002/adfm.201900417.
- [226] Y. H. Lin *et al.*, (2020). A piperidinium salt stabilizes efficient metal-halide perovskite solar cells, *Science*, vol. 369, no. 6499, pp. 96–102, doi: 10.1126/science.aba1628.
- [227] J. Y. Seo *et al.*, (2016). Ionic liquid control crystal growth to enhance planar perovskite solar cells efficiency, *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 20, pp. 1–6, doi: 10.1002/aenm.201600767.

- [228] S. Akin, E. Akman, and S. Sonmezoglu, (2020). FAPbI₃-based perovskite solar cells employing hexyl-based ionic liquid with an efficiency over 20% and excellent long-term stability, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 28, pp. 1–8, doi: 10.1002/adfm.202002964.
- [229] N. K. Noel *et al.*, (2020). Elucidating the role of a tetrafluoroborate-based ionic liquid at the n-type oxide/perovskite interface, *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 1–9, doi: 10.1002/aenm.201903231.
- [230] L. Yang *et al.*, (2021). Zwitterionic ionic liquid confer defect tolerance, high conductivity, and hydrophobicity toward efficient perovskite solar cells exceeding 22% efficiency, *Sol. RRL*, vol. 5, no. 9, pp. 1–10, doi: 10.1002/solr.202100352.
- [231] F. Wang *et al.*, (2022). In-depth understanding of ionic liquid assisted perovskite film formation mechanism for two-step perovskite photovoltaics, *J. Energy Chem.*, vol. 73, pp. 599–606, doi: 10.1016/j.jechem.2022.06.040.
- [232] S. Akin, B. Dong, L. Pfeifer, Y. Liu, M. Graetzel, and A. Hagfeldt, (2021). Organic ammonium halide modulators as effective strategy for enhanced perovskite photovoltaic performance, *Adv. Sci.*, vol. 8, no. 10, pp. 1–24, doi: 10.1002/advs.202004593.
- [233] M. Degani *et al.*, (2021). 23.7% Efficient inverted perovskite solar cells by dual interfacial modification, *Sci. Adv.*, vol. 7, no. 49, pp. 1–10, doi: 10.1126/sciadv.abj7930.
- [234] G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, (2014). Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog, *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 12, pp. 4712–4715, doi: 10.1039/c4sc02211d.
- [235] X. Deng *et al.*, (2020). Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells, *Chem. Eng. J.*, vol. 398, no. May, p. 125594, doi: 10.1016/j.cej.2020.125594.
- [236] M. Shahiduzzaman *et al.*, (2021). The benefits of ionic liquids for the fabrication of efficient and stable perovskite photovoltaics, *Chem. Eng. J.*, vol. 411, no. January, p. 128461, doi: 10.1016/j.cej.2021.128461.
- [237] S. Zhang *et al.*, (2022). The chemistry of the passivation mechanism of perovskite films with ionic liquids, *Inorg. Chem.*, vol. 61, no. 12, pp. 5010–5016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c03862.
- [238] R. Wang *et al.*, (2019). Constructive molecular configurations for surface-defect passivation of perovskite photovoltaics, *Science*, vol. 366, no. 6472, pp. 1509–1513, doi: 10.1126/science.aay9698.
- [239] H. Wen *et al.*, (2023). Synergistic full-scale defect passivation enables high-efficiency and stable perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, no. 44, pp. 1–11, doi: 10.1002/aenm.202301813.
- [240] Y. Ge *et al.*, (2023). Intermediate phase engineering with 2,2-Azodi(2-Methylbutyronitrile) for efficient and stable perovskite solar cells, *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 23, pp. 1–10, doi: 10.1002/adma.202210186.

- [241] S. Li *et al.*, (2023). The formation mechanism of (001) facet dominated α -FAPbI₃ film by pseudohalide ions for high-performance perovskite solar cells, *Adv. Sci.*, vol. 10, no. 18, pp. 1–9, doi: 10.1002/advs.202300056.
- [242] W. Zhang *et al.*, (2022). Pseudohalide-assisted growth of oriented large grains for high-performance and stable 2D perovskite solar cells, *ACS Energy Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 1842–1849, doi: 10.1021/acsenenergylett.2c00485.
- [243] D. Kim *et al.*, (2023). Phase transition engineering for effective defect passivation to achieve highly efficient and stable perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, vol. 16, no. 5, pp. 2045–2055, doi: 10.1039/d3ee00636k.
- [244] J. Jeong *et al.*, (2021). Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells, *Nature*, vol. 592, no. 7854, pp. 381–385, doi: 10.1038/s41586-021-03406-5.
- [245] Q. Wu *et al.*, (2016). Solution-processable ionic liquid as an independent or modifying electron transport layer for high-efficiency perovskite solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 50, pp. 34464–34473, doi: 10.1021/acsami.6b12683.
- [246] A. Yang, D. Li, X. Lai, H. Zhang, and C. Liang, (2021). Superhalogen boron tetrafluoride surface modification reduces the formation of organic cation vacancies on the surface of halide perovskite films, *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 38, pp. 21223–21233, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c06497.
- [247] Y. Wan *et al.*, (2016). Ionic liquid-assisted perovskite crystal film growth for high performance planar heterojunction perovskite solar cells, *RSC Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 97848–97852, doi: 10.1039/c6ra24616h.
- [248] Y. Du *et al.*, (2021). Surface passivation using pyridinium iodide for highly efficient planar perovskite solar cells, *J. Energy Chem.*, vol. 52, pp. 84–91, doi: 10.1016/j.jechem.2020.04.049.
- [249] W. Zhang *et al.*, (2021). Enhanced efficiency of printable mesoscopic perovskite solar cells using ionic liquid additives, *Chem. Commun.*, vol. 57, no. 33, pp. 4027–4030, doi: 10.1039/d1cc00169h.
- [250] L. Calìò, M. Salado, S. Kazim, and S. Ahmad, (2018). A generic route of hydrophobic doping in hole transporting material to increase longevity of perovskite solar cells, *Joule*, vol. 2, no. 9, pp. 1800–1815, doi: 10.1016/j.joule.2018.06.012.
- [251] M. Shahiduzzaman *et al.*, (2017). Viscosity effect of ionic liquid-assisted controlled growth of CH₃NH₃PbI₃ nanoparticle-based planar perovskite solar cells, *Org. Electron.*, vol. 48, pp. 147–153, doi: 10.1016/j.orgel.2017.06.001.
- [252] S. Liu, A. Cui, S. Hong, C. Shou, and S. Yang, (2024). Enhancing the performance of perovskite solar cells with CPMIMBF₄ ionic liquid additives, doi: 10.1021/acsaem.4c00640.
- [253] M. T. Hoang *et al.*, (2020). A facile, environmentally friendly synthesis of strong photo-emissive methylammonium lead bromide perovskite nanocrystals enabled by ionic liquids, *Green Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 3433–3440, doi: 10.1039/d0gc01081b.

- [254] N. Li *et al.*, (2019). Cation and anion immobilization through chemical bonding enhancement with fluorides for stable halide perovskite solar cells, *Nat. Energy*, vol. 4, no. 5, pp. 408–415, doi: 10.1038/s41560-019-0382-6.
- [255] J. Zhang, S. Wu, T. Liu, Z. Zhu, and A. K. Y. Jen, (2019). Boosting photovoltaic performance for lead halide perovskites solar cells with BF_4^- anion substitutions, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 47, doi: 10.1002/adfm.201808833.
- [256] M. Michalska *et al.*, (2021). Microfluidic processing of ligand-engineered NiO nanoparticles for low-temperature hole-transporting layers in perovskite solar cells, *Sol. RRL*, vol. 5, no. 8, pp. 1–13, doi: 10.1002/solr.202100342.
- [257] C. Luo *et al.*, (2020). Passivation of defects in inverted perovskite solar cells using an imidazolium-based ionic liquid, *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 8, pp. 3971–3978, doi: 10.1039/d0se00528b.
- [258] T. Wang *et al.*, (2021). Perovskite oxide–halide solid solutions: A platform for electrocatalysts, *Angew. Chemie*, vol. 133, no. 18, pp. 10041–10046, doi: 10.1002/ange.202101120.
- [259] D. Prochowicz *et al.*, (2018). One-step mechanochemical incorporation of an insoluble cesium additive for high performance planar heterojunction solar cells, *Nano Energy*, vol. 49, no. March, pp. 523–528, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.05.010.
- [260] A. Swarnkar, W. J. Mir, and A. Nag, (2018). Can B-site doping or alloying improve thermal- and phase-stability of all-inorganic CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) perovskites?, *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 286–289, doi: 10.1021/acsenerylett.7b01197.
- [261] M. Imran *et al.*, (2020). Alloy $\text{CsCd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ perovskite nanocrystals: The role of surface passivation in preserving composition and blue emission, *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 24, pp. 10641–10652, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c03825.
- [262] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. status solidi*, vol. 15, pp. 627–637, doi: 10.1515/9783112492505-079.
- [263] P. Makula, M. Pacia, and W. Macyk, (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [264] R. Guo *et al.*, (2020). Tailoring the orientation of perovskite crystals via adding two-dimensional polymorphs for perovskite solar cells, *JPhys Energy*, vol. 2, no. 3, doi: 10.1088/2515-7655/ab90d0.
- [265] W Kohn and I. J. Sham, (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138.
- [266] M. J. Frisch, (2009). Gaussian 09, Revision D. 01/Gaussian.
- [267] T. Lu and F. Chen, (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 5, pp. 580–592, doi: 10.1002/jcc.22885.
- [268] [http-10: \[Online\]. available: https://www.tofwerk.com/introduction-fib-sims-using-fibtof/%0A](https://www.tofwerk.com/introduction-fib-sims-using-fibtof/%0A)

- [269] R. H. Bube, (1962). Trap density determination by space-charge-limited currents, *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 5, pp. 1733–1737, doi: 10.1063/1.1728818.
- [270] M. Kiy, P. Losio, I. Biaggio, M. Koehler, A. Tapponnier, and P. Günter, (2002). Observation of the Mott-Gurney law in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum films, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 7, pp. 1198–1200, doi: 10.1063/1.1449527.
- [271] V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, and P. W. M. Blom, (2005). Space-charge limited photocurrent, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 12, pp. 1–4, doi: 10.1103/PhysRevLett.94.126602.
- [272] T. Yang *et al.*, (2023). One-stone-for-two-birds strategy to attain beyond 25% perovskite solar cells, *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, doi: 10.1038/s41467-023-36229-1.
- [273] M. V. Khenkin *et al.*, (2020). Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures, *Nat. Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 35–49, doi: 10.1038/s41560-019-0529-5.
- [274] Y. Kong *et al.*, (2017). Enhanced photoelectrochemical performance of tungsten oxide film by bifunctional Au nanoparticles, *RSC Adv.*, vol. 7, no. 25, pp. 15201–15210, doi: 10.1039/c7ra01426k.
- [275] Y. Sun, J. Peng, Y. Chen, Y. Yao, and Z. Liang, (2017). Triple-cation mixed-halide perovskites: Towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by Pb(SCN) 2 additive, *Sci. Rep.*, vol. 7, no. April, pp. 1–7, doi: 10.1038/srep46193.
- [276] T. I. Alanazi *et al.*, (2020). Potassium iodide reduces the stability of triple-cation perovskite solar cells, *RSC Adv.*, vol. 10, no. 66, pp. 40341–40350, doi: 10.1039/d0ra07107b.
- [277] J. Wagner *et al.*, (2024). T-shaped-N-doped polycyclic aromatic hydrocarbons: A new concept of dopant-free organic hole-transporting materials for perovskite solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, doi: 10.1021/acsami.4c18636.
- [278] M. Ans *et al.*, (2024). Revealing the impact of aging on perovskite solar cells employing nickel phthalocyanine-based hole transporting material, *Adv. Sci.*, vol. 11, 2405284, pp. 1–14, doi: 10.1002/advs.202405284.
- [279] S. S. Mali, J. V. Patil, D. W. Park, Y. H. Jung, and C. K. Hong, (2022). Intrinsic and extrinsic stability of triple-cation perovskite solar cells through synergistic influence of organic additive, *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 3, no. 6, p. 100906, doi: 10.1016/j.xcrp.2022.100906.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0003-1048-7986

Ad Soyad : Bülent ALKAN

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2025, Eskişehir Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Doktora
- 2014, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans
- 2014, Araştırma Görevlisi, Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Malzeme Bilimi Anabilim Dalı
- 2009, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- [1] A. Semerci *et al.*, (2025) The Role of Fluorine-Functionalized Organic Spacers for Defect Passivation and Low-Dimensional Phase Formation in 3D MAPi Perovskite Solar Cells, *Adv. Func. Mater.*, doi:10.1002/adfm.202423109.
- [2] B. Alkan, O. Sukru Ates, M. Tumerkan Kesim, and E. Suvaci, (2024). Tailoring Bandgap and Photocatalytic Performance of Designed Zinc Oxide Platelets by Cobalt Doping, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 27, no. 10, doi: 10.1002/ejic.202300508.
- [3] V. Ozkaya *et al.*, (2023). Eco-Friendly Boost for Perovskite Photovoltaics: Harnessing Cellulose-Modified SnO₂ as a High-Performance Electron Transporting Material, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, doi: 10.1021/acsami.3c12698.
- [4] İ. Sönmez, K. Şahbudak, L. Kartal, and B. Alkan, (2020). Optimization of sulfuric acid leaching of roasted chalcopyrite concentrate with Box–Wilson experimental design, *SN Appl.Sci.*, vol.2,no.9, doi:10.1007/s42452-020-03341-6.

[Bildiri.1] B. Alkan, M. Ünal, B. Sürücü, A. Sezgin, Ş. Akar, O. Serdarov, F. Sadegh, M. Yılmaz, E. Akman, S. Turan, S. Akın, (2023). 1-Butyl-4-Methylpyridinium Tetrafluoroborate İyonik Sıvı Katkısının Perovskite Güneş Hücrelerinin Optoelektronik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, 26. *Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK26)*, 20-23 Eylül 2023, Eskişehir-Türkiye, p. 171 (Sözlü Sunum).

[Bildiri.2] A. Sezgin, M. Ünal, B. Alkan, O. Serdarov, F. Sadegh, V. Ünsür, S. Akın, M. Yılmaz, (2023). Oksijen ve Sıcaklığın Reaktif Magnetik Alan Sıçratma Yöntemiyle Büyütülen Çinko Oksit İnce Filmlere Etkisi, 26. *Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK26)*, 20-23 Eylül 2023, Eskişehir-Türkiye, p. 166 (Sözlü Sunum).

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

- 2022- /Materials Research Society
- 2020- /Türk Elektron Mikroskopi Derneği
- 2019- /Turkish National Crystallographic Association
- 2016- /Material Advantage Program [ASM, AIST, ACerS, TMS]

Üniversite Dışı Deneyim:

- 2020- /İnspire Malzeme Teknolojileri Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti. [Girişimci]