



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ÇÖZELTİ ESASLI YÖNTEMLER
KULLANILARAK $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ESASLI
PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNİN
ATMOSFER KOŞULLARINDA ÜRETİMİ**

Arzu ÖCEBE

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Arzu ÖCEBE tarafından hazırlanan “Çözelti Esaslı Yöntemler Kullanılarak Cs₂AgBiBr₆ Esaslı Perovskit Güneş Hücrelerinin Atmosfer Koşullarında Üretimi” adlı tez çalışması 28/12/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Teoman ÖZTÜRK

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi İsmail Cihan KAYA

.....

Üye

Doç. Dr. Çisem KIRBIYIK KURUKAVAK

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 122M345 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Arzu ÖCEBE

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ÇÖZELTİ ESASLI YÖNTEMLER KULLANILARAK $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ESASLI PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ATMOSFER KOŞULLARINDA ÜRETİMİ

Arzu ÖCEBE

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İsmail Cihan KAYA
İkinci Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2023, 64 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Teoman ÖZTÜRK
Doç. Dr. Çisem KIRBIYIK KURUKAVAK
Dr. Öğr. Üyesi İsmail Cihan KAYA

Bu çalışmada, toksisite ve kararlılık açısından organik-inorganik Pb esaslı perovskit bileşiklere alternatif malzemelerden biri olarak kabul edilen tamamen inorganik ve Pb içermeyen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ halojen perovskit bileşiğinin atmosfer koşullarında üretimi optimize edilmiştir. Doğrudan tavlama, vakumda kurutma ve gaz ile kurutma olmak üzere üç farklı yaklaşım kullanılarak döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilen bu filmlerde, sadece gaz ile kurutma kullanılarak sürekli film morfolojisi elde edilebilmiştir. Bu yöntemde gaz akış hızının çözücü buharlaşma hızı ve buna bağlı olarak perovskit filmin kristalinite, morfoloji ve optik özelliklerini etkilediği tespit edilmiştir. Gaz akış hızının 18 L/dk'dan 6 L/dk'ya azalması ile ortalama tane boyutu 150 nm'den 185 nm'ye çıkmıştır. Gaz akış hızının azaltılmasına bağlı olarak çözücünün daha yavaş uzaklaştırılması daha az çekirdek oluşmasını ve oluşan kristallerin daha dengeli ve yavaş birleşmesini sağlamıştır. Bu da daha iyi kristallenmiş perovskit tanelerinin oluşmasını kolaylaştırmıştır.

Üretilen bu filmler FTO/k-TiO₂/m-TiO₂/perovskit/karbon konfigürasyonunda perovskit güneş hücrelerinde soğurucu olarak kullanılmıştır. En iyi performans gösteren hücre ile açık devre gerilimi (Voc): 1,04 V, kısa devre akım yoğunluğu (Jsc): 2,11 mA/cm², dolum faktörü (FF): %67,4 ve verim değeri %1,47 elde edilmiştir. Bu hücrelerin oda sıcaklığı raf ömrü kararlılık deneyinde 840 saat sonunda ilk verimde herhangi bir azalma olmamıştır. Buna ek olarak, 65 °C sıcaklıkta yapılan kararlılık çalışmasında, 840 saat sonunda ilk verimin % 66'sını koruyabildiği görülmüştür. Yapılan bu çalışma sonucu, üretilen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ esaslı hücrelerin verim değerlerinin organik-inorganik esaslı geleneksel perovskit güneş hücrelerine kıyasla düşük olmasına rağmen, atmosfer koşullarında çok daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca gaz kurutma yönteminin atmosfer koşullarında tamamen inorganik perovskit güneş hücrelerinin geliştirilmesine yönelik en ideal yöntemlerden bir tanesi olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, gaz kurutma, kararlılık, karbon elektrot, perovskit güneş hücresi.

ABSTRACT

MS THESIS

FABRICATION of Cs₂AgBiBr₆-BASED PEROVSKITE SOLAR CELLS USING SOLUTION-BASED METHODS UNDER ATMOSPHERIC CONDITIONS

Arzu ÖCEBE

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Asst. Prof. Dr. İsmail Cihan KAYA
Co-advisor: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2023, 64 Pages

Jury
Assoc. Dr. Teoman ÖZTÜRK
Assoc. Dr. Çisem KIRBIYIK KURUKAVAK
Asst. Prof. Dr. İsmail Cihan KAYA

In this study, the fabrication of the all-inorganic lead-free halide perovskite compound Cs₂AgBiBr₆, considered as one of the alternative materials in terms of toxicity and stability compared to organic-inorganic Pb-based perovskite compounds, was optimized in an ambient atmosphere. Three different approaches, including direct annealing, vacuum drying, and gas quenching, were used during or after the spin-coating process of this compound. Among these approaches, only gas quenching provided continuous film morphology. It has been determined that the gas flow rate affects the solvent evaporation rate and, consequently, the crystallinity, morphology, and optical properties of the perovskite films. The average grain size increased from 150 nm to 185 nm with a decrease in the gas flow rate from 18 L/min to 6 L/min. The slow gas flowing rate has led to a slower removal of the solvent, resulting in fewer nuclei formation and allowing the formed crystals to merge more evenly and slowly. Therefore, better-crystallized perovskite grains were formed.

Perovskite films were utilized as the absorbing layer in the perovskite solar cells with the configuration of FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/perovskite/carbon. The best-performing cell exhibited an open-circuit voltage (V_{OC}) of 1.04 V, short-circuit current density (J_{SC}) of 2.11 mA/cm² a fill factor (FF) of 67.4%, and an efficiency value of 1.47%. There was no decrease in the initial efficiency after 840 hours in the room temperature shelf-life stability test of these cells. In addition, it has been observed that the cell maintained 66% of its initial efficiency after 840 hours at 65 °C. As a result of this study, it has been determined that, although the efficiency of Cs₂AgBiBr₆-based perovskite solar cells is lower than that of traditional organic-inorganic-based cells, the stability of Cs₂AgBiBr₆ is better than traditional perovskites in ambient atmosphere. Furthermore, it has been concluded that the gas quenching method is one of the most ideal approaches for the development of all-inorganic perovskite solar cells under ambient conditions.

Keywords: Cs₂AgBiBr₆, carbon electrode, gas quenching, stability, perovskite solar cells.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran, çok büyük katkıları olan her konuda desteğini hissettiğim danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi İsmail Cihan KAYA' ya en içten duygularıyla teşekkür ederim. Lisans ve lisansüstü süreci boyunca hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, her zaman yol gösteren kıymetli hocam ve ikinci danışmanım Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ' ye teşekkür ve saygılarımı takdim ederim.

Laboratuvarda çalışırken her zaman destek olan Sayın Arş. Gör. Burak KIVRAK hocama ve laboratuvar arkadaşım Ahmed SARORİ' ye teşekkür ederim.

Bu çalışmalara maddi açıdan destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK, Proje no:122M345) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca tüm şartlarda yanımda olan desteklerini her zaman hissettiğim annem Birnaz ÖCEBE, babam Hüseyin ÖCEBE ve kardeşim Aykut ÖCEBE' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda olan canım arkadaşım Esengül ZEREN' e teşekkür ederim.

Arzu ÖCEBE
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ.....	5
2.1. Perovskit Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi	5
2.2. Cihaz Konfigürasyonları, Çalışma Prensibi ve Kullanılan Bileşenler.....	6
2.2.1. Elektron ve boşluk taşıyıcı tabaka	9
2.2.2. Elektrot tabaka	10
2.2.3. Soğurucu tabaka.....	10
2.3. Cs ₂ AgBiBr ₆ Esaslı Perovskit Güneş Hücreleri.....	12
2.3.1. Cs ₂ AgBiBr ₆ esaslı perovskit güneş hücrelerinin gelişimi.....	13
2.3.2. Cs ₂ AgBiBr ₆ esaslı perovskit güneş hücrelerinin üretim yöntemleri.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Perovskit Güneş Hücrelerin Kaplama Öncesi Hazırlık Aşaması.....	26
3.2. Elektron Taşıyıcı Tabakaların Üretimi	26
3.3. Perovskit Filmlerin Üretimi	27
3.4. Karbon Elektrot Kaplanması	28
3.5. Üretilen Filmlerin Karakterizasyonu	29
3.5.1. XRD ölçümleri.....	29
3.5.2. SEM ölçümleri.....	29
3.5.3. UV-Vis spektrofotometre ölçümleri	29
3.5.4. Floresans Spektrofotometre Ölçümleri	30
3.6. Üretilen Hücrelerin Karakterizasyonu	30
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Elektron Taşıyıcı Tabakaların Morfolojik Özellikleri	31
4.2. Perovskit Filmlerin Morfolojik, Yapısal ve Optik Özellikleri.....	33
4.3. Üretilen Perovskit Güneş Hücrelerinin I-V Ölçümleri	40
4.4. Üretilen Perovskit Güneş Hücrelerinin Kararlılık Çalışmaları.....	43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45

5.1 Sonuçlar	45
5.2 neriler	46
KAYNAKLAR	48



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al	: Alüminyum
Cu	: Bakır
FF	: Dolum faktörü
h	: Planck sabiti
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
Mo	: Molibden
Ni	: Nikel
η	: Verim
Pb	: Kurşun
P_{in}	: Gelen ışık şiddetinin gücü
QFLS	: Kuazi-Fermi seviye ayrışması
Si	: Silisyum
T	: Sıcaklık
V_{oc}	: Açık devre gerilimi

Kısaltmalar

BCP	: Bathocuproine
C60	: Fulleren
CdTe	: Kadmiyum tellür
CIGS	: Bakır indiyum galyum diselenit
CuI	: Bakır iyodür
CuSCN	: Bakır(I) tiyosiyanat
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
$e^- - h^+$	: Elektron-boşluk
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTO	: Flor katkılı kalay oksit kaplı cam
GEPA	: Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası
ITO	: Kalay katkılı indiyum oksit kaplı cam
k-TiO ₂	: Kompakt TiO ₂
m-TiO ₂	: Mezo-gözenekli TiO ₂
NiO	: Nikel(II) oksit
NREL	: Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
PCE	: Güç dönüşüm verimliliği
PCBM	: Fenil-C ₆₁ -bütirik asit metil ester
P3HT	: Poli(3-hekzil)tiyofen
PTAA	: Poli[bis(4-fenil)(2,5,6-trimetilfenil)amin
QCM	: Kuvars kristal mikro terazi
SnO ₂	: Kalay oksit
Spiro-OMeTAD	: 2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-p-metoksifenil-amin) 9,9-spirobifluorene
UV-vis	: Ultraviyole-görünür
XRD	: X-ışınları kırınımı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Güneş enerjisinin toplam güç içerisindeki oranları	2
Şekil 1. 2. National Renewable Energy Laboratory (NREL) tarafından yayınlanan hücrelerinin verimliliklerinin karşılaştırılması	3
Şekil 2. 1. (a) n-i-p düzlemsel, (b) p-i-n düzlemsel, (c) n-i-p mezoskopik, (d) p-i-n mezoskopik, (e) karbon elektrot kaplı düzlemsel, (f) karbon elektrot kaplı mezoskopik perovskit güneş hücrelerinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2. 2. Perovskit güneş hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi	7
Şekil 2. 3. Perovskit güneş hücrelerinde oluşabilecek birleşme mekanizmalarının şematik gösterimi	8
Şekil 2. 4. Perovskit kristal yapısının şematik gösterimi.....	11
Şekil 2. 5. $A_2B^+B^{+3}X_6$ genel formülüne sahip çift perovskit kristal yapısının şematik gösterimi	12
Şekil 2. 6. Web of Science üzerinden ‘ $Cs_2AgBiBr_6$ ’ anahtar kelimesi kullanılarak oluşturulan yıllara göre yayın sayısı ve atıf grafiği	13
Şekil 2. 7. Isıl buhar biriktirme yöntemiyle $Cs_2AgBiBr_6$ film üretimi	18
Şekil 2. 8. $Cs_2AgBiBr_6$ partikülleri kullanılarak gerçekleştirilen ısı buharlaştırma çalışmasının şematik gösterimi	19
Şekil 2. 9. $Cs_2AgBiBr_6$ ince filmlerinin vakum ve çözelti tabanlı yöntemle hazırlanmasının şematik gösterimi	20
Şekil 2. 10. Sprey piroliz yönteminin şematik gösterimi	21
Şekil 2. 11. Antisolvent yönteminin şematik gösterimi.....	22
Şekil 2. 12. Ön ısıtma işlemi uygulanarak $Cs_2AgBiBr_6$ filmlerin üretiminin şematik gösterimi	23
Şekil 2. 13. Vakumda kurutma yönteminin şematik gösterimi	23
Şekil 3. 1. Üretilen perovskit güneş hücrelerin şematik gösterimi.....	26
Şekil 3. 2. Döndürmeli kaplama ve kül fırının şematik gösterimi.....	27
Şekil 3. 3. a) Gaz ile kurutma yönteminin şematik gösterimi b) Çalışmalarda üretilen $Cs_2AgBiBr_6$ ince filmin dijital fotoğrafı	28
Şekil 3. 4. a) Şerit döküm yönteminin şematik gösterimi b) Karbon elektrot kaplanmış hücreye ait fotoğraflar.....	29
Şekil 4. 1. Elektron taşıyıcı tabaka olarak görev yapan filmlerin FE-SEM yüzey görüntüleri (a) k- TiO_2 , (b) m- TiO_2	31
Şekil 4. 2. FTO/k- TiO_2 /m- TiO_2 /perovskit konfigürasyonunda üretilen filmlerin kesit FE-SEM görüntüsü	32
Şekil 4. 3. Farklı zamanlarda, aynı şartlarda vakum kurutma ile üretilen perovskit filmlere ait FE-SEM yüzey görüntüleri	33
Şekil 4. 4. Tüp fırında vakum kurutma ile üretilen perovskit filme ait FE-SEM yüzey görüntüsü	34
Şekil 4. 5. (a) Gaz kurutma ve 280 °C sıcaklıkta tavlama, (b) Doğrudan 280 °C sıcaklıkta tavlama ile üretilen perovskit filmlere ait FE-SEM yüzey görüntüleri.....	35
Şekil 4. 6. Farklı koşullarda üretilen perovskit filmlere ait (a) XRD desenleri, (b) soğurma eğrileri	35
Şekil 4. 7. Gaz kurutma ile perovskit film üretim sırasında zamana bağlı renk değişiminin dijital fotoğrafları	36
Şekil 4. 8. Farklı gaz akış hızlarında hazırlanan $Cs_2AgBiBr_6$ perovskit filmlere ait XRD desenleri	37
Şekil 4. 9. Farklı gaz akış hızlarında hazırlanan $Cs_2AgBiBr_6$ perovskit filmlerin FE-SEM yüzey görüntüleri (a) 6 L/dk, (b) 12 L/dk, (c) 18 L/dk	38

Şekil 4. 10. Farklı gaz akış hızlarında üretilen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerin (a) Soğurum spektrumları, (b) PL spektrumları	39
Şekil 4. 11. FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /karbon konfigürasyonunda üretilen perovskit güneş hücresinin kesit FE-SEM görüntüsü	40
Şekil 4. 12. Üretilen hücrelerin (a) kısa devre konumunda ışık altında bekletilme, (b) tekrarlı I-V ölçümü ile fotoaktivasyon davranışlarının gösterilmesi	41
Şekil 4. 13. Farklı gaz akış hızlarında kaplanan perovskit filmler kullanılarak üretilen hücrelerin (a) verim, (b) J_{sc} , (c) V_{oc} ve (d) FF parametrelerinin standart sapma grafikleri.....	42
Şekil 4. 14. En iyi performans gösteren hücrenin ileri ve geri besleme J-V grafiği	43
Şekil 4. 15. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ tabanlı hücrelerin (a) oda sıcaklığında, (b) 65 °C sıcaklıkta atmosfer koşullarında 840 saat boyunca fotovoltaiik parametrelerindeki değişimler)....	44

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1. Cs ₂ AgBiBr ₆ 'nın soğurucu tabaka olarak kullanıldığı önemli güneş hücre çalışmaları.....	14
Çizelge 2. 2. Yapılan çalışmalarda Cs ₂ AgBiBr ₆ filmlerinin üretiminde kullanılan yöntemler	17
Çizelge 3. 1. Çözelti tabanlı yöntem ile perovskit güneş hücre üretim çalışmalarında kullanılan başlangıç malzemeleri ve amaçları.....	25

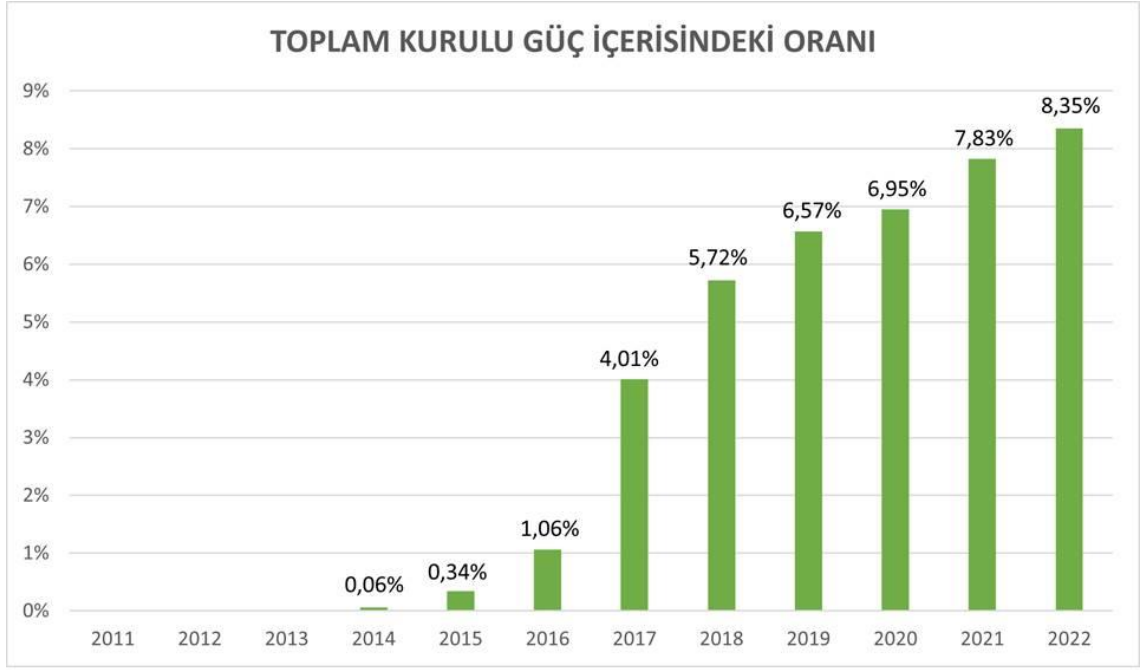


1. GİRİŞ

Sanayideki ilerlemeler ve dünya nüfustaki artış insanoğlunun enerjiye olan ihtiyacını sürekli arttırmaktadır. Bu enerjinin büyük bir kısmı yüksek oranda CO₂ salınımına sebep olan petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (Balsalobre-Lorente ve ark., 2018). Bu yakıtların çok fazla kullanılmaları sonucu atmosferdeki CO₂ oranı artmakta, bu da çevresel sorunlara neden olmaktadır (Abbas ve ark., 2015). Sürdürülebilir bir dünya için, küresel çapta insan kaynaklı sera gazı salınımlarının sınırlandırılması ve azaltılması gerektiği ortadadır.

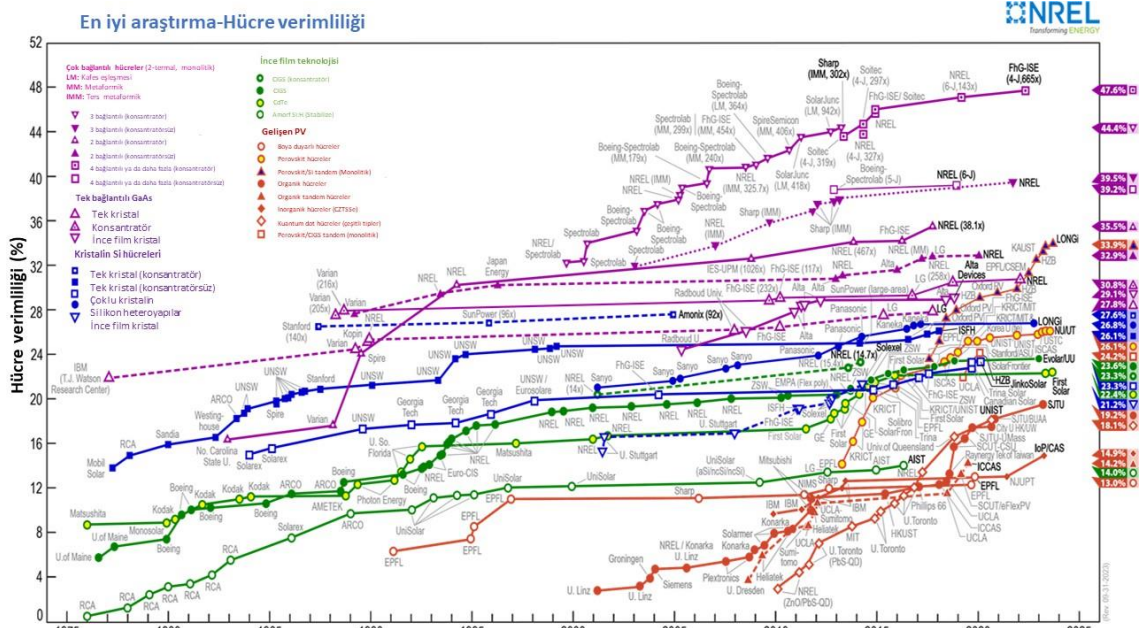
Paris anlaşması ile temiz enerjiye küresel olarak geçişin vazgeçilmez olduğu vurgulanmış ve iklim değişikliğine yönelik küresel bir mücadele başlamıştır. Bu anlaşmaya göre Avrupa Birliği (AB) kendi yol haritasını belirlemiş ve 11 Aralık 2019 tarihinde açıkladığı Avrupa Yeşil Mutabakatı ile 2050 yılında iklim-nötr ilk kıta olmayı hedeflemiştir (Kougias ve ark., 2021). Türkiye'nin en büyük ticaret ortaklarından birinin AB olduğu düşünüldüğünde, AB ile ticari ilişkilere devam etmek isteyen Türkiye bu dönüşüme kayıtsız kalmamış ve 2021 yılında Paris anlaşmasını onaylamıştır. Ayrıca 2053 yılı için net sıfır emisyon hedefi ilan edilmiştir. Bu açıdan bakıldığında hem diğer ülkelerde hem de ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektrik üretim miktarının artırılması ve bu sayede sera gazı emisyonlarının azaltılması azami öneme sahiptir.

Türkiye, coğrafi konumu nedeniyle önemli bir güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından hazırlanan, Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlasına (GEPA) göre, ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2.741 saat olup ortalama yıllık toplam ışıınım değeri 1.527,46 kWh/m² olarak hesaplanmıştır. İlgili bakanlık raporuna göre 2014 yılında Türkiye'nin güneş enerjisine dayalı elektrik kurulu gücü sadece 40 MW iken bu değer 2022 Haziran ayı sonunda 8.479 MW ulaşmıştır. Şekil 1.1'de de görülebileceği üzere Türkiye'de toplam kurulu güç içerisinde güneş enerjisinin payı her geçen yıl artmaktadır ve 2022 yılı itibari ile %8,35 olmuştur (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2022) .



Şekil 1. 1. Güneş enerjisinin toplam güç içerisindeki oranları

Güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine çevrilmesi fotovoltaik teknolojiler ile gerçekleşmektedir. Fotovoltaik teknolojiler güneşten yayılan foton enerjisini soğurarak elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Güneş hücreleri, birinci, ikinci ve üçüncü nesil olmak üzere üç gruptan oluşmaktadır. Birinci nesil güneş hücreleri, tek kristal silisyum (Si) ve çok kristal silisyumdan yapılmaktadır. Ticari olarak kullanılan hücrelerin %92'sini bu grup oluşturmaktadır. İkinci nesil güneş hücrelerinin üretimlerinde ince film teknolojileri kullanılmaktadır. Bu grupta da amorf silisyum, kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenit (CIGS) gibi malzemeler kullanılmaktadır. Laboratuvar ortamında sırasıyla amorf Si %14, CdTe %22,4 ve CIGS' de %23,6 verim değerleri elde edilmiştir. İkinci nesil güneş hücrelerinin maliyetleri birinci nesil güneş hücrelerinin maliyetlerine göre daha düşüktür fakat üretilen bu güneş hücreleri toksik ve rezervleri az bulunan elementler kullanılarak üretilmektedir (Badawy ve ark., 2013). Üçüncü nesil güneş hücreleri; organik, boya duyarlı, kuantum nokta duyarlı ve perovskit güneş hücrelerini kapsamaktadır. Bu hücrelerin en büyük avantajları, çözelti tabanlı yöntemler ile çok daha düşük maliyetlerle üretilibilmeleridir. Elde edilen verim değerleri; organik tabanlı güneş hücrelerinde %19,2, boya duyarlı güneş hücrelerinde %13, kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinde %18,1 ve perovskit güneş hücrelerinde ise %26,1 olarak bulunmuştur (NREL, 2023).



Şekil 1. 2. National Renewable Energy Laboratory (NREL) tarafından yayınlanan hücrelerinin verimliliklerinin karşılaştırılması (NREL, 2023)

Şekil 1.2’de güneş hücre verimlerinin yıllara göre değişimi verilmektedir. Bu veriler National Renewable Energy Laboratory (NREL) tarafından yayımlanmaktadır. Silisyum güneş hücrelerinin 1970’den 2023 yılına kadar gösterdiği gelişme mavi eğrilerle belirtilmiştir. İçerisi sarı dolgu kırmızı dairelerle perovskit güneş hücrelerinde 2010 yılından 2023 yılına kadar hızla kaydedilen ilerlemeyi göstermektedir. Perovskit güneş hücrelerinin verimliliğinde gözlemlenen hızlı artış, bu teknolojinin bilim insanlarının ilgi odağı olmasını sağlamıştır (Socol ve Preda, 2021). Şekilden de görülebileceği üzere perovskit güneş hücreleri verim açısından ticari olarak kullanılan silisyum tabanlı hücreler ile rekabet edebilecek seviyeye ulaşmıştır. Web of Science üzerinden ‘Perovskite solar cell’ anahtar kelimesi kullanılarak yapılan arama sonucunda 2014 yılından 2022 yılına kadar yapılan yayın sayısının 33.829 olduğu görülmektedir. Bu değerler de ticarileşme potansiyeli olan perovskit güneş hücre teknolojileri üzerine araştırmaların ne kadar yoğunlaştığını kanıtlamaktadır.

Üzerine bu kadar çalışma yapılan organik-inorganik halojen perovskit bileşikler kullanılarak üretilen güneş hücrelerinde yüksek verimler elde edilmesine rağmen, ortam koşullarında (oksijen, nem, ısı, elektrik alan) kararsız olması ticarileşmeleri önünde büyük bir engel oluşturmaktadır. Ayrıca, bu bileşiklerde toksik olan Pb elementinin kullanılması, çevresel kaygıları da beraberinde getirmektedir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için; kurşun içermeyen tamamen inorganik perovskit bileşiklerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Literatüre bakıldığında $A_2B^{+}B^{+3}X_6$

formülüne sahip çift perovskitler umut vaat eden özellikleri ile dikkat çekmektedir. Bunlar içerisinde, çalışmalar özellikle $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ bileşiği üzerine odaklanmıştır; fakat bu bileşik kullanılarak üretilen hücrelerde elde edilen verim değeri organik-inorganik bileşikler kullanılarak üretilenlere kıyasla düşük kalmıştır. Yapılan çalışmalar, üretim yönteminin ve perovskit morfolojisinin hücre performansını doğrudan etkilediğini göstermiştir. Bugüne kadar, antisolvent, vakum kurutma, sıcak solüsyon sıcak altlık vb. birçok yöntem $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ tabanlı hücrelerin üretimi için kullanılmıştır (Gao ve ark., 2018; Greul ve ark., 2017; Wu ve ark., 2018).

Bu tez çalışmasında $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ bileşiği vakumda kurutma, doğrudan tavlama ve gaz kurutma gibi farklı yaklaşımlar kullanılarak atmosfer koşullarında üretilmiştir. Yapılan çalışmalar, gaz kurutma yönteminin atmosfer koşullarında bu bileşiğin film formunda üretimi için en uygun yöntem olduğunu göstermiştir. Gaz kurutma yöntemi bu bileşiğin üretimi için ilk defa bu tez çalışmasında kullanılmış olmak ile birlikte gaz kurutma yöntemi parametreleri optimize edilerek boşluksuz ve büyük taneli (>180 nm) perovskit filmlerin üretilmesi de sağlanmıştır. Üretilen bu filmler üzerinde doğrudan karbon elektrot kaplanarak boşluk taşıyıcı kullanılmadan perovskit güneş hücreleri üretilmiştir.

2. PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ

2.1. Perovskit Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Perovskit güneş hücreleri, perovskit kristal yapısına sahip halojen bileşiklerin soğurucu olarak kullanıldığı 3. nesil güneş hücre teknolojilerinden bir tanesidir. Perovskit kristal yapıya sahip halojen bileşiklerin güneş hücrelerinde kullanımı ilk olarak 2009 yılında gerçekleşmiştir (Kojima ve ark., 2009). Yapılan bu çalışmada, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) halojen perovskit partikülleri mezogözenekli TiO_2 ($\sim 10 \mu\text{m}$) film üzerine kaplanarak kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri üretilmiştir. Kullanılan perovskit partikül miktarı optimize edilerek %3,8 verim değerine ulaşılmıştır. Bu çalışmadan iki yıl sonra, Im ve çalışma arkadaşları 2-3 nm boyutlarındaki MAPbI_3 partiküllerini $3,6 \mu\text{m}$ kalınlığındaki TiO_2 film üzerinde kullanarak verim değerini %6,5 seviyesine çıkarmışlardır (Im ve ark., 2011).

Mike Lee ve Henry Snaith tarafından 2012 yılında yayımlanan çalışmada boşluk taşıyıcı olarak 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoksifenil-amin)9,9-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) kullanılarak $\sim 10\%$ verim değeri elde edilmiştir (Lee ve ark., 2012). Bu çalışma sadece yüksek verim ile değil aynı zamanda halojen perovskit bileşiklerin uzun taşıyıcı yaşam ömrünün olduğunun gösterilmesi ile de önemlidir. Böylece halojen perovskit bileşiklerin soğurucu olarak kullanılabileceği ince film konfigürasyonunda güneş hücrelerinin üretilebileceği anlaşılmıştır.

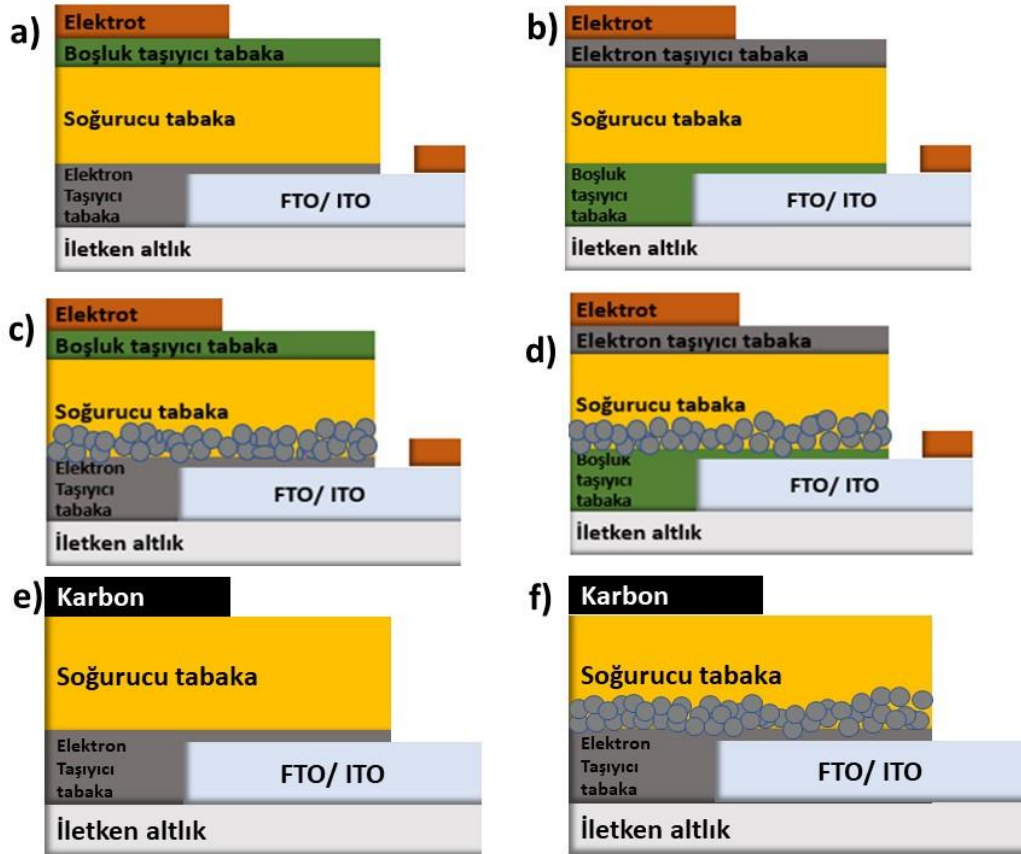
2013 yılı sonrası çalışmalar; perovskit film morfolojisi, stokiyometrisi ve üretilen hücre mimarisinin optimizasyonu üzerine odaklanmış ve birçok grup tarafından %15 üzerinde verim elde edilen hücreler tekrarlı bir şekilde başarı ile üretilmeye başlanmıştır.

2016 yılında organik katyonlu halojen perovskit güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmada %22' ye yakın verim elde edilmiştir. Çalışmada organik katyonlu perovskit filme düşük oranda sezyum (Cs) ilave ederek $\text{FA}_{0.95-x}\text{MA}_x\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_3$ kompozisyonuna sahip perovskit film oluşturulmuştur ve eklenen Cs ile hücrenin çalışma kararlılığına katkıda bulunulmuştur. Bu çalışmayla uzun süre kararlı ve yüksek performanslı hücrelerin tekrarlı bir şekilde üretilbildiği gösterilmiştir (Park ve ark., 2016). Bu çalışmada kullanılan karışık katyon ve anyonlu halojen perovskit sonraki yıllarda da üzerine en çok çalışılan kompozisyon olmuştur.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar halojen perovskit bileşiklerin kompozisyonun, morfolojisinin ve kristal yapısının bu bileşiklerin elektriksel, optik ve kararlılık özelliklerini nasıl etkilediğini daha iyi anlamamızı sağlamıştır. Buna ek olarak güneş hücre mimarisinin hücre verimi ve kararlılığı üzerine olan etkileri daha iyi anlaşılmıştır. 2023 yılı itibari ile perovskit güneş hücrelerinden laboratuvar ölçeğinde elde edilen en yüksek verim değeri %26,1' e ulaşmıştır. Bu verim değeri perovskit güneş hücrelerinin ticari olarak kullanılan silisyum tabanlı hücreler ile rekabet edebilecek seviyede olduğunu göstermektedir.

2.2. Cihaz Konfigürasyonları, Çalışma Prensibi ve Kullanılan Bileşenler

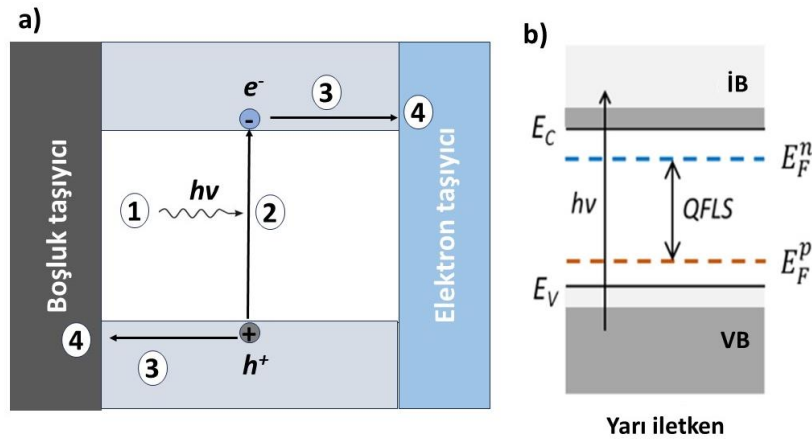
Standart bir perovskit güneş hücresi; saydam iletken oksit kaplı cam altlık, elektron taşıyıcı, perovskit, boşluk taşıyıcı tabakalar ve elektrotlardan oluşmaktadır. Bu hücreler, elektron ve boşluk taşıyıcı tabakaların konumuna göre n-i-p ve p-i-n olarak adlandırılan iki farklı konfigürasyonda üretilebilmektedir (Kim ve ark., 2020).



Şekil 2. 1. (a) n-i-p düzlemsel, (b) p-i-n düzlemsel, (c) n-i-p mezoskopik, (d) p-i-n mezoskopik, (e) karbon elektrot kaplı düzlemsel, (f) karbon elektrot kaplı mezoskopik perovskit güneş hücrelerinin şematik gösterimi

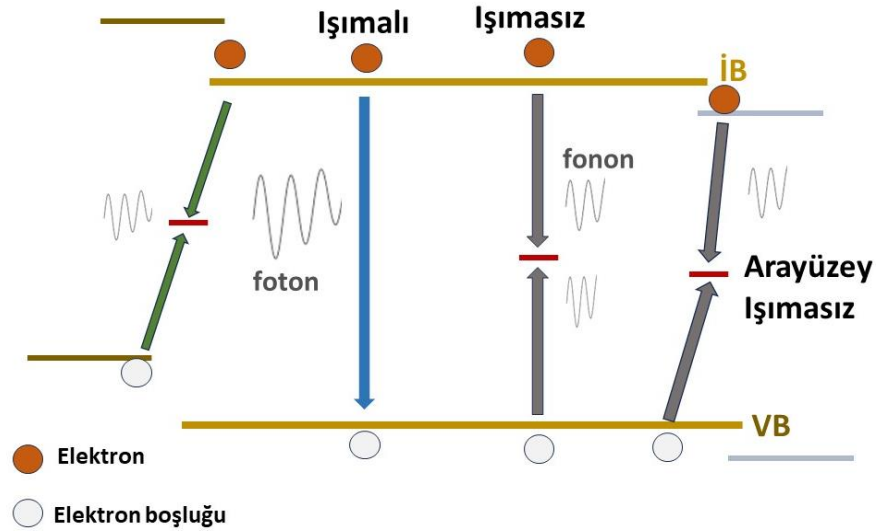
Elektron taşıyıcı tabakanın iletken altlık ile soğurucu tabaka arasında biriktirilmesiyle n-i-p konfigürasyonunda hücre üretilmiş olmaktadır. Diğer taraftan iletken altlık ile soğurucu tabaka arasında boşluk taşıyıcı tabaka bulunması durumunda ise üretilen hücre p-i-n olarak adlandırılmaktadır. Buna ek olarak, bu konfigürasyonlar düzlemsel veya mezoskopik olmak üzere iki farklı yapıda oluşturulabilmektedir. Düzlemsel yapıda, taşıyıcı tabaka üzerine doğrudan perovskit tabakası kaplanmakta iken mezoskopik yapıda taşıyıcı ve perovskit tabakalar arasında mezo-gözenekli yarıiletken veya yalıtkan bir film kaplanmaktadır. Bunlara ek olarak son yıllarda yapılan çalışmalarda boşluk taşıyıcı ve metal elektrot kullanılmadan sadece karbon elektrot kullanılarak da yüksek verimli hücrelerin elde edildiği görülmektedir (Bogachuk ve ark., 2022). Bu hücrelerin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmektedir.

Geleneksel bir perovskit güneş hücresinin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Mora-Seró, 2018; Stolterfoht ve ark., 2019). Şekilden de görülebileceği üzere bu hücrelerde fotovoltaiik etki ile elektrik üretiminde ilk adım ışığın soğurulmasıdır. Bu adım yarıiletken bir malzeme olan ve perovskit yapıda kristallenen soğurucu tabakada gerçekleşmektedir. Yarıiletken malzemelerde boş iletim bandı ile elektronlar tarafından tamamen doldurulmuş olan değerlik bandı, enerji bant aralığı ile birbirinden ayrılmıştır. Katkısız bir yarıiletken karanlıkta dengededir ve Fermi seviyesi bant aralığının tam ortasında bulunmaktadır. Bu malzeme ışığa maruz bırakıldığında enerjisi bant aralığından büyük olan fotonlar yarıiletken malzeme tarafından soğurulacak ve e^-h^+ çiftlerinin oluşmasını sağlayacaktır. Bir başka ifade ile elektronlar değerlik bandından iletim bandına geçecek ve değerlik bandında serbestçe dolaşabilen pozitif yüklü elektron boşlukları oluşacaktır.



Şekil 2. 2. Perovskit güneş hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi

Enerjisi bant aralığından daha düşük olan fotonlar soğrulmayacak, bunlar ya malzeme içinden geçecek ya da yansıtacaktır. Enerjisi bant aralığından yüksek olan fotonlar ise fazla enerjiyi ısı olarak kaybetmektedir. Bu duruma termalizasyon denilmektedir. Termalizasyon sonrası, elektronlar ve boşluklar sırasıyla iletim ve değerlik bant kenarlarında yeniden dağılır. Enerji dağılımı, bir tanesi elektronlar (E_{Fn}) için bir tanesi de boşluklar (E_{Fp}) için olmak üzere iki farklı kuazi-Fermi seviyesi ile tanımlanır. Bu seviyeler arasındaki enerji, farklı kuazi-Fermi seviye ayrışması (QFLS) olarak adlandırılır ve maksimum serbest enerjiyi temsil eder. Aynı zamanda güneş hücresinden elde edilebilecek en yüksek açık devre gerilimi (V_{OC}) değerini belirler. Oluşan e^-h^+ çiftleri sırası ile elektron taşıyıcı ve boşluk taşıyıcı malzemelere aktarılır ve daha sonra elektrotlara ulaşır. Diğer taraftan üretilen e^-h^+ çiftlerinin tamamı yük taşıyıcılara aktarılamamaktadır. Bunları bir kısmı arayüzeylerde ve soğurucu malzeme içinde yeniden birleşmektedir ve bu durum hücre performansını olumsuz etkilemektedir. Şekil 2.3’da gösterildiği gibi ışımalı ve ışımasız (Shockley-Read-Hall) olmak üzere iki farklı yeniden birleşme mekanizması vardır (Luo ve ark., 2019).



Şekil 2. 3. Perovskit güneş hücrelerinde oluşabilecek birleşme mekanizmalarının şematik gösterimi (VB: değerlik bant pozisyonu, İB: İletim bant pozisyonu)

Işımalı yeniden birleşmede uyarılan elektron geri değerlik bandına döner ve fazla enerjiyi foton olarak yayar. Diğer taraftan ışımasız yeniden birleşme, üretilen elektron ve boşlukların bant aralığı içindeki tuzak seviyelerinde tutulması ile gerçekleşir. Tuzak seviyeleri kristal yapı kusurları veya safsızlıklardan dolayı oluşmaktadır. Işımasız yeniden birleşme elektron veya boşluk taşıyıcılardan bir

tanenin tuzak seviyesi tarafından tutulması ve karşıt yüklü taşıyıcının bu yük ile yeniden birleşmesi ile gerçekleşir. Işımasız yeniden birleşme yarıiletkenlerde QFLS değerini düşürür ve bu durum V_{OC} değerinin azalmasına neden olur. Bu nedenle, kristal yapı ve arayüzey kusur oranları en aza indirilmiş perovskit bileşiklerin üretilmesi yüksek performanslı hücre üretimi için elzemdir (Chen ve ark., 2019).

2.2.1. Elektron ve boşluk taşıyıcı tabaka

Elektron taşıyıcı tabakanın esas amacı fotouyarım sonucu soğurucu tabakada oluşan elektronların toplanarak elektroda iletilmesidir. Elektron taşıyıcı tabakada kullanılan malzemelerin morfolojisi, optik ve elektriksel özellikleri perovskit güneş hücrelerin verim ve kararlılığını doğrudan etkilemektedir (Mahmood ve ark., 2017). Bu yüzden elektron taşıyıcı tabakada kullanılan malzeme seçimleri önemlidir. Perovskit tabakanın değerlik ve iletim bant seviyeleri, elektron taşıyıcıdan daha yüksek seviyede olmalıdır. Diğer taraftan p-i-n konfigürasyonda üretilen hücrelerde elektron taşıyıcı tabakanın optik geçirgenlik değeri çok önemli olmamak ile birlikte, n-i-p konfigürasyonunda bir hücre üretilecekse elektron taşıyıcı tabakanın elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölgesinde yüksek optik geçirgenlik sergilemesi istenir (Foo ve ark., 2022). Yapılan çalışmalarda, TiO_2 , Kalay oksit (SnO_2) ve Fenil- C_{61} -bütirik asit metil ester (PCBM) gibi farklı organik ve inorganik malzemeler elektron taşıyıcı tabaka olarak perovskit güneş hücrelerinde kullanılmıştır (Zahran ve Hawash, 2022). Bu malzemeler arasında yüksek verimlilik sağlama durumundan dolayı n-i-p konfigürasyonunda üretilen hücrelerde TiO_2 daha çok tercih edilmektedir. Buna ek olarak, toksik olmaması ve maliyetinin düşük olması da TiO_2 'nin tercih edilmesindeki diğer etkenlerdir (Damgacı ve ark., 2023).

Boşluk taşıyıcı tabakanın görevi, fotouyarım sonucu oluşan elektron boşluğunun elektrota aktarılmasını sağlamaktır. Yüksek boşluk mobilitesine sahip ve değerlik bant pozisyonu perovskit malzemeye kıyasla daha yüksek konumda olan p-tipi yarıiletkenler perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Anoop ve Ahipa, 2023). Spiro-OMeTAD, Poli[bis(4-fenil)(2,5,6-trimetilfenil)amin (PTAA) ve Poli(3-hekzil)tiyofen (P3HT) gibi organik boşluk taşıyıcıların yüksek verimli perovskit güneş hücresi üretmeye olanak verdiği literatür çalışmalarından görülmektedir (Yao ve ark., 2022). Organik bileşiklerin atmosfer koşullarında kararsız olması nedeni ile Nikel(II) oksit (NiO), Bakır(I) tiyosiyanat ($CuSCN$), Bakır iyodür (CuI) gibi birçok inorganik p-

tipi yarıiletken malzeme de perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı olarak kullanılmıştır (Sajid ve ark., 2023). Diğer taraftan son yıllarda yapılan çalışmalar, boşluk taşıyıcı kullanılmadan, perovskit film üzerine karbon elektrot kaplanarak da yüksek performanslı ve kararlı hücrelerin üretilebildiğini göstermiştir (Li ve ark., 2020). Karbon elektrotun hem boşluk taşıyıcı hem de elektrot olarak görev yaptığı birçok çalışmada rapor edilmiştir.

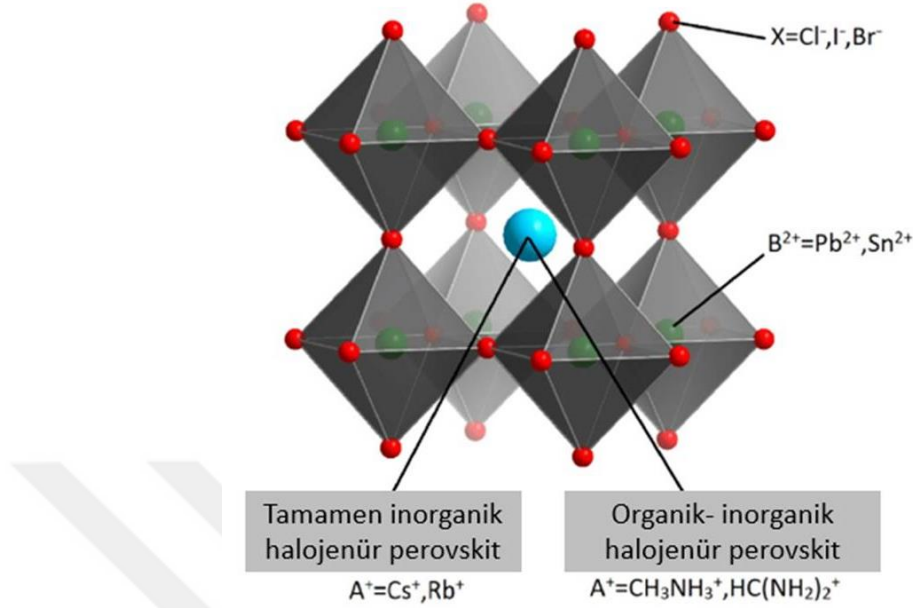
2.2.2. Elektrot tabaka

Perovskit güneş hücrelerinde ön elektrotlar genelde kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksit (FTO) gibi saydam iletken oksitlerden oluşmaktadır (Maurya ve ark., 2022). Arka elektrot olarak ise yapılan çoğu araştırmada altın (Au) ve gümüş (Ag) kullanılmaktadır (Assi ve ark., 2021). Fakat bu metallerin maliyetli olması veya bazı boşluk taşıyıcı tabakalar için yeterince kararlı olmamaları gibi bazı olumsuz özellikleri mevcuttur. Bu malzemelerin aksine son yıllarda yapılan çalışmalarda maliyeti daha düşük olan bakır (Cu), alüminyum (Al), molibden (Mo) ve nikel (Ni) metalleri ve karbon gibi metalik olmayan elektrotlar tercih edilmeye başlanmış ve yeni arka elektrot malzemeler geliştirilmiştir (Ku ve ark., 2015; Lu ve ark., 2023; Svanström ve ark., 2022). Karbon hidrofobik özelliğinden dolayı nemin sebep olduğu kararsızlık sorununu çözme gibi avantaja sahiptir ve bu şekilde perovskit tabakasını nemden koruyabilmektedir. Böylece perovskit güneş hücrelerinin atmosfer koşullarında kararlılığını arttırmaktadır (Wu ve ark., 2019). Kısaca karbon maliyet, kararlılık ve mekanik esneklik gibi özellikleri ile perovskit güneş hücrelerinde diğer metal elektrotlara göre avantaj sağlamaktadır (Luo ve ark., 2018). Karbon elektrotlu perovskit hücrelerin ticarileşme potansiyeli organik boşluk taşıyıcı ve metal elektrot kullanılarak üretilen hücrelere kıyasla daha fazladır. Bu nedenle, karbon elektrot kullanılarak üretilen perovskit güneş hücrelerinin veriminin arttırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır.

2.2.3. Soğurucu tabaka

Perovskit güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak perovskit yapıda kristallenen halojen perovskit bileşikler kullanılmaktadır. Geleneksel perovskit kristal yapısı, A, B katyonları ve X anyonundan oluşmaktadır. Bu bileşikler ABX_3 genel formülü ile gösterilmektedir (Dai ve ark., 2021). Şekil 2.4' te gösterildiği gibi

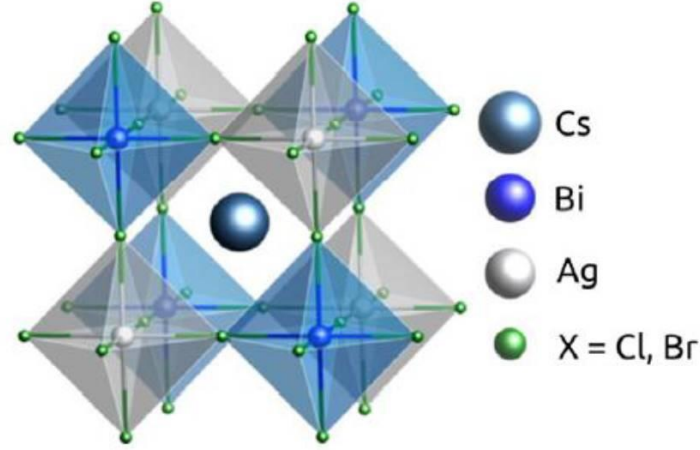
geleneksel perovskit kristal yapısında A katyonu birim hücrenin köşelerinde bulunurken, B katyonu BX_6 oktahedralarının merkezinde bulunmaktadır.



Şekil 2. 4. Perovskit kristal yapısının şematik gösterimi (Dai ve ark., 2021)

Yüksek verimli perovskit güneş hücrelerinin üretiminde soğurucu tabaka olarak kurşun tabanlı organik-inorganik perovskit bileşikler kullanılmaktadır. Diğer taraftan, yüksek verimlere rağmen organik-inorganik halojen perovskit bileşiklerin ticarileşmeleri önündeki en büyük engellerden bir tanesi ortam koşullarındaki (oksijen, nem, ısı, elektrik alan) kararsızlığıdır (Liu ve ark., 2019). Buna ek olarak, bu bileşiklerde toksik olan kurşun (Pb) elementinin kullanılması, çevresel kaygıları da beraberinde getirmektedir (Kumar ve Naidu, 2021). Bu sorunların üstesinden gelebilmek için; kurşun içermeyen, tamamen inorganik perovskit bileşiklerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Fu, 2019). Öncelikle, Pb ile aynı grupta bulunan ve benzer eşlenmemiş elektron yapısına sahip Sn^{+2} ve Ge^{+2} , Pb yerine kullanılarak Sn^- ve Ge^- tabanlı perovskit bileşikler geliştirilmiştir; fakat bu bileşiklerin, Sn^{+2} ve Ge^{+2} 'nin +4 değerliğe hızla yükseltgenmesi nedeniyle kararsız olduğu gözlemlenmiştir (Chiara ve ark., 2021; Mahajan ve ark., 2021). Buna alternatif olarak; Pb yerine, benzer izoelektronik yapıya sahip Bi^{+3} ve Sb^{+3} katyonları kullanılarak, $A_3B_2X_9$ genel formülü ile gösterilen halojen perovskit bileşikler üretilmiş; fakat bu bileşiklerin düşük boyutlu yapılarda oluşması (0D, 1D, 2D), bu bileşiklerde yük taşınımını sınırlandırıcı etki yapmıştır (Ghasemi ve ark., 2020). Bir diğer yaklaşım ise, kristal yapıdaki Pb yerine, bir +1, bir de +3 değerlikli metal katyon kullanılarak Şekil

2.5’de kristal yapısı gösterilen $A_2B^+B^{+3}X_6$ formülüne sahip kübik çift perovskitlerin sentezlenmesidir. Bu yöntem ile 3 boyutlu perovskit kristal yapısının korunduğu ve farklı metal katyonlar ve anyonlar kullanılarak birçok yeni perovskit bileşiğin geliştirilebildiği görülmüştür (Zhang ve ark., 2020). Bunlar içerisinde optoelektronik özellikleri, kararlılığı ve kolay üretilmesi gibi avantajları nedeni ile $Cs_2AgBiBr_6$ ön plana çıkmıştır (Tress ve Sirtl, 2022).



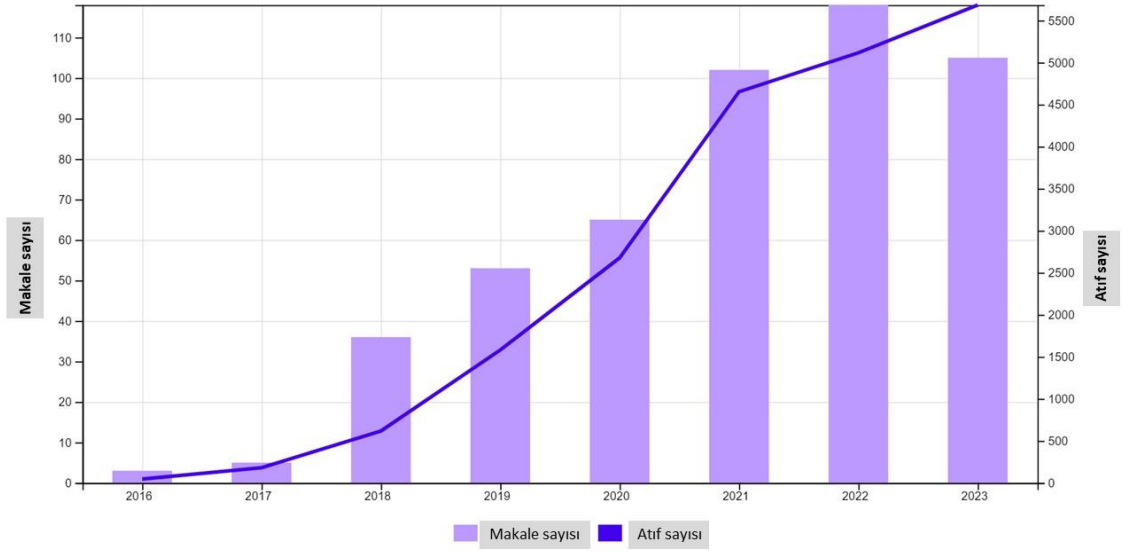
Şekil 2. 5. $A_2B^+B^{+3}X_6$ genel formülüne sahip çift perovskit kristal yapısının şematik gösterimi (Tress ve Sirtl, 2022)

2.3. $Cs_2AgBiBr_6$ Esaslı Perovskit Güneş Hücreleri

$Cs_2AgBiBr_6$ ’nın üretimi ilk olarak 2016 yılında tek kristal olarak gerçekleştirilmiştir. Bu malzemenin taşıyıcı yaşam ömrü 660 ns, optik bant aralığı ise 1,95 eV olarak rapor edilmiştir (Slavney ve ark., 2016). Güneş hücrelerinin performansını belirleyen en önemli özelliklerden bir tanesi, soğurucu olarak kullanılan malzemenin optik bant aralığı değeridir. Shockley ve Queisser (SQ) sınırı kullanılarak optik bant aralığı değerine bağlı, teorik olarak bir güneş hücresinden elde edilebilecek en yüksek verim değeri hesaplanabilir. $Cs_2AgBiBr_6$ ’nın dolaylı optik bant aralığı değeri ~1,95 eV olarak kabul edilirse, SQ sınırına göre $Cs_2AgBiBr_6$ kullanılarak üretilen bir hücreden teorik olarak elde edilebilecek en yüksek kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) değeri ~16 mA/cm², V_{OC} değeri ~1,65 V ve verim değeri ise ~%25’dir (Tress ve Sirtl, 2022). Bu açıdan bakıldığında, Pb içermeyen ve tamamen inorganik bu perovskit bileşiğin fotovoltaiik uygulamalar için önemli bir malzeme olabileceği düşünülmektedir.

Bu malzemenin deneysel olarak güneş hücrelerinde kullanımı ilk olarak 2017 yılında gerçekleştirilmiştir (Greul ve ark., 2017). Bu çalışmada, $Cs_2AgBiBr_6$ bileşiği mezo-gözenekli TiO_2 film üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilmiş; fakat perovskit

film yüzeyinde aglomere perovskit kristalleri olduğu gözlemlenmiştir. Buna rağmen, bu hücrelerde $\sim 2,5$ verim değeri elde edilmiştir. Bu hücreden üretilen J_{SC} değeri ~ 4 mA/cm² ve elde edilen V_{OC} değeri $>1V$ teorik hesaplamalara kıyasla düşük olmasına rağmen, atmosfer koşullarında gösterdiği yüksek kararlılık bu malzemenin inorganik perovskit güneş hücre alanında ön plana çıkmasını sağlamıştır. 2018 yılı itibari ile $Cs_2AgBiBr_6$ tabanlı perovskit güneş hücre üretimi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Web of Science üzerinden ‘ $Cs_2AgBiBr_6$ ’ anahtar kelimesi kullanılarak yapılan arama sonucu oluşturulan, yıllara göre yayın sayısı ve atıf grafiği (Şekil 2.6) bu gelişmeyi doğrular niteliktedir. Şekilden de görüldüğü üzere basılan yayın sayısı ve bu yayınların aldıkları atıf sayısı her geçen yıl artmaktadır.



Şekil 2. 6. Web of Science üzerinden ‘ $Cs_2AgBiBr_6$ ’ anahtar kelimesi kullanılarak oluşturulan yıllara göre yayın sayısı ve atıf grafiği

2.3.1. $Cs_2AgBiBr_6$ esaslı perovskit güneş hücrelerinin gelişimi

Yapılan ilk çalışmalar, $Cs_2AgBiBr_6$ ’nın üretiminin optimizasyonu ve farklı konfigürasyonlarda üretimi üzerine odaklanmıştır. Bugüne kadar yapılan önemli çalışmalar derlenerek Çizelge 2.1’de sunulmuştur. Wu ve ark. (2018) yılında yaptıkları çalışmada, SnO_2 üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilen $Cs_2AgBiBr_6$ bileşiğinin vakum altında kurutma sonrası tavlama ile, yüzeyinde aglomere kristaller olmadan üretilebileceğini göstermiştir (Wu ve ark., 2018). Yapılan bu çalışmada; SnO_2 ’nin elektron taşıyıcı, Poly(3-hekziltiyofen-2,5-diyl) (P3HT)’nin ise boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı hücrede %1,44 verim değerine ulaşılmıştır. Üretilen bu hücrenin, boşluk taşıyıcı malzemenin kararsız olmasından dolayı atmosfer koşullarında hızla bozulduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, boşluk taşıyıcı kullanılmadan üretilen

hücresinin, atmosfer koşullarında 30 gün boyunca kararlı olduğu ve veriminde hiçbir değişiklik olmadığı da rapor edilmiştir. Aynı yıl gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise, döndürmeli kaplama sırasında antisolvent olarak izopropil alkol kullanılmış ve yüzeyi pürüzsüz, mikron boyutlarında tanelere sahip $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ başarılı bir şekilde Cu katkılı NiO film üzerinde oluşturulmuştur (Gao ve ark., 2018). Üretilen bu p-i-n konfigürasyonundaki hücreden %2,23 verim elde edilmiştir. Buna ek olarak, perovskit tabakadan yük taşıyıcı tabakalara yük aktarımının etkili bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı, hücresinin ileri ve geri beslem ölçümlerinde verim farkı olmadığı ve histerezis etkisi gözlemlenmediği rapor edilmiştir. Daha da önemlisi, üretilen hücresinin atmosfer koşullarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen kararlılık deneyinde ilk verimin %90'ının 10 gün boyunca korunduğu, 100 °C'de gerçekleştirilen deneyde ise 60 dk. boyunca veriminin sabit olduğu görülmüştür. Bu çalışma, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ tabanlı hücrelerin termal olarak da kararlı olduğunu kanıtlamaktadır. Wang ve ark. (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmi TiO_2 üzerine ısı buhar biriktirme yöntemi ile kaplanmış ve n-i-p konfigürasyonunda üretilen hücreden %1,37 verim değeri elde edilmiştir. 150 °C'de atmosfer koşullarında 10 saat boyunca yaşlandırma işlemi uygulanan $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filminin kristal yapısında bir değişiklik olmadığı da bu çalışmada rapor edilmiştir.

Çizelge 2. 1. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 'nın soğurucu tabaka olarak kullanıldığı önemli güneş hücre çalışmaları

Cihaz yapılandırması	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Verim (%)	Ref.
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /spiro-OMeTAD/Au	3,93	0,98	0,63	2,43	(Greul ve ark., 2017)
FTO/SnO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /P3HT/Au	1,78	1,04	0,78	1,44	
ITO/NiO:Cu/ $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /C ₆₀ /BCP/Ag	3,19	1,01	0,69	2,23	(Gao ve ark., 2018)
FTO/TiO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /P3HT/Au	1,79	1,12	0,68	1,37	(Wang ve ark., 2018)
ITO/TiO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /spiro-OMeTAD/Au	1,55	1,06	0,74	1,22	(Ning ve ark., 2018)
FTO/TiO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	2,06	1,05	0,65	1,41	(Igbari ve ark., 2019)
FTO/TiO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	3,82	1,01	0,65	2,51	
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /N719/spiro-OMeTAD/Ag	5,13	1,06	0,52	2,84	(Yang ve ark., 2020)
ITO/SnO ₂ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /Zn-Chl/Ag	3,83	0,99	0,73	2,79	(Wang ve ark., 2020)
FTO/TiO ₂ /C-Chl/ $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /spiro-OMeTAD/Ag	4,09	1,04	0,73	3,11	(Wang ve ark., 2021)

FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Au	3,96	0,98	0,62	2,43	(Shadabroo ve ark., 2021)
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Au	3,2	1,09	0,68	2,3	(Daem ve ark., 2021)
FTO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Cu ₂ O/Au	1,72	1,19	0,73	1,52	(Xiao ve ark., 2021)
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ /D149/Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/Ag	8,21	0,73	0,70	4,20	(Wang ve ark., 2021)
FTO/m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /SnS/carbon	3,74	1,02	0,51	1,95	(Ou ve ark., 2022)
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs _{1,99} Li _{0,01} AgBiBr ₆ /Carbon	3,15	1,17	0,69	2,57	(Li ve ark., 2020)
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ :MABr/PTB7/Au	3,5	0,95	0,76	2,53	(Wu ve ark., 2022)

Cs₂AgBiBr₆ tabanlı hücrelerin verimini arttırmaya yönelik en etkili yöntem bu malzemenin fotoaktif başka bir molekül ile kullanımı olmuştur. Bu yaklaşım ilk olarak Yang ve ark. (2020) tarafından denenmiştir. Yapılan bu çalışmada boya duyarlı güneş hücrelerinde yoğun bir şekilde kullanılan N719 boyası, perovskit ve boşluk taşıyıcı tabaka arasında kullanılmıştır. Ara tabaka olarak kullanılan N719, hücrenin soğurum spektrumunu genişletmiş, perovskit yüzeyindeki kusur miktarını azaltmış ve perovskit filminden boşluk taşıyıcı tabakaya boşluk taşımını kolaylaştırmıştır. Nitekim, o güne kadar yapılan çalışmalar içerisinde en yüksek J_{sc} değeri (5,15 mA/cm²) ve verim değerinin (%2,84) elde edildiği çalışma da bu olmuştur (Yang ve ark., 2020). Benzer bir yaklaşım Wang ve ark. (2020) tarafından da denenmiştir. Bu çalışmada ise n-i-p konfigürasyonunda üretilen hücrede, Zn-klorofil boşluk taşıyıcı tabaka olarak kullanılmıştır. Zn-klorofil boşluk taşıyıcı olarak görev yapmak yanında, fotoaktif olmasından dolayı üretilen hücrenin soğurum spektrumunu da genişletmiştir. Soğurum spektrumu genişleyen hücrenin akım yoğunluğu ve buna bağlı verim değeri, farklı boşluk taşıyıcılar kullanılarak üretilen hücrelere kıyasla artmıştır. Zn-klorofil kullanılarak üretilen hücreden elde edilen en yüksek verim değeri %2,79 olarak rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2020). Verim değeri %3 üzerine çıkan Cs₂AgBiBr₆ tabanlı hücreler ilk defa 2021 yılında üretilebilmiştir (Wang ve ark., 2021). Bu çalışmada karboksi-klorofil türevleri ile duyarlaştırılmış TiO₂, elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılmıştır. Verimdeki artış, fotoaktif olan karboksi-klorofil türevlerinin soğurum spektrumunu genişletmesi ve perovskit/elektron taşıyıcı tabaka arasındaki kusur yoğunluğunu azaltması ile açıklanmıştır. Benzer mekanizma ile verimin arttığı bir diğer çalışmada, D149 boya ile duyarlaştırılmış TiO₂ kullanılarak %4,20 verim değeri elde edilmiştir (Wang ve ark., 2021). Cs₂AgBiBr₆'nın fotoaktif başka bir malzeme ile kullanımı, Cs₂AgBiBr₆ tabanlı hücrelerin performanslarında gelişme sağlamasına

rağmen, bu hücrelerdeki asıl gelişmenin $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 'dan kaynaklanan verimi kısıtlayıcı etkilerin belirlenmesi ve bunların çözülmesi ile mümkün olacağı açıktır. Çizelge 2.1'den de görülebileceği üzere bugüne kadar yapılan çalışmalarda, başka soğurucu malzeme kullanılmadan sadece $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ kullanılarak üretilen hücrelerden elde edilen en yüksek V_{OC} değerinin 1,19 V olduğu görülmektedir (Xiao ve ark., 2021). Bu değer, teorik değerin hala çok altındadır. İdeal bir hücrede, perovskit film tarafından soğurulan bütün fotonların elektron boşluk çifti oluşturması ve açık devre koşullarında, ışımalı (radiative) yeniden birleşme mekanizması ile birleşmesi beklenmektedir. Perovskit güneş hücrelerinde, V_{OC} değerinin teorik hesaplamalardan düşük çıkmasının ışımasız (non-radiative) yeniden birleşmelerin yoğun bir şekilde görülmesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Özellikle, perovskit kristallerde gözlemlenen noktasal, çizgisel ve ara yüzey kusurları ışımasız yeniden birleşme noktaları olarak davranmaktadır (Wolff ve ark., 2019). $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerde kusur yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeler tane sınırları ve perovskit/taşıyıcı tabaka ara yüzeyleridir (Li ve ark., 2022). Buna ek olarak, kristal yapı içinde derin tuzak seviyeleri oluşturan; atom boşlukları ve yer alan atom kusurları da görülmektedir. Yapılan teorik çalışmalar; Ag_{Bi} yeralan, Bi boşlukları, Bi_{Ag} yeralan, ve Br boşluklarının derin tuzak seviyeleri oluşturabileceğini ve ışımasız yeniden birleşme merkezleri olarak davranabileceğini göstermiştir (Lei ve ark., 2021).

Üretim yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösteren perovskit kristalleri tane boyutları, perovskit bileşiğin stokiyometrisi, kristal yapı içinde oluşabilecek noktasal kusurlar ve perovskit ile taşıyıcı tabaka ara yüzeylerindeki kusur yoğunluğu miktarı ışımasız yeniden birleşme miktarını ve buna bağlı üretilen hücrelerin V_{OC} değerlerini etkilemektedir.

2.3.2. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ esash perovskit güneş hücrelerinin üretim yöntemleri

Perovskit güneş hücrelerinin en önemli bileşeni soğurucu olarak görev yapan perovskit filmidir. Bu film için kullanılan üretim yöntemi, filmin morfolojisini, kalınlığını, stokiyometrisini, kristalinitesini ve bunlara bağlı olarak optoelektronik özelliklerini değiştirmektedir (Jamal ve ark., 2018). Perovskit güneş hücrelerinde yüksek verim değerleri elde edebilmek için büyük taneli ve boşluksuz morfolojiye sahip perovskit filmlerin üretilmesi önem arz etmektedir (Rezaee ve ark., 2022). 2016 yılından bugüne kadar yapılan $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ tabanlı perovskit güneş hücre çalışmalarına

baktığımızda, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskit filmin üretimi için birçok yöntemin kullanıldığı görülmektedir. Bunlar ısı buhar biriktirme, sprey piroliz ve farklı yaklaşımlar ile döndürmeli kaplamadır. Bu çalışmalar derlenerek Çizelge 2.2’de verilmiştir.

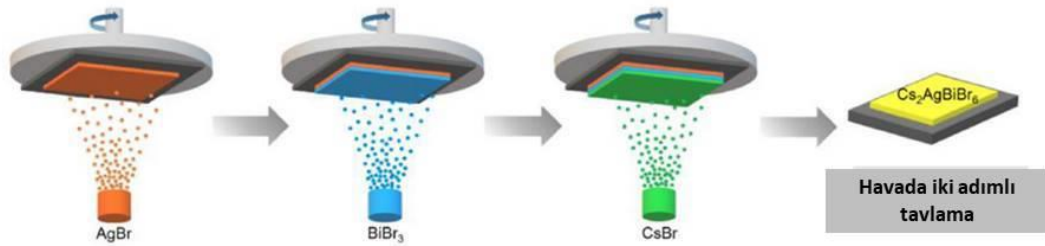
Çizelge 2. 2. Yapılan çalışmalarda $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerinin üretiminde kullanılan yöntemler

Cihaz yapılandırması	Biriktirme yaklaşımı	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Ref
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Per/Spiro-OMeTAD /Au	Ön ısıtma çözeltisi ile döndürmeli kaplama	0,98	3,93	63	2,43	(Greul ve ark., 2017)
ITO/NiO/Per/C ₆₀ /BCP/Ag	Antisolvent yöntemi ile döndürmeli kaplama	1,01	3,19	69,2	2,23	(Gao ve ark., 2018)
FTO/k-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /P3HT/Au	Isıl buhar biriktirme	1,79	1,12	0,68	1,37	(Wang ve ark., 2018)
FTO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /P3HT/Au	Düşük basınç destekli (LPA) yöntem ile döndürmeli kaplama	3,5	0,95	0,76	2,53	(Wu ve ark., 2018)
FTO/TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD/Ag	Isıl buhar biriktirme	0,87	1,24	0,65	0,7	(Fan ve ark., 2019)
FTO/TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	Döndürmeli kaplama	1,01	3,82	0,65	2,51	(Igbari ve ark., 2019)
	Isıl buhar biriktirme	1,05	2,06	0,65	1,41	
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Spiro-OMeTAD /Au	Ultrasonik sprey piroliz	1,093	3,2	68	2,3	(Daem ve ark., 2021)
	Döndürmeli kaplama	0,811	3,7	78	2,3	
FTO/k-TiO ₂ /Per/Spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	Döndürmeli kaplama	0,7	1,17	49	0,46	(Ahmad ve ark., 2021)
FTO/k-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Per/karbon	Gaz kurutma ile döndürmeli kaplama	1,04	2,11	67,4	1,47	Bu çalışma

2.3.2.1. Isıl buhar biriktirme

Isıl buhar biriktirme, ince film üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntem filmlerin kalınlığını kolaylıkla kontrol edebilme ve homojen perovskit filmler üretme imkânı vermektedir (Vaynzof, 2020). Bu yöntemde, perovskit başlangıç malzemeleri eş zamanlı veya sıralı bir şekilde vakum altında buharlaştırılarak yük taşıyıcı tabaka (elektron veya boşluk) üzerine biriktirilmektedir. Ayrıca perovskit tozları üretilerek de buharlaştırılabilir. Literatürde ısı buhar biriktirme yöntemi ile üretilen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ tabanlı perovskit hücre çalışmaları ve bu çalışmalarda elde edilen fotovoltaiik değerler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskit filmin ısı buhar biriktirme yöntemi ile üretimi ilk olarak 2018 yılında gerçekleşmiştir. Bu çalışmada AgBr , BiBr_3 ve CsBr başlangıç malzemeleri Şekil 2.7’ de şematik olarak gösterildiği gibi sırası ile kompakt TiO_2 (k-TiO_2) film üzerine kaplanmış ve atmosfer koşullarında iki adımda ($200\text{ }^\circ\text{C}$ 5 sa. $240\text{ }^\circ\text{C}$ 5 sa.) tavlama yapılmıştır. Perovskit film kalınlığı optimizasyonu sonrası, bu filmler $\text{FTO}/\text{k-TiO}_2/\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{P}_3\text{HT}/\text{Au}$ konfigürasyonundaki hücrelerde soğurucu tabaka olarak kullanılmıştır. Üretilen bu hücreden en yüksek %1,37 verim değeri elde edilmiştir. Buna ek olarak üretilen hücrelerin yüksek oranda histerezis gösterdiği rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2018).



Şekil 2. 7. Isıl buhar biriktirme yöntemiyle $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film üretimi (Wang ve ark., 2018).

Fan ve ark. (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise öncelikle $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ partikülleri asit solüsyonu içinde çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş daha sonra üretilen bu partiküller Şekil 2.8’ de gösterildiği gibi ısı buhar biriktirme yöntemi ile TiO_2 film üzerine kaplanmıştır. Doğrudan kaplama sonrası yapılan XRD analizi sonucu $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ fazının CsAgBr_2 , $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ve AgBr fazına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan tavlama işlemleri sonrası $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$

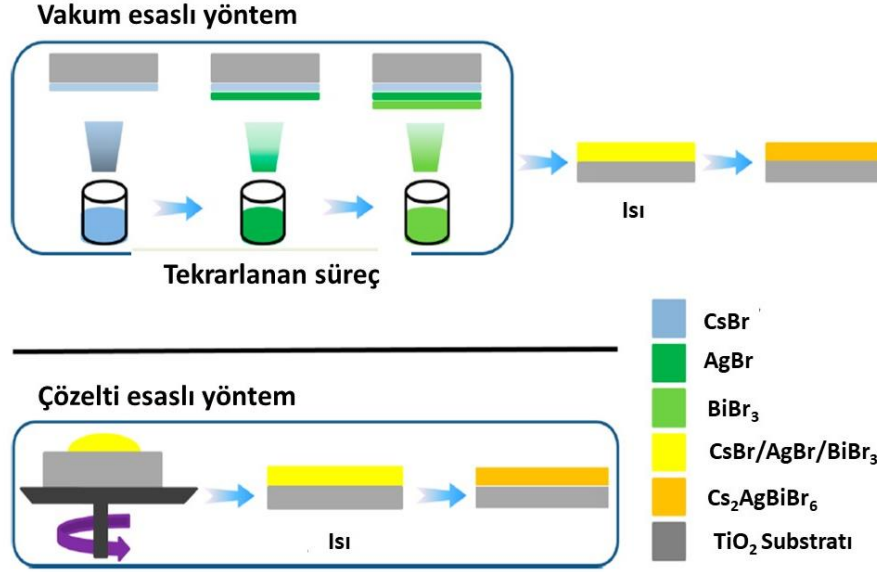
fazının tekrar oluşması sağlanmasına rağmen, saf bir şekilde oluşmadığı görülmüştür. Yapılan bu çalışmada FTO/TiO₂/Cs₂AgBiBr₆/Spiro-OMeTAD/Ag konfigürasyonunda üretilen hücrelerden en fazla %0,7 verim değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu verim değerinin literatürde yapılan çalışmalara kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi safsızlık fazları ve uygun yük taşıyıcıların kullanılmaması olabilir.



Şekil 2. 8. Cs₂AgBiBr₆ partikülleri kullanılarak gerçekleştirilen ısı buharlaştırma çalışmasının şematik gösterimi (Fan ve ark., 2019)

Xiao ve ark. (2021) ise yaptıkları çalışmada 2018 yılında yapılan ilk çalışmaya benzer şekilde perovskit başlangıç bileşenlerini sırası ile buharlaştırmış ve üretilen filmi atmosfer koşullarında 250 °C sıcaklıkta 30 dk. tavlamıştır. Yapılan bu çalışmanın diğer iki çalışmadan farkı ise elektron taşıyıcı tabaka olarak SnO₂ ve boşluk taşıyıcı tabaka olarak ise Spiro-OMeTAD ve Cu₂O'nun karşılaştırılmalı olarak kullanılmasıdır. Boşluk taşıyıcı olarak Spiro-OMeTAD kullanılarak üretilen hücreden elde edilen en yüksek verimin %1,03 Cu₂O kullanılarak üretilenden elde edilen en yüksek verimin ise %1,52 olduğu rapor edilmiştir. Verimdeki bu artış, Cu₂O'nun enerji seviyelerinin Spiro-OMeTAD'a kıyasla perovskit ile daha uyumlu olması ile açıklanmıştır.

Igbari ve ark. (2019) ise Şekil 2.9' da gösterildiği gibi ısı buhar biriktirme ve döndürmeli kaplama olmak üzere iki farklı yöntem ile Cs₂AgBiBr₆ filmlerin üretimini gerçekleştirmiştir. Yapılan bu çalışmada üretilen bu filmlerin yapısal, morfolojik ve optoelektronik özelliklerini karşılaştırarak bu filmler kullanılarak üretilen hücrelerin verim değerlerindeki değişimlerin nedenini anlamaya çalışmıştır.



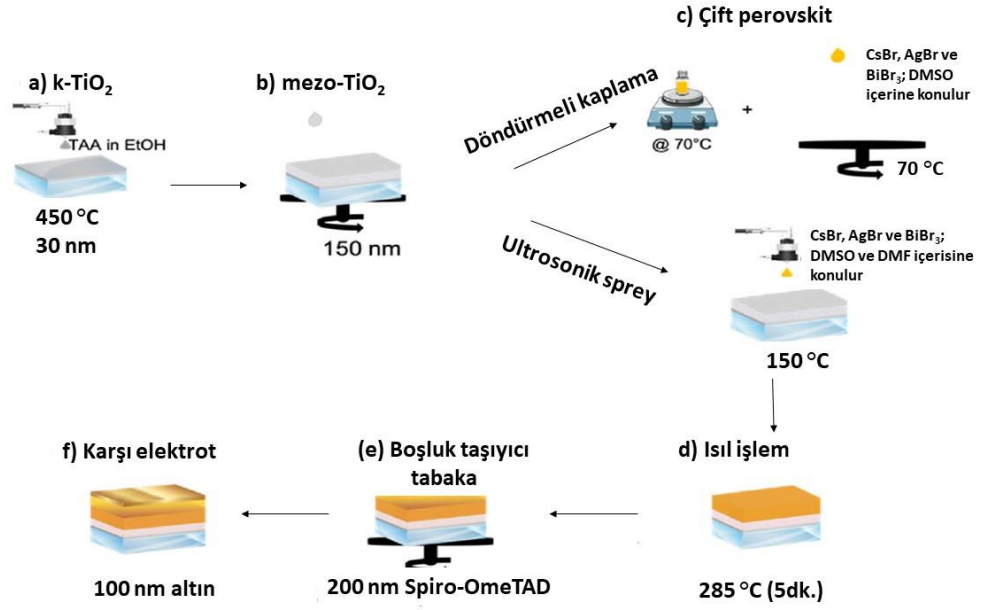
Şekil 2. 9. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ince filmlerinin vakum ve çözelti tabanlı yöntemle hazırlanmasının şematik gösterimi (Igbari ve ark., 2019)

Yapılan çalışmada çözelti tabanlı yöntem ile üretilen filmin daha iyi kristallendiği, bant aralığının düşük olduğu ve taşıyıcı yaşam ömrünün ısı buhar biriktirme ile üretilen filme kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ısı buhar biriktirme ile stokiometriyi kontrol etmede yaşanan zorluklar olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada hücreler $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{perovskite}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ konfigürasyonunda üretilmiştir ve özellikle çözelti tabanlı yöntem ile üretilen perovskit filmleri hücrelerin J_{SC} değerlerinin yüksek olduğu anlaşılmıştır.

2.3.2.2. Sprey piroliz

Sprey piroliz yöntemi, vakum ortamına ihtiyaç duyulmayan çözelti tabanlı bir yöntemdir (Workie ve ark., 2023). Bu yöntemde, çözelti damlacıklar halinde gaz yardımı ile sıcak bir altlık üzerine taşınmakta ve homojen bir film elde edilebilmektedir. Atomizasyon yöntemine bağlı elektrostatik, basınçlı hava ve ultrasonik spre piroliz olarak sınıflandırılabilir. Sprey piroliz yöntemi kullanılarak $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 'nın üretildiği sadece bir tane çalışma vardır (Daem ve ark., 2021). 2021 yılında gerçekleştirilen bu çalışmada ultrasonik spre piroliz yöntemi kullanılmıştır ve karşılaştırma amaçlı döndürmeli kaplama yöntemi ile de üretim gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada güneş hücresi üretim prosesleri şematik olarak Şekil 2.10'da gösterilmiştir. İki üretim yönteminin karşılaştırıldığı bu çalışmada spre piroliz yöntemi ile üretilen perovskit filmin daha homojen, pürüzsüz ve birbiri ile bağlantılı

küçük tanelerden oluştuğu rapor edilmiştir. Morfolojideki bu değişimin bu filmler kullanılarak üretilen hücrelerin performansını doğrudan etkilediği anlaşılmıştır. Çizelge 2.2’de de görülebileceği üzere, spreylendirilerek üretilen hücrenin V_{OC} değeri artarken, J_{SC} değeri döndürmeli kaplama ile üretilene kıyasla düşük çıkmıştır. Sonuç olarak iki hücrenin de çok benzer verim değerlerine ($\sim 2,3$) sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada, büyük alanlara da kolaylıkla üretim yapma imkânı veren spreylendirilme yönteminin döndürmeli kaplamaya alternatif olabileceği gösterilmiştir (Daem ve ark., 2021).



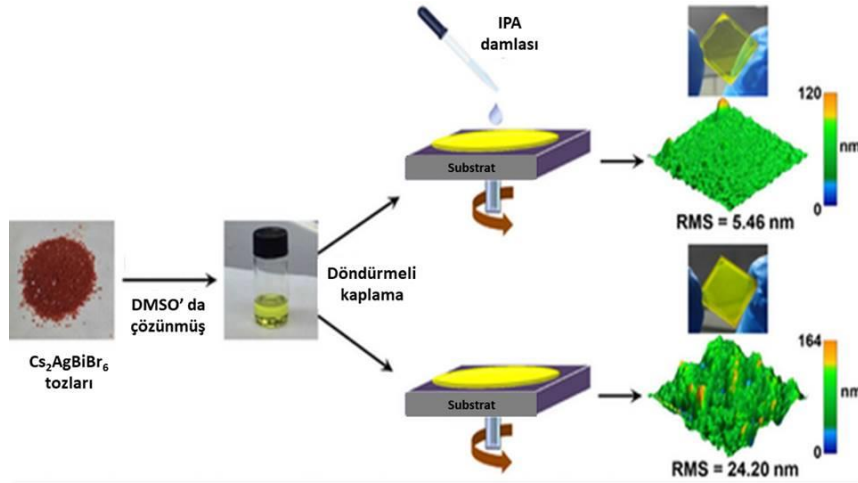
Şekil 2. 10. Spreylendirilme yönteminin şematik gösterimi (Daem ve ark., 2021)

2.3.2.3. Döndürmeli kaplama

Döndürmeli kaplama yöntemi perovskit güneş hücre üretiminde en çok kullanılan yöntemdir. Kaplama işlemi, perovskit başlangıç bileşenlerinden oluşan çözeltinin altlığın merkezine damlatılması ve daha sonra altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesi ile gerçekleştirilir. Dönme hızı, süresi ve çözelti konsantrasyonu gibi parametreler üretilen filmin morfoloji ve kalınlığını değiştirebilmektedir. Geleneksel perovskit bileşiklerin üretiminde tek adımlı ve iki adımlı olmak üzere farklı yaklaşımların denendiği görülmektedir (Wang ve ark., 2018). Tek adımlı yöntemde perovskit tabakasını oluşturacak olan malzemeler homojen bir çözelti haline getirilmekte ve altlık üzerine kaplanmaktadır. Bu yöntemde, kaplama sırasında hızlı ve homojen çekirdek oluşturulmasına yönelik antisolvent, gaz ile kurutma ve vakumda kurutma gibi farklı yaklaşımlar uygulanmaktadır (Babayigit ve

ark., 2018; Ghosh ve ark., 2020; Zeng ve ark., 2020). İki aşamalı yöntemde ilk olarak bileşenlerden bir tanesi döndürülerek kaplanmaktadır. Kaplanmanın ardından diğer bileşen döndürülerek veya daldırılarak diğer tabakanın üstüne kaplanır ve tavlama işlemine geçilir (Su ve ark., 2021). Tek adımlı kaplama diğer yöntemle kıyasla kolay olduğu ve morfoloji kontrolü mümkün olduğu için tercih edilmektedir.

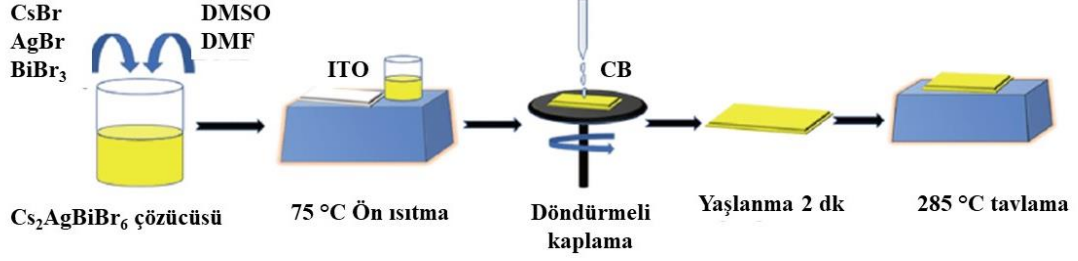
$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ tabanlı perovskit güneş hücre çalışmaları incelendiğinde, en çok kullanılan yöntemin tek adımlı döndürmeli kaplama olduğu görülmektedir. Boşluksuz, büyük ve homojen taneli perovskit bileşiklerin tek adımlı döndürmeli kaplama yöntemi ile üretimine yönelik bugüne kadar birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlardan ilki antisolvent yöntemidir. Gao ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, tolüen, klorobenzen, metanol, etanol ve izopropil alkol gibi birçok antisolventi denemiştir. Bunlardan sadece izopropil alkol boşluksuz ve büyük taneli film üretme imkânı vermiştir. Bu çalışmada, döndürmeli kaplamanın 50. saniyesinde antisolvent damlatılarak filmin homojen bir şekilde çekirdeklenmesi sağlanmıştır. Şekil 2.11’de görülebileceği üzere antisolvent yöntemi ile daha pürüzsüz ve homojen filmler elde edilmiştir. Üretim sonrası tavlama sıcaklığının optimizasyonu ile %2,23 verim değerine sahip hücreler başarı ile üretilmiştir.



Şekil 2. 11. Antisolvent yönteminin şematik gösterimi (Gao ve ark., 2018)

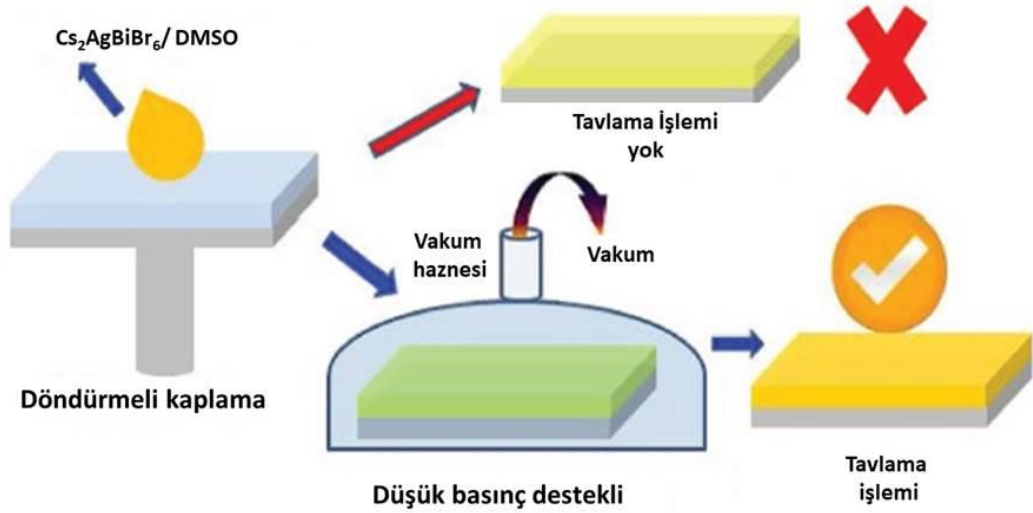
Zhao ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada antisolvent yaklaşımı ile üretimde, Şekil 2.12’de gösterildiği gibi altlık ve solüsyonun ısıtılmasının perovskit çözücüsünün uzaklaştırılmasını hızlandırmasından dolayı çok daha büyük taneli (~500 nm) perovskit film üretme imkânı verdiğini göstermişlerdir. Elde edilen en yüksek verim değeri %1,11 olmasına rağmen bu çalışma büyük taneli perovskit film üretimi için yeni bir yaklaşım

getirmesi açısından önemlidir. Döndürmeli kaplama ile $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film üreten birçok çalışmada da bu yaklaşımın kullanıldığı görülmektedir.



Şekil 2. 12. Ön ısıtma işlemi uygulanarak $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerin üretiminin şematik gösterimi (Zhao ve ark., 2020)

Bir diğer yaklaşım ise vakum ile kurutmadır. Wu ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada Şekil 2.13' de gösterildiği gibi perovskit solüsyonunu döndürmeli kaplama ile kapladıktan sonra hızlı bir şekilde vakum haznesine aktarmış ve 20 Pa vakum altında kurutmuştur. Kurutma işlemi sonrası yapılan tavlama işlemi ile boşluksuz filmler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yapılan bu çalışmada üretilen hücrede en yüksek verim değeri ise %1,44 olarak rapor edilmiştir.



Şekil 2. 13. Vakumda kurutma yönteminin şematik gösterimi (Wu ve ark., 2019)

Yukarıda da bahsedildiği gibi çözücünün hızlı bir şekilde uzaklaştırılarak homojen çekirdeklenmenin başlamasını sağlayan bir diğer yöntem ise gaz ile kurutmadır. Gaz kurutma yönteminin, antisolvent ve vakumda kurutma yöntemlerine kıyasla daha kolay uygulanabilmesi, pahalı vakum ekipmanlarına ihtiyaç duyulmaması,

tekrarlı bir şekilde benzer morfolojilere sahip bileşiklerin daha kolay üretilebilmesi ve büyük alan film üretimi için daha uygun olması açısından avantajlı olduğu bilinmektedir. Bu yaklaşımın, organik-inorganik perovskit bileşiklerin üretimi için kullanıldığı; fakat $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film üretimi için henüz denenmediği görülmektedir. Bu tez çalışmasında $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmler vakumda kurutma, doğrudan tavlama ve gaz ile kurutma gibi farklı yaklaşımlar ile üretilerek, üretilen filmlerin yapısal morfolojik ve optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Gaz ile kurutma parametreleri optimize edilmiş ve bu filmler güneş hücresi yapımında kullanılmıştır.

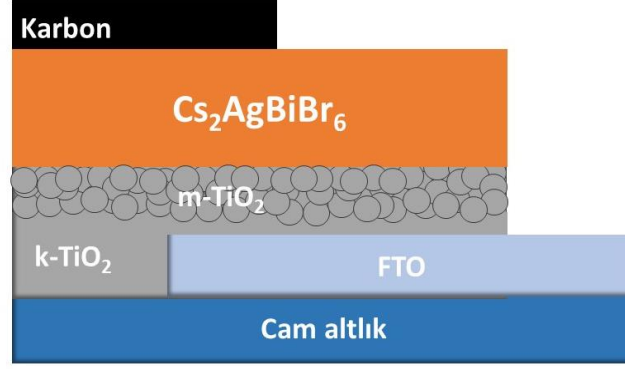


3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, perovskit güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak görev yapan $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskit bileşiğinin atmosfer koşullarında üretiminin optimizasyonu üzerine odaklanılmıştır. Bu bileşik doğrudan tavlama, vakumda kurutma ve gaz ile kurutma gibi farklı yaklaşımlar kullanılarak döndürmeli kaplama yöntemi ile film formuna getirilmiştir. Diğer yöntemlere kıyasla daha homojen ve boşluksuz film üretme imkânı veren gaz ile kurutma yöntemi optimize edilmiştir. Gaz akış hızının, perovskit filmin kristalinitesini, morfolojisini ve optik özelliklerini nasıl etkilediği detaylı bir şekilde araştırılmıştır. En son ise, elde edilen bu filmler karbon elektrotlu mezoskopik yapıda perovskit güneş hücresi üretiminde kullanılmıştır. Gaz akış hızına bağlı olarak değişen özelliklerin üretilen güneş hücre performansına etkisi incelenmiştir. Üretim sırasında kullanılan kimyasallar, markaları, özellikleri ve amacı Çizelge 3.1’de, bu hücrelerin şematik çizimi ise Şekil 3.1’de verilmektedir. Şekil 3.1’de görüldüğü üzere, hücreler FTO altlık üzerinde oluşturulmuştur. Üretilen perovskit güneş hücrelerinde elektron taşıyıcı tabaka olarak TiO_2 (kompakt ve mezogözenekli), soğurucu tabaka olarak $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ve elektrot olarak ise karbon kullanılmıştır. Hücreler herhangi bir boşluk taşıyıcı tabaka kullanılmadan üretilmiştir.

Çizelge 3. 1. Çözelti tabanlı yöntem ile perovskit güneş hücre üretim çalışmalarında kullanılan başlangıç malzemeleri ve amaçları

Kimyasal Malzemeler	Marka/saflık	Amaç
Titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat)	Sigma Aldrich, ağı. %75 izopropil alkol içerisinde	Elektron taşıyıcı tabaka
TiO_2 pasta	Dyesol 30 NRD TiO_2 pasta	Elektron taşıyıcı tabaka
CsBr	Alfa Aesar %99	Perovskit başlangıç malz.
AgBr	Alfa Aesar %99,5	Perovskit başlangıç malz.
BiBr_3	Sigma Aldrich	Perovskit başlangıç malz.
Dimetil Sülfoksit (DMSO)	Sigma Aldrich, %99,7	Perovskit çözücü
Karbon pasta	Solaronix	Elektrot tabaka



Şekil 3. 1. Üretilen perovskit güneş hücrelerin şematik gösterimi

3.1. Perovskit Güneş Hücrelerin Kaplama Öncesi Hazırlık Aşaması

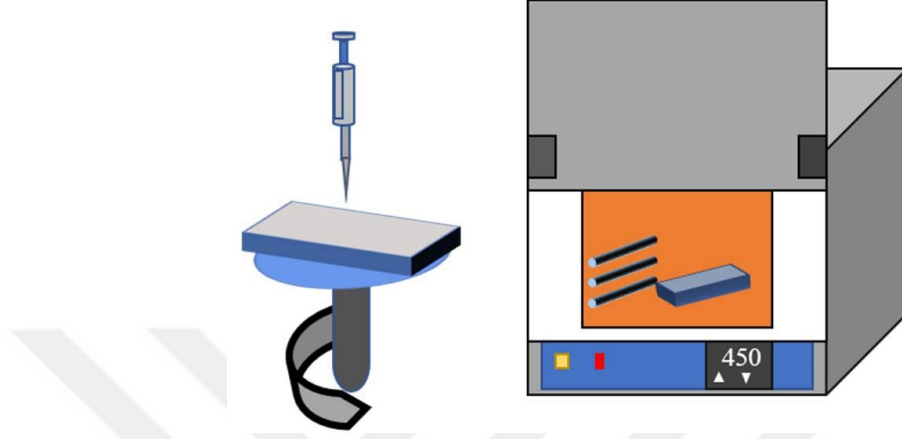
İletken altlık olarak flor katkılı kalay oksit (FTO) tercih edilmiştir. Levha direnci $7 \Omega/\square$ olan Sigma Aldrich marka FTO altlıklar üzerine kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Altlıklar 1,5 cm x 2 cm boyutlarında kesilerek, fotovoltaiik ölçümler sırasında muhtemel kısa devre oluşumunu engellemek için bir kısmı çinko ve HCl asit kullanılarak dağlanmış. Kısmi dağlama sonrası, aşağıdaki sıraya göre altlıkların temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

- i. Ultrasonik banyoda deterjanlı suda 15 dk. temizleme.
- ii. Ultrasonik banyoda saf suyla 15 dk. temizleme.
- iii. Ultrasonik banyoda asetonda 15 dk. temizleme
- iv. Ultrasonik banyoda etanolde 15 dk. temizleme
- v. Camların sıcak hava tabancası ile kurutulması.

3.2. Elektron Taşıyıcı Tabakaların Üretimi

Temizleme işleminden sonra elektron taşıyıcı olarak görev yapan k-TiO₂ tabakasının kaplanması adımına geçilmiştir. k-TiO₂ film, literatürde de yoğun bir şekilde kullanılan döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır (Liu ve ark., 2018). k-TiO₂ film üretimi şematik olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Öncelikle kaplamada kullanılacak olan TiO₂ solüsyonu hazırlanmıştır. Bu solüsyon titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat)’ın 1-bütanol içerisinde 0,15 mol L⁻¹ olacak şekilde çözülmesi ile elde edilmiştir. Hazırlanan solüsyondan 100 µL alınarak 3000 rpm 30 s’de 1 kat olarak kaplanmıştır. Kaplama işleminin ardından, üretilen filmler 450 °C’de 30 dk. tavlantılmıştır. Üretilen k-TiO₂ filmler üzerine mezo-gözenekli TiO₂ filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Mezo-gözenekli TiO₂ film üretimi için Dyesol 30 NRD TiO₂ pasta kullanılmıştır. Ticari olarak temin edilen Dyesol 30 NRD TiO₂ pasta, etanol ile ağırlıkça

1:6 oranında seyreltilerek kullanılmıştır. Elde edilen çözelti, döndürmeli kaplama yöntemi ile 4000 rpm 20 s’de k-TiO₂ film üzerine 1 kat olarak kaplanmıştır (Zhang ve ark., 2022). Sonrasında, üretilen bu filmler 450 °C’de 30 dk. boyunca ısıtılma işlemine tabi tutularak TiO₂ pastadan gelen organik bileşenler uzaklaştırılmıştır.

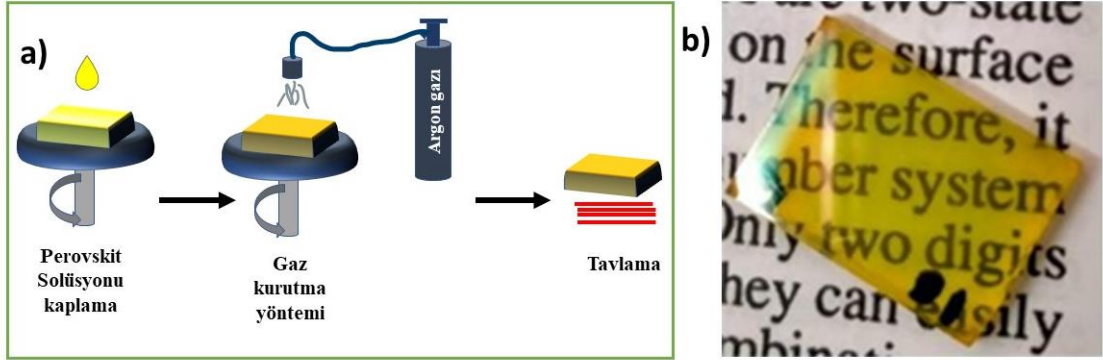


Şekil 3. 2. Döndürmeli kaplama ve kül fırının şematik gösterimi (Kaya, 2021).

3.3. Perovskit Filmlerin Üretimi

Yüksek verimli güneş hücre çalışmalarında, Cs₂AgBiBr₆ perovskit tabakasının döndürmeli kaplama yöntemi ile üretildiği görülmektedir. Bu yöntem ile Cs₂AgBiBr₆ filmin boşluksuz, büyük taneli ve saf bir şekilde üretimine yönelik birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yöntemler; antisolvent, sıcak solüsyon/sıcak altlık kullanımı ve vakum kurutmadır (Gao ve ark., 2018; Greul ve ark., 2017; Wu ve ark., 2018). Bu çalışma kapsamında da öncelikle Cs₂AgBiBr₆ filmlerin döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak vakum kurutma ile üretimi sağlanmıştır. 1 mmol CsBr, 0,5 mmol AgBr ve 0,5 mmol BiBr₃ 1 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde 1 gece boyunca 130 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak çözülmüştür. Oda sıcaklığında soğutulan solüsyon TiO₂ film kaplı altlık üzerine 2000 rpm 60 sn’de kaplanmış ve vakumlu etüvde kurutma (300 mbar) sonrası 280 °C’de 10 dk tavlansmıştır. Üretilen filmlerin doğrudan vakumlu etüve aktarılması kolay olması nedeniyle seçilmiştir; fakat vakumlu etüv ile elde edilecek vakum seviyesinin kısıtlı olması ve vakuma alma hızının değişkenlik göstermesi, DMSO’nun istenilen hızda ve oranda uzaklaştırılmasına imkân vermediği ve bu nedenle tekrarlı bir şekilde aynı morfolojiye sahip perovskit filmlerin üretilmediği görülmüştür (Deney sonuçlarının detayları “Araştırma Sonuçları ve Tartışma” bölümünde verilmiştir). Bu nedenle vakumlu kurutma yöntemi için kuvars

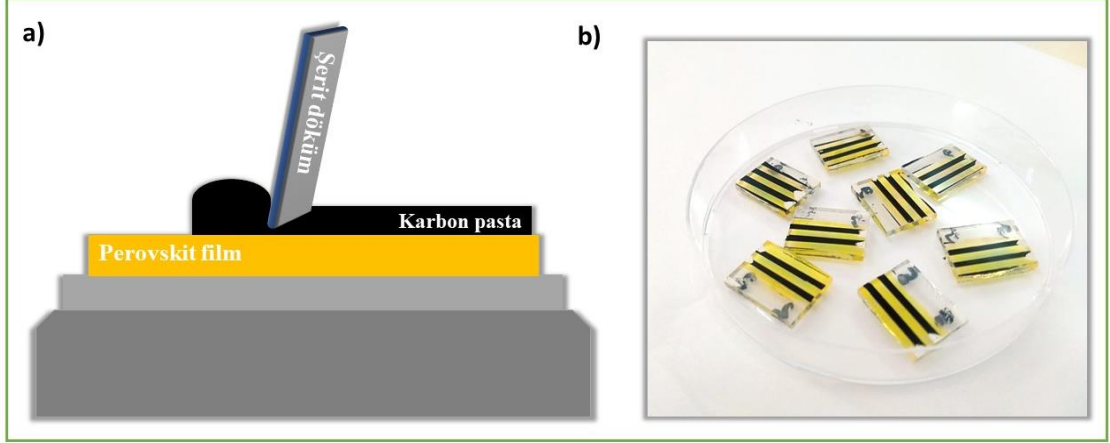
boru yerleştirilmiş ve 10^{-3} mbar vakum seviyesini sağlayabilen yağsız tipte bir mekanik vakum pompası bağlanmış tüp fırını kullanılmıştır. Ancak vakumlu etüv yerine tüp fırını kullanılarak üretilen filmlerin literatürdeki morfoloji esaslarına göre uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu filmlerin yüzey morfolojisi açısından gelişme sağlamamış, sürekli ve boşluksuz bir film morfolojisi elde edilememiştir. Bu sebeple, vakumda kurutmaya alternatif olarak, literatürde farklı perovskit bileşiklerin üretiminde kullanılmış; fakat $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ üretimi için daha önce kullanılmamış bir yöntem olan gaz kurutma yöntemi ile perovskit filmler üretilmiştir. Bu yöntemin şematik olarak gösterimi Şekil 3.3 (a)'da verilmektedir. Gaz kurutma ile çözücünün uzaklaştırılması işlemi antisolvent uygulamasına benzer şekilde, döndürmeli kaplama sırasında uygulanmıştır. 2000 rpm 60 sn olarak yapılan perovskit solüsyonun kaplama işleminin bitmesine 30 sn kala 6 L/dk, 12 L/dk ve 18 L/dk olmak üzere farklı akış hızında argon gazı ile çözücü uzaklaştırılmış ve üretilen film $280\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 10 dk tavlama işlemi uygulanmıştır. Üretilen filmin dijital fotoğrafı Şekil 3.3 (b)'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere üretilen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmler parlak sarı renkte ve yarı saydamdır.



Şekil 3. 3. a) Gaz ile kurutma yönteminin şematik gösterimi b) Çalışmalarda üretilen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ince filmin dijital fotoğrafı

3.4. Karbon Elektrot Kaplanması

Karbon elektrot filmlerin üretimi şerit döküm (Doctor blade) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4 (a)'da bu yöntemin şematik gösterimi verilmektedir. Karbon elektrotların üretiminde düşük sıcaklıkta tavlama işlemi ile de yüksek elektriksel iletkenlik elde edilebilen Solaronix marka karbon pasta kullanılmıştır. Kaplama işlemi sonrası, üretilen filmlere $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk. ısıtma işlemi uygulanarak güneş hücrelerinin üretimi tamamlanmıştır. Üretilen hücrelerin fotoğrafı Şekil 3.4 (b)'de verilmiştir.



Şekil 3. 4. a) Şerit döküm yönteminin şematik gösterimi b) Karbon elektrot kaplanmış hücreye ait fotoğraflar

3.5. Üretilen Filmlerin Karakterizasyonu

Çözelti tabanlı yöntemlerle üretilen perovskit bileşiklerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırası ile; X-ışınları kırınımı (XRD), Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Ultraviyole-görünür (UV-vis) spektrofotometresi ve Floresans spektrofotometresi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

3.5.1. XRD ölçümleri

Üretilen perovskit filmlerin XRD ölçümleri Europe marka difraktometre ile analiz edilmiştir. Ölçümler; Cu-K α ($\lambda=1.54$ Å) radyasyonu ile Bragg-Brentano modunda alınmıştır. XRD desenleri, tüm numuneler için $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ kırınım açısı aralığında kaydedilmiştir.

3.5.2. SEM ölçümleri

Cs₂AgBiBr₆ filmlerin morfolojileri ve üretilen cihazların kesit görüntüleri ZEISS GeminiSEM 500 Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Örneklerin boyut ve boyut dağılımı, Image J yazılımı kullanılarak FE-SEM görüntüleri aracılığıyla belirlenmiştir.

3.5.3. UV-Vis spektrofotometre ölçümleri

Filmlerin absorbans spektrum ölçümleri Shimadzu UV-2600 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 400-850 nm arasında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında referans numune olarak FTO üzerine kaplanmış TiO₂ film kullanılmıştır.

3.5.4. Floresans Spektrofotometre Ölçümleri

Üretilen filmlerin durağan hal floresans spektrometresi Edinburgh Instruments FS5 marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uyarma kaynağı olarak 150 W ksenon ark lambası kullanılmış ve filmler 400 nm dalga boyuna sahip ışık ile uyarılmıştır.

3.6. Üretilen Hücrelerin Karakterizasyonu

Üretilen perovskit güneş hücrelerinin I-V ölçümleri Ossila marka kaynak ölçüm (source meter) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler için Newport Sol1A solar simülatör (A.M 1,5G 100 mW/cm²) kullanılmıştır. Her ölçüm öncesi, solar simülatör PV Measurements marka (PVM 929) sertifikalı Si hücre ile kalibre edilmiştir. Ölçüm alınan hücrenin aktif alanı 0,02 cm² olarak ayarlanmıştır. Akım yoğunluğu (J) değerleri, ölçüm sonrası elde edilen akım değerinin aktif alana bölünmesi ile hesaplanmıştır. I-V ölçümleri -0,1 ile 1,2 V arasında 0,01 V adım aralığı ile gerçekleştirilmiştir. I-V ölçümleri sonucu elde edilen J_{SC}, V_{OC} ve FF değerleri, Eşitlik 4.1 kullanılarak hücrelerin verim değeri hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (4.1)$$

Eşitlikte, η verimi, V_{oc} açık devre gerilimini, J_{sc} kısa devre akım yoğunluğunu, FF dolum faktörünü ve P_{in} ise gelen ışık şiddetinin gücünü ifade etmektedir.

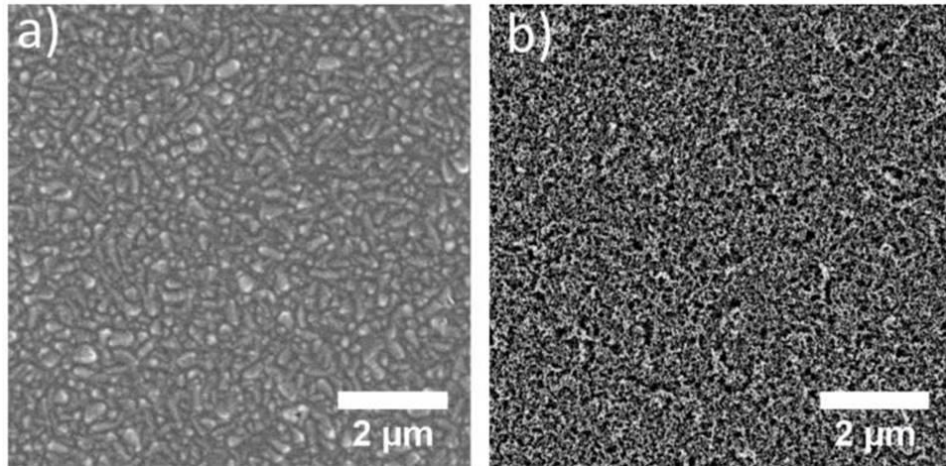
Üretilen hücrelerin raf ömrü kararlılık deneyleri oda sıcaklığı ve 65 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kararlılık deneyleri atmosfer koşullarında hücrelere herhangi bir enkapsülasyon işlemi uygulanmadan yapılmıştır. 840 saat boyunca yapılan kararlılık deneyinde, belirli aralıklar ile hücrelerin I-V ölçümler yapılmış ve fotovoltaiik parametrelerindeki değişimler incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde, yapılan tez çalışması kapsamında üretilen TiO_2 , perovskit ve karbon filmlerin analiz sonuçları derlenmiş ve bu filmler kullanılarak üretilen hücrelerin performansları değerlendirilmiştir. En iyi performans gösteren hücrelerin kararlılık çalışmaları sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde tartışılarak perovskit film üretim sırasında kullanılan deney parametrelerinin filmin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu özelliklerdeki değişimlerin hücre performansını nasıl değiştirdiği incelenmiştir.

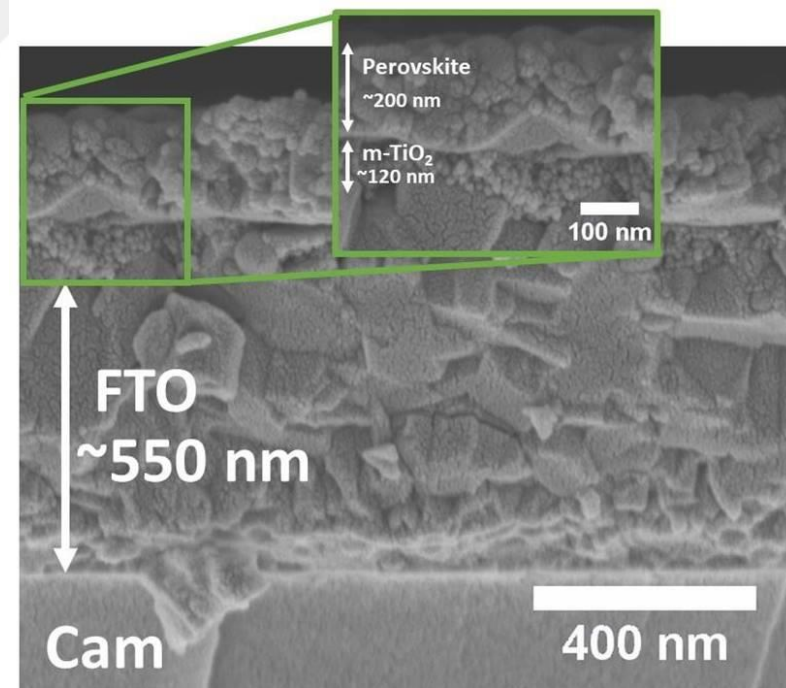
4.1. Elektron Taşıyıcı Tabakaların Morfolojik Özellikleri

Çalışmada ilk olarak k- TiO_2 'nin ve m- TiO_2 filmlerin FTO altlık üstünde biriktirilmesiyle elektron taşıyıcı tabakanın üretimleri sağlanmıştır. Başlangıçta titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat)'ın 1-bütanol içerisinde $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ olacak şekilde çözülmesi elde edilen çözelti döndürme kaplama yöntemi ile 3000 rpm dönme hızında 30 s boyunca 1 kat olarak kaplanmıştır. Kaplama işleminin ardından, üretilen filmler 450°C 'de 30 dk. tavlannmıştır. Bu şekilde k- TiO_2 tabakası oluşturulmuştur. Mezo- TiO_2 tabakası da döndürme kaplama yöntemi ile aynı şartlar altında üretilmiştir. Üretilen bu filmlerin yüzey FE-SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.1 (a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 4.1 (a)'da görülebileceği üzere, k- TiO_2 'nin çok ince olması nedeni ile sadece FTO taneleri görülmüş, k- TiO_2 filmleri FE-SEM yüzey görüntüleme ile tam olarak tespit edilememiştir. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmaktadır (Su ve ark., 2015). Diğer taraftan, m- TiO_2 tabakasını homojen olarak başarılı bir şekilde k- TiO_2 tabaka üzerine kaplandığı Şekil 4.1 (b)'de anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 1. Elektron taşıyıcı tabaka olarak görev yapan filmlerin FE-SEM yüzey görüntüleri (a) k- TiO_2 , (b) m- TiO_2

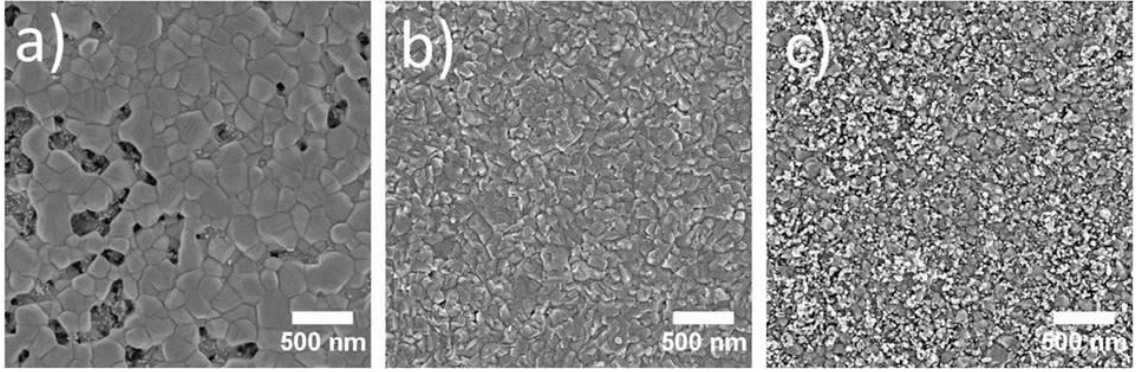
Elektron taşıyıcı tabakayı oluşturan TiO_2 'lerden doğrudan kesit FE-SEM görüntüsü alınmamıştır. Fakat FTO/k- TiO_2 /m- TiO_2 /perovskit konfigürasyonunda üretilen filmlerin kesit FE-SEM görüntüsü alınarak bu filmlerin kalınlıklarının tespiti yapılmıştır. Şekil 4.2'de verilen FE-SEM görüntüsünde cam, iletken altlık FTO, m- TiO_2 ve perovskit tabakaları net bir şekilde ayırt edilebilmekteyken k- TiO_2 filmin çok ince olması nedeni ile kalınlığı belirlenememiş, m- TiO_2 filmin ise ~ 120 nm olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak m- TiO_2 filminin sürekli bir şekilde k- TiO_2 film üzerine olduğu görülmektedir. Literatür çalışmalarından yüksek verime sahip karbon elektrotlu $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ tabanlı hücrelerde ~ 100 nm k- TiO_2 /m TiO_2 tabakasının kullanıldığı düşünüldüğünde Li ve ark. (2020) elde edilen kalınlığın ideal olduğu anlaşılmıştır. k- TiO_2 ve m- TiO_2 üretiminin yapımına yönelik literatürde çok fazla çalışma olmasından dolayı bu aşamada herhangi bir optimizasyon çalışması yapılmamış ve literatürde yüksek verimli perovskit güneş hücresi çalışmalarında kullanılan yöntemler kullanılarak üretimler gerçekleştirilmiştir. Bu adımın başarılı bir şekilde tamamlanması sonrası en önemli adımlarından biri olan $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskit filmlerin optimizasyonu aşamasına geçilmiştir.



Şekil 4. 2. FTO/k- TiO_2 /m- TiO_2 /perovskit konfigürasyonunda üretilen filmlerin kesit FE-SEM görüntüsü

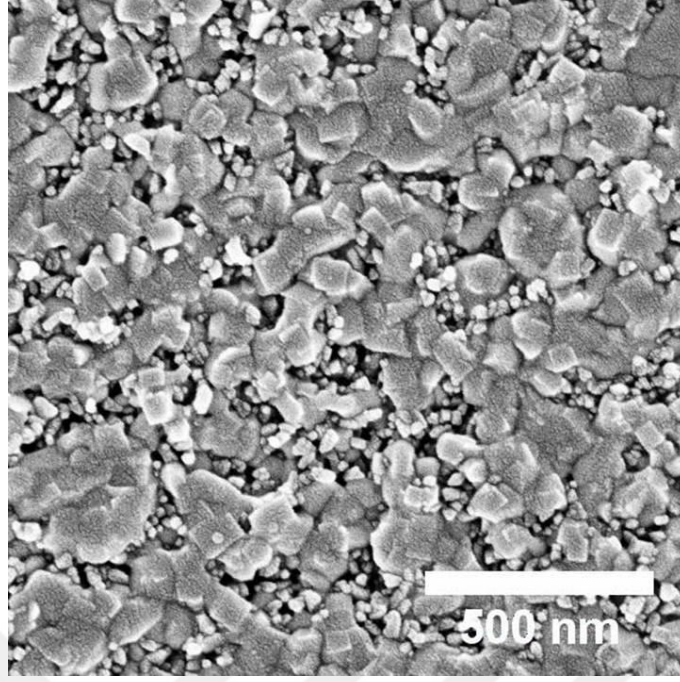
4.2. Perovskit Filmlerin Morfolojik, Yapısal ve Optik Özellikleri

Öncelikle $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerin döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak vakumda kurutma yaklaşımı ile üretimi gerçekleştirilmiştir. 1 mmol CsBr, 0,5 mmol AgBr ve 0,5 mmol BiBr_3 1 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde 1 gece boyunca 130 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak çözülmüştür. Hazırlanan perovskit çözeltisi TiO_2 kaplı filmlerin üzerine 2000 rpm 60 sn'de kaplanmıştır. Daha sonrasında vakumlu etüvde kurutma (300 mbar) sağlanmıştır ve 280 °C'de 10 dk boyunca tavlansmıştır. Farklı günlerde aynı şartlar altında üretimler gerçekleştirilmiş ve üretilen filmlerin morfolojileri FE-SEM analizleri ile incelenmiştir. Farklı günlerde üretilen bu filmlerden üç numuneye ait FE-SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Görüldüğü üzere aynı koşullarda üretim yapılmasına rağmen vakumlu etüvde kurutma ile sürekli şekilde aynı morfolojiye sahip $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerin üretilemediği gözlemlenmiştir.



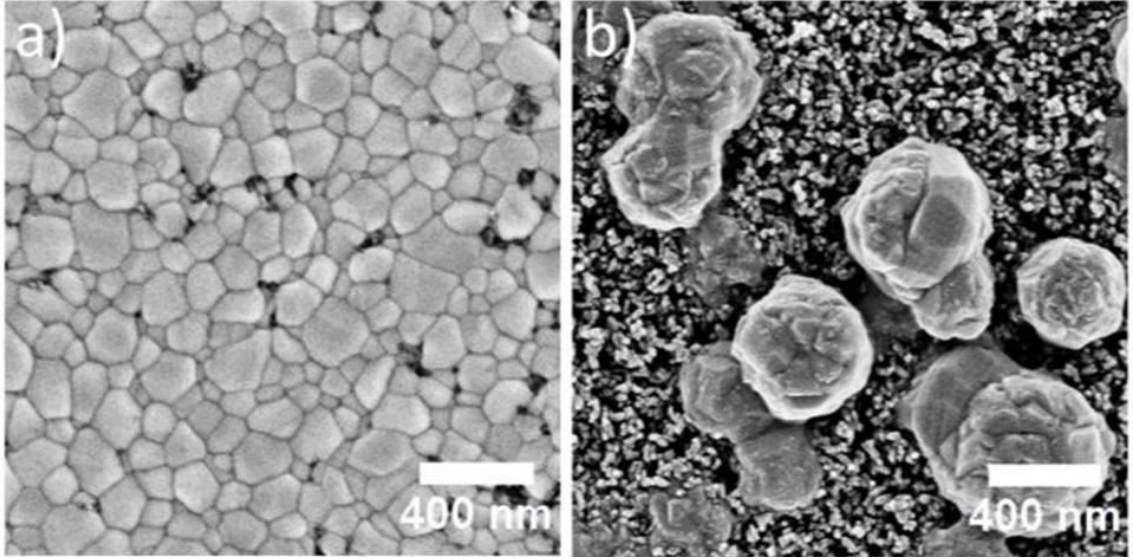
Şekil 4. 3. Farklı zamanlarda, aynı şartlarda vakum kurutma ile üretilen perovskit filmlere ait FE-SEM yüzey görüntüleri

Ulaşılan vakum seviyesi ve vakumlama hızının değişkenlik göstermesi, perovskit tabakası üzerinde yer alan dimetil sülfoksitin (DMSO) hızlı ve orantılı şekilde uzaklaştırmasında zorluklar ortaya çıkarmıştır. Sonuçta bu da aynı morfolojiye sahip perovskit filmlerin üretilmesine engel olmuştur. Bu sorunu ortadan kaldırmak için vakumlu kurutma adımına ek olarak kuvars boru yerleştirilmiş ve 10^{-3} mbar vakum seviyesini sağlayabilen yağsız tipte bir mekanik vakum pompası bağlanmış tüp fırın kullanılmıştır. Tüp fırını kullanımı sonucunda da yüzey morfolojisi açısından bir gelişme sağlamamış, sürekli ve boşluksuz bir film morfolojisi elde edilememiştir. Bu filmlerin Şekil 4.4'te FE-SEM yüzey görüntüsünde yüzey morfolojisinin başarısız şekilde oluşumu görülmektedir.



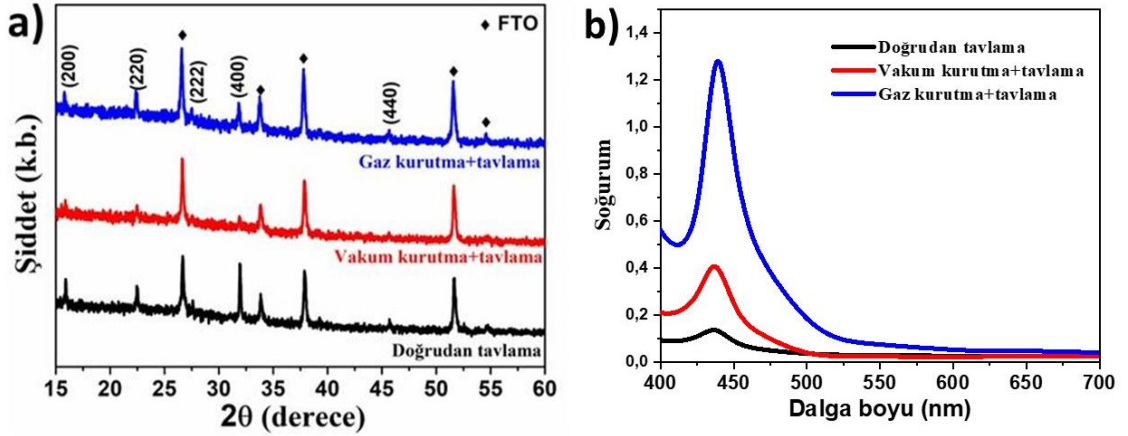
Şekil 4. 4. Tüp fırında vakum kurutma ile üretilen perovskit filme ait FE-SEM yüzey görüntüsü

Tekrarlı ve istenilen şekilde morfoloji elde edilmediğinden dolayı vakumda kurutmaya alternatif olarak, literatürde farklı perovskit bileşiklerin üretiminde kullanılmış; ancak $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ üretimi için daha önce kullanılmamış bir yöntem olan gaz kurutma yöntemi ile perovskit filmler üretilmiştir. Gaz kurutma ile çözücünün uzaklaştırılması işlemi antisolvent uygulamasına benzer şekilde, döndürmeli kaplama sırasında uygulanmıştır. Bu aşamada 2000 rpm 60 sn olarak yapılan perovskit solüsyonun kaplama işleminin bitmesine 30 sn kala 18 L/dk akış hızında Ar gazı ile çözücü uzaklaştırılmış ve üretilen film 280 °C sıcaklıkta 10 dk tavlansmıştır. Üretilen filme ait FE-SEM yüzey görüntüsü Şekil 4.5 (a)'da verilmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere, tane sınırlarında küçük boşluklar oluşmasına rağmen ortalama tane boyutu 150 nm olan sürekli perovskit filmleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu nedenle çalışmanın geri kalanında gaz kurutma yöntemi ile perovskit filmlerin üretilmesine karar verilmiştir. Çalışmada karşılaştırma amacıyla gaz veya vakum kurutma uygulamadan kaplama sonrası doğrudan tavlama (280 °C, 10 dk) işlemi uygulanarak da perovskit filmler üretilmiştir. Bu filme ait FE-SEM sonuçları Şekil 4.5 (b)'de verilmiştir. Çözücünün yavaş uzaklaşması, az sayıda çekirdek oluşumu ve hızlı kristal büyümesi nedeni ile bu filmin büyük perovskit tanelerden oluşmasına rağmen sürekli olmadığı görülmüştür.



Şekil 4. 5. (a) Gaz kurutma ve 280 °C sıcaklıkta tavlama, (b) Doğrudan 280 °C sıcaklıkta tavlama ile üretilen perovskit filmlere ait FE-SEM yüzey görüntüleri

Üretilen filmlerin XRD desenleri Şekil 4.6 (a)' da verilmektedir. Yapılan incelemeler sonucunda desende kübik kristal yapıya sahip $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ fazının yanında altlık olarak kullanılan FTO fazına ait kırınım pikleri de tespit edilmiştir. Bu faza ait pikler, şekilde elmas sembolü ile belirtilmiştir. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ fazına ait kırınım pikleri incelendiğinde, üretim yönteminden bağımsız 280 °C sıcaklıkta 10 dk tavlama sonrası $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskit bileşiğin oluştuğu görülmektedir.

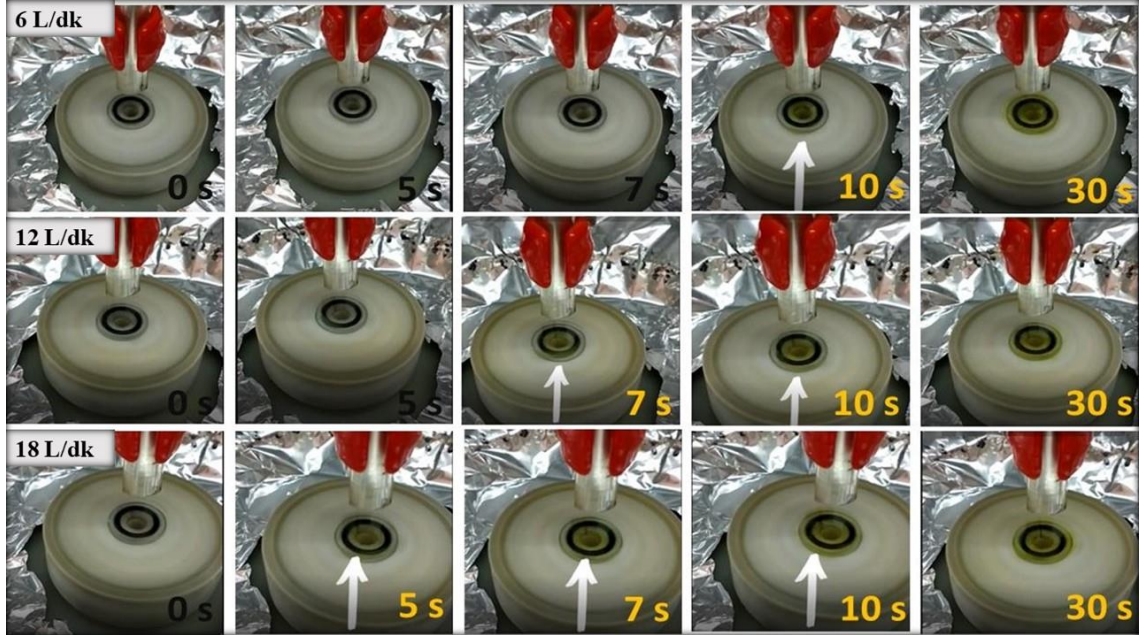


Şekil 4. 6. Farklı koşullarda üretilen perovskit filmlere ait (a) XRD desenleri, (b) soğurum eğrileri

Üretilen filmlere ait soğurum spektrumu Şekil 4.6 (b)'de verilmektedir. Bütün filmlerde ~438 nm soğurum piki olduğu tespit edilmiştir. Bu soğurum pikinin Bi atomunda meydana gelen s-p geçişlerinden kaynaklı olduğu bilinmektedir (İgbari ve ark., 2019). Bu pik şiddeti gaz kurutma yöntemi ile üretilen filmde diğerlerine göre daha şiddetlidir. Bu durum, daha boşluksuz ve sürekli bir film oluşumu ile aktif alanın

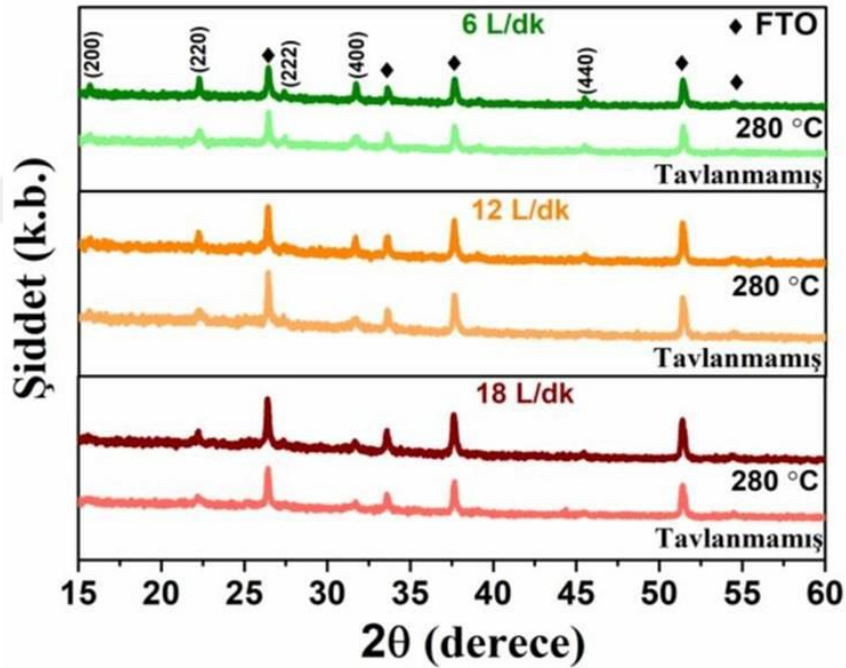
artması ile açıklanabilir. Buna ek olarak, doğrudan tavlama ve vakumda kurutma ile üretilen filme kıyasla, gaz kurutma ile üretilen filmin 500 nm dalga boyu üzerinde de bir miktar soğurum yaptığı anlaşılmaktadır. Özellikle gaz kurutma ile üretilen filmin soğurum spektrumu literatür ile uyum içindedir (Daem ve ark., 2021).

Gaz kurutma ile perovskit film üretiminde gaz akış hızının önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı perovskit film üretim sırasında gaz akış hızının $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskit filmin kristal yapı, morfoloji ve optik özelliklerini nasıl etkilediğinin belirlenmesine yönelik 18 L/dk'ya ek olarak 6 L/dk ve 12 L/dk olmak üzere toplam üç farklı gaz akış hızında perovskit filmler üretilmiştir. Gaz kurutma ile perovskit film üretim sırasında, şeffaf renkten parlak sarı renk oluşumu gözlemlenmiştir. Parlak renk oluşum süresinin Şekil 4.7'de gösterildiği gibi gaz akışı hızına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Gaz akış hızının 6 L/dk olduğu durumda renk değişimi ~10 sn'de gerçekleşirken, 18 L/dk akış hızında renk değişimi sadece 5 sn içinde gerçekleşmiştir. Bu gözlem ile gaz akış hızına bağlı olarak çözücünün uzaklaşma süresinin değiştiği sonucuna varılmıştır. Çözücünün uzaklaşma süresine bağlı olarak film oluşum sırasında perovskit çekirdek miktarının ve buna bağlı oluşacak filmlerin kristal yapı, morfoloji ve optik özelliklerini değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle farklı gaz akış hızında üretilen bu filmlerin özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.



Şekil 4. 7. Gaz kurutma ile perovskit film üretim sırasında zamana bağlı renk değişiminin dijital fotoğrafları

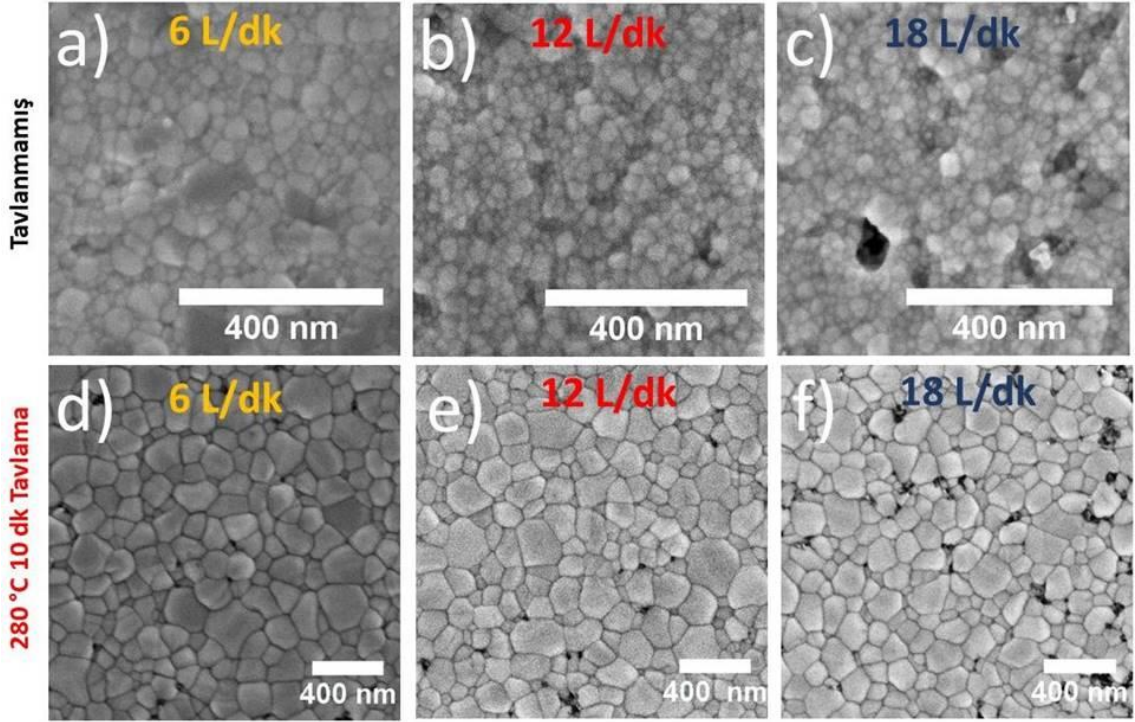
Gaz kurutma ile film üretim sırasında parlak sarı renk oluşumu perovskit tanelerinin kaplama sırasında oluştuğunun bir kanıtıdır. Bu nedenle hem tavlamanmış hem de 280 °C sıcaklıkta 10 dk tavlamanmış numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmlere ait XRD desenleri Şekil 4.8’de verilmektedir. Altlık olarak kullanılan FTO pikleri yanında, gaz akış hızından bağımsız olarak bütün desenlerde 2θ: 15,6°, 22,2°, 27,3°, 31,6° ve 45,3° ‘de kübik kristal yapıya sahip olan Cs₂AgBiBr₆ fazının (200), (220), (222), (400), (440) düzlemelerine ait pikler tespit edilmiştir. Herhangi bir safsızlık fazına ait pik gözlemlenmemesi bütün akış hızlarında ve tavlamanmadan Cs₂AgBiBr₆ başarılı bir şekilde üretilebildiğini göstermektedir. Diğer taraftan gaz akış hızının azalması ve tavlama ile pik şiddetlerinin arttığı ve malzeme kristalinitesinin arttığı görülmektedir. Gaz akış hızının azalmasına bağlı kristalinitenin artmasının sebebi Şekil 4.7’de görüldüğü gibi düşük akış hızlarında daha az çekirdek oluşumu ve perovskit tanelerinin çok daha yavaş bir şekilde kristallenmesi olabilir.



Şekil 4. 8. Farklı gaz akış hızlarında hazırlanan Cs₂AgBiBr₆ perovskit filmlere ait XRD desenleri

Şekil 4.9’ da tavlamanmış ve tavlamanmamış filmlere ait yüzey morfolojisi FE-SEM görüntüleri mevcuttur. Bu filmlere ait FE-SEM görüntülerinden de anlaşılabileceği üzere, tavlamanmadan üretilen filmlerin tane boyutlarının en fazla 50 nm’ye kadar ulaştığı görülmektedir. Tane boyutlarının üretim parametresinden bağımsız olarak tavlama ile arttığı net bir şekilde anlaşılmaktadır. 18 L/dk akış hızı ile üretilen filmde diğer filmlere göre daha fazla boşluk oluşumu gözlemlenmiştir. FE-SEM görüntülerinden yararlanılarak, 6 L/dk, 12 L/dk ve 18 L/dk gaz akış hızlarında üretilen ve tavlanan

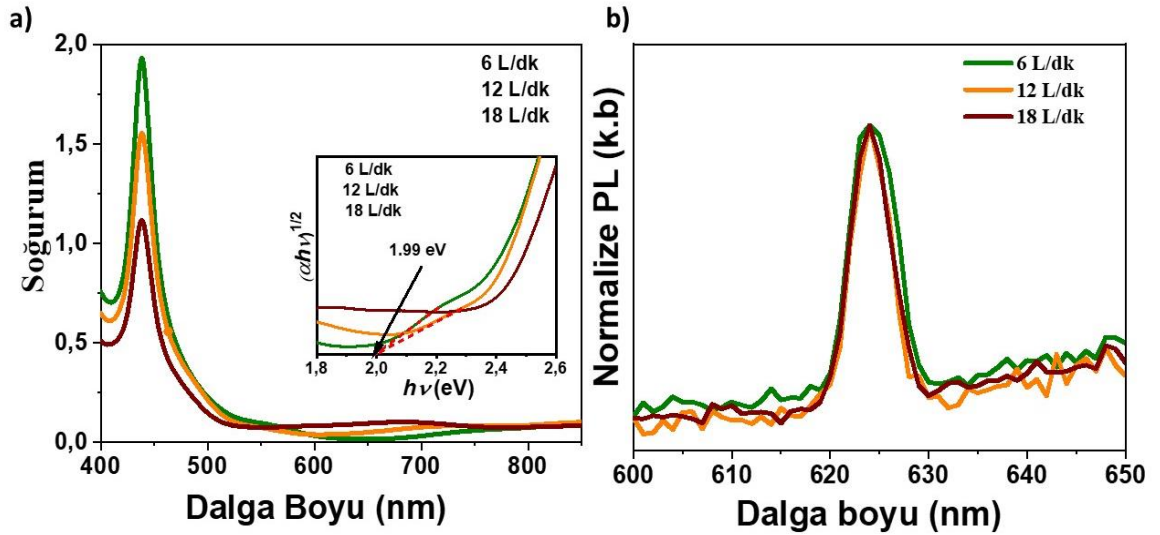
filmlerin tane boyut dağılımları sırası ile 82-298 nm, 63-280 nm ve 60-213 nm olarak hesaplanmıştır. Buna ek olarak, gaz akış hızının 18 L/dk'dan 6 L/dk'ya azalması ile ortalama tane boyutunun 150 nm'den 185 nm'ye çıktığı gözlemlenmiştir. Filmler üretilirken yapılan gözlemler sonucunda gaz akış hızının yavaş olması durumunda daha az çekirdek oluşumuna ve oluşan kristallerin daha dengeli ve yavaş bir şekilde birleşmesine bağlı olarak daha büyük ve daha iyi kristallenmiş perovskit tanelerinin oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 9. Farklı gaz akış hızlarında hazırlanan $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskit filmlerin FE-SEM yüzey görüntüleri (a) 6 L/dk, (b) 12 L/dk, (c) 18 L/dk

Gaz akış hızının üretilen filmlerin optik özelliklerine etkisini araştırmak için üretilen filmlerin UV-vis soğurum ve kararlı hal fotoluminesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da üretilen filmlerin 400-850 nm dalga boyu arası soğurum spektrumları verilmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi Bi atomunda meydana gelen s-p geçişlerinden kaynaklı bütün filmlerde 438 nm dalga boyunda soğurum piki gözlemlenmiştir. Düşük akış hızında üretilen filmde bu pikin daha şiddetli olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun düşük akış hızında üretilen filmde perovskit tanelerinin daha iyi kristallenmesi ve sürekli bir film yapısının elde edilmesi ile açıklanabilir. Buna ek olarak, üretilen filmler 500 nm dalga boyu üstünde zayıf soğurum yapmaktadır. Soğurum spektrumundan yararlanarak çizilen $\alpha h\nu^{1/2} - h\nu$ grafiği kullanılarak üretilen filmlerin dolaylı bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Üretilen

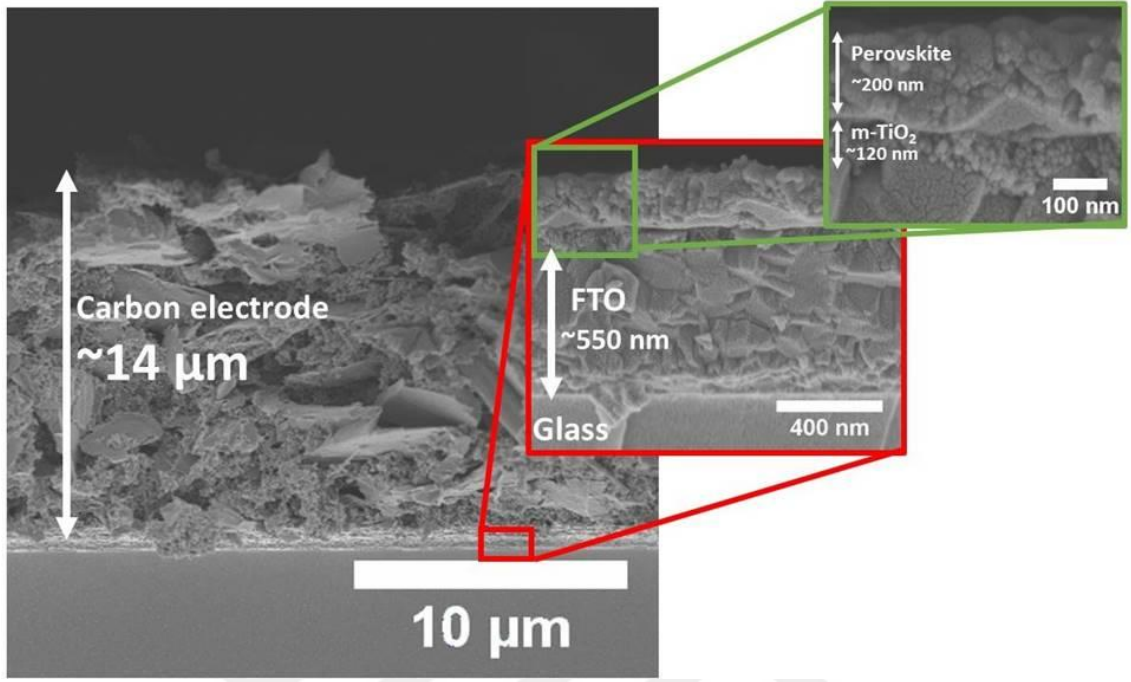
filmlerin $\alpha h\nu^{1/2}$ - $h\nu$ eğrileri Şekil 4.10 (a) iç resimde verilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, 6 L/dk ve 12 L/dk akış hızlarında üretilen numunelerin bant aralıkları 1,99 eV olarak tespit edilmişken, 18 L/dk akış hızında üretilen filme ait bant aralığı değeri görünür bölgede zayıf soğurumdan dolayı hesaplanamamıştır. Üretilen filmlerin normalize edilmiş kararlı hal PL spektrumları Şekil 4.10 (b)'de verilmektedir. Kaplama parametresinden bağımsız olarak, bütün filmlerin 623 nm dalga boyunda geniş PL emisyon piki olduğu tespit edilmiştir. Bu dalga boyunda gözlemlenen pik, bütün filmlerin bant aralığı değerinin $\sim 1,99$ eV olduğunun anlaşılmasını sağlamıştır. Bu değer, soğurum spektrumu kullanılarak elde edilen değer ile uyum içindedir. Kararlı hal PL ölçümü sayesinde 18 L/dk akış hızında üretilen filminde bant aralığı değerinin diğer filmler ile aynı olduğu kanıtlanmıştır. Hesaplanan bu bant aralığı değerinin literatürde $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ için verilen değerler ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4. 10. Farklı gaz akış hızlarında üretilen $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerin (a) Soğurum spektrumları, (b) PL spektrumları

Perovskit filmlerin başarılı bir şekilde üretilmesi sonrası, perovskit film yüzeyine karbon elektrot filmlerin üretimi şerit döküm (Doctor blade) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Karbon elektrotların üretiminde düşük sıcaklıkta tavlama işlemi ile de yüksek elektriksel iletkenlik elde edilebilen Solaronix marka karbon pasta kullanılmıştır. Kaplama işlemi sonrası, üretilen filmlere 100 °C'de 30 dk. ısıtma işlemi uygulanarak güneş hücrelerinin üretimi tamamlanmıştır. Karbon elektrot kaplama sonrası FTO/k-TiO₂/m-TiO₂/perovskit/karbon konfigürasyonunda üretilen hücrenin kesit FE-SEM görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere FTO, m-TiO₂, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ve karbon elektrodun kalınlığı sırasıyla 550 nm, 120 nm,

200 nm ve 14 μm olarak belirlenmiştir ayrıca karbon tabakası perovskit film üzerine başarılı bir şekilde kaplanmıştır.

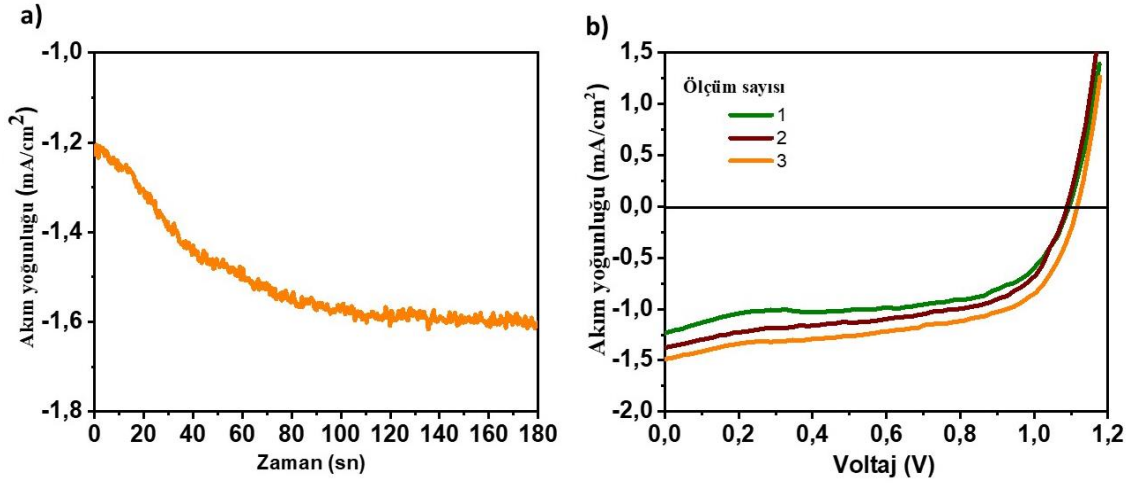


Şekil 4. 11. FTO/k-TiO₂/m-TiO₂/Cs₂AgBiBr₆/karbon konfigürasyonunda üretilen perovskit güneş hücresinin kesit FE-SEM görüntüsü

4.3. Üretilen Perovskit Güneş Hücrelerinin I-V Ölçümleri

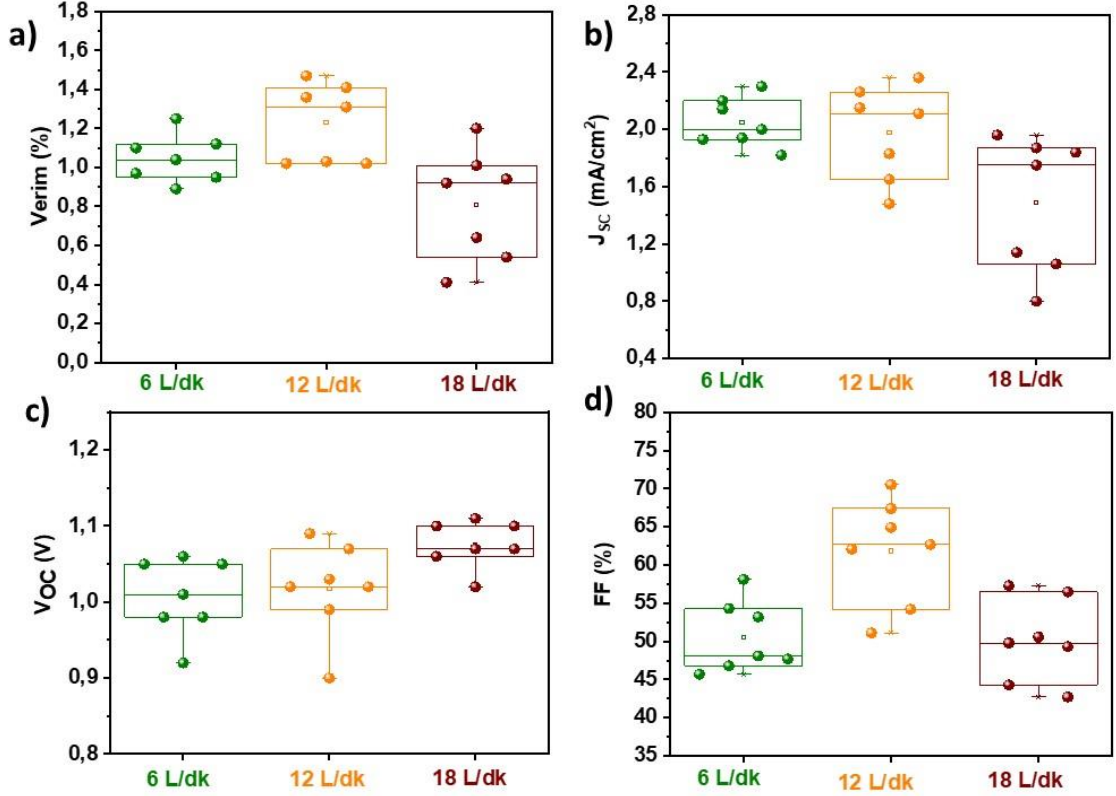
Tez kapsamında üretilen perovskit güneş hücrelerinin I-V ölçümleri Ossila marka kaynak ölçüm (source meter) cihazı ile Newport Sol1A solar simülatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle malzeme karakterizasyonları gerçekleştirilmiş daha sonra güneş hücreleri üretilerek I-V ölçümleri yapılmıştır. Çalışma da doğrudan tavlama, vakum kurutma ve gaz kurutma olmak üzere üç farklı yaklaşım ile perovskit filmler üretilmiş; fakat sadece gaz kurutma yöntemi ile sürekli yapıda, büyük taneli perovskit filmler elde edilebilmiştir. Bu nedenle, gaz kurutma yöntemi ile üretilen perovskit filmler güneş hücre üretiminde kullanılmıştır. Gaz akış hızının, bu filmler kullanılarak üretilen hücrelerin performansına etkisini incelemek için I-V ölçümleri yapılmıştır. I-V ölçümleri sırasında, üretilen hücrelerden yüksek verimler elde edebilmek için tekrarlı I-V ölçümü veya kısa devre konumunda ışık altında 3 dk bekletilerek fotoaktivasyon işleminin yapılması gerektiği anlaşılmıştır. Şekil 4.12 (a) ve (b)'de görülebileceği üzere tekrarlı I-V ölçümü veya kısa devre konumunda ışık altında 3 dk bekletilme durumunda hücrelerin fotovoltaiik parametrelerinde artış olmaktadır. Benzer fotoaktivasyon gereksinimi, farklı perovskit kompozisyonları ve farklı hücre

konfigürasyonları için literatürde verilmiştir (De Bastiani ve ark., 2016). İyon hareketliliğine bağlı perovskit/yük taşıyıcı arayüzeylerinin pasive olması veya yük taşıyıcı tabakaların katkılanması gibi farklı mekanizmalar ile fotoaktivasyon literatürdeki birçok çalışmada açıklanmaya çalışılmıştır. Ürettiğimiz hücrelerde performanstaki artışın asıl sebebi J_{SC} değerindeki artış olduğu görülmektedir. Bu durum, perovskit/yük taşıyıcı arayüzeylerin pasivasyonu ile açıklanmaktadır (Perez-del-Rey ve ark., 2018). Bu nedenle, bütün I-V ölçümleri üretilen hücrenin 3 dk ışık altında kısa devre konumunda bekletilmesi sonrası gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 12. Üretilen hücrelerin (a) kısa devre konumunda ışık altında bekletilme, (b) tekrarlı I-V ölçümü ile fotoaktivasyon davranışlarının gösterilmesi

Her bir akış hızı için V_{OC} , J_{SC} , FF ve verim değerlerinin standart sapma grafikleri Şekil 4.13'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere gaz akış hızı, üretilen perovskit filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini etkilediği gibi bu filmler ile üretilen hücrelerin performansını da önemli ölçüde etkilemektedir. Şekil 4.13 (a)'da verildiği gibi, en yüksek verim değerine sahip hücre 12 L/dk akış hızı ile kaplanan perovskit film ile elde edilmiştir. Buna ek olarak, 6 L/dk ile kaplanan filmlerden üretilen hücrelerin performansı 12 L/dk ile kaplanan filmler kullanılarak üretilen hücrelere yakın olmasına rağmen, 18 L/dk gaz akış hızı kullanılarak üretilen hücrelerde performansın belirgin bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu düşüşün sebebinin J_{SC} ve FF değerlerindeki düşüşten olduğu Şekil 4.13 (b) ve (d)'den anlaşılmaktadır.

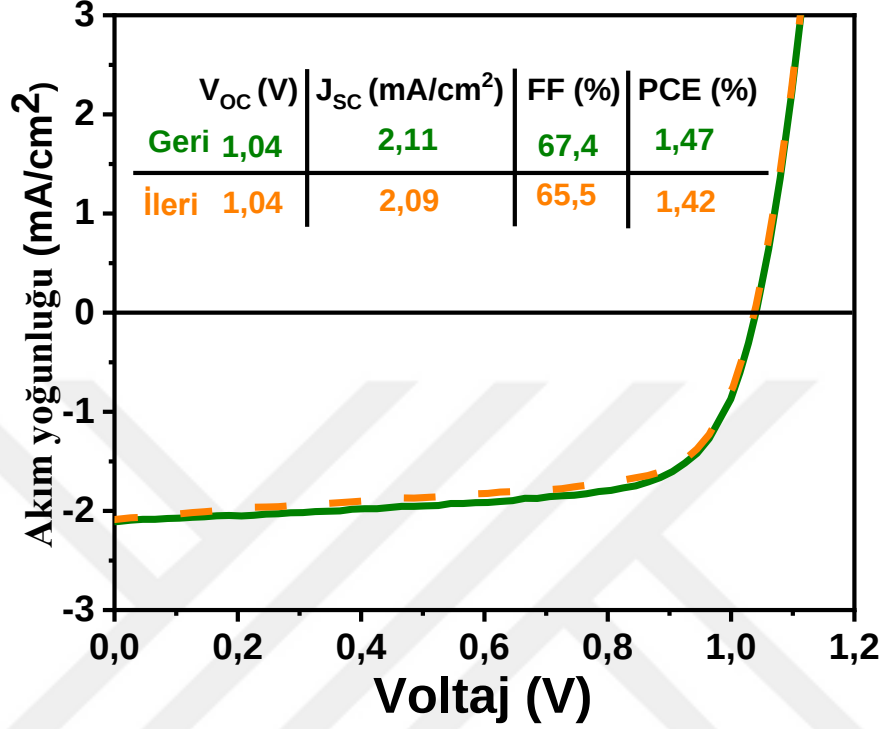


Şekil 4. 13. Farklı gaz akış hızlarında kaplanan perovskit filmler kullanılarak üretilen hücrelerin (a) verim, (b) J_{SC} , (c) V_{OC} ve (d) FF parametrelerinin standart sapma grafikleri

XRD (Şekil 4.8) ve FE-SEM (Şekil 4.9) ve analizleri sonucunda, 18 L/dk gaz akış hızında üretilen numunenin kristalinitesinin diğer numunelere kıyasla düşük olduğu ve daha fazla boşluk içerdiği tespit edilmiştir. Perovskit filmin düşük kristalinitesi ve bu filmde bulunan boşluklar, filmin optoelektronik özelliklerini etkilemektedir. Buna ek olarak perovskit filmde bulunan boşluklar hücrenin paralel direncini (shunt resistance) azaltmaktadır. Paralel direncin azalması doğrudan hücrenin FF değerini düşürmektedir. $Cs_2AgBiBr_6$ filmin kristalinitesine bağlı olarak fotouyarım yaşam ömrü ve yük mobilitesi gibi özelliklerinin değiştiği ve bu parametrelerdeki değişikliklerin ise fotovoltajik parametrelere önemli ölçüde etki ettiği literatür çalışmalarından bilinmektedir (Igbari ve ark., 2019).

Gaz akış hızına bağlı olarak üretilen hücreler içinde en iyi performans gösteren hücrenin ileri ve geri besleme J-V grafiği Şekil 4.14'de verilmiştir. Grafikte verilen yeşil eğri geri besleme (1,2 V'dan -0,1 V'a), turuncu eğri ise ileri besleme (-0,1 V'dan 1,2 V'a) J-V sonuçlarını göstermektedir. En iyi performans gösteren hücrenin geri besleme ölçümünde verim: %1,47, V_{OC} :1,04 V, J_{SC} :2,11 mA/cm² ve FF: %67,4; ileri beslemede ise verim: %1,42, V_{OC} :1,04 V, J_{SC} :2,09 mA/cm² ve FF: %65,5 olarak tespit

edilmiştir. Elde edilen bu sonuç üretilen hücrenin ihmal edilebilecek düzeyde histerezis gösterdiğini ve perovskit/yük taşıyıcılar arasında yük yığılması gerçekleşmeden yük aktarımının olduğunu kanıtlamaktadır.



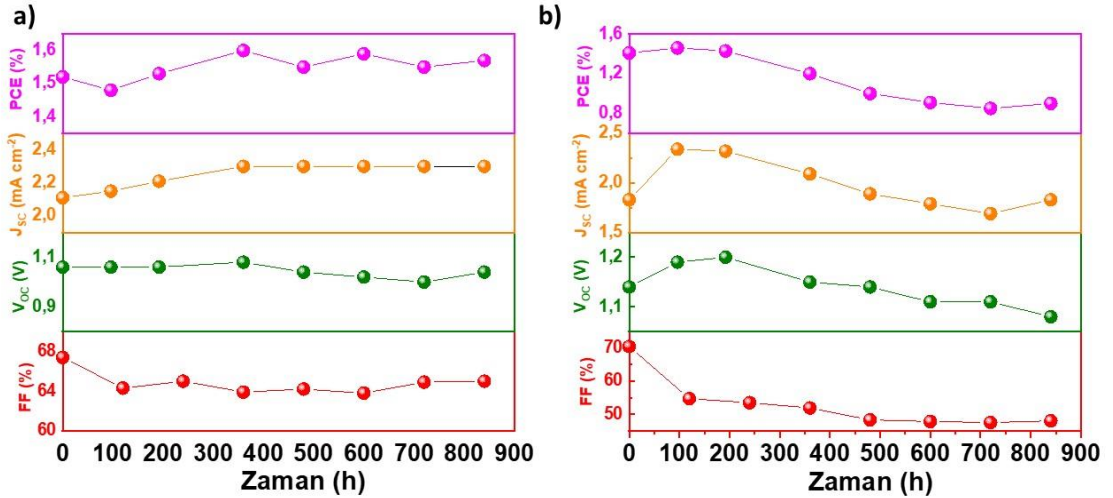
Şekil 4. 14. En iyi performans gösteren hücrenin ileri ve geri besleme J-V grafiği

4.4. Üretilen Perovskit Güneş Hücrelerinin Kararlılık Çalışmaları

Perovskit güneş hücrelerinin uzun vadeli stabilitesinin artırılması, fotovoltaik teknolojilerinin yaygın olarak uygulanması için büyük önem taşımaktadır. Perovskit güneş hücrelerinin stabilitesinin test edilmesi bazı prosedürlerden oluşmaktadır. Bu prosedürler, Uluslararası Organik Fotovoltaik Kararlılık Zirvesi'nin (ISOS) belirlenmiş protokollerine dayanmaktadır. (Khenkin ve ark., 2020). Oda sıcaklığında ISOS-D-1 ve 65 °C' sıcaklığında ISOS-D-2 testlerine uygun olarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

En iyi performansı gösteren hücrelerin oda sıcaklığında ve 65°C sıcaklıkta raf ömrü ve termal kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15 (a) ve (b), oda sıcaklığında ve 65 ° C'de sırasıyla 840 saatlik bir süre boyunca cihazların hem fotovoltaik parametrelerindeki hem de güç dönüşüm verimliliğindeki değişiklikleri göstermektedir. Şekil 4.15 (a)'da gösterildiği gibi, hücrenin FF'si ilk 100 saat içinde

azalmıştır. Daha sonra sabitlenmiştir. Diğer taraftan V_{OC} ve J_{SC} değerindeki artış nedeniyle cihazın verim değeri 840 saat sonra %1,47'den %1,52'ye yükselmiştir. İlk 400 saat boyunca J_{SC} ve V_{OC} değerindeki artış, her ölçümden sonra perovskit/yük taşıma katmanlarının arayüzeylerinin pasivasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.15 (b)'de gösterildiği gibi 65 °C sıcaklıkta yapılan kararlılık çalışmasında da benzer bir davranış gözlemlenmiştir. İlk 240 saat boyunca hücrenin hem V_{OC} hem de J_{SC} değeri artmıştır. Diğer taraftan, üçüncü parametre FF değerinin, sürekli azaldığı gözlemlenmiştir. Termal kararlılık deneyi sırasında, V_{OC} değeri 1,15 V'a ulaşmıştır. Bu, $CS_2AgBiBr_6$ tabanlı perovskit güneş hücreleri için literatürde bildirilen en yüksek V_{OC} değerlerinden bir tanesidir. V_{OC} değerinde gözlemlenen artışın, 65°C sıcaklıkta halojen iyonlarının hareket etmesi ile ışımasız yeniden birleşme merkezi olarak davranan kristal kusurların pasive olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat zaman ile fotovoltaiik parametrelerin azalması, 65 °C sıcaklıkta hücrenin verim değerinde bir düşüşe neden olmuştur. Bu nedenle, 840 saat sonra hücre ilk veriminin yalnızca %66'sını koruyabilmiştir.



Şekil 4. 15. $CS_2AgBiBr_6$ tabanlı hücrelerin (a) oda sıcaklığında, (b) 65 °C sıcaklıkta atmosfer koşullarında 840 saat boyunca fotovoltaiik parametrelerindeki değişimler (Fotovoltaiik parametreler, oda sıcaklığında AM 1.5G spektrumu ile 100 mW/cm² ışık şiddeti altındaki ölçümler sonucu elde edilmiştir.)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında farklı yaklaşımlar kullanılarak $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ tabanlı perovskit filmlerin üretimi sağlanmıştır. Üretilen bu filmler boşluk taşıyıcısız sadece karbon elektrotu güneş hücresi yapımında soğurucu tabaka olarak kullanılmıştır. Çalışmada öncelikle vakumda kurutma yöntemi film üretimi için denenmiş ancak sürekli şekilde aynı morfolojiye sahip $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerin üretilmediği gözlemlenmiştir. Bu sebeple tekrarlı ve istenilen şekilde morfoloji elde edilemediğinden vakumda kurutmaya alternatif olarak, literatürde farklı perovskit bileşiklerin üretiminde kullanılmış; ancak $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ üretimi için daha önce kullanılmamış bir yöntem olan gaz kurutma yöntemi ile perovskit filmler üretilmiştir. Gaz kurutma ile çözücünün uzaklaştırılması işlemi antisolvent uygulamasına benzer şekilde, döndürmeli kaplama sırasında uygulanmıştır. Bu şekilde doğrudan tavlama, vakum kurutma ve gaz kurutma gibi üç farklı yaklaşım ile perovskit filmler üretilmiş ve bu filmlerin kristal yapı, morfoloji, optik özellikler açısından karakterizasyonu yapılmıştır. Gaz kurutma ile üretilen filmler ise güneş hücresi üretiminde kullanılmıştır.

Gaz kurutma ile perovskit film üretiminde gaz akış hızının önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı perovskit film üretim sırasında gaz akış hızının $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskit filmin kristal yapı, morfoloji ve optik özelliklerini nasıl etkilediğinin belirlenmesine yönelik farklı gaz akışları kullanılarak üretimler gerçekleştirilmiştir. 6 L/dk, 12 L/dk ve 18 L/dk olmak üzere toplam üç farklı gaz akış hızında perovskit filmler üretilmiştir. Gaz akış hızının 18 L/dk'dan 6 L/dk'ya azalması ile ortalama tane boyutunun 150 nm'den 185 nm'ye çıktığı gözlemlenmiştir. Gaz akış hızının yavaş olması durumunda daha az çekirdek oluşumuna ve oluşan kristallerin daha dengeli ve yavaş bir şekilde birleşmesine bağlı olarak daha büyük ve daha iyi kristallenmiş perovskit tanelerinin oluştuğu anlaşılmıştır.

Yapılan XRD analizleri sonucunda $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ filmlerin üretim yönteminden bağımsız olarak hiçbir safsızlık fazı içermeden başarılı bir şekilde üretildiği anlaşılmıştır. Üretilen filmlerin soğurum spektrumlarından da bütün filmlerde ~438 nm soğurum piki olduğu tespit edilmiştir. Bu pik şiddeti gaz kurutma yöntemi ile üretilen filmde diğerlerine göre daha şiddetlidir. Bu durum, daha boşluksuz ve sürekli bir film oluşumu ile aktif alanın artması ile açıklanabilir. Buna ek olarak, doğrudan tavlama ve

vakumda kurutma ile üretilen filme kıyasla, gaz kurutma ile üretilen filmin 500 nm dalga boyu üzerinde de bir miktar soğurum yaptığı anlaşılmaktadır.

Gaz kurutma yöntemi esas alınarak FTO/k-TiO₂/m-TiO₂/perovskit/karbon konfigürasyonunda üretilen hücrelerde en iyi performansı gösteren hücrenin geri besleme ölçümünde verim: %1,47, V_{OC}:1,04 V, J_{SC}:2,11 mA/cm² ve FF: %67,4; ileri beslemede ise verim: %1,42, V_{OC}:1,04 V, J_{SC}:2,09 mA/cm² ve FF: %65,5 olarak bulunmuştur. Bu değerler sonucunda üretilen hücrenin ihmal edilebilecek düzeyde histerezis gösterdiğini ve perovskit/yük taşıyıcılar arasında yük yığılması gerçekleşmeden yük aktarımının olduğunu göstermektedir.

Üretilen hücrelerin oda sıcaklığı ve 65 °C sıcaklıkta atmosfer koşullarında herhangi bir enkapsülasyon işlemi yapılmadan kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. 840 saat boyunca yapılan bu kararlılık çalışmalarında, 65 °C sıcaklıkta hücrenin ilk veriminin %66'sını koruyabildiği görülmüştür. Diğer taraftan oda sıcaklığında kararlı olduğu ve veriminde herhangi bir azalma olmadığı tespit edilmiştir. Genel olarak, yapılan bu tez çalışması, gaz kurutma yönteminin Cs₂AgBiBr₆ ince filmlerin atmosfer koşullarında üretimi için literatürdeki birçok yaklaşıma alternatif olabileceğini göstermiştir. Yapılan çalışma ile gaz akış hızının perovskit film morfolojisini modifiye etmek için önemli bir parametre olduğu ortaya koyulmuştur.

5.2 Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında ilk defa atmosfer koşullarında gaz kurutma yöntemi kullanılarak Cs₂AgBiBr₆ bileşiği döndürmeli kaplama ile kaplanmış ve kontrollü şekilde tavlannmıştır. Gaz kurutma yöntemi ile sürekli formda büyük taneli perovskit filmler üretilmesine rağmen, üretilen filmlerde hala küçük boşluklar olduğu tespit edilmiştir. Bu boşlukların hücre performansını ve tekrarlı bir şekilde yüksek verimlere sahip hücrelerin üretimini olumsuz etkilediği bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda gaz akış hızının perovskit film morfolojisi için önemli bir parametre olduğu anlaşılmış ve gazın film üzerine uygulandığı süre sabit tutularak üretimler üç farklı gaz akış hızında denenmiştir. Gazın film üzerine uygulandığı zamanın, solüsyon ve altlığın sıcaklığının da film morfolojisini etkileyebileceği düşünülebilir. Bu parametrelerin film morfolojisini ve filmlerin optoelektronik özelliklerini nasıl etkilediği araştırılacak konulardan bir tanesidir. Bunlara ek olarak, bu çalışmada karbon elektrotlu hücreler yüksek kararlılık sağlamak için herhangi bir boşluk taşıyıcı

kullanılmadan üretilmiştir. Boşluk taşıyıcı veya perovskit/karbon elektrot arası ara tabaka kullanılması hücre performansına olumlu katkıda bulunabilir.

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ bileşiği Pb içermeyen tamamen inorganik halojen perovskit bileşikler içinde yüksek kararlılığından dolayı ön plana çıkmasına rağmen bu bileşiğin geniş optik bant aralığı (~1,95 eV) hücre performansını sınırlayıcı etki yapmaktadır. Pb içermeyen tamamen inorganik halojen perovskit bileşikler ile üretilen hücrelerin organik-inorganik halojen perovskit bileşikler ile üretilenler ile rekabet edebilmesi için, bu bileşiğin katkı yapılarak bant aralığının düşürülmesi veya bu bileşiğe alternatif olabilecek çift perovskit kristal yapıya sahip yeni bileşiklerin geliştirilmesi gerekliliği ortadadır.



KAYNAKLAR

- Abbas, H. A., Kottokkaran, R., Ganapathy, B., Samiee, M., Zhang, L., Kitahara, A., Noack, M., Dalal, V. L., 2015, High efficiency sequentially vapor grown nip $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with undoped P3HT as p-type heterojunction layer, *APL Materials*, 3(1).
- Ahmad, R., Nutan, G. V., Singh, D., Gupta, G., Soni, U., Sapra, S., Srivastava, R., 2021, Colloidal lead-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite nanocrystals: Synthesis, uniform thin-film fabrication, and application in solution-processed solar cells, *Nano Research*, 14, 1126-1134.
- Anoop, K. M., Ahipa, T. N., 2023, Recent advancements in the hole transporting layers of perovskite solar cells, *Solar Energy*, 263, 111937.
- Assi, A. A., Saleh, W. R., Mohajerani, E., 2021, Effect of metals (Au, Ag, and Ni) as cathode electrode on perovskite solar cells, Paper presented at the *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*.
- Babayigit, A., D'Haen, J., Boyen, H.-G., Conings, B., 2018, Gas Quenching for Perovskite Thin Film Deposition, *Joule*, 2(7), 1205-1209.
- Badawy, W., Elmeniaawy, S., Hafez, A., 2013, Improvement of the power of industrially fabricated solar cells by etching of the Si surface and the use of surface analytical techniques, *Egypt J Anal Chem*, 22, 97-113.
- Balsalobre-Lorente, D., Shahbaz, M., Roubaud, D., Farhani, S., 2018, How economic growth, renewable electricity and natural resources contribute to CO_2 emissions?, *Energy policy*, 113, 356-367.
- Bogachuk, D., Yang, B., Suo, J., Martineau, D., Verma, A., Narbey, S., Anaya, M., Frohna, K., Doherty, T., Müller, D., 2022, Perovskite solar cells with carbon-based electrodes—quantification of losses and strategies to overcome them, *Advanced Energy Materials*, 12(10), 2103128.
- Chen, B., Rudd, P. N., Yang, S., Yuan, Y., Huang, J., 2019, Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells, *Chemical Society Reviews*, 48(14), 3842-3867.
- Chiara, R., Morana, M., Malavasi, L., 2021, Germanium-based halide perovskites: materials, properties, and applications, *ChemPlusChem*, 86(6), 879-888.
- Daem, N., Dewalque, J., Lang, F., Maho, A., Spronck, G., Henrist, C., Colson, P., Stranks, S. D., Cloots, R., 2021, Spray-coated lead-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite solar cells with high open-circuit voltage, *Solar RRL*, 5(9), 2100422.
- Dai, T., Cao, Q., Yang, L., Aldamasy, M. H., Li, M., Liang, Q., Lu, H., Dong, Y., Yang, Y., 2021, Strategies for high-performance large-area perovskite solar cells toward commercialization, *Crystals*, 11(3), 295.
- Damgacı, E., Seyhan, A., Development, 2023, Perovskit güneş hücreleri için k-TiO_2 optimizasyonu, *International Journal of Engineering Research and Development*, 15(1), 64-70.
- De Bastiani, M., Dell'Erba, G., Gandini, M., D'Innocenzo, V., Neutzner, S., Kandada, A. R. S., Grancini, G., Binda, M., Prato, M., Ball, J. M., 2016, Ion migration and the role of preconditioning cycles in the stabilization of the J–V characteristics of inverted hybrid perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials*, 6(2), 1501453.
- Fan, P., Peng, H.-X., Zheng, Z.-H., Chen, Z.-H., Tan, S.-J., Chen, X.-Y., Luo, Y.-D., Su, Z.-H., Luo, J.-T., Liang, G.-X., 2019, Single-source vapor-deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin films for lead-free perovskite solar cells, *Nanomaterials (Basel)*, 9(12), 1760.

- Foo, S., Thambidurai, M., Senthil Kumar, P., Yuvakkumar, R., Huang, Y., Dang, C., 2022, Recent review on electron transport layers in perovskite solar cells, *International Journal of Energy Research*, 46(15), 21441-21451.
- Fu, H., 2019, Review of lead-free halide perovskites as light-absorbers for photovoltaic applications: from materials to solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193, 107-132.
- Gao, W., Ran, C., Xi, J., Jiao, B., Zhang, W., Wu, M., Hou, X., Wu, Z., 2018, High-quality $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite film for lead-free inverted planar heterojunction solar cells with 2.2 % efficiency, *Chemphyschem*, 19(14), 1696-1700.
- Ghasemi, M., Hao, M., Xiao, M., Chen, P., He, D., Zhang, Y., Chen, W., Fan, J., Yun, J. H., Jia, B., 2020, Lead-free metal-halide double perovskites: from optoelectronic properties to applications, *Nanophotonics*, 10(8), 2181-2219.
- Ghosh, S., Mishra, S., Singh, T., 2020, Antisolvents in perovskite solar cells: importance, issues, and alternatives, *Advanced Materials Interfaces*, 7(18), 2000950.
- Greul, E., Petrus, Michiel L., Binek, A., Docampo, P., Bein, T., 2017, Highly stable, phase pure $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite thin films for optoelectronic applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37), 19972-19981.
- Igbari, F., Wang, R., Wang, Z.-K., Ma, X.-J., Wang, Q., Wang, K.-L., Zhang, Y., Liao, L.-S., Yang, Y., 2019, Composition stoichiometry of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films for highly efficient lead-free perovskite solar cells, *Nano letters*, 19(3), 2066-2073.
- Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W., Park, N.-G., 2011, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 3(10), 4088-4093.
- Jamal, M. S., Bashar, M. S., Hasan, A. K. M., Almutairi, Z. A., Alharbi, H. F., Alharthi, N. H., Karim, M. R., Misran, H., Amin, N., Sopian, K. B., Akhtaruzzaman, M., 2018, Fabrication techniques and morphological analysis of perovskite absorber layer for high-efficiency perovskite solar cell: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 98, 469-488.
- Kaya, İ. C., 2021, Çözelti ve vakum esaslı yöntemler ile perovskit güneş hücrelerinin üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya.
- Khenkin, M. V., Katz, E. A., Abate, A., Bardizza, G., Berry, J. J., Brabec, C., Brunetti, F., Bulović, V., Burlingame, Q., Di Carlo, A., 2020, Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures, *Nature Energy*, 5(1), 35-49.
- Kim, J. Y., Lee, J.-W., Jung, H. S., Shin, H., Park, N.-G., 2020, High-efficiency perovskite solar cells, *Chemical Reviews*, 120(15), 7867-7918.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T., 2009, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051.
- Kougias, I., Taylor, N., Kakoulaki, G., Jäger-Waldau, A., 2021, The role of photovoltaics for the European Green Deal and the recovery plan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144, 111017.
- Ku, Z., Xia, X., Shen, H., Tiep, N. H., Fan, H. J., 2015, A mesoporous nickel counter electrode for printable and reusable perovskite solar cells, *Nanoscale*, 7(32), 13363-13368.
- Kumar, N. S., Naidu, K. C. B., 2021, A review on perovskite solar cells (PSCs), materials and applications, *Journal of Materiomics*, 7(5), 940-956.

- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., Snaith, H. J., 2012, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*, 338(6107), 643-647.
- Lei, H., Hardy, D., Gao, F., 2021, Lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$: fundamentals, applications, and perspectives, *Advanced Functional Materials*, 31(49), 2105898.
- Li, J., Wang, H., Chin, X. Y., Dewi, H. A., Vergeer, K., Goh, T. W., Lim, J. W. M., Lew, J. H., Loh, K. P., Soci, C., 2020, Highly efficient thermally co-evaporated perovskite solar cells and mini-modules, *Joule*, 4(5), 1035-1053.
- Li, Y., Xie, H., Lim, E. L., Hagfeldt, A., Bi, D., 2022, Recent progress of critical interface engineering for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials*, 12(5), 2102730.
- Liu, W. W., Wu, T. H., Liu, M. C., Niu, W. J., Chueh, Y. L., 2019, Recent challenges in perovskite solar cells toward enhanced stability, less toxicity, and large-area mass production, *Advanced Materials Interfaces*, 6(9), 1801758.
- Liu, Y., Shin, I., Ma, Y., Hwang, I.-W., Jung, Y. K., Jang, J. W., Jeong, J. H., Park, S. H., Kim, K. H., 2018, Bulk heterojunction-assisted grain growth for controllable and highly crystalline perovskite films, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(37), 31366-31373.
- Lu, X., Li, Y., Dong, C., Gao, Y., Yue, G., Liu, K., Wang, Z., Qu, S., Tan, F., 2023, Efficient carbon electrode perovskite solar cells with robust buffer interfaces, *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 8162-8170.
- Luo, D., Su, R., Zhang, W., Gong, Q., Zhu, R., 2019, Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells, *Nature Reviews Materials*, 5(1), 44-60.
- Luo, Q., Ma, H., Hou, Q., Li, Y., Ren, J., Dai, X., Yao, Z., Zhou, Y., Xiang, L., Du, H., 2018, All-carbon-electrode-based durable flexible perovskite solar cells, *Advanced Functional Materials*, 28(11), 1706777.
- Mahajan, P., Datt, R., Tsoi, W. C., Gupta, V., Tomar, A., Arya, S., 2021, Recent progress, fabrication challenges and stability issues of lead-free tin-based perovskite thin films in the field of photovoltaics, *Coordination Chemistry Reviews*, 429, 213633.
- Mahmood, K., Sarwar, S., Mehran, M. T., 2017, Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties, *RSC Advances*, 7(28), 17044-17062.
- Maurya, S. K., Galvan, H. R., Gautam, G., Xu, X., 2022, Recent progress in transparent conductive materials for photovoltaics, *Energies*, 15(22), 8698.
- Mora-Seró, I., 2018, How do perovskite solar cells work?, *Joule*, 2(4), 585-587.
- Ning, W., Wang, F., Wu, B., Lu, J., Yan, Z., Liu, X., Tao, Y., Liu, J. M., Huang, W., Fahlman, M., 2018, Long electron-hole diffusion length in high-quality lead-free double perovskite films, *Advanced Materials*, 30(20), 1706246.
- NREL, 2023, Best Research-Cell Efficiencies, Retrieved from <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf> [Ziyaret Tarihi: 27 Kasım 2023].
- Ou, Y., Lu, J., Zhong, X., Li, X., Wu, S., Chen, P., Zhou, L., 2022, Efficiency improvement of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite solar cells with modification of SnS quantum dots, *Materials Letters*, 312.
- Park, N.-G., Grätzel, M., Miyasaka, T., Zhu, K., Emery, K., 2016, Towards stable and commercially available perovskite solar cells, *Nature Energy*, 1(11), 1-8.

- Perez-del-Rey, D., Boix, P. P., Sessolo, M., Hadipour, A., Bolink, H. J., 2018, Interfacial modification for high-efficiency vapor-phase-deposited perovskite solar cells based on a metal oxide buffer layer, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(5), 1041-1046.
- Rezaee, E., Kutsarov, D., Li, B., Bi, J., Silva, S. R. P., 2022, A route towards the fabrication of large-scale and high-quality perovskite films for optoelectronic devices, *Scientific Reports*, 12(1), 7411.
- Sajid, S., Alzahmi, S., Salem, I. B., Park, J., Obaidat, I. M., 2023, Inorganic hole transport materials in perovskite solar cells are catching up, *Materials Today Energy*, 37, 101378.
- Shadabroo, M. S., Abdizadeh, H., Golobostanfard, M. R., 2021, Dimethyl sulfoxide vapor-assisted $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ homogenous film deposition for solar cell application, *ACS Applied Energy Materials*, 4(7), 6797-6805.
- Slavney, A. H., Hu, T., Lindenberg, A. M., Karunadasa, H. I., 2016, A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications, *Journal of the American Chemical Society*, 138(7), 2138-2141.
- Socol, M., Preda, N., 2021, Hybrid nanocomposite thin films for photovoltaic applications: a review, *Nanomaterials (Basel)*, 11(5).
- Stolterfoht, M., Caprioglio, P., Wolff, C. M., Márquez, J. A., Nordmann, J., Zhang, S., Rothhardt, D., Hörmann, U., Amir, Y., Redinger, A., Kegelmann, L., Zu, F., Albrecht, S., Koch, N., Kirchartz, T., Saliba, M., Unold, T., Neher, D., 2019, The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 12(9), 2778-2788.
- Su, T.-S., Fan, T.-E., Si, H.-K., Le, D.-A., Perumbalathodi, N., Wei, T.-C., 2021, Characterization on highly efficient perovskite solar cells made from one-step and two-step solution processes, *Solar RRL*, 5(7), 2100109.
- Su, T.-S., Hsieh, T.-Y., Hong, C.-Y., Wei, T.-C., 2015, Electrodeposited ultrathin TiO_2 blocking layers for efficient perovskite solar cells, *Scientific reports*, 5(1), 16098.
- Svanström, S., García-Fernández, A., Jacobsson, T. J., Bidermane, I., Leitner, T., Sloboda, T., Man, G. J., Boschloo, G., Johansson, E. M., Rensmo, H. k., 2022, The complex degradation mechanism of copper electrodes on lead halide perovskites, *ACS Materials Au*, 2(3), 301-312.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2022, Retrieved from <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-gunes> [Ziyaret Tarihi: 27 Kasım 2023].
- Tress, W., Sirtl, M. T., 2022, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskites as Lead-Free Alternatives for Perovskite Solar Cells?, *Solar RRL*, 6(2), 2100770.
- Vaynzof, Y., 2020, The future of perovskite photovoltaics-thermal evaporation or solution processing?, *Advanced Energy Materials*, 10(48), 2003073.
- Wang, B., Li, N., Yang, L., Dall'Agnese, C., Jena, A. K., Miyasaka, T., Wang, X.-F., 2021, Organic dye/ $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite heterojunction solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 143(36), 14877-14883.
- Wang, B., Yang, L., Dall'Agnese, C., Jena, A. K., Sasaki, S.-i., Miyasaka, T., Tamiaki, H., Wang, X.-F., 2020, Photoactive Zn-chlorophyll hole transporter-sensitized lead-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite solar cells, *Solar RRL*, 4(7), 2000166.
- Wang, M., Zeng, P., Bai, S., Gu, J., Li, F., Yang, Z., Liu, M., 2018, High-quality sequential-vapor-deposited $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin films for lead-free perovskite solar cells, *Solar RRL*, 2(12), 1800217.

- Wolff, C. M., Caprioglio, P., Stolterfoht, M., Neher, D., 2019, Nonradiative recombination in perovskite solar cells: the role of interfaces, *Advanced Materials Interfaces*, 31(52), 1902762.
- Workie, A. B., Ningsih, H. S., Shih, S.-J., 2023, An comprehensive review on the spray pyrolysis technique: Historical context, operational factors, classifications, and product applications, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 170, 105915.
- Wu, C., Zhang, Q., Liu, Y., Luo, W., Guo, X., Huang, Z., Ting, H., Sun, W., Zhong, X., Wei, S., Wang, S., Chen, Z., Xiao, L., 2018, The dawn of lead-free perovskite solar cell: highly stable double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film, *Advanced Science*, 5(3), 1700759.
- Wu, H., Wang, Y., Liu, A., Wang, J., Kim, B. J., Liu, Y., Fang, Y., Zhang, X., Boschloo, G., Johansson, E. M., 2022, Methylammonium bromide assisted crystallization for enhanced lead-free double perovskite photovoltaic performance, *Advanced Functional Materials*, 32(14), 2109402.
- Wu, Z., Liu, Z., Hu, Z., Hawash, Z., Qiu, L., Jiang, Y., Ono, L. K., Qi, Y., 2019, Highly efficient and stable perovskite solar cells via modification of energy levels at the perovskite/carbon electrode interface, *Advanced Materials Interfaces*, 31(11), 1804284.
- Xiao, B., Tan, Y., Yi, Z., Luo, Y., Jiang, Q., Yang, J., Interfaces, 2021, Band matching strategy for all-inorganic $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite solar cells with high photovoltage, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(31), 37027-37034.
- Yang, X., Chen, Y., Liu, P., Xiang, H., Wang, W., Ran, R., Zhou, W., Shao, Z., 2020, Simultaneous power conversion efficiency and stability enhancement of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ lead-free inorganic perovskite solar cell through adopting a multifunctional dye interlayer, *Advanced Functional Materials*, 30(23), 2001557.
- Yao, Y., Cheng, C., Zhang, C., Hu, H., Wang, K., De Wolf, S., 2022, Organic hole-transport layers for efficient, stable, and scalable inverted perovskite solar cells, *Advanced Materials*, 34(44), 2203794.
- Zahran, R., Hawash, Z., 2022, Fullerene-based inverted perovskite solar cell: A key to achieve promising, stable, and efficient photovoltaics, *Advanced Materials Interfaces*, 9(35), 2201438.
- Zeng, L., Chen, S., Forberich, K., Brabec, C. J., Mai, Y., Guo, F., 2020, Controlling the crystallization dynamics of photovoltaic perovskite layers on larger-area coatings, *Energy & Environmental Science*, 13(12), 4666-4690.
- Zhang, T., He, Q., Yu, J., Chen, A., Zhang, Z., Pan, J., 2022, Recent progress in improving strategies of inorganic electron transport layers for perovskite solar cells, *Nano Energy*, 104, 107918.
- Zhang, W., Zhang, F., Xu, B., Li, Y., Wang, L., Zhang, B., Guo, Y., Gardner, J. M., Sun, L., Kloo, L., 2020, Organic salts as p-type dopants for efficient LiTFSI-free perovskite solar cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(30), 33751-33758.
- Zhao, D., Wang, B., Liang, C., Liu, T., Wei, Q., Wang, S., Wang, K., Zhang, Z., Li, X., Peng, S., Xing, G., 2020, Facile deposition of high-quality $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films for efficient double perovskite solar cells, *Science China Materials*, 63(8), 1518-1525.