

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PEROVSKİT (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ İNCE FİLMLERİN
TERMAL BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE
ÜRETİLMESİ VE KARARSIZLIK
MEKANİZMALARININ ELEKTRİKSEL
YÖNTEMLERLE BELİRLENMESİ**

Fatma Nur SARIKAYA

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Gökhan YILMAZ

BURDUR, 2023

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Perovskit (CH_3NH_3)₃SB₂I₉ İnce Filmlerin Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Kararsızlık Mekanizmalarının Elektriksel Yöntemlerle Belirlenmesi”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

04/08/2023

Fatma Nur SARIKAYA

ÖNSÖZ

Günümüzde artmakta olan dünya nüfusu ve endüstriyel ilerleme ile insanoğlunun enerjiye olan ihtiyacı her geçen gün daha da artmaktadır. Enerji kaynakları arasında ise erişilebilirlik ve kaynak açısından ön plana çıkan güneş enerjisidir. Güneş enerjisinin birçok farklı kullanım alanı bulunmaktadır. Güneş ışığını, güneş hücreleri ile elektrik enerjisine dönüştürmek bu yöntemlerden birisidir. Güneş hücreleri ailesinde üçüncü nesil organik-hibrit güneş hücreleri enerji verimliliği ve doğa dostu olmaları ile ilgi odağı haline gelmiştir. Ancak organik-hibrit güneş hücreleri üretimlerinden kısa bir zaman sonrasında bozunmaya uğramakta ve verimliliklerini kaybetmektedirler. Bozunma kaynağının anlaşılması ve çözüme kavuşturulması gelecekte sürdürülebilir güneş hücreleri üretiminin temelini oluşturacaktır. Bu tez çalışmasında üçüncü nesil güneş hücreleri ailesinden perovskite güneş hücresinin elektron-boşluk çiftini oluşturmasını sağlayan optik soğurucu tabaka olarak üretilen $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (CH_3NH_3)₃ Sb_2I_9 tabakasının atmosferik koşullara bağlı oluşan bozunma/kararsızlık mekanizmaları detaylı olarak incelenmiş ve literatürdeki bilgiler ile karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında, bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren çok değerli yüksek lisans tez Danışman Hocam **Dr. Öğr. Üyesi Gökhan YILMAZ**'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar imkanlarını sağlayan Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi değerli hocam Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN'e, ürettiğim malzemelerin yapısal ve morfolojik ölçümlerinde bana destek olan Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Murat KALELİ, Dr. Salih AKYÜREK ve araştırmalarım sırasında her zaman yanımda olan laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmasında 0773-YL-21 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Ağustos, 2023

Fatma Nur SARIKAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	11
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Kaynak Özeti.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1. Materyal	14
3.2. Aletler ve Cihazlar	14
3.3. Yöntem.....	14
3.3.1. Cam Taban Malzeme Temizleme Prosedürü.....	15
3.3.2. TGA ile Malzemelerin Termal Kararlık Optimizasyonları.....	16
3.3.3. (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ Malzemenin Termal Buharlaştırma ile Üretilmesi	16
3.3.4. (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ Malzemenin Üretim Sonrası Isıl İşlem Uygulaması	19
3.3.5. Yapısal karakterizasyonlar	20
3.3.5.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	20
3.3.5.2. X-ışını kırınımı (XRD).....	21
3.3.5.3. Morötesi ve görünür bölge (UV-Vis) soğurma spektroskopisi	22
3.3.6. Elektriksel Karakterizasyon	25
3.3.6.1. Metal kontak uygulaması	25
3.3.6.2. Elektriksel karakterizasyon yöntemleri	25
3.3.6.3. Kararlı durum karanlık öz iletkenlik mekanizması	26
3.3.7. Karanlıkta İletkenlik ve Fotoiletkenlik Ölçüm Sistemi	27
3.3.8. MA ₃ Sb ₂ I ₉ Filmlerin Ölçüm Prosedürü.....	30
3.3.8.1. Laboratuvar atmosferi	31
3.3.8.2. Vakum atmosferi	33
3.3.8.3. UV yaşlandırma.....	34
3.3.8.4. Işık banyosu.....	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	37
4.1. TGA Bulguları	37
4.2. Yapısal Karakterizasyon bulguları.....	39
4.2.1. XRD Kırınım Analiz Bulguları	39
4.2.2. SEM Analizi Bulguları.....	40
4.2.3. UV Analizi Bulguları	45
4.3. Elektriksel Karakterizasyon bulguları.....	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Geleneksel perovskit yapısı	4
Şekil 2.2. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ a) $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ b) $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ c) Perovskit malzemelerin kristal yapıları .	10
Şekil 2.3. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısının SEM görüntüsü, a) Tek adımlı döndürme kaplama yöntemi, b) İki aşamalı işlemle döndürme kaplama yöntemiyle üretilen	12
Şekil 2.4. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 'un kristal yapısı	13
Şekil 3.1. Malzeme üretiminin akış diyagramı	15
Şekil 3.2. Termogravimetrik analiz cihazı Seiko SII TG/DTA 7200	16
Şekil 3.3. Termal Buharlaştırma Sistemi	17
Şekil 3.4. Kuarts potanın şematik gösterimi	17
Şekil 3.5. Termal buharlaştırma sistemi şematik gösterimi	18
Şekil 3.6. Isıtıcı plakalı manyetik karıştırıcı (IKA C-MAG HS 7).....	19
Şekil 3.7. FEI QUANTA FEG 250 SEM cihazı	20
Şekil 3.8. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmler.....	21
Şekil 3.9. X-Işını Toz Difraktometresi cihazı.....	22
Şekil 3.10. X-Işını Toz Difraktometresi cihazı malzeme tutucu	22
Şekil 3.11. UV analizi Shimadzu 2600 cihazı	23
Şekil 3.12. İnce filmin içerisinde ışığın geçişinin görselleştirilmiş gösterimi	24
Şekil 3.13. Metal kontak maskesi	25
Şekil 3.14. Malzeme geometrisi	26
Şekil 3.15. Tabakalarının optiksel karakterizasyonu için kullanılan fotoiletkenlik ölçüm sisteminin şematik tasarımı	28
Şekil 3.16. Tabakalarının optiksel karakterizasyonu için kullanılan fotoiletkenlik ölçüm sistemi	28
Şekil 3.17. ND filtrelerin şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.18. Malzemenin kryostat içerisindeki görüntüsü.....	30
Şekil 3.19. Bir tam döngü ölçüm akış diyagramı	31
Şekil 3.20. Laboratuvar atmosferinde $\text{Log}(I-V)$ ve $\text{Log}(\sigma)-V$ örnek grafikleri.....	32
Şekil 3.21. Işık akısı örnek grafiği	33
Şekil 3.22. Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçerken zamana bağlı öz iletkenlik örnek grafiği	34
Şekil 3.23. UV ışık uygulamasının zamana bağlı karanlık öz iletkenlik grafiği	35

Şekil 3.24. Işık banyosu uygulamasının zamana bağlı karanlık öz iletkenlik grafiği	36
Şekil 4.1. SbI ₂ TGA analiz bulguları	38
Şekil 4.2. MAI ₃ TGA analiz bulguları	38
Şekil 4.3. (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ malzemelerinin X Işını kırınımı deseni	39
Şekil 4.4. Isıl işlem uygulanmayan (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	41
Şekil 4.5. 30 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	41
Şekil 4.6. 40 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.7. 60 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.8. 80 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.9. Isıl işlem uygulanmamış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM kesit görüntüsü	44
Şekil 4.10. Isıl işlem uygulanmamış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri.....	45
Şekil 4.11. 30 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri.....	46
Şekil 4.12. 40 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri.....	46
Şekil 4.13. 60 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri.....	47
Şekil 4.14. 80 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri.....	47
Şekil 4.15. İndirekt geçişlerin enerji aralığının ısıtıl işleme göre değişimi.....	48
Şekil 4.16. 22-TE-34-0 kodlu ısıtıl işlem uygulanmamış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki ve c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği.....	50
Şekil 4.17. 22-TE-34-30 kodlu 30 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış (CH ₃ NH ₃) ₃ Sb ₂ I ₉ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki,	

b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki ve c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği.....	51
Şekil 4.18. 22-TE-34-40 kodlu 40 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki ve c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği.....	53
Şekil 4.19. 22-TE-34-60 kodlu 60 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki ve c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği.....	54
Şekil 4.20. 22-TE-34-80 kodlu 80 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki ve c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. ND kombinasyonları.....	29
Çizelge 4.1. $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ İnce filme uygulanan ısıt işlemler sıcaklığı ve malzeme kodu	37



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Kesit alanı
DTA	: Diferansiyel termal analiz
DTG	: Diferansiyel termal termogravimetrik analiz
E	: Elektrik alan
eV	: Elektron volt
ETL	: Elektronların iletimini sağlayan tabaka
FTO	: Florin katkılı kalay oksit
HTL	: Boşluk iletimini sağlayan tabaka
HTM	: Boşluk taşıma malzemesi
ITO	: İndiyum kalay oksit
J	: Akım yoğunluğu
JCPSD	: Toz kırınım standartları ortak komitesi
L	: Kontak boyu
ND	: Nötr yoğunluk filtresi
PCE	: Güç enerji dönüşümü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
t	: İnce film kalınlığı
T	: Sıcaklık
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV	: Morötesi ve Görünür Bölge
V	: Gerilim
XRD	: X-Işını kırınımı
σ	: İletkenlik

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Perovskit (CH_3NH_3)₃SB₂I₉ Filmlerin Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Kararsızlık Mekanizmalarının Elektriksel Yöntemlerle Belirlenmesi

Fatma Nur Sarıkaya

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Gökhan YILMAZ

Ağustos, 2023

Yenilenebilir enerji kaynaklarında erişilebilirlik ve kaynak açısından ön planda olan Güneş enerjisi büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemler sürdürülebilir kullanım açısından yüksek verim ve düşük maliyetleri karşılama konusunda yetersiz kalmaktadır. Güneş hücrelerinin üretimindeki teknolojilerin ilerlemesi ile yeni nesil güneş hücreleri kendilerine bu alanda yer bulmaya başlamışlardır. Bu yeni nesil güneş hücreleri arasında olan üçüncü nesil güneş hücreleri ile doğada çok bulunan organik malzemelerle üretim hedeflenmektedir. Ancak üçüncü nesil güneş hücresi olan perovskitin piyasada ticari olarak bulunamamasının sebebi üretimlerinden kısa bir süre sonra bozunmaları ve verimlilik değerlerini kaybetmeleridir. Bu tez çalışmasında üçüncü nesil organik güneş hücresi ailesinden olan perovskit güneş hücrelerinde optik soğurucu tabakası olarak kullanılan (CH_3NH_3)₃Sb₂I₉ (Metilamonyum Antimon İyodür) yapısına sahip ince filmlerin üretimi termal buharlaştırma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında üretilen malzemelerin yapısal karakterizasyonu için XRD (Xışını Kırınımı) desenlerinin analizleri ve yüzey morfolojisi analizleri için Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Tunneling Microscope, SEM) kullanılmıştır. Bunun yanı sıra TGA ile malzemelerin termal kararlık optimizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Üretim sonrası farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem uygulamalarına maruz bırakılan ince filmlerde atmosferik koşulların oluşturduğu kararsızlık etkilerinin anlaşılabilmesi için malzemeler üzerinde üç farklı stres faktörü uygulanmıştır. Bu stres faktörleri sırası ile laboratuvar atmosferi, ultraviyole (UV) ışık uygulaması, ışık banyosu uygulamasıdır. Elde edilen bulgular sonucunda farklı stres faktörlerinin ince film malzemenin elektriksel iletkenliğinde yol açtığı değişimler belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: organik güneş hücresi, perovskit film, termal buharlaştırma biriktirme, kararsızlık, stres faktörü, karakterizasyon

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 0773-YL-21 proje numarası ile desteklenmiştir.

SUMMARY

M.Sc. Thesis

Production of Perovskite (CH₃ NH₃)₃ Sb₂ I₉ Films by Thermal Evaporation Method and Determination of Instability Mechanisms by Electrical Methods

Fatma Nur Sarıkaya

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Energy Systems Engineering**

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Gökhan YILMAZ

August, 2023

Solar energy, which is at the forefront in terms of accessibility and resource in renewable energy sources, has a great potential. However, systems that convert solar energy into electrical energy are insufficient in meeting high efficiency and low costs in terms of sustainable use. With the advancement of technologies in the production of solar cells, new generation solar cells have begun to find a place for themselves in this field. With the third generation solar cells, which are among these new generation solar cells, it is aimed to produce with organic materials that are abundant in nature. However, the third generation solar cell, perovskite, is not commercially available because it degrades and loses its efficiency values shortly after production. In this thesis, the production of thin films with (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ (Methylammonium Antimony Iodide) structure, which is used as the optical absorber layer in perovskite solar cells, which is from the third generation organic solar cell family, was carried out by thermal evaporation method. Scanning Tunneling Microscope (SEM) was used for the analysis of XRD (X-ray Diffraction) patterns and surface morphology analyzes for the structural characterization of the materials produced within the scope of the thesis. In addition, thermal stability optimization analyzes of the materials were carried out with TGA. Three different stress factors were applied on the materials in order to understand the instability effects of atmospheric conditions on thin films exposed to heat treatment applications at different temperatures after production. These stress factors are laboratory atmosphere, ultraviolet (UV) light application and light bath application, respectively. As a result of the obtained findings, the changes caused by different stress factors in the electrical conductivity of the thin film material were determined.

Keywords: organic solar cell, perovskite film, thermal evaporation deposition, instability, stress factor, characterization

The present M.Sc. Thesis was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Coordinator under the Project number of 0773-YL-21.

1. GİRİŞ

Gelecek nesillere yaşanılır bir dünya bırakmanın temelinde sürdürülebilir teknolojilerin kullanması yatmaktadır. Artmakta olan dünya nüfusu ve endüstriyel ilerleme ile insanoğlunun enerjiye olan ihtiyacı her geçen gün daha da artmaktadır. Günlük yaşantımızdan tüm sanayi faaliyetlerine kadar taşıma, imalat ve eylem için enerji gerekli bir ihtiyaçtır. Özellikle sanayileşmenin artmasıyla birlikte petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlar yaşamın temel hammaddesi haline gelmiştir. Ancak bu yakıtların kullanımı CO₂ ve SO₂ kirliliklerine sebep olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların oluşumunun milyonlarca yıl sürmesi ve sonlu kaynaklar olması da insanoğlunu farklı enerji kaynakları arayışına itmiştir. Bu sebeplerden dolayı yenilenebilir, temiz ve tükenmez enerjiler; güneş, rüzgâr, jeotermal, biyokütle enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Bahsedilen enerji kaynakları arasında, ülkemizde erişilebilirlik ve kaynak açısından ön plana çıkan güneş enerjisidir. Ancak ülkemizde sanayide kullanılan toplam enerji ihtiyacının yaklaşık %0,1'lik kısmının karşılanmasında yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanılmaktadır.

Güneş enerjisinden bitkisel ürünlerin kurutulmasında, deniz suyunun damıtılmasında, fotovoltaiik paneller ile elektrik üretiminde, fotokimyasal ve fotosentetik çevrimlerin gerçekleştirilmesinde kullanılabilir. Kısacası güneş enerjisi birçok farklı kullanım alanıyla birlikte vazgeçilemez bir enerji kaynağıdır. Güneş ışığını, güneş hücreleri ile elektrik enerjisine dönüştürmek ise etkin ve tercih edilen bir yöntemdir. Fotovoltaiik hücrenin temelinde ışıqla uyarılması ile elektron boşluk çifti oluşturmak ve oluşturulan elektron ve boşlukların malzeme içerisinde oluşturduğu elektrik alan altında kontak noktalarına doğru ulaşması vardır. Bu yük ayrımı farklı katkı oranlarına sahip aynı cins malzemelerin ara yüzeylerinde ya da farklı malzemeler arasındaki ara yüzeylerde gerçekleşmektedir (Lindblad, 2014). Ancak düşük maliyetle ve yüksek verimle güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek oldukça zordur. Güneş hücreleri neredeyse son 70 yıldır kullanılmakta olmasına rağmen çoğunlukla maliyetleri yüzünden yeterince yaygınlaşmamıştır. Fotovoltaiik güneş hücreleri teknolojisinin geliştirilmesi dayanıklı ve daha verimli hücrelerin üretilmesi, üretim maliyetlerinin düşmesi, yeni soğurucu malzemelerin kullanılması ve ülkelerin yenilenebilir enerji politikaları ile önümüzdeki yıllarda bu araştırmaların değerlerinin daha da artacağı hatta fosil yakıtlarla rekabet edebilecek düzeylere gelebileceği öngörülebilir.

Fotoelektrik etki ilk olarak 1839 yılında ışığa maruz bırakıldığında elektrik enerjisi üretebilen malzemeleri keşfeden Fransız fizikçi Edmund Becquerel tarafından dile getirilmiştir (Williams, 1960). Ünlü bilim adamı Albert Einstein 1905 yılında fotovoltaiik teknolojinin temelini oluşturan fotoelektrik etkiyi tanımlamıştır. Sonrasında Bell Labratuvarlarında ilk fotovoltaiik modül oluşturulmuş ve adına güneş hücresi denmiştir (Einstein vd., 1905). Literatüre bakıldığında düşük üretim maliyetine ve yüksek verimliliğe sahip güneş hücresi üretimi için pek çok farklı materyal/metot denendiği görülmektedir. Tarihsel gelişimine bakıldığında ise bu türleri birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş hücreleri olmak üzere üç sınıfa ayırabiliriz. Birinci nesil güneş hücrelerinin temelinde silisyum malzemeyle üretilen güneş hücreleri bulunmaktadır. Bu hücreler kızılötesi ışığa oldukça duyarlıdır. Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgedeki radyasyon enerjisi, UV ve görünür bölgedeki radyasyona göre daha düşük enerjili olduğu için hücreler yaklaşık %15-20 enerji dönüşüm verimi göstermektedir. Güneş enerjisi piyasasında kullanılan silisyum tabaka fotovoltaiik hücrelerin %90'ından fazlasında tekli veya çoklu kristal silisyum teknolojisi kullanılmaktadır (Kumar ve Ravi, 2009). Kristal silisyum, her atomun belirli ve ideal bir konumda bulunduğu düzenli kristal yapıya sahiptir. Bu güneş hücreleri düzenli kristal yapıları dolayısıyla yüksek performans ve kararlı davranış sergilemektedir. Ancak birinci nesil güneş hücreleri yüksek maliyetli ve yavaş üretim işlemleri sebebiyle en pahalı türdür (Glunz vd., 2012).

İnce film güneş hücreleri ikinci nesil güneş hücreleri olarak da kabul edilmektedir, bu hücrelerde silisyum tabaka kullanılmadığından ve az maliyetli malzemeler tercih edildiğinden dolayı birinci nesil güneş hücrelerine kıyasla daha az maliyetlidir. Alttaş üzerine kaplanmış 10 µm veya daha az kalınlığında foton emici malzeme katmanlarının oluşturulmasına dayanmaktadır. Bu güneş hücrelerinde temel olarak amorf silisyum, bakır indiyum galyum selenid ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CIGS), bakır indiyum selenid (CuInSe_2 , CIS), kadmiyum tellür (CdTe) verimleri yaklaşık %15-20 ile öne çıkmaktadır. Özellikle CdTe bazlı ince dolgu güneş hücreleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Ancak ticarileşmesinin ardından zehirlilik problemleri ve kanserojen etkisi hem üretim faaliyetlerinde hem de pazarlanma noktasında diğer türlerden geri kalmasına sebep olmuştur (Minnaert, 2008).

Güneş hücrelerinin geliştirilmesinin amacı; aktif malzeme maliyetinin azaltılması için daha ince filmler üretilmesi ve verimliliğin artırılmasıdır (Green, 2006). Bu amaçla üçüncü nesil güneş hücrelerinde, doğada çok bulunan organik malzemeler ile üretim hedeflenmektedir. Üçüncü nesil güneş hücreleri, organik tabanlı güneş hücreleri, boya

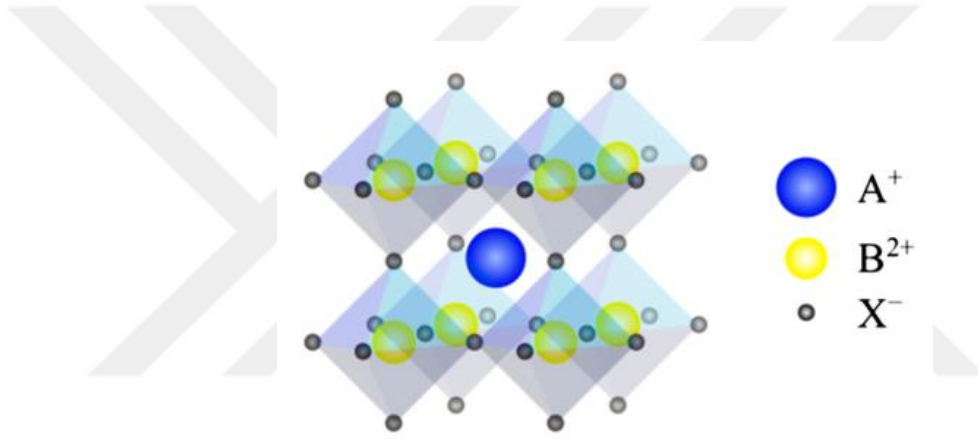
duyarlı güneş hücreleri (dye- sensitized solar cell, DSSC), kuantum nokta güneş hücreleri, bakır çinko kalay sülfür (copper zinc tin sulfide, CZTS), nanokristal ve perovskit güneş hücrelerini temsil etmektedir (Mohammad Bagher, 2015). Ancak, organik tabanlı güneş hücrelerinde yaklaşık %11 ve boya duyarlı güneş hücrelerinde ise %14 civarında enerji dönüşüm verimi elde edildikten sonra gelişmeler yavaşlamıştır. Kuantum nokta güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimi ile geleneksel güneş hücreleri kıyaslandığında kuantum nokta güneş hücreleri geride kalmıştır.

Bu durumda, yeni bir fotovoltaik teknolojisi olan organik-inorganik (hibrit) perovskit tabanlı güneş hücreleri öne çıkmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda %20'lik PCE değerlerine ulaşan perovskit güneş hücreleri silisyum tabanlı güneş hücreleriyle rekabet edebilir bir duruma gelmiştir. Ancak literatürde perovskit güneş hücrelerinin üretiminden kısa bir süre sonra bu değerde sabit kalmadığı düştüğü gözlemlenmiştir. Bu değerlerin sabit kalmaması ve zamanla düşmesi perovskit güneş hücrelerinde kararsızlık problemini ortaya çıkarmıştır. Kararsızlık problemi bu güneş hücrelerinin ticarileşmesini kısıtlayan en önemli faktördür (Shi ve Jayatissa, 2018; Teng vd., 2021). Perovskit güneş hücrelerinin, üretim maliyetinin düşük olması, ayarlanabilir bant aralığına sahip olması, iki kutuplu taşıyıcı-taşıma kabiliyeti ve taşıyıcı hareketliliği, kolay üretim yöntemlerine sahip olması, yüksek soğurma katsayısı ve uzun taşıyıcı difüzyon uzunluğu gibi özelliklere sahip olmasından dolayı kararsızlık problemi ortadan kaldırıldığında yüksek potansiyele sahip güneş hücreleri olacağı öngörülmektedir (Noh vd., 2013b; SD vd., 2013; Snaith, 2013; Dong vd., 2015)

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kaynak Özeti

Adını Rus mineralog Lev Perovski'den alan perovskit yapısı, A ve B katyonları ve X anyonu olan ABX_3 kimyasal formunda bir kristal çeşididir. ABX_3 kristal yapısına sahip perovskit güneş hücrelerinde A katyonu yerine formamidinyum (FA) veya metilamonyum (MA), B katyonu için kurşun (Pb), kalay (Sn), antimon (Sb), bizmut (Bi) ve X anyonu için iyodür (I-), bromür (Br-) ve klorür (Cl-) fotovoltaik üretiminde uygun optoelektronik özellikler göstermektedir (Tavakoli vd., 2021). Lozhkina ve çalışma arkadaşlarının hazırlamış olduğu geleneksel perovskit yapısının şematik gösterimi Şekil 2.1'de sunulmuştur (Lozhkina vd., 2018).



Şekil 2.1. Geleneksel perovskit yapısı

Perovskitler ilk kez 2009 yılında Miyasaka ve arkadaşları tarafından Organometal halojenür perovskit güneş hücreleri çalışmasında kullanılmıştır (Kojima vd., 2009). Bu çalışmada, A katyonu olarak metilamonyum (MA^+ veya CH_3NH_3) ve B katyonu olarak iki değerlikli metal kurşun (Pb^{+2}) kullanılmıştır. X anyonu yerine ise iyodür (I-) kullanılarak %3,8 ve bromür (Br-) kullanılarak %3,1 güç dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Jeong ve çalışma arkadaşları ($CH_3NH_3PbI_3$) metilamonyum kurşun iyodür'ü %6,54 PCE ile üretmişlerdir (J.-H. Im vd., 2011). Daha sonra katı-hal boya duyarlı güneş hücresi üretilmiş ve %10,2 güç dönüşüm değeri elde edilmiştir (Chung vd., 2012). Edgar ve çalışma arkadaşları tarafından $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ heteroeklem yapısının hem ışık toparlayıcı hem de boşluk transfer malzemesi olduğu gözlemlenmiştir (Etgar vd., 2012). 2012 yılında yapılan bir başka çalışmada ise Al_2O_3 iskele üzerine $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit duyarlı güneş hücreleri üzerine çalışılmıştır. %10,9'luk bir güç dönüştürme verimliliğine

sahip, yakın kızılötesi soğurma özelliğine sahip, düşük maliyetli bir güneş hücresi rapor etmişlerdir ve perovskit tabanlı güneş hücreleri alanında önemli bir gelişme olmuştur (Lee vd., 2012a). O zamandan günümüze kadar, organik-inorganik perovskit tabanlı güneş hücrelerinde gelişim gözlenmektedir. Wang ve çalışma arkadaşları grafen/metal oksit nanokompozitler üreterek, %15,6 verimlilik elde etmiştir ve bu çalışmasıyla düşük maliyetli güneş pillerinin geliştirilmesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur (Wang vd., 2013) 2014 yılında %17,9'luk sertifikalanmış, histerezis göstermeyen, dikkate değer ölçüde geliştirilmiş güneş hücreleri üretilmiştir (NJ vd., 2014). Perovskit yapılı hibrit organik-inorganik metil amonyum kurşun bromür (MAPbBr_3) ve tamamen inorganik sezyum kurşun bromür (CsPbBr_3) arasında, yapısal, termal ve elektronik özellikleri karşılaştırılmıştır. Her iki malzemenin de benzer bir doğrudan optik bant aralığına sahip olduğu, ancak CsPbBr_3 , MAPbBr_3 'den daha yüksek bir termal kararlılık gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır (Kulbak vd., 2015). Perovskit güneş hücrelerinin rekor verimliliği, Seong ve çalışma arkadaşları tarafından %22,1 olarak rapor edilmiştir (Cao vd., 2018).

Perovskit güneş hücrelerinin yapısına bakıldığında mezoporlu nano yapı ve düzlemsel yapı olmak üzere iki farklı mimari ile üretilebildiği söylenilebilir. Mezogözenekli yapı, perovskite güneş hücreleri için gösterilen ilk yüksek verimli yapıdır. Çoğunlukla FTO ile başlanarak geçişi azaltmak için ince bir kompakt bloke edici katman uygulanır ardından perovskit ile yaklaşık 100-300 nm kalınlığında bir organik veya inorganik boşluk taşıma malzemesi (HTM) bulunmaktadır. HTM katman sadece boşluk taşımada önemli bir rol oynamakla kalmaz, aynı zamanda perovskit katmanını havaya karşı korur ve cihazın stabilitesini artırır. Bu yapı düşük ohmik dirençli bir bağlantı noktası oluşturan homojen bir film oluşmasına yardımcı olur. Bi ve arkadaşları mezo-gözenekli üretim mimarisıyla %21,6 PCE değerine sahip perovskit güneş hücresi üretmişlerdir (D. Bi vd., 2016).

Düzlemsel yapılar ise n-i-p ($\text{FTO/ETL/perovskit/HTL/Au}$) ve p-i-n ($\text{ITO/HTL/perovskit/ETL/Ag}$) tipi olmak üzere üretilebilir (Urbani vd., 2019; Yin vd., 2020). Özellikle hibrit düzlemsel yapılı güneş hücreleri esnek cihazlarla ilgili birçok avantaja sahiptir (Yin vd., 2020). Perovskit güneş hücresi genel yapısıyla; flor katkılı kalay oksit (FTO) ya da indiyum kalay oksit (ITO), ışığı soğuran ve elektron-boşluk çiftinin oluşmasını sağlayan perovskit tabaka, elektronların iletimini sağlayan tabaka (ETL), boşluk iletimini sağlayan bir tabaka (HTL) ve arka metal kontakten oluşmaktadır. Bu mimarilerde en önemli yapı elektron-boşluk çiftinin üretildiği soğurucu olan perovskit

tabakasıdır. Perovskit ışığı soğurduğunda elektron-boşluk çifti üretir. Üretilen elektronlar dış devre boyunca hareket ederek katoda ulaşır. Bu sırada boşluk iletim tabakası perovskitin düzelmesini ve temel durumuna dönmesini sağlar. Perovskit tabakanın morfolojisi hücrenin uygulama özellikleri, verimliliği ve kararlılığı açısından büyük bir önem taşımaktadır. Dolayısıyla üretim yöntemi önemli bir faktördür. Literatüre bakıldığında perovskit güneş hücresinin üretimini çözelti prosesi ve vakum yaklaşımı olarak kategorize edebiliriz. Tek çözülden biriktirme yaklaşımında metal-halojenür ve organohalojenür karışımın bir kısmı çözücüde çözülür ve altlık üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanır (H. S. Kim vd., 2012). Bu yaklaşım kolay çalışması ve düşük maliyeti nedeniyle perovskit hücre imalatında yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak çözücü buharlaşmasından dolayı ortaya çıkan halojenür iyonlar ile metal katyonlar arasındaki güçlü iyonik etkileşme zayıf film oluşumuna ve dağınık kristalleşmeye sebep olmuştur. Bu problemlerden dolayı üretilen hücrelerin verimleri genellikle sınırlı kalmıştır (Chiang vd., 2014). İki aşamalı çözülden biriktirme metodunda ise ilk olarak metal-halojenür spin kaplama ya da termal buharlaştırma yöntemiyle oluşturulur. Sonrasında üretilen malzeme organo-halojenür başlatıcı çözeltilisine maruz bırakılır ve perovskit film oluşumu gerçekleşir. Adımlar daha karmaşık hale gelse de, perovskit filmlerin morfolojisi ve kalitesi, tek adımlı fabrikasyondan daha fazla işlem ayarlı olan iki adımda parametrelerin ayarlanması yoluyla daha iyi kontrol edilebilir. Bu yöntemde doğru çözücülerin seçilmesi önemlidir, ikinci aşamadaki solüsyonda organik tuz çözünebilmesi ancak taban malzemeye önceden kaplanmış metal-halojenür film çözünmemelidir (Mitzi, 2001). Ayrıca ek bir ısı işlem uygulaması (tavlama), çözücü kalıntılarını yok etmek için uygulanabilir. Bu yöntem, yüksek verimli mezoskopik perovskit güneş hücresini mümkün kılmaktadır (Son vd., 2014).

Vakum tabanlı kaplama metodu ince film üretim tekniklerinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu metod temel olarak vakumda buharlaştırılmak istenilen malzemelerin yüksek sıcaklıkta taban malzemenin üzerine büyütülmesi ilkesine dayanmaktadır. Perovskit güneş hücrelerinde ilk olarak 2013 yılında Liu ve arkadaşları tarafından karışık halojenür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$) perovskit ince film hazırlamak için çift kaynaklı buharlaştırma metodu olarak kullanılmıştır (Liu vd., 2013). Bu üretim tekniği ile elde edilen ince filmler yüksek homojenliğe sahiptir. Bunun sonucu olarak; çözelti tabanlı hücreler %9 PCE değerine sahipken buharlaştırma metoduyla üretilen eşdeğer hücreler %15 PCE değerine sahiptir. Bu yaklaşıma alternatif olarak, aşamalı buharlaştırma yöntemi Hu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çift tabakalı film PbI_2 ve

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 'nın aşamalı olarak biriktirilmesiyle hazırlanmıştır ve sonrasında termal tavlama uygulanmıştır (Hu vd., 2014). Yapılan bir başka çalışmada ise çözelti ve buhar tabanlı yaklaşımları birleştirerek buhar yardımcı çözelti metodu ile üretim yapılmıştır. Bu yaklaşım kullanılarak hazırlanan düzlemsel mimarili perovskit güneş hücrelerinden %12,1 PCE değeri elde edilmiştir. Bu çalışmada, ilk olarak PbI_2 ince film spin kaplama metodu ile hazırlanmış ve sonrasında yüksek sıcaklıkta $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ buharı ile kapalı bir hazneye bırakılmıştır. Kullanılan bu yöntem, diğer iki adımlı solüsyon bazlı kaplama yaklaşımına benzer olmasına rağmen daha iyi kontrol edilmiş $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ difüzyonu ile termodinamik olarak daha kararlı yapıya sahip perovskit filmler elde edilmiştir (Chen vd., 2014). Perovskit güneş hücreleri, mükemmel potansiyele sahip olmalarına rağmen, normal çalışma koşulları altında üretimden kısa bir zaman sonra PCE değerlerinde belirgin düşüşler gözlemlenmiştir. Verimlilik değerlerinde gerçekleşen bu düşüşe kararsızlık problemi denilmektedir. Bu kararsızlık probleminin temel kaynağının perovskit tabakası ve güneş hücresini oluşturan diğer tabakaların havadaki su buharına, oksijene, UV-ışığa ve sıcaklığa maruz kalması ile kristal örgüsüne zarar vermelerinden oluştuğu gözlemlenmiştir (Cho vd., 2017). Im ve çalışma arkadaşları, perovskit güneş hücrelerinde üretimden 10 dakika sonra %80 oranında bozulmaların meydana geldiğini belirtmişlerdir (J. H. Im vd., 2011). 2013 yılında yapılan çalışmada ise Spiro-OMeTAD tabanlı perovskit güneş hücreleri üretilmiştir, bu güneş hücrelerinin kararlılık durumlarının 500 saate kadar çıktığını rapor etmişlerdir (Noh vd., 2013a). Bir diğer çalışmada ise Al_2O_3 tabanlı Perovskit güneş hücrelerinde 1000 saat kararlılık durumuna ulaşıldığı gözlemlenmiştir (Leijtens vd., 2013a).

Kararsızlık probleminin çözümüne yönelik yapılan çalışmalarda ise TiO_2 tabakasının üzerine ZrO_2 tabakasını büyütülmüştür ve bu yapının üzerine kapsülasyon olarak gözenekli karbon ince film büyütülmüştür. Bu üç tabakalı yöntem uygulamasıyla güneş ışığında 1008 saat kararlı perovskit güneş hücresi üretilmiştir (Mei vd., 2014). Salado ve çalışma arkadaşları, suyun perovskit güneş hücreleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Perovskit güneş hücrelerinin yaklaşık 1-5 saat aralığında su ile temas etmesi ile kaynaklanan bozulmalar tespit etmişlerdir (Salado vd., 2017). Bir başka çalışmada ise mezo-gözenekli $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}$ hetero-eklem mimarisi ile spiroMeOTAD kullanmadan ve iletken arka kontak yerine düşük sıcaklıkta indirgenmiş karbon elektrot ekleyerek üretim yapılmıştır. Bu hücrenin karanlıkta, oda sıcaklığında ve laboratuvar atmosferinde 2.000 saat kararlılık gösterdiği rapor edilmiştir (Zhou vd., 2014). Shobih ve arkadaşlarının çalışmalarında ise, ışık faktörünün de perovskit güneş

pillerinde bozulmalara yol açtığını belirtmişlerdir (Shobih vd., 2017). Literatürde perovskit güneş hücrelerinin belirli limitin üzerinde nem ve oksijene maruz kalması sonucunda oksidasyon oluşumuyla birlikte geri dönüşümsüz olarak bozulduğunu ifade eden kaynaklar bulunmaktadır. Ancak bazı araştırmacılar ise belirli bir nem seviyesinin perovskit oluşumu için faydalı olabileceğini savunmuşlardır (You vd., 2014; Zhou vd., 2014). Perovskit malzemenin bozulma problemi, nemin katalizör olarak etki ettiği kimyasal bir işlemdir (Bai vd., 2014; Niu vd., 2015). Birçok çalışmada karanlıkta ve kuru hava atmosferindeki perovskit malzemede bozunma olmadığı belirtilmektedir (H. S. Kim vd., 2012; Lee vd., 2012b).

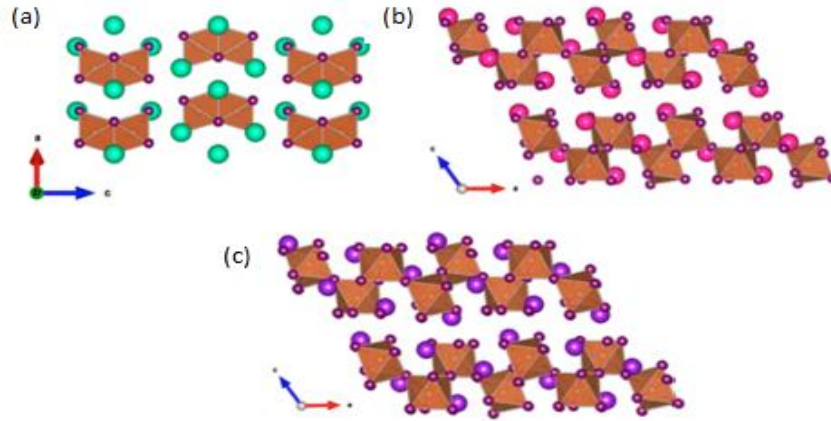
Suarez ve çalışma arkadaşları, suyun perovskit hücrenin kararlılığında olumsuz etkiler yarattığını gözlemlemişlerdir (Suarez vd., 2014). Bir başka çalışmada ise soğurucu tabakada bulunan suyun, kristal yapıyı etkilediğini buna bağlı olarak perovskit soğurma spektrumunda taban ve uyarılmış durumlarda değişikliklerin meydana geldiği gözlemlenmiştir (Christians vd., 2015). Yang ve arkadaşları çalışmasında uzun süreli %50 nem atmosferinde bulunan malzemenin kısa süreli %80 nem atmosferinde bekletilmesi ile bozunmada artış olduğunu gözlemleyerek bu etkinin havadaki nem oranıyla alakalı olduğunu belirtmişlerdir (J. Yang vd., 2015). Perovskit güneş hücrelerinde bozunmaya yol açan farklı etmenler vardır, bunlardan birisi de ultraviyole ışıktır. Leijtens ve çalışma arkadaşları UV ışıktan bozunma problemini temelinde TiO_2 tabakası olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada UV kapsülasyonu olan ve UV kapsülasyonu olmayan iki çeşit perovskit hücre 5 saat boyunca 1 güneş ışığı şiddetinde (AM1,5) ışığa maruz bırakılmıştır. Bunun sonucunda UV kapsülasyonu olan hücre çok daha hızlı bir şekilde bozunma eğilimi gösterdiği rapor edilmiştir (Leijtens vd., 2013b). (Leijtens vd., 2013b) 2014 yılında yapılan bir çalışmada ise UV ışıktan kaynaklanan TiO_2 tabakasındaki bozunmanın önüne geçebilmek için UV filtre uygulaması önerilmiştir (Chander vd., 2014). Nie ve çalışma arkadaşları, perovskit hücrenin karanlıkta bekletildiğinde iyileştiğini gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada ışıkla aktifleşen meta kararlı durumun, foto akımın bozunmasına yol açan yüklü alana neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Karanlıkta bekletilmesiyle birlikte ışıkla etkileşen tuzak durumları kaybolduğunu ve foto akımın orijinal değerine gelerek geri dönüşümlü bir değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir (W. Nie vd., 2016).

Değişken sıcaklık değerleri perovskit malzemelerin tabakaları üzerinde farklı etkiler meydana gelmektedir. Belirli bir sıcaklık değerinin üstüne çıkıldığında perovskit malzemelerde bozunmalar oluşmaktadır. Belirli sıcaklıkların altında ise malzeme

içerisinde kristal yapı meydana gelmektedir. Su ve çalışma arkadaşları, 75 °C ve 100 °C’de elde ettikleri XRD spektrumlarındaki pikleri incelediklerinde oluşturulmaya çalışılan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit kristal yapısına ek olarak istenmeyen yapıların da oluştuğunu gözlemlemişlerdir (B. S. Kim vd., 2019). Isıl tavlama işleminin perovskit yapılar üzerindeki etkisini incelendiğinde elde edilen sonuçlar perovskit yapısında kristal yapısının oluşması için ısıtılma işleminin gerekliliğini ortaya koyulmuştur (C. Bi vd., 2014). Sonuç olarak uygulanacak sıcaklık perovskit malzemeler için oldukça önemlidir. Anlaşılabileceği üzere güneş hücreleri üretim atmosferinden farklı atmosferik koşullara maruz kaldıklarında yapısında oluşan elektriksel ve elektronik durum değişimlerinin net olarak belirlenmesi gerekmektedir. Buna ek olarak, perovskit güneş hücrelerinde sıklıkla kullanılan kurşun (Pb) çevremiz için önemli bir tehdit içermektedir. Bu nedenle, perovskite dayalı teknolojinin gelecekteki ilerlemelerinde kararlı ve Pb içermeyen toksik olmayan perovskitler geliştirmek çok önemlidir. Perovskitlerin toksisite sorununu iyileştirmek için en iyi seçenek, kurşunun toksik olmayan elementlerle değiştirilmesidir (Zhang vd., 2018). Kurşun periyodik tablonun aynı sütununda bulunan elementlerle, örneğin kalay (Sn) ve germanyum (Ge) ile ikame edilebilir. Ancak Noel ve çalışma arkadaşları, Sn içeren perovskitlerin havada hızlı bir şekilde ayrışmasına yol açan oksidasyon durumları nedeniyle Pb bazlı perovskitlerden daha az kararlı olduğu tespit etmişlerdir (Noel vd., 2014). Kurşun, Germanyum ile değiştirildiğinde ise fotovoltaj performansı etkilenmiştir çünkü, Germanyum içeren bileşikler kurşun içeren benzerleri ile karşılaştırıldığında daha düşük absorpsiyona, düşük dielektrik sabitine ve daha az fotoiletkenliğe sahiptir (Roknuzzaman vd., 2018). Kurşunun diğer iki değerli elementlerle değiştirilmesi de fotovoltaj performansın düşmesine yol açar (Zhang vd., 2018). Bu nedenle, fotovoltaj ve optoelektronikte performansı korunurken kurşunsuz perovskitler geliştirmenin yolu oldukça önemlidir. Antimon (Sb), perovskit malzemelerde toksik kurşunun (Pb) yerini alabilecek umut verici bir aday olarak tanımlanmıştır, çünkü Sb bazlı perovskitler, yalnızca içsel termodinamik stabilite değil, aynı zamanda benzersiz bir dizi ilgi çekici optoelektronik özellik sergilemektedir. Bundan dolayı üç değerlikli metal katyonu olan antimonun kurşun yerine kullanılabilmesi araştırmaya değer bir konudur (Y. Yang vd., 2020).

Antimon periyodik tablonun VA grubunda yer alır. Atom numarası 51, atomik ağırlığı 121,75 g/mol, öz kütlesi 6,697 g/cm³’tür. Parlak gri bir renge sahip bu metaloid +3 ve +5 değerliklere sahiptir. İsmi Latinceye yalnız bulunmaz anlamına gelen ‘anti-monos’ sözcüğünden türemiştir. Antimon, bizmut ve arsenik ile benzerliği nedeniyle

genellikle bu elementlerle beraber bulunmaktadır. Antimon atmosferik koşullarda oda sıcaklığında herhangi bir değişime uğramamaktadır. Aynı zamanda nemli hava veya saf suyla teması halinde kararına göstermemektedir. Bununla birlikte altına olan benzerliği ile simyacılara da dikkatini çekmiş ayrıca kral suyu içinde çözülmediği gözlemlenmiştir (Grund vd., 2006). Saparov ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada kurşun içermeyen perovskit güneş hücrelerinde antimon (Sb) kullanma olasılığını ilk kez bildirmişlerdir (Saparov vd., 2015). Hesaplama araştırmaları sonucunda, fotovoltaik uygulamalar için antimonun potansiyel bir aday olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan bu çalışmada $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ termal buharlaştırma yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen güneş hücreleri, benzer koşullar altında olan metilamonyum kurşun iyodür perovskit filmlere kıyasla ortam havası altında gelişmiş stabilite göstermiştir (Saparov vd., 2015). Perovskit yapısındaki A katyonu; eksiton bağlama enerjisini, yapısal boyutluluğu, optoelektronik ve fotovoltaik performansı etkilediğinden Correa ve çalışma arkadaşları $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısında A katyonu yerine potasyum (K), sezyum (Cs), rubidyum (Rb) ile ikame ederek optik ve fotovoltaik özelliklerini araştırdılar. $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ve $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, sırasıyla 2,02 eV, 2,43 eV ve 2,03 eV bant aralığına sahiptir. $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ve $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 'un zayıf PCE sergilediğini, $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ise %0,76 oranında PCE değeri gösterdiğini rapor etmişlerdir (Correa-Baena vd., 2018).

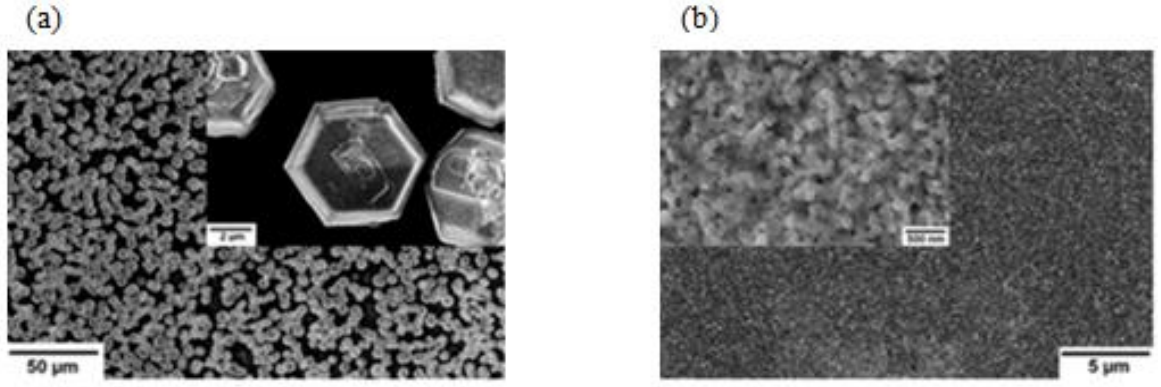


Şekil 2.2. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ a) $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ b) $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ c) Perovskit malzemelerin kristal yapıları
(Correa-Baena vd., 2018)

Weber ve çalışma arkadaşları $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit güneş hücresi üretmişler optik ve fotovoltaik özelliklerini incelemişlerdir. %1,37'lik güç dönüştürme verimliliği ve düşük histerezis özelliği gözlemlenmiştir (Weber vd., 2019). Johnston ve arkadaşları araştırmalarında $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit yapısının sırasıyla 2,24 eV ve 2,1 eV'lik doğrudan ve dolaylı bant aralığına sahip olduğunu gözlemlenmiştir (Johnston vd., 2020). Bir başka

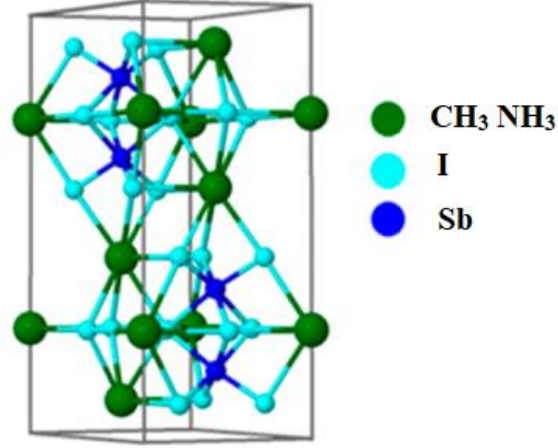
çalışmada $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit güneş hücresinin su, ışık ve yüksek sıcaklıkta bozunmasını incelenmiştir. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 'daki bozulmanın ana sebebinin iyot difüzyonu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, oksijene maruz bırakıldığında antimon iyodür (SbI_3) reaktivitesi bozunma sürecini hızlandırmıştır. Işık, su ve ısı eşit olarak $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 'un bozulmasına neden olduğu rapor edilmiştir (Chonamada vd., 2020). Umar ve çalışma arkadaşları hidroklorik asit destekli çözelti yöntemini kullanılarak $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit güneş hücresi üretilmişlerdir ve %1,21'lik bir güç dönüşüm verimliliği elde edilmiştir (Umar vd., 2019). Buhar destekli çözelti yoluyla üretilen, katmanlı $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit yapısının fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir.

Harikesh ve çalışma arkadaşları $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ve $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ formlarını karşılaştırdılar. $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ un 250 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu, verimli bir güneş hücresi çalışması için uygun bir özellik sağladığı ve Cs bileşiğine kıyasla daha iyi ısı direncine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir (Harikesh vd., 2016). $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısında A katyonu, bu güneş hücrelerinin yapısal ve optoelektronik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Sun vd., 2019). Organik/inorganik katyonlar ve halojenür ile farklı kombinasyonlar oluşturabilir. Fotovoltaiik konuda en çok araştırılan $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ve $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ bileşikleridir. MA^+ gibi bir organik katyon kullanılan çalışmalara bakıldığında, Hebig ve çalışma arkadaşları, kurşunsuz perovskite bağlı metilamonyum antimon iyodür (CH_3NH_3) $_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ bileşiğini çözelti bazlı yöntemle tek aşamalı ve iki aşamalı olarak üretmişlerdir. Tek adımlı döndürülerek kaplama yöntemi ile hazırlanan $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde kristal bir yapı gözlemlenirken, iki aşamalı yöntemle hazırlanan $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısında amorf bir karakter gözlemlenmiştir. Tek aşamalı bir yöntemle hazırlanan $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ için altıgen yüzey morfolojisi (Şekil 2.3a), iki aşamalı bir yöntemle Şekil 2.3b)'de hazırlanan $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ için altıgen olmayan homojen bir yüzey elde edilmiştir. Bu çalışmanın Sb bazlı kurşunsuz perovskit güneş pillerine yönelik daha fazla araştırma için olası bir başlangıç noktası olduğu gösterilmiştir. Bu ince filmlere ait SEM görselleri Şekil 2.3'te sunulmuştur (Hebig vd., 2016a).



Şekil 2.3. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısının, a) Tek adımlı döndürme kaplama yöntemi, b) İki aşamalı işlemle döndürme kaplama yöntemiyle üretilen SEM görüntüsü

Nie ve çalışma arkadaşları MASbSI_2 perovskit güneş hücresini kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle üretmişlerdir. Argon atmosferinde 150°C 'de tavllanmış olan güneş hücresi, standart aydınlatma koşulları altında %3,08 PCE değeri göstermiştir (R. Nie vd., 2018). Klorür içeren $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_9$ perovskitler araştırılmıştır. Klorürün çözeltiye dahil edilmesi ile daha verimli perovskit yapısı elde edilmiştir ve bu güneş hücreleri %2 üzerinde güç dönüşüm verimliliği sağlamıştır (Jiang vd., 2018). İki aşamalı sıralı biriktirme yöntemiyle üretilen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit güneş hücresi, tek aşamalı üretim yöntemine kıyasla performansta gelişme göstermiş ve PCE değeri %0,54 olarak rapor edilmiştir. Ayrıca $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısının fotodedektörler, ışık yayan diyotlar ve süper kapasitörler gibi diğer uygulama alanlarında kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Ahmad vd., 2020). Pandey ve Somay'ın yakın zamanda yapmış oldukları çalışmada $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ tabanlı güneş hücrelerinin kapsamlı bir analizi sunmuşlardır. Aktif katman kalınlığı, kusur yoğunluğu, katkı konsantrasyonu, arayüz kusur yoğunluğu ve performansı etkileyen ön kontak elektrotunun çalışma işlevi gibi çeşitli parametreleri araştırmışlardır (Pandey ve Somay, 2021). Chatterjee ve çalışma arkadaşları $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısına Sn $4+$ ekleyerek %2,69'luk güç dönüştürme verimliliği elde etmişlerdir (Chatterjee ve Pal, 2018). Şekil 2.4'te Hebig ve çalışma arkadaşlarının tek adımlı döndürülerek kaplama yöntemi ile hazırlamış olduğu $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin kristal yapısı sunulmuştur.



Şekil 2.4. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ kristal yapısı

Yuan ve çalışma arkadaşları, $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısında Antimon (Sb) ve İyodürün (I-) güçlü kimyasal bağının, iyon difüzyonunu engellediği, termal kararlılığı ve uzun süreli kararlılığı büyük ölçüde arttırdığı sonucuna varmışlardır (Yuan vd., 2021). Giesbrecht ve çalışma arkadaşları $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ çözelti bazlı yöntemle ürettikleri perovskit güneş hücresinin sıcaklığa karşı kararlılığını onaylamışlardır ancak birkaç saat boyunca %75 bağıl neme maruz bırakıldığında yapısında kısmi değişiklikler gözlemlemişlerdir (Giesbrecht vd., 2020). Literatürde yapılmış olan çalışmalarda perovskit güneş hücrelerinde hangi stres faktörünün hangi kararsızlık mekanizmasını etkilediği ve nasıl sonuçlar ortaya çıkardığı incelendiğinde $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısının perovskit güneş hücrelerine kararsızlık problemine bir çözüm olabilmesi açısından detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple literatürde yapılmış olan çalışmalardan farklı olarak perovskit güneş hücresini oluşturan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ tabakasının Termal buharlaştırma biriktirme yöntemi ile üretilmesi ve farklı atmosferik koşullara maruz bırakılarak elektriksel iletkenliklerin belirlenmesi bu çalışma dahilinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada belirlenen stres faktörleri $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ tabakasına ayrı ayrı uygulanarak stres faktörlerinin sonucunda oluşan değişimler gözlenerek kararsızlık mekanizması incelenmiştir. Bu detaylı araştırma ile toksik olmayan perovskit güneş hücrelerinde literatürdeki kararsızlık mekanizmalarına standart belirlenmesinde yardımcı olacaktır. Elde edilen bulgular gelecekte toksik olmayan ve kararlı perovskit güneş hücresi yapısının üretilmesinin temel kaynağını oluşturacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu yöntem ile kullanılan malzemeler SbI_2 Sigma Aldrich'den ve MAI_3 Solaronix'den temin edilmiştir.

3.2. Aletler ve Cihazlar

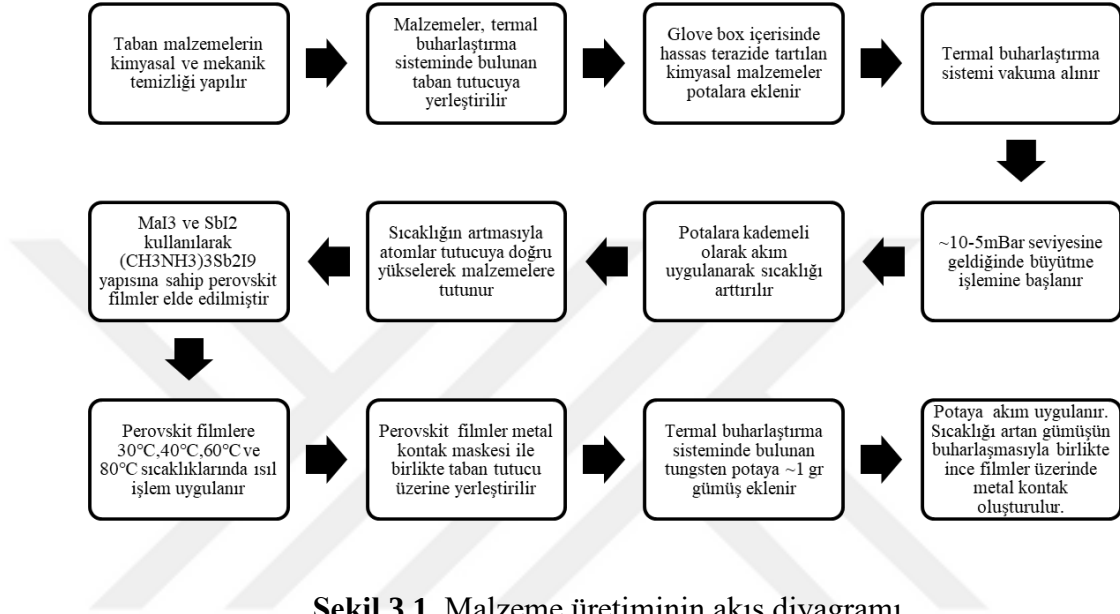
Termogravimetrik analiz için Seiko SII TG/DTA 7200 cihazı, ince film büyütme işlemi için termal buharlaştırma sistemi, ısıtma işlemi için ısıtıcı plakalı manyetik karıştırıcı IKA C-MAG HS 7 cihazı, SEM analizi için FEI QUANTA FEG 250 SEM cihazı, X-ışını kırınımı analizleri Bruker marka D8 ADVANCE model X-ışını Toz Difraktometresi cihazı, UV analizi Shimadzu 2600 cihazı ve iletkenlik analizi için elektriksel ve optiksel karakterizasyon ölçüm sistemi kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

Bu bölümde taban malzemenin temizliğinden başlanarak $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit filmlerin üretimi, ısıtma işlemi, yapısal karakterizasyonları, morfolojik karakterizasyonları ve elektriksel karakterizasyonları sırası ile sunulmuştur. $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit filmlerin üretim süreçleri Şekil 3.1'de iş akış diyagramı şeklinde anlatılmıştır. Bu bağlamda ilk olarak taban malzemelere mekanik ve kimyasal temizlik işlemi uygulanmıştır. Ardından taban malzemeler termal buharlaştırma sistemine özel maskeler aracılığı ile yerleştirilir. $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit filmlerin büyütülebilmesi için MAI ve SbI malzemeler %4 nem oranına sahip azot gazı ile doldurulmuş eldivenli kutu (glovebox) içerisinde hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan malzemeler glovebox içerisinde kuartz potalara aktarılmasının ardından termal buharlaştırma sisteminde ilgili pota yerine yerleştirilmiştir. Termal buharlaştırma sistemi vakuma alınarak istenilen vakum seviyesine erişildiğinde potalara akım sürülerek buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Buharlaştırma işlemi sırasında taban malzeme tutucuya herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmazken büyütülen ince filmlerin homojen bir yapıda olmalarını sağlamak adına taban malzeme tutucu 10 rpm (dakikadaki döndürme sayısı) ile döndürülmüştür. Üretilen ince filmlere farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemleri uygulanarak ince filmlerdeki yapısal, morfolojik ve elektriksel değişimler oluşturulmuştur. Son olarak elektriksel iletkenlik ölçümleri için ince filmler yeniden termal buharlaştırma sistemine yerleştirilmiş ve özel

olarak tasarlanmış metal kontak maskeleri kullanılarak eş yüzey gümüş kontaklar oluşturulmuştur.

Termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen ince filmlerin, farklı ısı işlemlere maruz bırakılan ve farklı atmosferik koşullara maruz bırakılmaları sonrası gerçekleştirilen karakterizasyon teknikleri ve üretim sürecindeki detaylı olarak 2. bölümün alt başlıklarında anlatılmaktadır.



Şekil 3.1. Malzeme üretiminin akış diyagramı

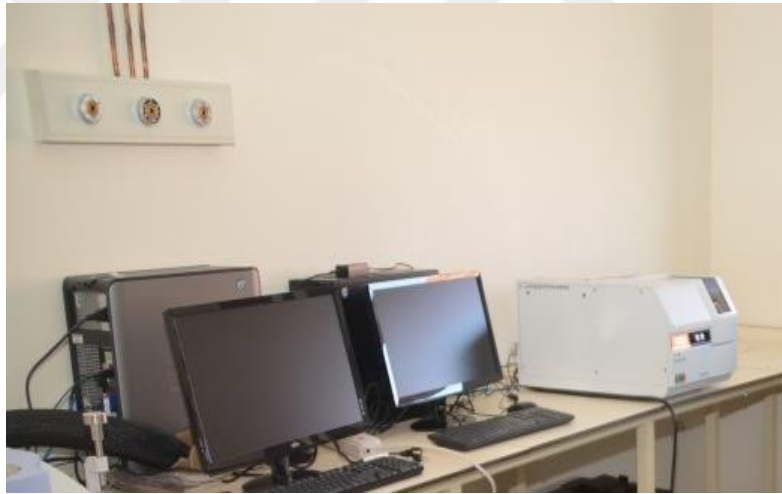
3.3.1. Cam Taban Malzeme Temizleme Prosedürü

$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit ince filmlerin büyütülebilmesi için mikroskop camları (lam) kullanılmıştır. Mikroskop camlarının yüzey pürüzlülükleri 4 nm rms değerine sahip olduğundan dolayı diğer standart camlara göre pürüzlülükleri daha azdır. Bu nedenle perovskit filmlerdeki morfolojik yapıda oluşabilecek değişimlerin taban malzemeden bağımsız bir şekilde belirlenebilmesi için özellikle mikroskop camları kullanılmıştır. Taban malzemelerin mekanik ve kimyasal temizliği bir prosedürün ikili tekrarı şeklinde gerçekleşmektedir. Kullanılan cam taban malzemelerin mekanik temizliği pamuk ve sabunlu su ile yapılmıştır. Mekanik temizliği yapılan alttaşların üzerine saf su (deiyonize su) uygulanmıştır sonrasında azot gazı püskürtülerek kuruması sağlanmıştır. Bu işlemden sonra alttaşlara etanol uygulanmıştır ve sonrasında yine azot gazı ile kurutularak temizleme işlemi tamamlanmıştır. Bu uygulama iki defa tekrar edilmiştir. Yüzey temizlik aşamaları birçok yüzey kusurunu ortadan kaldıracığından dolayı, alttaş olarak kullanılan

malzemenin temizliği üretilen perovskit filmlerin homojenliği açısından oldukça önemlidir.

3.3.2. TGA ile Malzemelerin Termal Kararlık Optimizasyonları

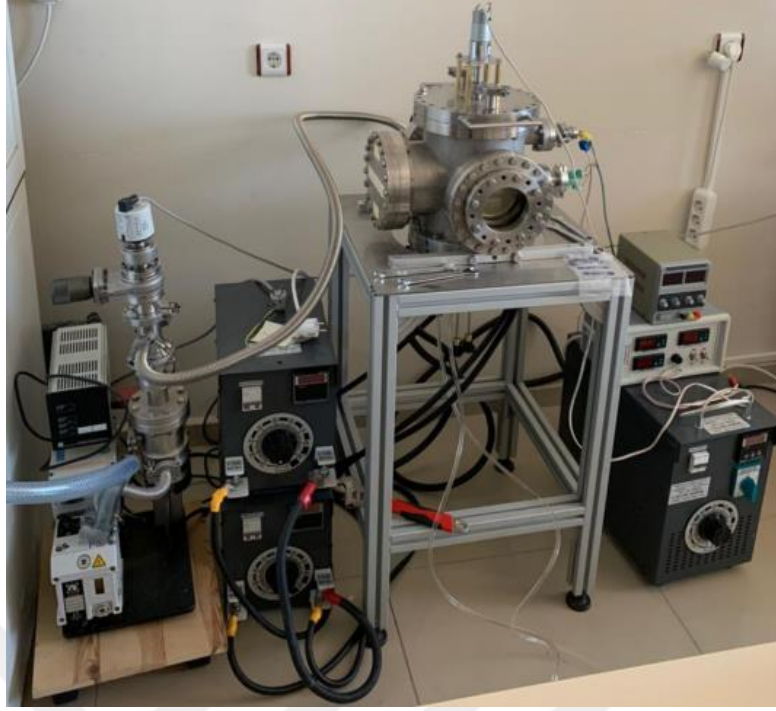
Termogravimetrik analiz (TGA), malzemelerin termal kararlılığının ölçümü için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem ile numunenin sıcaklığı sabit hızda ısıtılırken kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. TG eğrisi, kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiktir. Termogravimetrik analiz cihazı, malzemedeki ağırlık değişimlerini ölçebilmek için hassas teraziden ve numunenin ısınısını kontrol edebilmek için programlanabilir fırından oluşmaktadır. Terazi fırının üzerinde bulunur ve termal olarak ısıdan izole edilir (Zafeiropoulos, 2011). Termogravimetrik analiz için Seiko SII TG/DTA 7200 cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analizi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Biltekmer bünyesinde bulunan Şekil 3.2’de sunulan Seiko SII TG/DTA 7200 cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Termogravimetrik analiz cihazı Seiko SII TG/DTA 7200

3.3.3. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ Malzemenin Termal Buharlaştırma ile Üretilmesi

Bu tezde incelenmiş olan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit filmlerin büyütülmesi termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi’ndeki Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi’nde bulunan NANO-OP (Nano-malzemeler ve Optoelektronik) Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir.

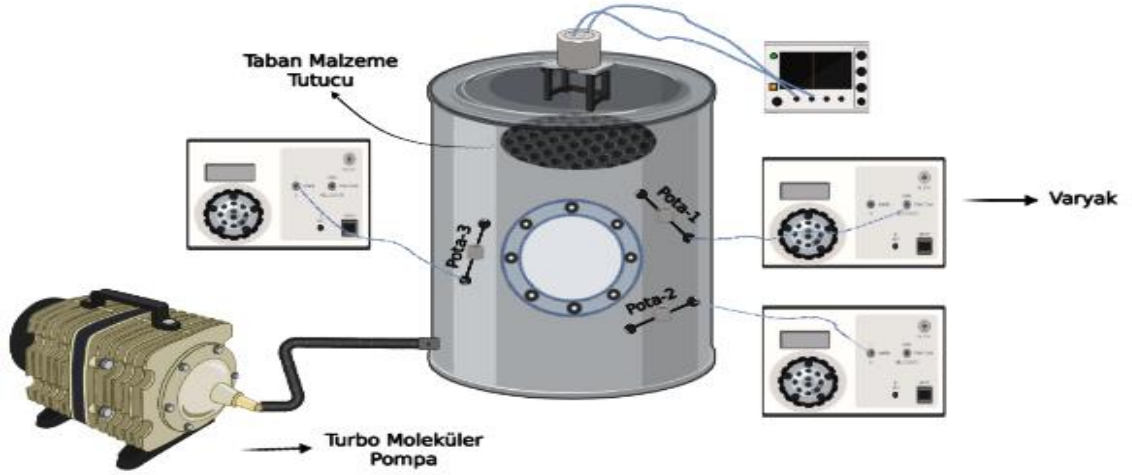


Şekil 3.3. Termal Buharlaştırma Sistemi

Şekil 3.3'te fotoğrafı sunulmuş olan termal buharlaştırma sistemi aşağıda belirtilmiş olan alt bileşenlerden oluşmaktadır. Bunlar sırası ile turbo-moleküler vakum pompası, vakum odası, vakum seviyesinin okuyucusu, akım kaynakları, akım kaynaklarının bağlı olduğu pabuçlar, pabuçlar arasına yerleştirilmiş potalar, potaların üzerine yerleştirilmiş kapaticılar (shutter) ve döner taban malzeme tutucudan oluşmaktadır. Ayrıca Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te görüleceği gibi vakum odasının içerisinde 2 adet organik malzeme buharlaştırmak için kullanılan kuvars pota ve 1 adet metal buharlaştırmak için kullanılan tungsten pota bulunmaktadır. Bu potalar ayrı ayrı olmak üzere kutulu varyaklara bağlıdır. Kutulu varyaklar istenilen akımı manuel olarak sağlamaktadır. Buharlaştırılmak istenilen malzemenin buharlaşma sıcaklığına bağlı olarak yaklaşık 100 °C ile 1800 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışılabilir.



Şekil 3.4. Kuvars potanın şematik gösterimi



Şekil 3.5. Termal buharlaştırma sistemi şematik gösterimi

$\text{MAI}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit ince filmlerin üretimi için kullanılan MAI_3 ve SbI_2 nem oranı %4'ün altında tutulan, silikajeller ile doldurulmuş ve azot gazı ile beslenen glovebox içerisinde tutulmaktadır. Bu şekilde malzemelerin bozunma süreci geciktirilmektedir. $\text{MAI}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısını oluşturmak için elementlerin ağırlıkları üzerinden hesaplamalar yapılarak buharlaştırma işleminde kullanılacak miktarlar belirlenmiştir. MAI_3 (Solaronix) glovebox içerisinde hassas terazi ile 0,0470 gr tartılır ve kuvars pota 1'e eklenir. Yine aynı şekilde glovebox içerisinde SbI_2 (Sigma Aldrich) 0,148 gr tartılarak kuvars pota 2'nin içerisine eklenir. Temizlenen cam taban malzemeler ve silisyum pullar (silicon wafer) taban tutucu üzerine yerleştirilir. Sistem vakuma alındıktan sonra vakum seviyesi $\sim 10^{-6}$ mBar seviyesine geldiğinde büyütme işlemine başlanır. Kimyasal malzemelerin eklenmiş olduğu potalara kademeli olarak arttırılarak akım uygulanır ve potaların dirençleri sabit olduğundan akımın artışıyla birlikte potalarında sıcaklığı doğru orantıda artar. Termal buharlaştırma sisteminde optimizasyon çalışması yapılmıştır, bu çalışma kapsamında buharlaştırma dereceleri potalara uygulanan akımla doğru orantılı olarak belirlenmiştir. Yapılan Termogravimetrik analiz ile malzemelerin buharlaşma sıcaklıklarının optimizasyonları sonucunda MAI_3 ve SbI_2 buharlaşma sıcaklıkları birbirine çok yakın olduğundan dolayı eş buharlaştırma işlemi oldukça kolay bir şekilde ve önceki denemelerle belirlenen akım değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Potalara uygulanan akım kademeli olarak arttırılır ve MAI_3 pota 20 amperde ulaştığında SbI_2 pota 25 amperde buharlaşmaya başlamaktadır. İstenilen akım değerlerine ulaşıldığında sistemde bulunan shutterlar açılır ve buharlaşan malzeme taban malzeme tutucuya doğru

yükselerek taban malzemelere tutunur ve ince film büyütme işlemi gerçekleşmiş olur. Üretim süreci gözlem esas alınarak tamamlanmıştır ve potalara uygulanan akım manuel olarak kontrol edilmiştir. Yapılan gözlemler ve malzemelerin buharlaşma sıcaklıklarının optimizasyonları sonucunda MAI_3 ve SbI_2 buharlaşma sıcaklıkları birbirine çok yakın olduğundan dolayı eş zamanlı üretim gerçekleşmiştir. MAI_3 ve SbI_2 kullanılarak $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısı elde edilmiştir.

3.3.4. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ Malzemenin Üretim Sonrası Isıl İşlem Uygulaması

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmlerin farklı taban malzemeler üzerindeki kararlılık ve iletkenlik durumlarını anlayabilmek için mikroskop cam taban malzeme üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle biriktirilmiştir. Bunun yanında $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısının X-ışını kırınımı (XRD) desenini belirlemek için taban malzeme tutucuya silisyum wafer yerleştirilmiştir. Üretimden sonra silisyum wafer 5 parçaya ayrılmıştır. Bir parçasına ısıtma işlemi uygulanmamış geri kalan parçalara ise 30 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C’de ısıtma işlemi uygulanarak X-ışını kırınımı deseni belirlenmiştir. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısı termal buharlaştırma yöntemi ile oluşturulduktan sonra elde edilen ince film malzemeler ısıtıcı plakalı manyetik karıştırıcı (IKA C-MAG HS 7)’da 30 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarında 5 dakika boyunca tavlama işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.6’da fotoğrafta ısıtıcı plakalı manyetik karıştırıcıda tavlama işlemi uygulanan ince film malzemeler ve si-wafer bulunmaktadır.



Şekil 3.6. Isıtıcı plakalı manyetik karıştırıcı (IKA C-MAG HS 7)

3.3.5. Yapısal karakterizasyonlar

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmler cam taban malzeme ve silisyum wafer üzerine büyütüldükten sonra yapısal farklılıkların belirlenebilmesi için ince filmlere (XRD) X-Işını kırınımı, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ultraviyole (UV) ışık uygulaması (UV) karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Elde edilen bulgular Bölüm 3’de ilgili alt başlıklarında karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur

3.3.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu; malzemenin topografi ve kompozisyonu hakkında bilgi vermektedir. Malzemelerin SEM analizleri FEI QUANTA FEG 250 marka cihaz ile yapılmıştır. Malzemelerin üzerine herhangi bir iletken malzeme kaplanmamıştır. SEM analizleri, çözünürlüğü arttırmak ve atmosferik etkiye bağlı olarak morfolojideki değişimi minimum ölçekte tutabilmek için yüksek vakum ortamında yapılmıştır. Isıl işleme maruz bırakılmayan ve 30 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C’deki ısıtma işlemi uygulanan malzemelerin yapısal ve morfolojik özelliklerini incelemek için SEM analizleri 50.000 ve 100.000 kat büyütme kullanılarak elde edilmiştir. Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Uygulamalar ve Araştırma Merkezinde (YETEM) bünyesinde bulunan SEM cihazı Şekil 3.7’de sunulmuştur.



Şekil 3.7. FEI QUANTA FEG 250 SEM cihazı

3.3.5.2. X-ışını kırınımı (XRD)

XRD analizinde 30 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C’de ısıtma işlemi uygulanan silisyum waferlar analiz edilmiştir. Alt tabakalardaki gürültünün azaltılması amacı ile silisyum wafer kullanılmıştır. X-ışını kırınımı analizleri Bruker marka D8 ADVANCE model X-ışını Toz Difraktometresi cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümlerde 1,54 Å, Cu K_α ışın kaynağı kullanılmıştır. 10 ile 60 derece arasında 2θ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.8’de bulunan görselde (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ ince film yapısının buharlaştırma işleminden sonra taban malzeme tutucu üzerindeki görüntüsü sunulmuştur. Bu görselde sağ tarafta bulunan iki malzemede alttaş olarak silisyum wafer kullanılmıştır. XRD analizinde taban malzeme olarak n tipi silisyum wafer kullanılmıştır. N tipi silisyum wafer 70 derecede tepe değerine sahip olduğundan dolayı 10 ile 60 derece arasındaki açıda taranmıştır.

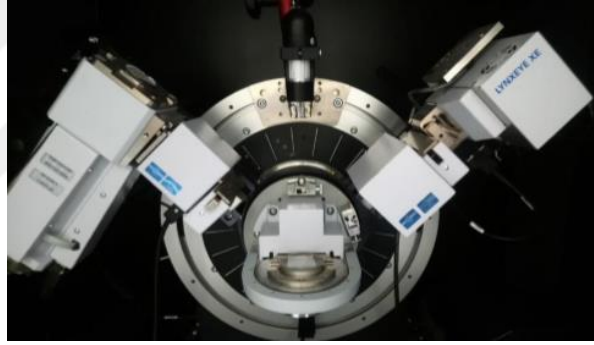


Şekil 3.8. (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ ince filmler

X-ışını Toz Difraktometresi cihazı dış görünümü ve malzeme tutucusu Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da sunulmuştur. X-ışını kırınım yöntemi (XRD); analizi yapılacak her kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarının karakteristik düzen içerisinde kırılması esasına dayanır. Bu yöntem ile ince filmlerin yapısal karakterizasyonları incelenir.



Şekil 3.9. X-Işını Toz Difraktometresi cihazı



Şekil 3.10. X-Işını Toz Difraktometresi cihazı malzeme tutucu

3.3.5.3. Morötesi ve görünür bölge (UV-Vis) soğurma spektroskopisi

UV analizi Shimadzu 2600 cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.11). UV-Vis Soğurma Spektroskopisi cihazı ile absorbans değerleri ve ışıl geçirgenlik değerleri belirlenmiştir. UV-Vis sistemi, 300 nm ile 1100 nm dalga boyları arasındaki numuneden çıkan ışık şiddetinin numuneye giren ışık şiddetine oranına geçirgenlik (T) ve absorbansının (A) lmne dayanmaktadır.



Şekil 3.11. UV analizi Shimadzu 2600 cihazı

UV-Vis Soğurma Spektroskopisi cihazı Şekil 3.11’de sunulmuştur. UV-Vis ölçüm sisteminden elde edilen parametreler, ince film malzemelerin optik soğurma katsayıları eşitlik 3.1’de gösterilmiştir.

$$(\alpha h \nu)^r = A(h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

$$0 = A(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

$$E_g = h\nu \quad (3.3)$$

$\gamma = \frac{1}{2}$ indirekt

$\gamma = 2$ direkt

$y = m(x)$

α = Optik soğurma katsayısı,

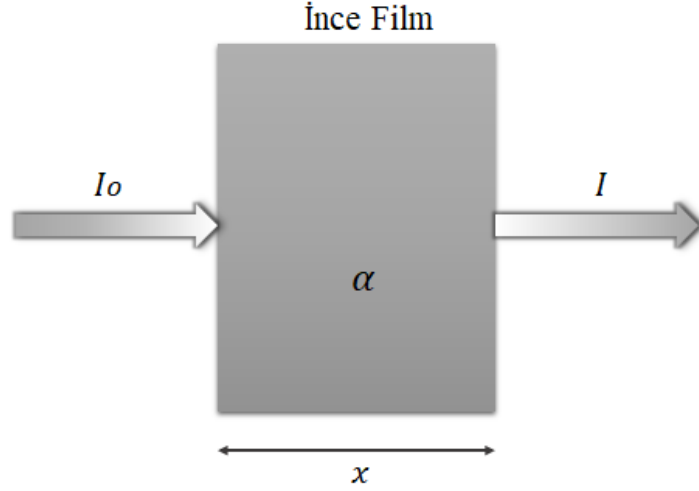
h = Plank sabiti,

ν = Frekans,

A = Matematiksel sabit,

E_g = Optik enerji aralığı

γ = Elektronik geçiş ifadesidir.



Şekil 3.12. İnce filmin içerisinde ışığın geçişinin görselleştirilmiş gösterimi

Bir ortamdan geçen ışığın miktarı, ortam içerisinde kat ettiği yol ve ortam konsantrasyonu ile Beer-Lambert Yasasına göre logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır. Beer-Lambert Yasası eşitlik 3.2’de sunulmuştur.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.4)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} = e^{-\alpha l} \quad (3.5)$$

$$\log \frac{I}{I_0} = \log e^{-\alpha x} \quad (3.6)$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -\alpha l \log(e) \quad (3.7)$$

$$\log(e) = 0,4343 \quad (3.8)$$

$$\log \frac{m}{n} = -\log \frac{n}{m} \quad (3.9)$$

$$\log \frac{I}{I_0} \equiv A = -\alpha l (0,4343) \quad (3.10)$$

$$\log \frac{I_0}{I} \equiv A = \alpha l (0,4343) \quad (3.11)$$

$$\alpha = \frac{1}{0,4343} \frac{A}{l} \quad (3.12)$$

$$\alpha = \frac{1}{0,4343} A \quad (3.13)$$

$$\alpha = 2,302A (cm^{-1}) \quad (3.14)$$

3.3.6. Elektriksel Karakterizasyon

3.3.6.1. Metal kontak uygulaması

Üretim işlemi tamamlanan ince film malzemeler metal kontak maskesi ile birlikte taban tutucu üzerine yerleştirilir. Termal buharlaştırma sisteminde yer alan tungsten potaya ~1 gr gümüş (~%99,99) eklenir ve sistem vakuma alınır. Vakum seviyesi $\sim 10^{-6}$ mBar seviyesine geldiğinde tungsten potaya kademeli olarak akım uygulanır. 150 ampere ulaştığında sıcaklığı artan gümüşün buharlaşmasıyla birlikte ince filmler üzerinde metal kontak oluşturulur. Kullanılan maske konfigürasyonu Şekil 3.13'te sunulmuştur.



Şekil 3.13. Metal kontak maskesi

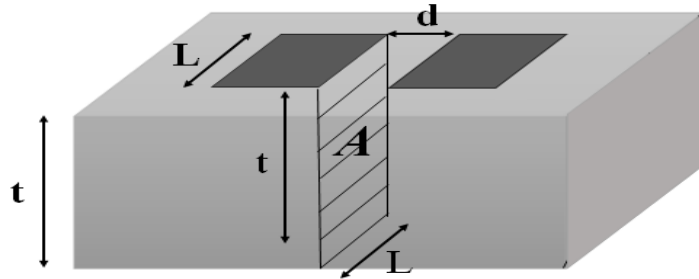
3.3.6.2. Elektriksel karakterizasyon yöntemleri

Bu tez çalışmasında, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmler mikroskop camı taban malzeme üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle biriktirilmiştir. Bu ince filmlerin atmosferik koşullara bağlı olarak oluşan metastabilite etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Üretilen ince film malzemeler iki temel stres faktörüne maruz bırakılmıştır. Bunlar sırası ile atmosferik (laboratuvar atmosferi ve vakum atmosferi) ve optiksel (UV ışık ve Işık banyosu) stres faktörleridir.

Termal buharlaştırma sistemi ile aynı anda üretimi gerçekleşen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmler farklı sıcaklıklara maruz bırakılarak yapısal, elektronik değişimler oluşturulmaya çalışılmış ve bu değişimler karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir

3.3.6.3. Kararlı durum karanlık öz iletkenlik mekanizması

Tez kapsamında eş yüzeyli kontak yapısı kullanılmıştır. Eş yüzeyli kontak konfigürasyonunda malzeme geometrisi dikkate alınarak iletkenlik hesabı yapılması gerekmektedir. İletkenlik hesabı denklem (3.1)'de sunulmuştur;



Şekil 3.14. Malzeme geometrisi

Şekil 3.14'te malzeme geometrisinde görüldüğü üzere 'J' akım yoğunluğudur yani birim alandan geçen akım miktarını göstermektedir. Akımın geçtiği 'A' kesit alanı, filmin geometrisine uygun olarak ince filmin kalınlığı 't' ve kontak boyu 'L' çarpımını ifade etmektedir. 'E' ise kontaklara uygulanan gerilim sonucunda kontaklar arasında oluşan elektrik alandır ve filme uygulanan gerilimin 'V' kontaklar arasındaki mesafeye 'd' oranıdır. Malzeme geometrisindeki parametreler dikkate alınarak J, A ve E yazılırsa denklem;

$$J = \sigma \times E \text{ ya da } \sigma = \frac{J}{E} \quad (3.15)$$

$$A = L \times t \quad (3.16)$$

$$J = \frac{I}{A} ; E = \frac{V}{d} \quad (3.17)$$

$$J = \frac{I}{(Lt)} \quad (3.18)$$

Olarak tanımlanabilir. Bu parametreler sabit sıcaklıkta denklem 3.19'da yerine yazılırsa öz iletkenlik ifadesi aşağıdaki gibi olur;

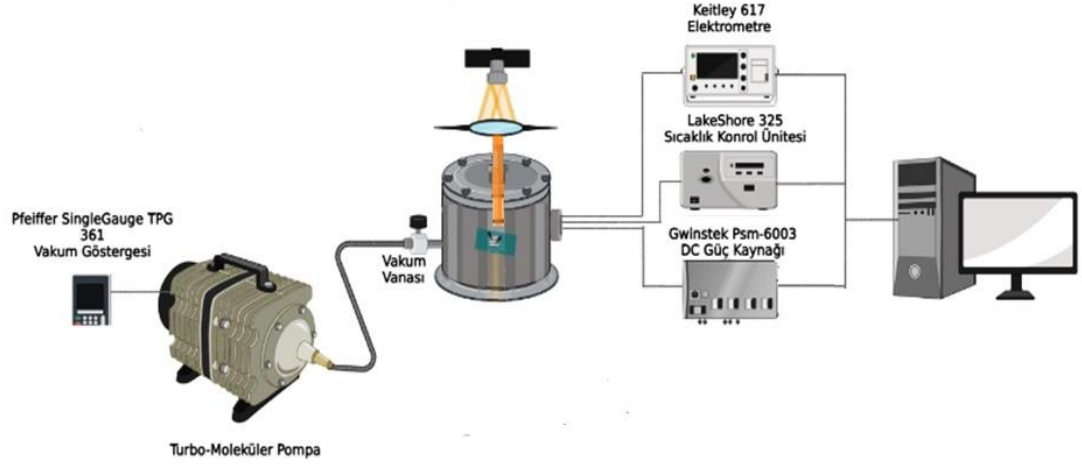
$$\sigma = \frac{\frac{I}{Lt}}{\frac{V}{d}} \quad (3.19)$$

$$\sigma = \frac{Id}{VtL} \quad (3.20)$$

3.3.7. Karanlıkta İletkenlik ve Fotoiletkenlik Ölçüm Sistemi

Tez kapsamında Elektriksel ve Optiksel Karakterizasyon ölçümleri Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü bünyesinde Dr. Öğr. Üyesi Gökhan YILMAZ tarafından kurulan Nanomalzemeler ve Optoelektronik Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. İnce filmlerin elektriksel ölçümleri Şekil 3.16'da gösterilen Elektriksel ve Optiksel Karakterizasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistem temel olarak sırası ile belirtilen ekipmanlardan oluşmaktadır.

Bunlar; fotoiletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği ve malzemelerin vakum ortamında ölçümünü sağlayan oda sıcaklığı ile 450 K sıcaklık arasında çalışabilen bireysel olarak tasarlanmış kryostat, bir adet Turbo-drag moleküler pompa, Pfeiffer ve Leybold firmalarının parçalarının birleştirilmesi ile oluşturulmuştur ve 10^{-6} mBar vakum seviyesine inebilmektedir. Deney sırasında kryostat içerisindeki basıncı ölçen PKR 251 model pirani tipi vakum ölçer ve vakum ölçerden gelen sinyalleri işleyerek vakum seviyesini okumamızı sağlayan Pfeiffer 3691 model dijital vakum okuyucu, bir adet Lake Shore 325 model sıcaklık kontrol ünitesi, Lake Shore 325 model sıcaklık kontrol ünitesi ile ölçümü yapılan malzemenin sıcaklığı değiştirilebilmektedir. İncelenen malzemeye uygulanan dc gerilim altında sıcaklığa bağlı karanlık akım değerleri ile ışık şiddetine bağlı fotoakım değerlerini ölçmek için bir adet Keithley 617 Elektrometre, bir adet GWInstect marka PMS 6003 model DC gerilim kaynağı, incelenen malzemelerin paralel metal kontaktları arasında sabit elektrik alan uygulamaktadır. Fotoiletkenlik değerlerini tek renk ışık altında elde etmek için ışık kaynağı olarak bir adet Osram ENH 250 W halojen lamba, çok düşük karanlık ve fotoakımları algılamak için kullanılan düşük gürültü değerlerine sahip BNC kablolar, malzemeden gelen verileri ve cihazların kontrolünün sağlandığı GPIB kablolar, GPIB kart ve HT-BASIC Yazılım'dan oluşmaktadır. İletkenlik ölçüm sisteminin şematik tasarımı Şekil 3.15'te ayrıca ölçüm sisteminin görüntüsü Şekil 3.16'da sunulmuştur.



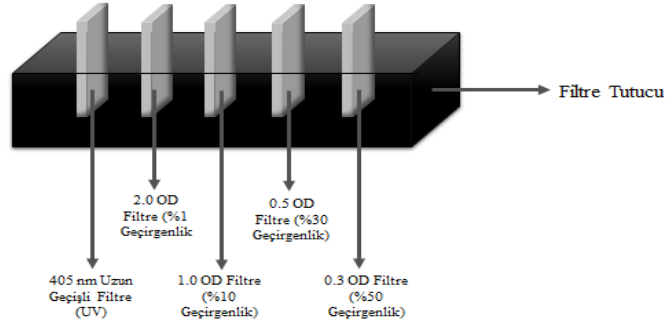
Şekil 3.15. Tabakalarının optiksel karakterizasyonu için kullanılan fotoiletkenlik ölçüm sisteminin şematik tasarımı



Şekil 3.16. Tabakalarının optiksel karakterizasyonu için kullanılan fotoiletkenlik ölçüm sistemi

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film yapısının optiksel karakterizasyon adımlarından birisi de filtreli ölçümdür. Bu aşamada ışık kaynağından çıkan ışık demeti lens aracılığı ile odak noktası fotodiyot üzerine düşecek şekilde kalibre edilmiştir. Sonrasında fotodiyot üzerine

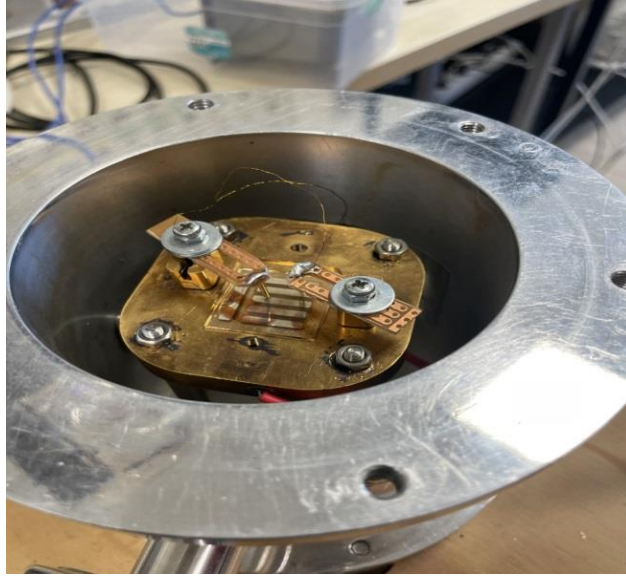
420 nm band pass filtre yerleştirilmiştir. Newport marka farklı ışık geçirgenliklerine sahip ND filtreler (Neutral Density Filter) yerleştirilerek ışık geçirgenliği ayarlanmıştır. Çizelge 3.1’de sunulan ND kombinasyonları kullanılarak %0,018 geçirgenlikten %100 (sadece band pass filtre) olacak şekilde ışık akısı okunarak ışık kalibrasyonu sağlanmıştır. Bu sayede tek renkte ışık akıları belirlenerek fotoiletkenlik değerleri kayıt altına alınmıştır. Şekil 3.17’de ND filtrelerin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 3.17. ND filtrelerin şematik gösterimi

Çizelge 3.1 ND kombinasyonları

Işık Kalibrasyonu (635 nm’lik Filtre)	
ND Filtreler	Geçirgenlik (%)
%1 + %10 + %30 + %50	0,018
%1 + %10 + %30	0,03
%1 + %10 + %50	0,05
%1 + %10	0,1
%1 + %30	0,3
%1 + %50	0,5
%1	1
%10 + %30 + %50	1,5
%10 + %30	3
%10 + %50	5
%10	10
%30 + %50	15
%30	30
%50	50
%100	100

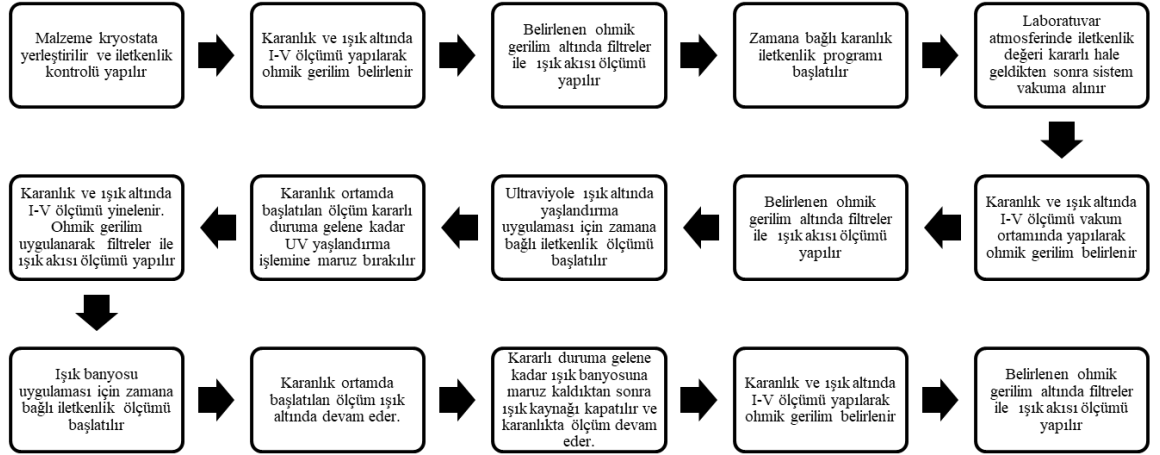


Şekil 3.18. Malzemenin kryostat içerisindeki görüntüsü

Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da sunulan tabakalarının optiksel karakterizasyonu için kullanılan fotoiletkenlik ölçüm sisteminde bulunan kryostat Şekil 3.18’de bulunmaktadır. $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ film kryostat içerisine yerleştirilir ve ince film üzerindeki gümüş kontaklar üzerinden kryostatın metal bağlantı uçları ile bağlantıları yapılır. Bağlantıları yapıldıktan sonra multimetrenin kısa devre kontrol modu ile perovskit malzemenin gümüş kontaklarından, bnc konnektör çıkış uçlarına kadar olan kısma iletkenlik kontrolü yapılır. İletkenlik kontrolünün ardından kryostat kapağı kapatılır ve sistem karanlık ortama alınır. Şekil 3.18’de kryostat içerisinde metal kontak işlemi tamamlanmış ve iletkenlik ölçümü için kontakları bağlanmış ince filmin son görüntüsü yer almaktadır.

3.3.8. $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ Filmlerin Ölçüm Prosedürü

Termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilen $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit filmlerin kryostata yerleştirildikten sonra farklı atmosferler altındaki bir tam döngü ölçüm akış diyagramı Şekil 3.19’da verilmiştir. Detaylı anlatım 3.6.1-3.6.4’de sunulmuştur.

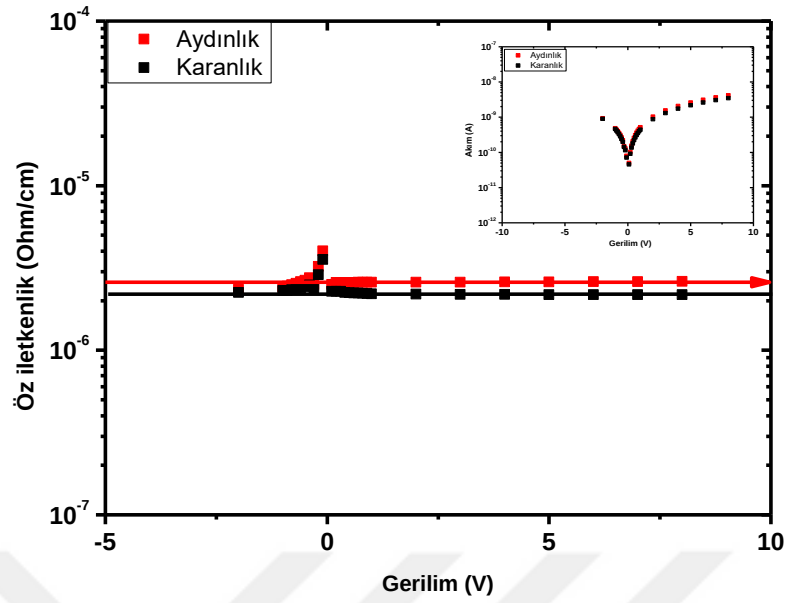


Şekil 3.19. Bir tam döngü ölçüm akış diyagramı

3.3.8.1. Laboratuvar atmosferi

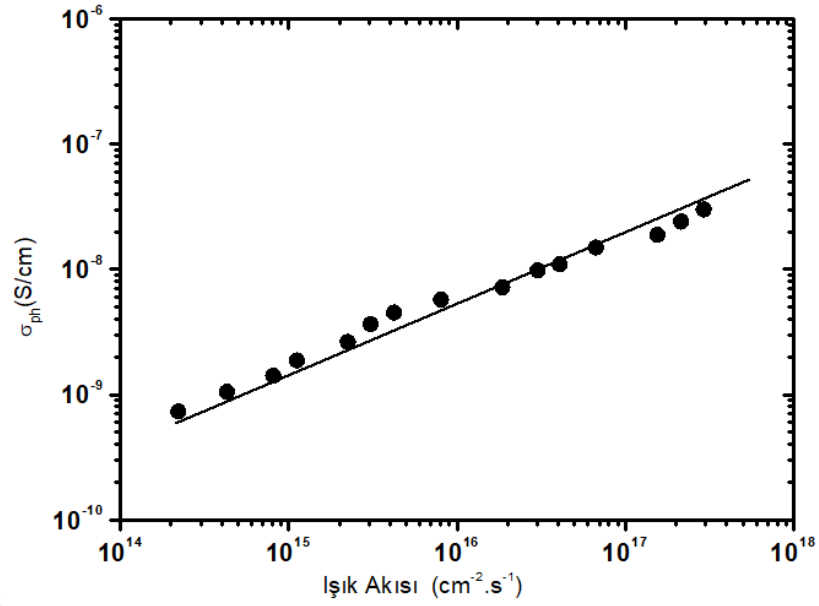
İlk olarak $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ film kryostat içerisine yerleştirilir ve ince film üzerindeki gümüş kontaklar üzerinden kryostatın metal bağlantı uçları ile bağlantıları yapılır. Multimetrenin kısa devre kontrol modu ile perovskit malzemenin kontaklarından BNC çıkış uçlarına kadar olan kısma iletkenlik kontrolü yapılır. İletkenlik kontrolünün ardından kryostat kapağı kapatılarak sistem karanlık ortama alınır.

HT-BASIC programı ile yazılmış olan “Akım-Gerilim Ölçüm Programı” kullanılarak akım-gerilim ölçümü doğru akım (DC) gerilim altında -2V ile +8 V arasında değiştirilerek karanlık ve ışık altında yapılır. Bu ölçüm ile kontakların ohm yasasına uygun olup olmadığı DC gerilim bölgesi $\text{Log}(I)$ -V ve $\text{Log}(\sigma)$ -V grafiklerinden belirlenir. Ölçüm sonucundan elde edilen $\text{Log}(I)$ -V ve $\text{Log}(\sigma)$ -V grafikleri Şekil 3.20’de sunulmuştur.



Şekil 3.20. Laboratuvar atmosferinde Log(I)-V ve Log(σ)-V örnek grafikleri

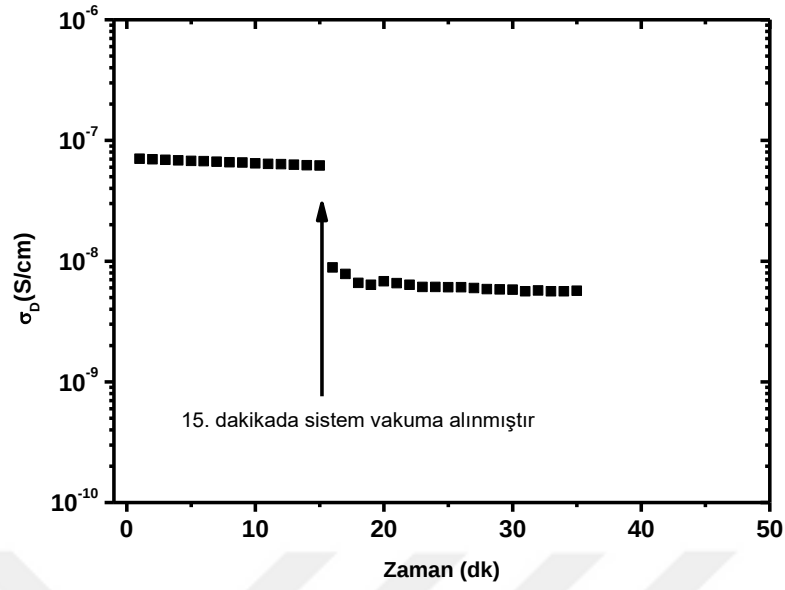
Ohmik gerilim belirlendikten sonra Keithley 617 Elektrometre cihazına belirlenen değer girilir ve ince filme ohmik gerilim değeri uygulanmaya başlanır. Karanlık ortamda iletkenlik değerinin kararlı hale gelmesi beklenir. İletkenlik değerinin kararlı duruma gelmesiyle birlikte fotoiletkenlik ölçümlerine başlanır. Işık akısı ölçümlerinde beyaz ışık kaynağından kaynaklı diğer dalga boylarının engellenebilmesi için 420 nm bant aralığı geçiren (bandpass) filtre kullanılmıştır. Malzemelerin fotoiletkenlik ölçümleri farklı ışık akılarına maruz bırakılarak ölçülmüştür. Belirlenen kombinasyonlarla ND yerleştirilerek ışık geçirgenliği ayarlanır ve ışık akısı değerleri kayıt altına alınır. Örnek grafik Şekil 3.21’de sunulmuştur.



Şekil 3.21. Işık akısı örnek grafiği

3.3.8.2. Vakum atmosferi

HT- BASIC programı ile yazılmış olan “Zamana Bağlı Karanlık İletkenlik Programı” sabit sıcaklıkta (300 K) başlatılır. Programdan belirli aralıklar ile (60 s) iletkenlik değerleri kayıt altına alınarak zamana bağlı akım ve voltaj grafikleri çizilir. Bu grafik üzerinden malzemenin iletkenlik değeri kontrol edilerek kararlı duruma gelmesi beklenir. Kararlı hale ulaştığının belirlenmesinin ardından sistem vakuma alınır. Sistem vakum ortamında iken belirli periyotlar ile veriler alınıp grafiği çizdirilerek kararlı duruma ulaşip ulaşmadığı belirlenir. İnce film malzemenin laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine alındığı zamana bağlı karanlık iletkenlik örnek grafiği Şekil 3.22’de sunulmuştur.



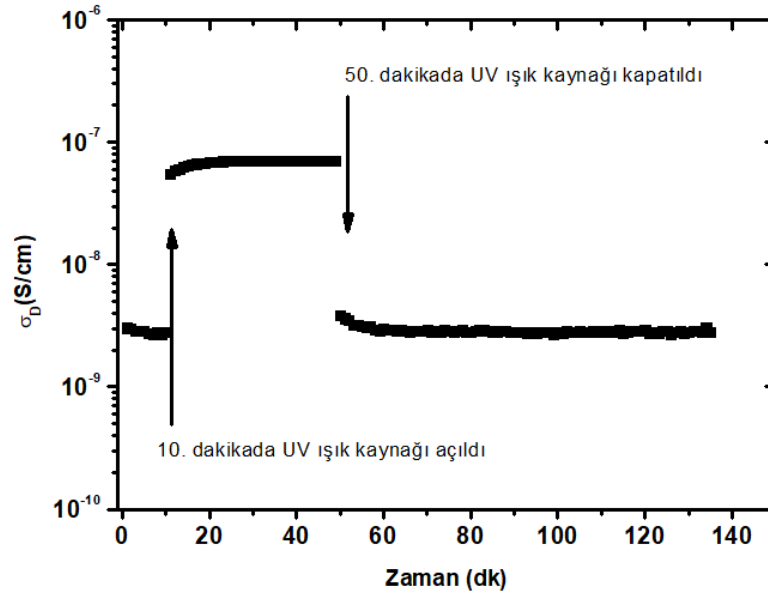
Şekil 3.22. Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçerken zamana bağlı öz iletkenlik örnek grafiği

Malzeme vakum atmosferinde kararlı duruma geldiğinde zamana bağlı iletkenlik kayıt programı durdurulur. Karanlık ve ışık altında I-V ölçümü -2V ile +8V arasında “Akım-Gerilim Ölçüm Programı” kullanılarak yapılır. Alınan veriler ile vakum ortamındaki I-V grafiği çizdirilerek ohmik bölgede değişim olup olmadığı belirlenir. Log(I)-V ve Log(σ)-V örnek grafiği Şekil 3.20’deki gibidir. Belirlenen ohmik gerilim Keithley 617 Elektrometre cihazına girilir ve iletkenlik değerinin kararlı hale gelmesi beklenir. İnce film karanlık ortamda kararlı duruma geldikten sonra ışık akısı ölçümleri 420 nm lik filtre malzeme üzerine yerleştirilir ve ışık kaynağı açılır. ND filtreler aracılığı ile ışık akısı değerleri kayıt altına alınır. Örnek grafik Şekil 3.21’de sunulmuştur.

3.3.8.3. UV yaşlandırma

Ultraviyole yaşlandırma uygulaması için “Zamana Bağlı İletkenlik Programı” başlatılmıştır. Karanlık ve vakum ortamında iletkenlik verileri kararlı duruma geldiğinde 405 nm uzun geçişli filtre ve 250 W ENH Halojen lamba kullanılarak malzeme üzerine ışık düşürülmüştür. Ultraviyole ışık altında yaşlandırma işlemi sırasında program durdurulmadan belirli aralıklarla veriler alınarak grafik çizdirilir ve bu grafik üzerinden malzemenin iletkenlik değeri kontrol edilerek kararlı duruma gelmesi beklenir. Kararlı hale ulaştığının belirlenmesinin ardından ışık kaynağı kapatılarak ölçüme yine

malzemenin iletkenlik değeri kararlı duruma gelene kadar devam edilmiştir. Zamana bağlı iletkenlik örnek grafiği Şekil 3.23'te sunulmuştur. Bu şekilde malzemenin ultraviyole yaşlandırma uygulaması öncesi ve sonrası iletkenlik değerindeki değişim net olarak belirlenmiştir.



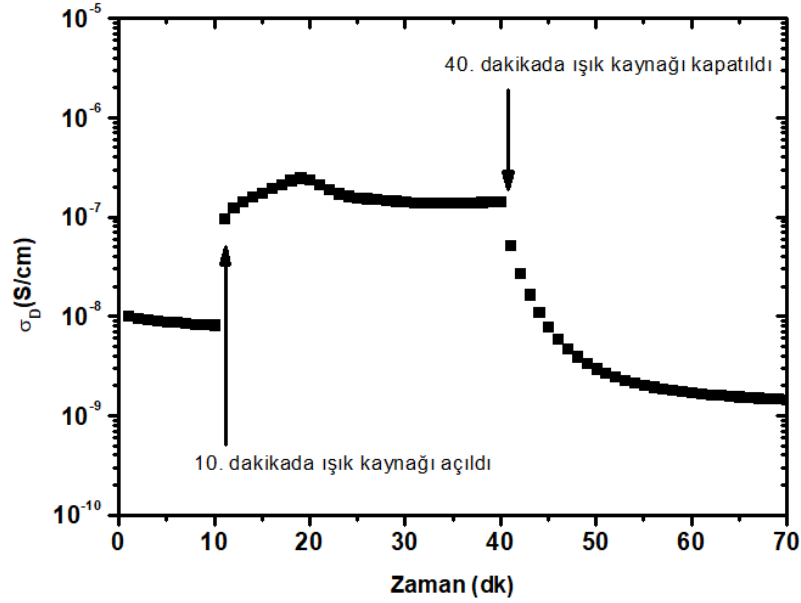
Şekil 3.23. UV ışık uygulamasının zamana bağlı karanlık öz iletkenlik grafiği

Daha sonra HT-BASIC programı ile yazılan “Akım-Gerilim Ölçüm Programı” kullanılarak akım-gerilim ölçümü karanlık ve ışık altında yapılmıştır. Alınan veriler ile I-V grafiği çizdirilerek ohmik gerilim belirlenmiştir. Log(I)-V ve Log(σ)-V grafikleri Şekil 3.20’de sunulmuştur. Belirlenen ohmik gerilim Keithley 617 Elektrometre cihazına girilir ve iletkenlik değerinin kararlı hale gelmesi beklenir ve karanlık ortamda kararlı duruma geldikten sonra ışık akısı ölçümleri 420 nm lik filtre malzeme üzerine yerleştirilir ve ışık kaynağı açılır. ND filtreler aracılığı ile ışık akısı değerleri kayıt altına alınır. Origin programında ışık akısı grafiği çizdirilir. Örnek grafik Şekil 3.21’de sunulmuştur.

3.3.8.4. Işık banyosu

Işık banyosu adımı “Zamana Bağlı İletkenlik Programı” başlatılmıştır. Karanlık ve vakum ortamında iletkenlik verileri kararlı duruma geldiğinde 250 W ENH Halojen lamba kullanılarak malzeme üzerine ışık düşürülmüştür. Malzemenin sıcaklığı 300 K’de ve sistemin vakum atmosferi (10^{-6} mBar) sabit tutulmuştur. Işık banyosu sırasında programdan belirli periyotlarla veriler alınarak grafik çizdirilir ve bu grafik üzerinden

malzemenin iletkenlik değeri kontrol edilerek kararlı duruma gelmesi beklenir. Kararlı hale ulaştığının belirlenmesinin ardından ışık kaynağı kapatılarak ölçüme yine malzemenin iletkenlik değeri kararlı duruma gelene kadar devam edilmiştir. Böylece ışık banyosunun malzeme üzerindeki etkisi belirlenmiş olur. Bu adıma ait örnek zamana bağlı iletkenlik grafiği Şekil 3.24'te sunulmuştur.



Şekil 3.24. Işık banyosu uygulamasının zamana bağlı karanlık öz iletkenlik grafiği

Sonrasında HT-BASIC programı ile yazılan “Akım-Gerilim Ölçüm Programı” kullanılarak akım-gerilim ölçümü karanlık ve ışık altında yapılmıştır. Alınan veriler ile I-V grafiği çizdirilerek ohmik gerilim belirlenmiştir. Belirlenen ohmik gerilim Keithley 617 Elektrometre cihazına girilir ve iletkenlik değerinin kararlı hale gelmesi beklenir ve karanlık ortamda kararlı duruma geldikten sonra ışık akısı ölçümleri 420 nm lik filtre malzeme üzerine yerleştirilir ve ışık kaynağı açılır. ND filtreler aracılığı ile ışık akısı değerleri kayıt altına alınır. Origin programında ışık akısı grafiği çizdirilir. Örnek grafik Şekil 3.21’de sunulmuştur. Bu son uygulamayla birlikte bir malzemenin bütün ölçüm adımları tamamlanmış olur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

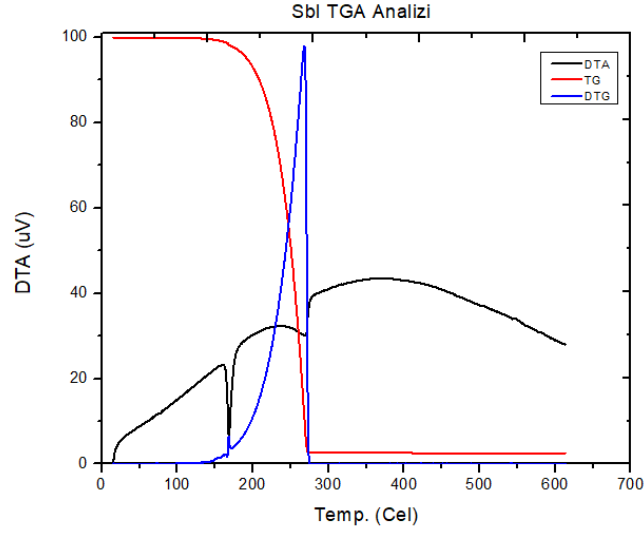
Üretimi cam taban malzeme ve silisyum wafer üzerine gerçekleştirilen ve farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ malzemelerin yapısal, morfolojik, optiksel ve elektriksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyonda kristalografik yapısının anlaşılabilmesi için XRD, morfolojik yapısının belirlenebilmesi için SEM ölçümleri, absorbans ve ısıtıl geçirgenlik değerleri belirlenebilmesi için ise UV-vis ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen ince filmler farklı atmosferik koşullara (laboratuvar atmosferi, vakum atmosferi, UV ışığı ile yaşlandırma ve Işıtıl banyosu ve ısıtıl işleme) maruz bırakılarak malzemede oluşturulan elektriksel ve elektronik değişimler belirlenmiştir. Termal buharlaştırma sistemi ile aynı anda üretimi gerçekleştiren $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmler farklı sıcaklıklara maruz bırakılarak yapısal, elektronik değişimler oluşturulmaya çalışılmış ve bu değişimler karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. MAI_3 ve SbI_2 ile büyütülen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısına sahip 22-TE-34-0, 22-TE-34-30, 22-TE-34-40, 22-TE-34-60, 22-TE-34-80 kodlu malzemelere uygulanan ısıtıl işlem sıcaklıklar çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ İnce filme uygulanan ısıtıl işlem sıcaklığı ve malzeme kodu

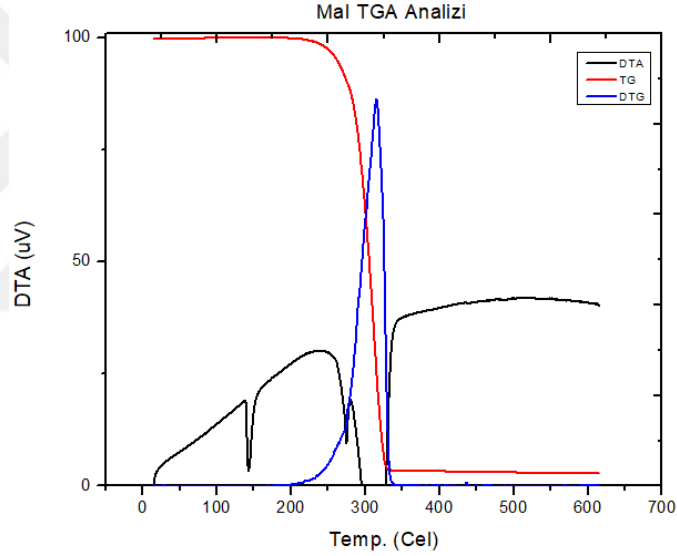
MALZEME KODU	ISIL İŞLEM SICAKLIĞI (°C)
22-TE-34-0	-
22-TE-34-30	30
22-TE-34-40	40
22-TE-34-60	60
22-TE-34-80	80

4.1. TGA Bulguları

Kullanılan MAI_3 ve SbI_2 malzemelerin üretim öncesinde TGA ölçümleri azot gazı ortamında 1atm basınçta sıcaklığa bağlı olarak değişimleri belirlenmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.1 ve 4.2’de sunulmuştur.



Şekil 4.1. SbI₂ TGA analiz bulguları



Şekil 4.2. MAI₃ TGA analiz bulguları

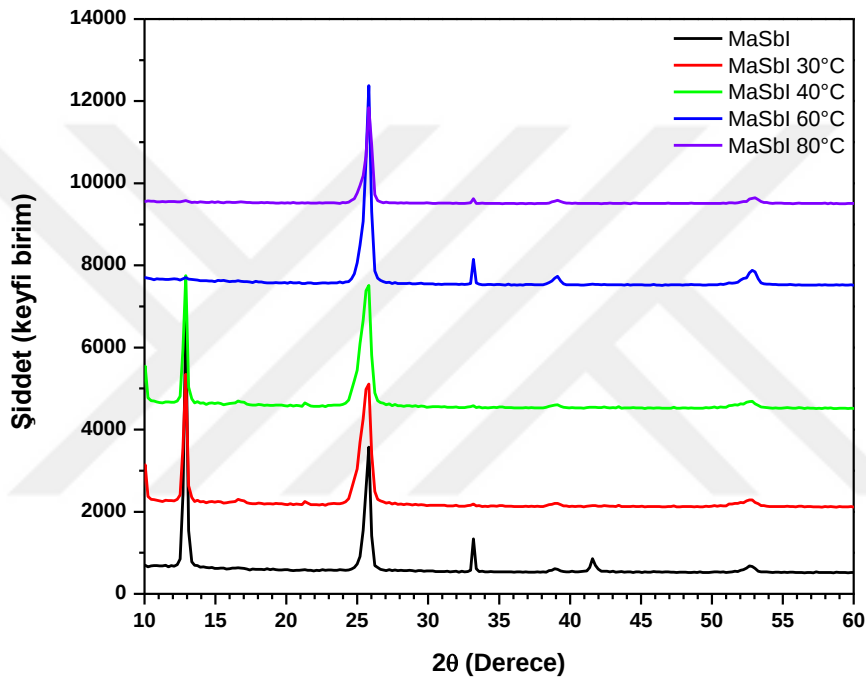
DTG (Diferansiyel Termal Termogravimetrik) analizi malzeme kaybının en fazla hangi sıcaklıkta olduğunu göstermektedir. TG (Termogravimetrik Analiz), analizi malzemenin ağırlık kaybına uğradığı veya ağırlık kaybının olmadığı sıcaklığı belirlemek için kullanılır. Diferansiyel termal analiz (DTA) ise, hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimlerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Buna göre MAI₃ 203 °C ile 328 °C sıcaklığı arasında buharlaşmaya başlarken, SbI₂ 147 °C ile 273 °C sıcaklığı arasında buharlaşmaya başlamaktadır. Ancak termal buharlaştırma işlemi vakum ortamında yapıldığından malzemelerin buharlaşma sıcaklıkları TGA da

elde edilen değerlere göre daha düşük derecelerde gerçekleşmektedir. Yine de TGA’da elde edilen buharlaşma değerleri üretim için bir referans noktası oluşturmaktadır.

4.2. Yapısal Karakterizasyon bulguları

4.2.1. XRD Kırınım Analiz Bulguları

Silisyum wafer üzerine büyütülen $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmlerin XRD analizleri yapılmıştır. Analizi yapılan malzemelerin XRD grafikleri Şekil 4.3’te gösterilmiştir.



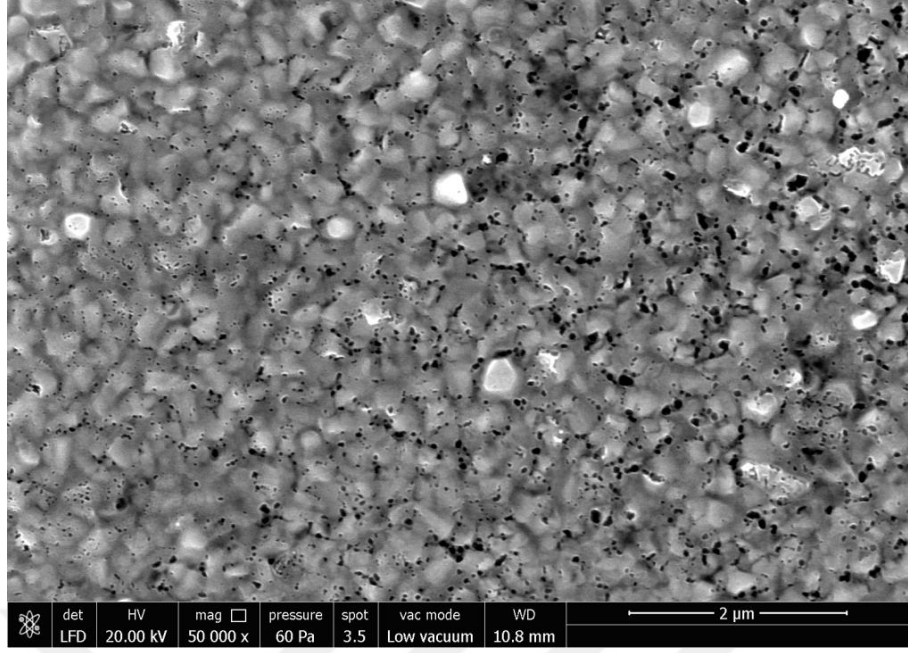
Şekil 4.3. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ malzemelerinin X Işını kırınımı deseni

22-TE-34 kodlu $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısının X-ışını kırınımı (XRD) desenini belirlemek için n tipi si-wafer üzerine büyütülmüştür. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ malzemesinin X Işını kırınımı deseni analizleri incelendiğinde XRD kataloğuna girmiş net bir değer toz kırınım standartları ortak komitesi (JCPDS) kayıtlarında bulunmadığı görülmektedir. Ancak literatürdeki ölçümler karşılaştırıldığında $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit malzemeleri için 13 ve 26 (Hebig vd., 2016a) derecelerde net tepe değerlerinin olduğu görülmektedir. Bu çalışma kapsamında üretilen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmlerin XRD analizlerinde literatürle benzer şekilde aynı tepe XRD analizlerinde belirlenmiştir. Bu durum literatürle uyumlu bir şekilde $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin üretildiğini göstermektedir. Bununla

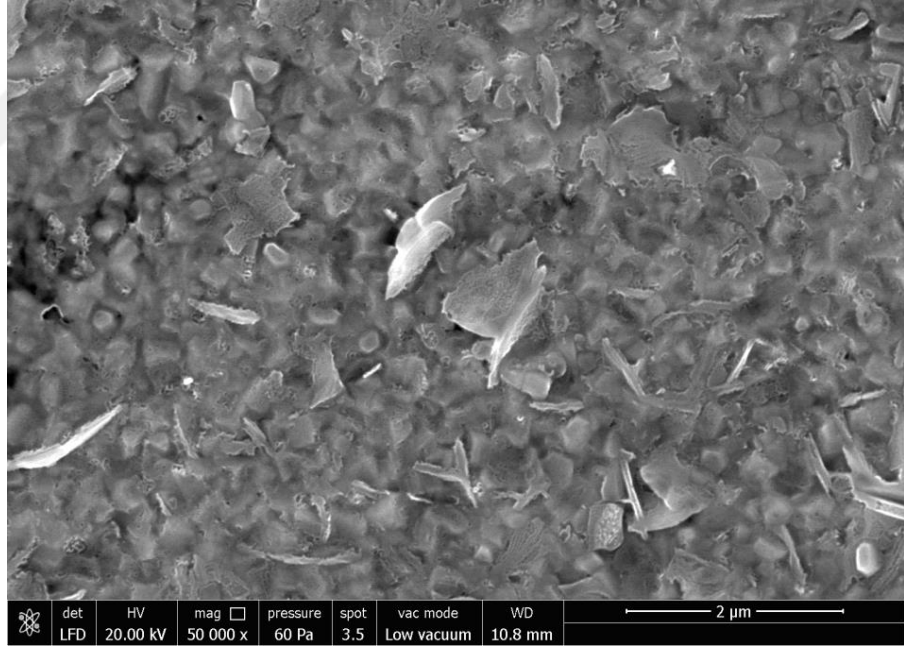
birlikte 13 derecede belirlenen tepe değeri $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filme ısıtıl işlem uygulanması ile 60 °C ve üstündeki sıcaklıklarda ortadan kaybolduğu net olarak görülmektedir. Buna ek olarak ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde 26 derecede gözlemlenen tepe değeri ısıtıl işlem uygulanması ile 0,32 derece kaymaya başladığı ve bu değerlerin her sıcaklık artışı ile devam ettiği gözlemlenmektedir. Yine ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde 33,5 derecede gözlemlenen tepe değeri 30 °C ve 40 °C ortadan kaybolurken 60 °C ve 80 °C’de yeniden gözlemlenmektedir. 39 ve 53 derecelerde ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde zayıfta olsa gözlemlenen tepe değeri her sıcaklık uygulamasında varlıklarını sürdürmektedir. Buna karşın 41 derecede ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde gözlemlenen tepe değeri 30°C’den itibaren ortadan kaybolmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filme ait JCPDS pdf bulunmamaktadır. Ancak elde edilen bulgular ısıtıl işlem uygulanması ile ince filmlerde belirli kristalografik yapılarında değişimler oluştuğunu net bir şekilde göstermektedir.

4.2.2. SEM Analizi Bulguları

Termal buharlaştırma yöntemiyle $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ formunda üretilmiş olan perovskit güneş hücresinin, ikinci bölüm 2.3.1 numaralı konu başlığında anlatılan parametrelerde hem yüzey morfolojisi hem de kesit alanından ince filmin kalınlığı SEM ölçümleri ile belirlenmiştir. SEM analizleri 50.000 ve 100.000 kat büyütme kullanılarak elde edilmiştir. Perovskit güneş hücresinde SEM ölçümlerinin çözünürlüğünü arttırmak ve atmosferik etkiye bağlı olarak morfolojideki değişimi minimum ölçekte tutabilmek için bütün ölçümler yüksek vakum ortamında alınmıştır. Isıtıl işleme maruz bırakılmayan ve 30 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C’de ısıtıl işlem uygulanan malzemelerin SEM analiz görüntüleri Şekil 4.4 ile Şekil 4.9 arasındaki görsellerde sunulmuştur.



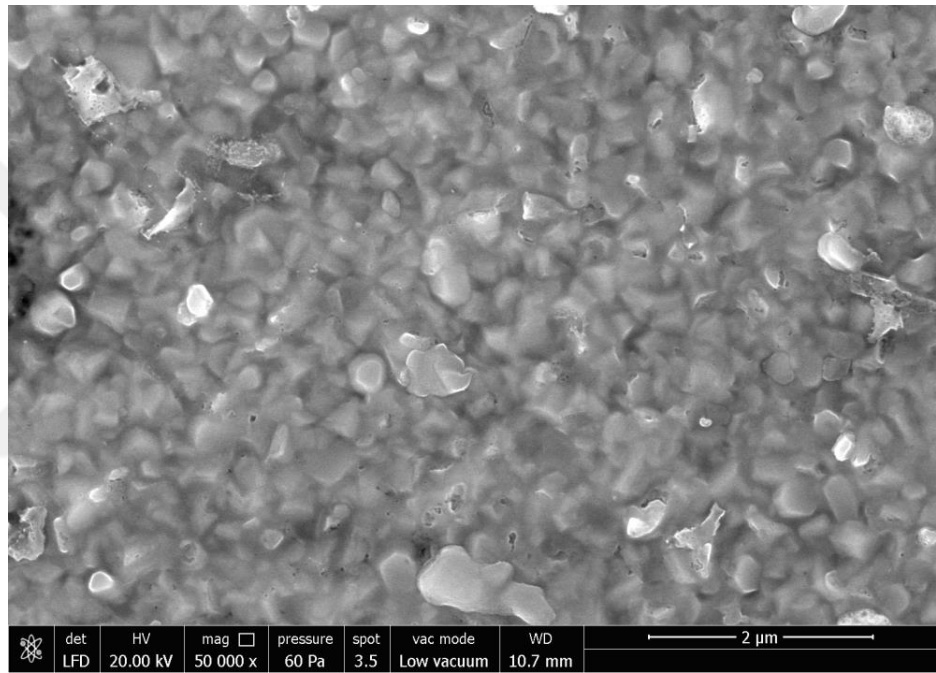
Şekil 4.4. Isıl işlem uygulanmayan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



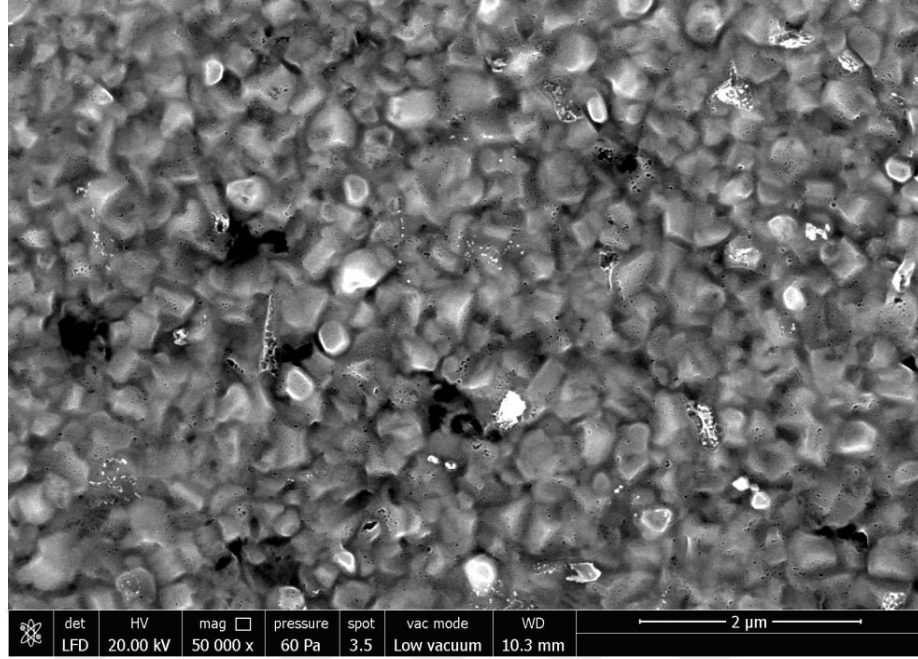
Şekil 4.5. 30 °C’de ısıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

Şekil 4.4’te ısıl işlem uygulanmamış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film üzerinden alınmış SEM görüntüsü sunulmuştur. SEM görüntüsünden de gözlemlenebildiği üzere morfolojide kristal yapılar belirlenmektedir. Bu kristal yapılar üçgen, dörtgen ve beşgen kübik ve prizmatik yapılardan oluştuğu net olarak görülmektedir. SEM görüntüsündeki

kristal yapılar arasında gözlemlenen siyah bölgeler boşlukların var olduğunu göstermektedir. Boşluklar genellikle nokta boşluklar (pin hole) olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemeye 30 °C’de ısıtılma işlemi uygulanması ile Şekil 4.5’teki SEM görüntüsünde belirgin bir değişim olduğu anlaşılmaktadır. Bu değişimde kristal öbekleri iç içe geçmeye başlamakta ve bütünleşik bir görsel oluşmaktadır. 30 °C’de ısıtılma işlemi uygulanması ile $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film yapısında bulunan boşlukların büyük ölçüde ortadan kalktığı görülmektedir. Buna ek olarak yapılar birleşerek daha uzun kristaller gözlemlenmektedir. Bu durum yapıda bir nevi morfolojik faz geçişini andırmaktadır.

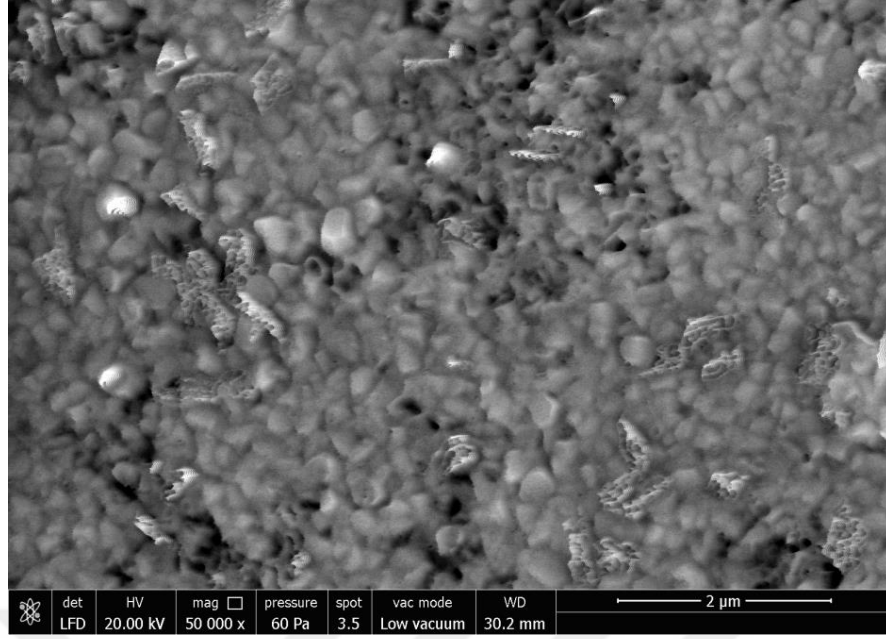


Şekil 4.6. 40 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

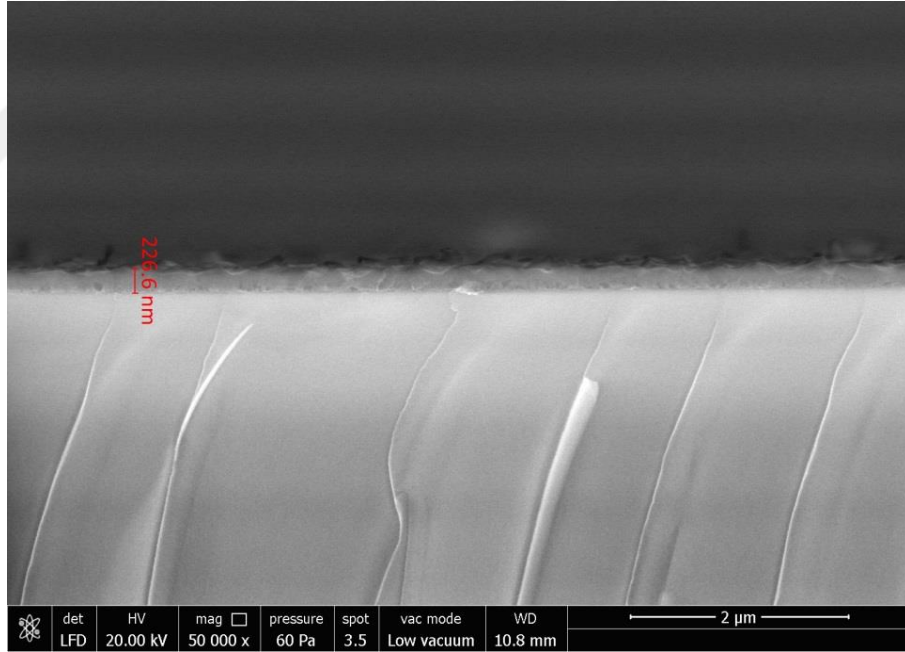


Şekil 4.7. 60 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

Şekil 4.6’da 40 °C’de ısıtıl işlem görmüş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemelerin SEM görüntüleri sunulmuştur. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere kristal öbeklerinin yeniden oluştuğu ve kristal öbeklerinin ısıtıl işlem görmemiş yapıya kıyasla daha büyük yapılarda gözlemlendiği belirlenmiştir. Hatta bazı kesimlerde birleşmeler olduğu ve çok büyük öbekler oluştuğu belirlenmiştir. Bununla birlikte yapıda daha düşük sıcaklıklarda gözlemlenen boşluklar artık ortadan tamamen kalktığı ve yapının boşluksuz (pin hole free) bir yapıya döndüğü görülmektedir. Şekil 4.7’de ise 60 °C ısıtıl işlem görmüş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin SEM görüntüsünde yeniden beşgen ve altıgen prizmatik yapıların oluşmaya başladığı ve bununla birlikte prizmatik öbek sınırlarının daha belirginleştiği ve prizmatik öbekler arasında boşlukların alanları artarak yeniden oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. 80 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



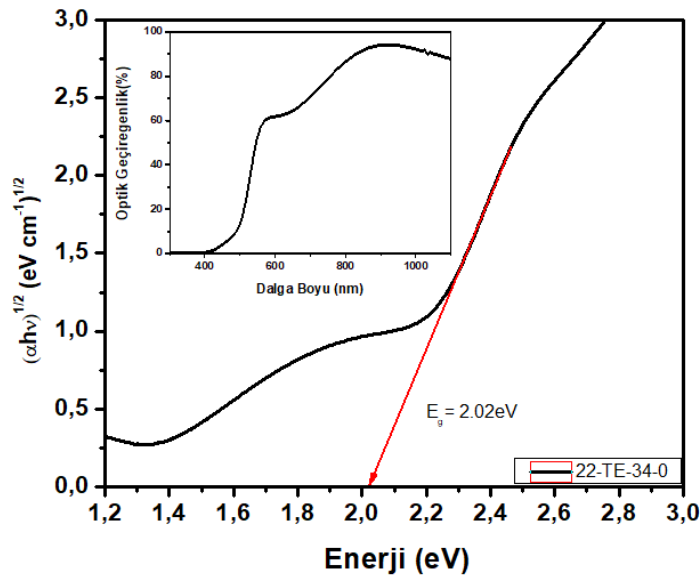
Şekil 4.9. Isıtıl işlem uygulanmamış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin 50.000 kat büyütülmüş SEM kesit görüntüsü

Şekil 4.8’de 80 °C’de ısıtıl işlem görmüş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemelerin SEM görüntüleri sunulmuştur. İnce filmin morfolojisinde kristal öbeklerin belirginleşirken kristal sınırlarında daralma yani kristal öbeklerinde küçülme olduğu gözlemlenmektedir. 60 °C’de ısıtıl işlem görmüş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemelerin

SEM görüntülerindeki daha geniş alana sahip bireysel boşlukların aksine 80 °C’de ısıtıl işlem görmüş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemelerin SEM görüntülerinde boşluk sayısı artarken boşlukların bireysel alanlarında azalma olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.9’da ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemenin kesit SEM görüntüsü sunulmuştur. Şekil 4.9’dan da görüleceği üzere üretilmiş olan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemenin kalınlıkları 226 nm civarında olduğu belirlenmiştir.

4.2.3. UV Analizi Bulguları

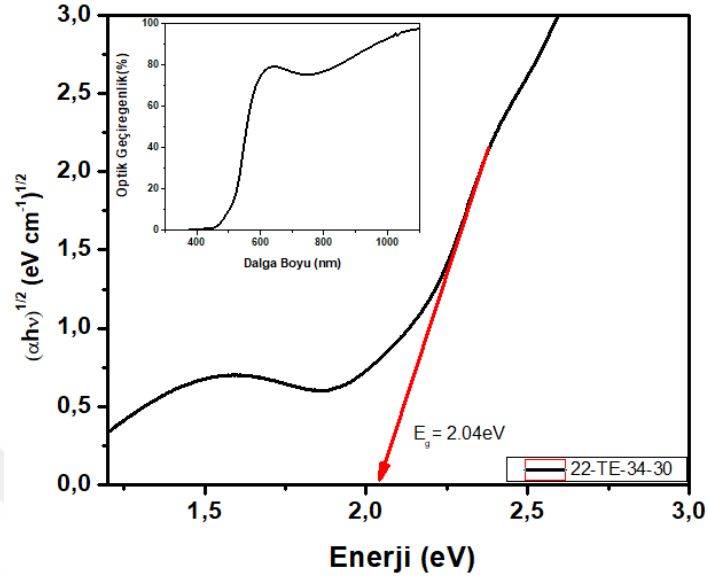
UV Soğurma Spektroskopisi cihazı ile absorbans değerleri ve ışııl geçirgenlik değerleri belirlenmiştir. UV-Vis sistemi, 300 nm ile 1100 nm dalga boyları arasındaki numuneden çıkan ışık şiddetinin numuneye giren ışık şiddetine oranına geçirgenlik (T) ve absorbansının (A) ölçümüne dayanmaktadır. Bölüm 3.3.6.3 altında anlatılan parametreler ile UV analiz yapılmıştır. Elde edilen veriler üzerinde yapılan analizlerle $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmlerin geçirgenlikleri, absorpsiyonları, direkt ve indirekt geçişleri Beer-Lambert yasası kullanılarak $\alpha=2,302A(\text{cm}-1)$ bölüm 3’te bulunan denklem 3.11 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen optik soğurma absorpsiyon ve indirekt geçiş grafikleri Şekil 4.10 ile Şekil 4.14 arasındaki grafiklerde sunulmuştur.



Şekil 4.10. Isıl işlem uygulanmamış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri

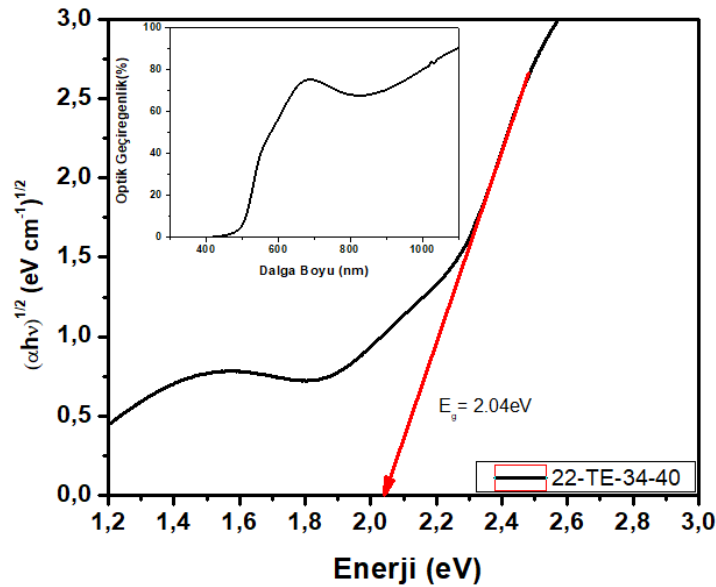
Şekil 4.10’da görüleceği üzere $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filminin optik soğurma grafiği ve iç indeks olarak optik geçirgenlik grafiği sunulmuştur. $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filminin optik soğurma absorpsiyon verilerinden hesaplanan τ_{auc} grafiği elde edilmiştir. τ_{auc}

grafiklerinin enerji eksenini kestiği nokta malzemenin optik geçirgenlik enerji seviyesini göstermektedir. Buna göre Şekil 4.10'da ısıtılma işlem uygulanmamış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemedeki indirekt geçişlerin enerji aralığı 2,02 eV olarak gözlemlenmiştir.



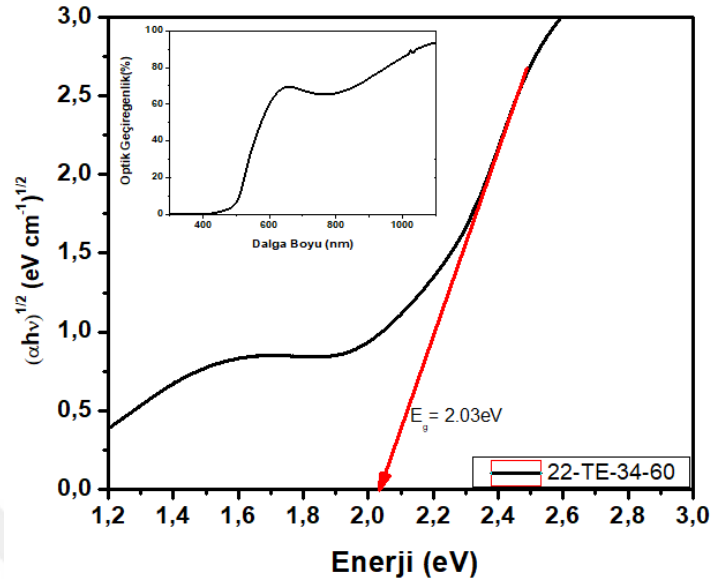
Şekil 4.11. 30 °C'de ısıtılma işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri

30 °C'de ısıtılma işlem uygulanan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin indirekt geçişlerin enerji aralığı 2,04 eV olarak gözlemlenmiştir.



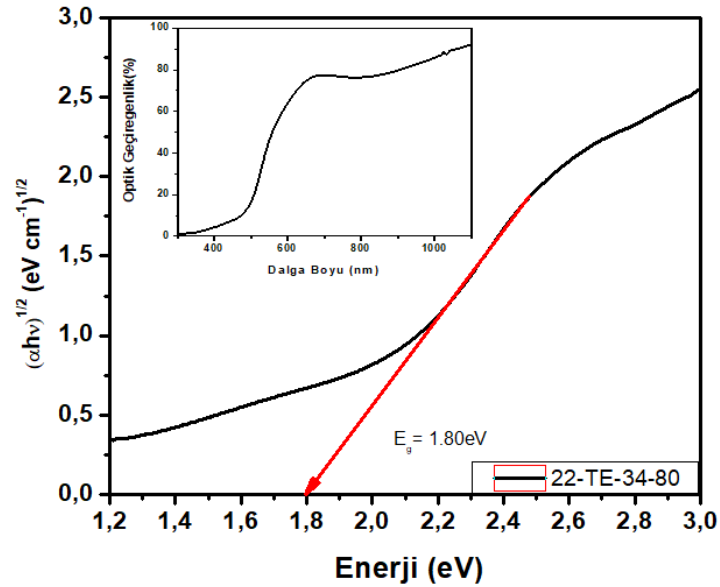
Şekil 4.12. 40 °C'de ısıtılma işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri

40 °C’de ısıt ışıem uygulanan ince film yapısının indirekt geçişlerin enerji aralığı 2,04 eV olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13. 60 °C’de ısıt ışıem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri

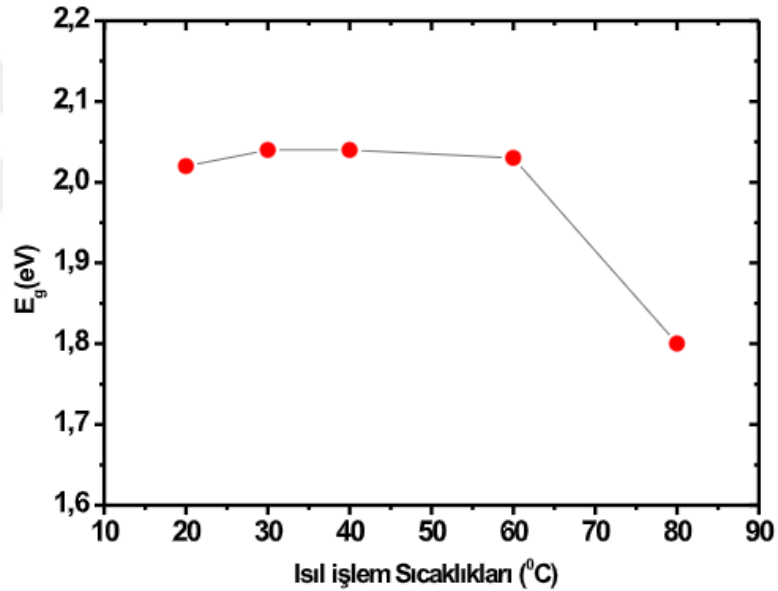
60 °C’de ısıt ışıem uygulanan ince film indirekt geçişlerin enerji aralığı 2,03 eV olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.14. 80 °C’de ısıt ışıem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin optik geçirgenlik ve absorpsiyon grafikleri

80 °C’de ısıtıl işlem uygulanan ince film yapısının indirekt geçişlerin enerji aralığı 1,80 eV olarak belirlenmiştir.

Literatürde $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmlerin optik ölçümleri incelendiğinde, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısının absorpsiyon spektrumunun doğrudan optik bant aralığı 2,14 eV belirlenmiştir. Hebig ve çalışma arkadaşları solüsyon bazlı ürettikleri ince film yapısının analizleri sonucunda Sb-perovskit absorpsiyonunda eksiton yani elektrostatik coulomb kuvveti tarafından birbirine çekilen bir elektron ve bir elektron deliğinin bağlı halinin piklerini göstermediği sonucunda ulaşmışlardır (Hebig vd., 2016b). Tek adımlı ve iki adımlı çözelti yöntemi kullanılarak spin kaplama ve daldırma metoduyla üretilen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit yapısının doğrudan bant aralığı 2,0 eV olarak belirlenmiştir (Boopathi vd., 2017). Literatür ile karşılaştırıldığında bu çalışmada aynı doğrultuda absorpsiyon ve indirekt geçiş verileri elde edilmiştir.



Şekil 4.15. İndirekt geçişlerin enerji aralığının ısıtıl işlem sıcaklığına göre değişimi

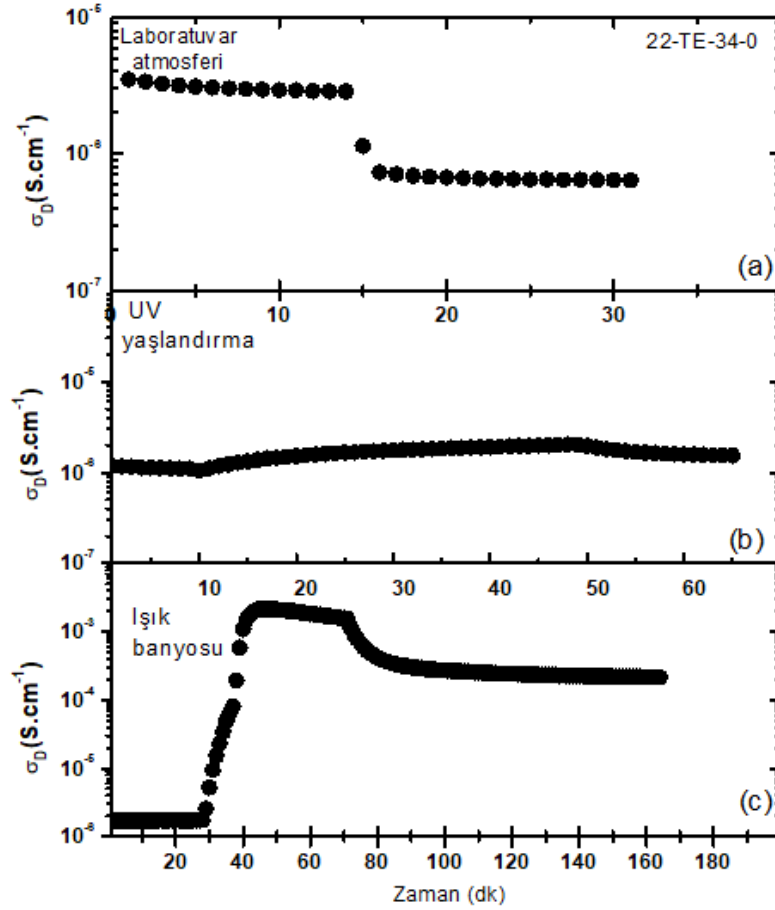
4.3. Elektriksel Karakterizasyon bulguları

Üretilen ince filmler farklı atmosferik koşullara (laboratuvar atmosferi, vakum atmosferi, UV ışığı ile yaşlandırma, Işık banyosu) maruz bırakılarak malzemede oluşturulan elektriksel ve elektronik değişimler belirlenmiştir. Belirlenen bu değişimlerin farklı sıcaklıklarda tavlanan ince film malzemelerin üzerinde oluşturduğu etkiler de karşılaştırılmıştır. Üretim sonrasında metal kontak uygulaması yapılan malzemeler kryostata yerleştirilerek elektriksel karakterizasyon ölçümleri yapılmıştır. Literatür incelendiğinde yaşlandırma koşulu olarak laboratuvar atmosferi, UV uygulaması, ışık

banyosu ve oksijen uygulaması gibi metotlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada laboratuvar atmosferi, vakum atmosferi, UV ışığı ile yaşlandırma, Işık banyosu ile yaşlandırma yapılmıştır. UV işlemi ve ışık banyosu adımımda vakum atmosferi altında elektriksel iletkenlikler kayıt altına alınmıştır çünkü vakum ortamında sıcaklık gibi değişken parametreler sabittir.

22-TE-34-0 kodlu ısıt işlem uygulanmamış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ malzemenin laboratuvar atmosferi, UV yaşlandırma ve ışık banyosu altındaki zamana bağılı iletkenlik grafiğı Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16.a) grafiğinde laboratuvar atmosferi altında zamana bağılı karanlık iletkenliğı alınırken sistemin vakuma alınması ile gerçekleşen iletkenlik değişiminde $2,83 \times 10^{-6}$ S/cm değerinden $7,78 \times 10^{-7}$ S/cm değerine kalıcı bir düşüş sergilemiştir. Şekil 4.16.b) grafiğinde yer alan bir sonraki adımımda malzeme vakum atmosferinde 40 dakika boyunca UV yaşlandırma işlemine maruz bırakılmıştır malzemenin iletkenlik değerinde 1,5 katlık artış gözlemlenmiştir.

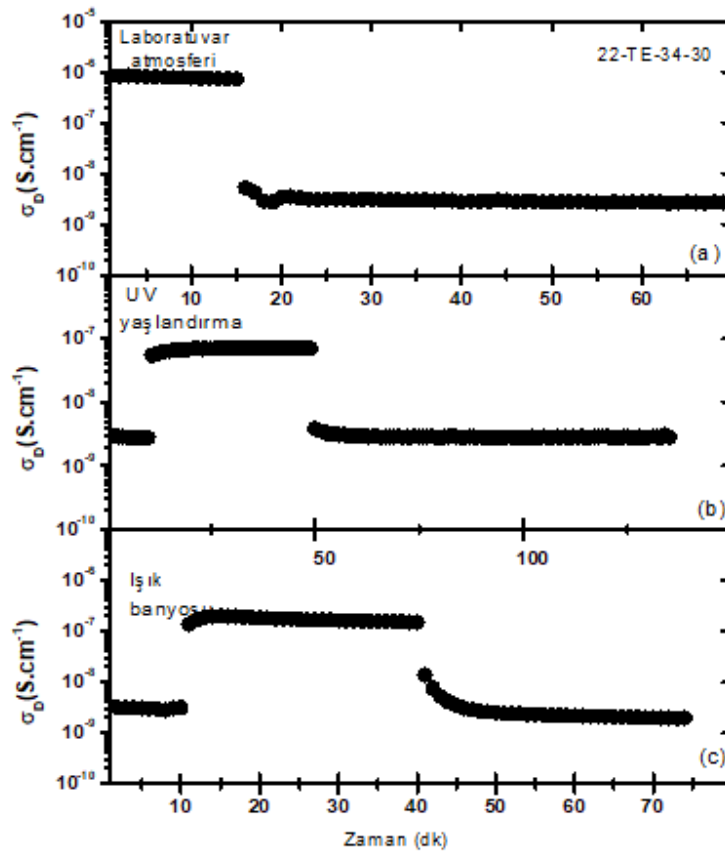
Isıt işleme maruz bırakılmamış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film yapısında en ilgi çekici değişim ışık banyosunda gözlemlenmiştir. Vakum atmosferinde zamana bağılı karanlık ortamda iletkenlik ölçümleri alınırken 30. Dakika sonrasında ışık kaynağı açılarak malzeme 40 dakika boyunca kararlı duruma gelene kadar ışık banyosuna maruz bırakılmıştır. 40 dakika sonrasında ışık kaynağı kapatılmış ve zamana bağılı iletkenlik alınmaya devam edilmiştir. Bu şekilde malzemenin ışık banyosu öncesi ve sonrası iletkenlik değerindeki değişim net olarak belirlenmiştir. Buna göre malzeme ışık banyosu öncesi $1,702 \times 10^{-6}$ S/cm değerinde iken yaklaşık 1000 kat artarak $1,56 \times 10^{-3}$ S/cm iletkenlik değerine ulaşmıştır. Işık kaynağı kapatıldıktan sonra iletkenlik değeri 10 kat düşerek $2,77 \times 10^{-4}$ S/cm değerine gelmiştir. Işık banyosu adımımdaki ilk iletkenlik değere $1,702 \times 10^{-6}$ S/cm dönmeyerek kalıcı bir değişim sergilemiştir.



Şekil 4.16. 22-TE-34-0 kodlu ısıtıl işlem uygulanmamış $(CH_3NH_3)_3Sb_2I_9$ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki, c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği

22-TE-34-30 kodlu $30^\circ C$ 'de ısıtıl işlem uygulanmış $(CH_3NH_3)_3Sb_2I_9$ malzemenin laboratuvar atmosferi, UV yaşlandırma ve ışık banyosu altındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir. Laboratuvar atmosferi altında zamana bağlı karanlık iletkenliği alınırken 15. dakikada vakum pompası çalıştırılmış ve malzemenin iletkenlik değeri belirgin bir şekilde azalarak $8,507 \times 10^{-7} S/cm$ değerinden $3,00 \times 10^{-9} S/cm$ değerine düşmüştür. Şekil 4.17'de b grafiğinde UV yaşlandırma adımına ait zamana bağlı iletkenlik değişimi gösterilmiştir. Vakum atmosferinde karalı hale gelen malzemeye vakum atmosferinde UV ışık uygulamasına tabii tutulmuştur. Zamana bağlı karanlık iletkenlik ölçümleri alınırken 10. dakikada UV yaşlandırma uygulaması başlatılmıştır ve malzeme 40 dakika boyunca kararlı hale gelene kadar UV ışığına maruz bırakılmıştır. 40 dakika sonrasında UV ışık kaynağı kapatılmış ve zamana bağlı iletkenlik alınmaya devam edilmiştir. Malzemenin UV ışık uygulaması ile iletkenlik değerinde yaklaşık 10 katlık bir

artış gözlemlenmiş ve UV uygulaması boyunca bu iletkenlik değerinde kalmıştır. UV ışık kapatıldıktan sonra malzeme UV yaşlandırma adımı öncesindeki iletkenlik değerine geri dönmüştür. Bir sonraki adımda malzeme ışık banyosu öncesi $3,075 \times 10^{-9}$ S/cm değerinde iken ışık kaynağının açılmasıyla birlikte iletkenliği artarak $1,938 \times 10^{-7}$ S/cm değerine ulaşmıştır. Işık kaynağının kapatılmasıyla birlikte $1,804 \times 10^{-9}$ S/cm değerinde kararlı hale gelmiştir. Malzeme laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine alınması sonrasında elektriksel iletkenliğinde düşüş meydana gelmiştir ve UV uygulaması sonucunda iletkenlik değeri artarken UV ışığın kapatılması sonrasında bir önceki iletkenlik değerine geri gelmiştir. 30 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısında UV ve ışık banyosu uygulaması iletkenlik değerinde yükselişe sebep olurken uygulama sonrasında eski değerine dönerek geri dönüşümlü bir karakter sergilemiştir. Sonuç olarak UV ve ışık kaynağı uygulamaları malzemenin iletkenliğini yükseltmiş ancak uygulama öncesindeki değerlerine geri dönerek bozulmamıştır.

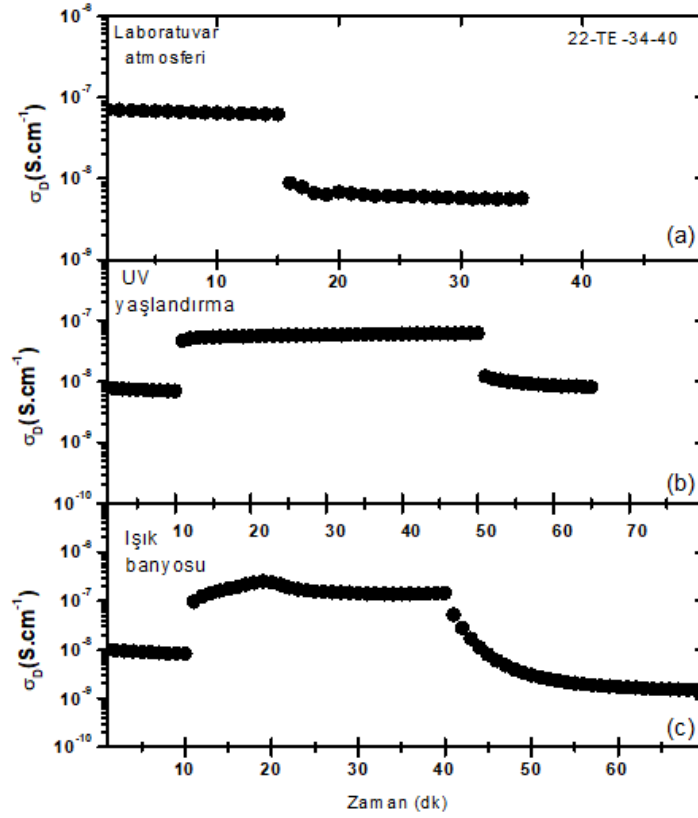


Şekil 4.17. 22-TE-34-30 kodlu 30 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki, c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği

Şekil 4.18’de 22-TE-34-40 kodlu 40 °C’de ısıtım işlemi uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ malzemenin laboratuvar atmosferi, UV yaşlandırma ve ışık banyosu altındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği verilmiştir. Şekil 4.18’de a grafiğinde sunulan grafikte yer alan adımda laboratuvar atmosferi altında zamana bağlı karanlık iletkenliği alınırken 15. dakikada vakum pompası çalıştırılmış ve malzemenin iletkenlik değerinin $6,46 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ değerinden $6,44 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ değerine düştüğü gözlemlenmiştir.

Bu işlemten sonra malzeme 10. dakikadan itibaren vakum ortamında 40 dakika boyunca UV yaşlandırmaya maruz bırakılmıştır. UV ışığın açılmasıyla birlikte iletkenliği $7,01 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ değerinden $5,30 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ değerine arttığı gözlemlenirken UV yaşlandırma işlemi sonrasında yaklaşık olarak eski iletkenlik değerine $7,02 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ değerine geri dönmüştür.

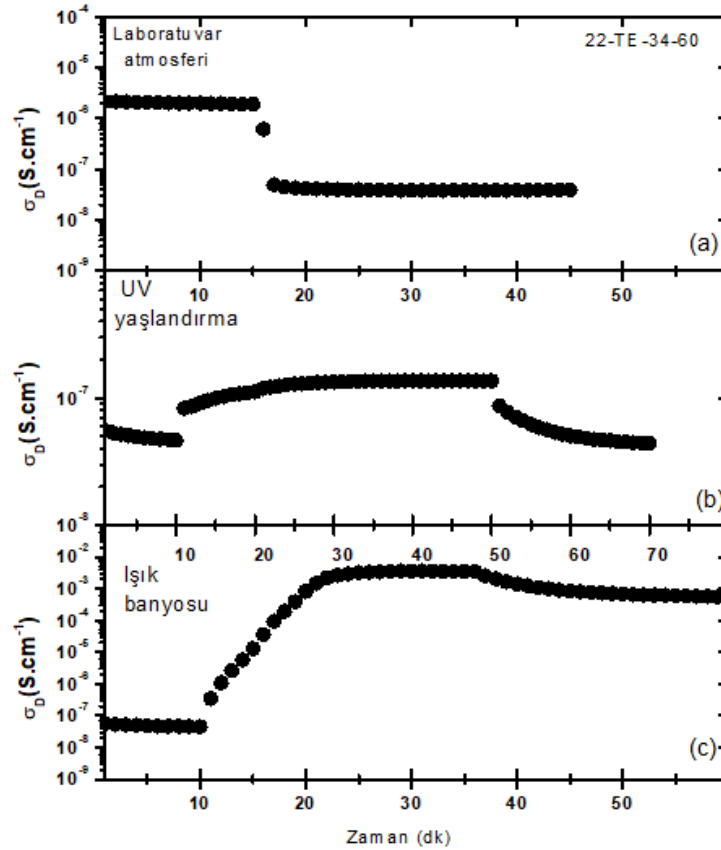
Vakum atmosferinde zamana bağlı karanlık iletkenlik ölçümleri alınırken 10. dakikada ışık kaynağı açılmış ve malzeme 30 dakika boyunca kararlı hale gelene kadar ışık banyosuna maruz bırakılmıştır. 30 dakika sonrasında ışık kaynağı kapatılmış ve zamana bağlı iletkenlik alınmaya devam edilmiştir. Malzemenin ışık banyosu öncesi iletkenliği $8,032 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ değerinde iken artarak $1,345 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ değerine ulaşmıştır. Işık banyosu işlemi sonrasında $1,702 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ değerine düşerek geri dönüşümsüz bir değişim gözlemlenmiştir.



Şekil 4.18. 22-TE-34-40 kodlu 40 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki, c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği

Şekil 4.19’da 22-TE-34-8 kodlu 60 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ malzemenin laboratuvar atmosferi, UV yaşlandırma ve ışık banyosu altındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği verilmiştir. Laboratuvar atmosferi altında zamana bağlı karanlık iletkenliği alınırken 15. dakikada vakum pompası çalıştırılmış ve malzemenin iletkenlik değeri belirgin bir şekilde azalarak $1,867 \times 10^{-9}$ S/cm değerinden $3,824 \times 10^{-11}$ S/cm değerine düşmüştür. Bu adımdan sonra malzeme vakum ortamında 10. dakikadan itibaren 40 dakika boyunca UV yaşlandırmaya maruz bırakılmıştır. UV ışığın açılmasıyla birlikte iletkenlik değeri $4,38 \times 10^{-8}$ S/cm değerinden $1,41 \times 10^{-7}$ S/cm değerine artışı gözlemlenirken UV yaşlandırma işlemi sonrasında $4,37 \times 10^{-8}$ S/cm eski iletkenlik değerine geri dönerek iletkenlik değeri kalıcı bir değişim sergilememiştir. Vakum atmosferinde zamana bağlı karanlık iletkenlik ölçümleri alınırken 10. dakikada ışık kaynağı açılmış ve malzeme 27 dakika boyunca kararlı hale gelene kadar ışık banyosuna maruz bırakılmıştır. 27 dakika sonrasında ışık kaynağı kapatılmış ve zamana bağlı

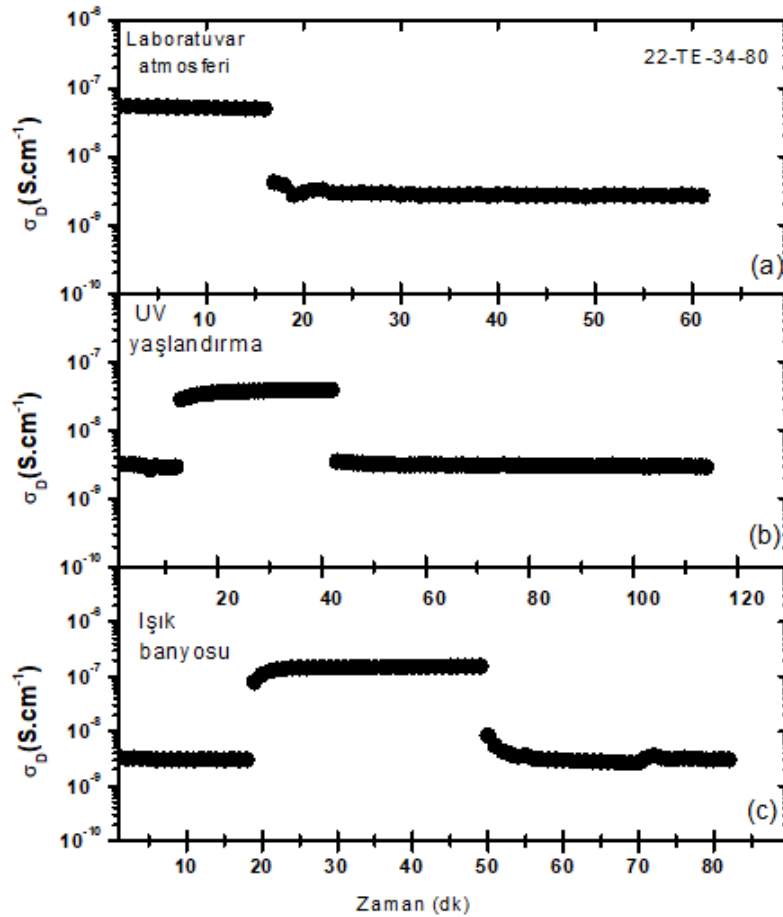
iletkenlik alınmaya devam edilmiştir. Bu şekilde malzemenin ışık banyosu öncesi ve sonrası iletkenlik değerindeki değişim net olarak belirlenmiştir. Buna göre malzeme ışık banyosu öncesi $4,337 \times 10^{-8}$ S/cm değerinde iken artarak $4,911 \times 10^{-4}$ S/cm iletkenlik değerine ulaşmıştır. Işık banyosu uygulamasından sonra geri dönüşümsüz olarak kalmıştır.



Şekil 4.19. 22-TE-34-60 kodlu 60 °C’de ısıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasında, c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasında zamana bağlı iletkenlik grafiği

22-TE-34-10 kodlu 80 °C’de ısıl işlem uygulanmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ malzemenin laboratuvar atmosferi, UV yaşlandırma ve ışık banyosu altındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği Şekil 4.20’de verilmiştir. Laboratuvar atmosferi altında zamana bağlı karanlık iletkenliği alınırken 15. dakikada vakum pompası çalıştırılmış ve malzemenin iletkenlik değeri azalarak $4,639 \times 10^{-8}$ S/cm değerinden $2,217 \times 10^{-9}$ S/cm değerine düşmüştür. Vakum atmosferinde karalı hale gelen malzemeye vakum atmosferinde UV ışık uygulamasına tabii tutulmuştur. Zamana bağlı karanlık iletkenlik ölçümleri alınırken 10. Dakikada UV

yaşlandırma uygulaması başlatılmıştır ve malzeme 30 dakika boyunca kararlı hale gelene kadar UV ışığına maruz bırakılmıştır. 30 dakika sonrasında UV ışık kaynağı kapatılmış ve zamana bağlı iletkenlik alınmaya devam edilmiştir. $2,88 \times 10^{-9}$ S/cm değerinden $4,16 \times 10^{-8}$ S/cm değerine yükselerek yaklaşık 10 katlık bir artış gözlemlenmiştir. UV uygulaması boyunca devam eden iletkenlik değerinde UV ışığın kapatılmasıyla birlikte bir yaşlandırma işlemi öncesindeki $2,88 \times 10^{-9}$ S/cm değerine dönmüştür. Bir sonraki adımda malzeme ışık banyosu öncesi $2,91 \times 10^{-9}$ S/cm değerinde iken ışık kaynağının açılmasıyla birlikte iletkenliği artarak $1,546 \times 10^{-7}$ S/cm değerine ulaşmıştır. Işık kaynağının kapatılmasıyla birlikte $2,676 \times 10^{-9}$ S/cm değerinde kararlı hale gelerek ışık banyosu adımıyla geri dönüşümlü bir değişim gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20. 22-TE-34-80 kodlu 80 °C’de ısıtılmış $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin a) Laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçişi sırasındaki, b) UV ışığa maruz kalması ve sonrasındaki, c) Işık banyosuna maruz kaldığı ve sonrasındaki zamana bağlı iletkenlik grafiği

Elde edilen bulgular sonucunda $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin laboratuvar atmosferinde vakum atmosferine geçmesi ile birlikte iletkenlik değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Malzeme laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine alınması ile birlikte laboratuvar atmosferinde bulunan yüzeye tutunamayan gaz moleküllerinin ortamdan uzaklaşmasından dolayı düşüş gözlemlenmiştir. Bununla birlikte XRD grafiği incelendiğinde ısıtılma işlemi uygulanmamış, 30 °C ve 40 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmış ince film malzemelerde 13 derecede oluşan pikler 60 °C ve 80 °C ısıtılma işlemi uygulanan malzemelerde kaybolma olduğu gözlemlenmiştir. UV yaşlandırma adımı, UV ışık uygulaması ile iletkenlik değerinde artış gözlemlenirken UV uygulaması boyunca devam eden iletkenlik değerinin UV ışığın kapatılmasıyla yaşlandırma işlemi öncesindeki değerine dönerek geri dönüşümlü bir değişkenlik göstermiştir. UV yaşlandırma uygulaması ısıtılma işlemi uygulanmamış yapıda büyük bir etki yaratmazken ısıtılma işlemi uygulanan malzemelerde belirgin artışlar gözlemlenmiştir. UV uygulamasında yüksek enerjili fotonlar bulunmaktadır bundan dolayı ince film içerisindeki bağları kırmaktadır, bundan dolayı UV yaşlandırma adımı sonrasında elektriksel iletkenlik değerlerinde düşüş beklenmektedir ancak bu çalışmada kullanılan ışınım şiddetinin düşük kalmasından dolayı geri dönüşümlü değişim sergilendiği düşünülmektedir.

Işık banyosu uygulamasında ısıtılma işlemi uygulanmamış ve 60 °C’de ısıtılma işlemi uygulanan malzemelerin iletkenlik değerinde geri dönüşümsüz bir değişim sergilemiştir. 30 °C ve 80 °C’de ısıtılma işlemi tabii tutulan yapıların ışık banyosu uygulaması ile birlikte iletkenlik değerlerinde artış olurken ışık kaynağı kapatıldıktan sonra, uygulama öncesindeki iletkenlik değerlerine geri dönmeleri ile birlikte geri dönüşümlü bir karakterizasyon göstermiştir. 40 °C’de ısıtılma işlemi uygulanan malzemede ise yine ışık banyosu ile elektriksel iletkenlik değerinde artış olurken ışık kaynağının kapatılması ile diğer malzemelerden farklı olarak elektriksel iletkenliğinde düşüş yaşanmıştır. Bu adımda ışınım şiddeti yüksek farklı dalga boylarına sahip olduğundan dolayı malzeme içerisindeki bağların kırılıp yeni bağlar oluştuğundan dolayı iletkenlik değerlerinde geri dönüşümsüz bir değişkenlik sergilemiştir.

Isıtılma işlemi uygulanmayan (22-TE-34-0) ve 60 °C’de ısıtılma işlemi uygulanan (22-TE-34-60) ince film yapılarına bakıldığında diğer malzemelere kıyasla XRD analizlerinde 33 derecede pik oluşturduğu gözlemlenmektedir. SEM görüntülerinde ise benzer belirgin iç içe kübik yapılardan oluştuğu görülmüştür. Zamana bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri karşılaştırıldığında ise diğer malzemelerden farklı olarak ışık banyosu adımıyla iletkenlik değerlerinde geri dönüşümsüz bir değişim sergilemişlerdir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Literatürde yapılmış olan çalışmalarda perovskit güneş hücrelerinde hangi stres faktörünün hangi kararsızlık mekanizmasını etkilediği ve nasıl sonuçlar ortaya çıkardığı incelendiğinde $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ yapısının perovskit güneş hücrelerine kararsızlık problemine bir çözüm olabilmesi açısından detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple literatürde yapılmış olan çalışmalardan farklı olarak perovskit güneş hücresini oluşturan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ tabakasının termal buharlaştırma biriktirme yöntemi ile üretilmesi ve farklı atmosferik koşullara maruz bırakılarak elektriksel iletkenliklerin belirlenmesi bu çalışma dahilinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada belirlenen stres faktörleri $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ tabakasına ayrı ayrı uygulanarak stres faktörlerinin sonucunda oluşan değişimler gözlenerek kararsızlık mekanizması incelenmiştir. Elde edilen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ perovskit filmlerin yapısal karakterizasyonları SEM, UV ve XRD ölçümleri ile elektriksel karakterizasyonları ise zamana bağlı iletkenlik yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu detaylı araştırma ile toksik olmayan perovskit güneş hücrelerinde literatürdeki kararsızlık mekanizmalarına standart belirlenmesinde yardımcı olacaktır. Elde edilen bulgular gelecekte toksik olmayan ve kararlı perovskit güneş hücresi yapısının üretilmesinin temel kaynağını oluşturacaktır.

TGA analizi ile MAI_3 ve SbI_2 yapılarının buharlaştığı dereceler belirlenmiştir. Buna göre MAI_3 203 °C ile 328 °C sıcaklığı arasında buharlaşmaya başlarken, SbI_2 147 °C ile 273 °C sıcaklığı arasında buharlaşmaya başlamaktadır. Ancak termal buharlaştırma işlemi vakum ortamında yapıldığından malzemelerin buharlaşma sıcaklıkları TGA da elde edilen değerlere göre daha düşük derecelerde gerçekleşmektedir. Yine de TGA'da elde edilen buharlaşma değerleri üretim için bir referans noktası oluşturmaktadır. TGA analizi sonucunda elde edilen bulgular termal buharlaştırma işleminde referans alınarak uygulamanın gerçekleşeceği yaklaşık sıcaklık değerleri belirlenmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanan perovskit filmlerin farklı kristal formlarda olduğu anlaşılmaktadır. 22-TE-34-0 kodlu malzemenin üçgen, dörtgen ve beşgen kübik ve prizmatik yapılardan oluşmaktadır. Bununla birlikte 22-TE-34-30 kodlu 30 °C'de ısıtılma işlemi uygulanması yapılan malzemede kristal öbekler iç içe geçmeye başlamıştır. Ayrıca yapılar birleşerek daha uzun kristaller gözlemlenmektedir bu durum yapıda morfolojik faz geçişini andırmaktadır. 22-TE-34-40 kodlu 40 °C'de ısıtılma işlemi görmüş yapıda ise kristal öbeklerinin yeniden oluştuğu ve kristal öbeklerinin ısıtılma işlemi görmemiş yapıya kıyasla daha büyük yapılarda gözlemlendiği

belirlenmiştir. 22-TE-34-60 kodlu 60 °C’de ısıtıl işlem görmüş yapıda yeniden beşgen ve altıgen prizmatik yapıların oluşmaya başladığı ve bununla birlikte prizmatik öbek sınırlarının daha belirginleştiği gözlemlenmiştir. 22-TE-34-80 kodlu 80 °C’de ısıtıl işlem görmüş yapıda ise kristal öbeklerin belirginleşirken kristal sınırlarında daralma yani kristal öbeklerinde küçülme olduğu gözlemlenmektedir. 60 °C’de ısıtıl işlem görmüş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemelerin SEM görüntülerindeki daha geniş alana sahip bireysel boşlukların aksine 80°C’de ısıtıl işlem görmüş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemelerin SEM görüntülerinde boşluk sayısı artarken boşlukların bireysel alanlarında azalma olduğu belirlenmiştir. Isıl işleme maruz bırakılmamış 22-TE-34-0 kodlu malzemenin kesit SEM görüntüsünde ince film malzemenin kalınlıkları 226 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Bu farklılıklar ısıtıl işlem uygulaması sonrasında ortaya çıkmıştır, elde edilen bulgular sonucunda ısıtıl işlem uygulamasının $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince film malzemelerin yapısal karakterizasyona etkisi belirlenmiştir.

Üretilen ince film yapılarının X-ışını kırınımı (XRD) desenini belirlemek için n tipi si-wafer üzerine büyütülmüştür. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ malzemesinin X Işını kırınımı deseni analizleri incelendiğinde XRD kataloğuna girmiş net bir JCPDS bulunmadığı görülmektedir. Ancak literatürdeki ölçümler karşılaştırıldığında veriler örtüşmektedir. Bu durum literatürle uyumlu bir şekilde $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin üretildiğini göstermektedir. Bununla birlikte 13 derecede belirlenen tepe değeri $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filme ısıtıl işlem uygulanması ile 60 °C ve üstündeki sıcaklıklarda ortadan kaybolduğu net olarak görülmektedir. Buna ek olarak ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde 26 derecede gözlemlenen tepe değeri ısıtıl işlem uygulanması ile 0,32 derece kaymaya başladığı ve bu değerlerin her sıcaklık artışı ile devam ettiği gözlemlenmektedir. Yine ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde 33,5 derecede gözlemlenen tepe değeri 30 °C ve 40 °C ortadan kaybolurken 60 °C ve 80 °C’de yeniden gözlemlenmektedir. 39 ve 53 derecelerde ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde zayıfta olsa gözlemlenen tepe değeri her sıcaklık uygulamasında varlıklarını sürdürmektedir. Buna karşın 41 derecede ısıtıl işlem görmemiş $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmde gözlemlenen tepe değeri 30 °C’den itibaren ortadan kaybolmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filme ait JCPDS bulunmamaktadır. Ancak elde edilen bulgular ısıtıl işlem uygulanması ile ince filmlerde belirli kristalografik yapılarında değişimler oluştuğunu net bir şekilde göstermektedir.

Literatür incelendiğinde yaşlandırma koşulu olarak laboratuvar atmosferi, UV uygulaması, ışık banyosu ve oksijen uygulaması gibi metotlar kullanılmaktadır. Bu

çalışmada laboratuvar atmosferi, vakum atmosferi, UV ışığı ile yaşlandırma, Işık banyosu ile yaşlandırma yapılmıştır. UV işlemi ve ışık banyosu adımıyla vakum atmosferi altında elektriksel iletkenlikler kayıt altına alınmıştır çünkü vakum ortamında sıcaklık gibi değişken parametreler sabittir. Elektriksel karakterizasyon analizleri sonucunda $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmin laboratuvar atmosferinde vakum atmosferine geçmesi ile birlikte iletkenlik değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi malzeme laboratuvar atmosferinden vakum atmosferine geçerken laboratuvar atmosferinde bulunan yüzeye tutunamayan gaz moleküllerinin ortamdan uzaklaşmasından dolayıdır.

Literatür incelendiğinde UV yaşlandırma adımı sonrasında elektriksel iletkenlik değerlerinde düşüş beklenirken bu çalışmada UV ışık uygulaması ile iletkenlik değerinde artış gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ışıyım şiddetinin düşük kalmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. UV uygulaması boyunca devam eden iletkenlik değerinin UV ışığın kapatılmasıyla yaşlandırma işlemi öncesindeki değerine dönerek geri dönüşümlü bir değişkenlik göstermiştir. UV yaşlandırma uygulaması ısıy işlem uygulanmamış yapıda büyük bir etki yaratmazken ısıy işlem uygulanmış malzemelerde belirgin artışlar gözlemlenmiştir.

Işık banyosu uygulamasında ise ısıy işlem uygulanmamış ve 60 °C’de ısıy işlem uygulanmış malzemelerin iletkenlik değerinde geri dönüşümsüz bir değişim sergilerken 30 °C, ve 80 °C’de ısıy işleme tabii tutulan yapıların ışık banyosu uygulaması ile birlikte iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Işık kaynağı kapatıldıktan sonra, uygulama öncesindeki iletkenlik değerlerine geri dönmeleri ile geri dönüşümlü bir karakterizasyon göstermiştir. 40 °C’de ısıy işlem uygulanan malzemede ise yine ışık banyosu ile elektriksel iletkenlik değerinde artış olurken ışık kaynağının kapatılması ile diğer malzemelerden farklı olarak elektriksel iletkenliğinde düşüş yaşanmıştır. Bu adımda ışıyım şiddeti yüksek farklı dalga boylarına sahip olduğundan dolayı malzeme içerisindeki bağların kırılıp yeni bağlar oluştuğundan dolayı iletkenlik değerlerinde geri dönüşümsüz bir değişkenlik sergilemiştir.

Isıy işlem uygulanmayan (22-TE-34-0) ve 60 °C’de ısıy işlem uygulanan (22-TE-34-60) ince film yapılarına bakıldığında diğer malzemelere kıyasla XRD analizlerinde 33 derecede pik oluşturduğu gözükmeştir. SEM görüntülerinde ise benzer belirgin iç içe kübik yapılardan oluştuğu görülmüştür. Zamana bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri karşılaştırıldığında ise diğer malzemelerden farklı olarak ışık banyosu adımıyla iletkenlik değerlerinde geri dönüşümsüz bir değişim sergilemişlerdir.

Sonuç olarak termal buharlaştırma biriktirme yöntemi ile üretilen ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma maruz bırakılan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmlerin sırası ile laboratuvar atmosferine, vakum atmosferine, UV ışığı ile yaşlandırmaya ve ışık banyosuna maruz bırakılarak malzemede oluşturulan elektriksel ve elektronik değişimler belirlenmiştir. Oluşan değişimlerin ısıtılma sıcaklık derecelerine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. 40 °C’de 30 °C’de ve 80 °C’de ısıtılma maruz bırakılan malzemelerde UV ve ışık banyosu ile yaşlandırma adımlarında geri dönüşümlü bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Literatüre bakıldığında $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ince filmlerinde hangi stres faktörünün hangi kararsızlık mekanizmasını etkilediği ve nasıl sonuçlar ortaya çıkardığı incelendiğinde kararsızlık problemine bir çözüm olabilmesi açısından detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile perovskit güneş hücresini oluşturan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ tabakasının termal buharlaştırma biriktirme yöntemi ile üretilmesi ve ısıtılma uygulama sonrasında farklı atmosferik koşullara maruz bırakılarak elektriksel iletkenlikleri belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, K., Kumar, P., ve Mobin, S. M. (2020). A Two-Step Modified Sequential Deposition Method-based Pb-Free (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ Perovskite with Improved Open Circuit Voltage and Performance. *ChemElectroChem*, 7(4), 946–950. doi:10.1002/celec.201902107
- Bai, S., Wu, Z., Wu, X., Jin, Y., Zhao, N., Chen, Z., Mei, Q., Wang, X., Ye, Z., Song, T., Liu, R., Lee, S. tong, ve Sun, B. (2014). High-performance planar heterojunction perovskite solar cells: Preserving long charge carrier diffusion lengths and interfacial engineering. *Nano Research* 2014 7:12, 7(12), 1749–1758. doi:10.1007/s12274-014-0534-8
- Bi, Dongqin, C., Shao, Y., Yuan, Y., Xiao, Z., Wang, C., Gao, Y., ve Huang, J. (2014). Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(43), 18508–18514. doi:10.1039/c4ta04007d
- Bi, Dongqin., Yi, C., Luo, J., Décoppet, J.-D., Zhang, F., Zakeeruddin, S. M., Li, X., Hagfeldt, A., ve Grätzel, M. (2016). Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nature Energy* 2016 1:10, 1(10), 1–5. doi:10.1038/nenergy.2016.142
- Boopathi, K. M., Karuppuswamy, P., Singh, A., Hanmandlu, C., Lin, L., Abbas, S. A., Chang, C. C., Wang, P. C., Li, G., ve Chu, C. W. (2017). Solution-processable antimony-based light-absorbing materials beyond lead halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(39), 20843–20850. doi:10.1039/c7ta06679a
- Cao, J., Wu, B., Chen, R., Wu, Y., Hui, Y., Mao, B.-W., ve Zheng, N. (2018). Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells with ZnO as Electron-Transport Layer: Effect of Surface Passivation. *Advanced Materials*, 30(11), 1705596. doi:10.1002/adma.201705596
- Chander, N., Khan, A. F., Chandrasekhar, P. S., Thouti, E., Swami, S. K., Dutta, V., ve Komarala, V. K. (2014). Reduced ultraviolet light induced degradation and enhanced light harvesting using YVO₄:Eu³⁺ down-shifting nano-phosphor layer in organometal halide perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 105(3), 033904. doi:10.1063/1.4891181
- Chatterjee, S., ve Pal, A. J. (2018). Tin(IV) Substitution in (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉: Toward Low-Band-Gap Defect-Ordered Hybrid Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(41), 35194–35205. doi:10.1021/acsami.8b12018

- Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H. S., Wang, H. H., Liu, Y., Li, G., ve Yang, Y. (2014). Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society*, 136(2), 622–625. doi:10.1021/ja411509g/suppl_file/ja411509g_s1_001.pdf
- Chiang, Y. F., Jeng, J. Y., Lee, M. H., Peng, S. R., Chen, P., Guo, T. F., Wen, T. C., Hsu, Y. J., ve Hsu, C. M. (2014). High voltage and efficient bilayer heterojunction solar cells based on an organic–inorganic hybrid perovskite absorber with a low-cost flexible substrate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(13), 6033–6040. doi:10.1039/c4cp00298a
- Cho, K. T., Paek, S., Grancini, G., Roldán-Carmona, C., Gao, P., Lee, Y., ve Nazeeruddin, M. K. (2017). Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface. *Energy ve Environmental Science*, 10(2), 621–627. doi:/10.1039/c6ee03182j
- Chonamada, T. D., Dey, A. B., ve Santra, P. K. (2020). Degradation Studies of Cs₃Sb₂I₉: A Lead-Free Perovskite. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1), 47–55. doi:10.1021/acsaem.9b01899
- Christians, J. A., Miranda Herrera, P. A., ve Kamat, P. V. (2015). Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of CH₃NH₃PbI₃ perovskite upon controlled exposure to humidified air. *Journal of the American Chemical Society*, 137(4), 1530–1538. doi:10.1021/ja511132a/suppl_file/ja511132a_s1_002.avi
- Chung, I., Lee, B., He, J., Chang, R. P. H., ve Kanatzidis, M. G. (2012). All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, 485(7399), 486–489. doi:10.1038/nature11067
- Correa-Baena, J. P., Nienhaus, L., Kurchin, R. C., Shin, S. S., Wieghold, S., Putri Hartono, N. T., Layurova, M., Klein, N. D., Poindexter, J. R., Polizzotti, A., Sun, S., Bawendi, M. G., ve Buonassisi, T. (2018). A-Site Cation in Inorganic A₃Sb₂I₉ Perovskite Influences Structural Dimensionality, Exciton Binding Energy, and Solar Cell Performance. *Chemistry of Materials*, 30(11), 3734–3742. doi:10.1016/j.joule.2019.05.014
- Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L., ve Huang, J. (2015). Electron-hole diffusion lengths > 175 μ m in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals. *Science*, 347(6225), 967–970. doi:10.1126/science.aaa5760
- Einstein, A., Einstein, ve A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *AnP*, 322(6), 132–148. doi: 10.1002/andp.19053220607

- Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A. K., Liu, B., Nazeeruddin, M. K., ve Grätzel, M. (2012). Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134(42), 17396–17399. doi:10.1021/ja307789s
- Giesbrecht, N., Weis, A., ve Bein, T. (2020). Formation of stable 2D methylammonium antimony iodide phase for lead-free perovskite-like solar cells. *JPhys Energy*, 2(2). doi:10.1088/2515-7655/ab78ef
- Glunz, S. W., Preu, R., ve Biro, D. (2012). Crystalline Silicon Solar Cells: State-of-the-Art and Future Developments. *Comprehensive Renewable Energy*, 1, 353–387. doi:10.1016/b978-0-08-087872-0.00117-7
- Green, M. (2006). Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion. In *Energy Conversion* (Vol. 10). Springer.
- Grund, S. C., Hanusch, K., Breunig, H. J., ve Wolf, H. U. (2006). Antimony and Antimony Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a03_055.pub2
- Harikesh, P. C., Mulmudi, H. K., Ghosh, B., Goh, T. W., Teng, Y. T., Thirumal, K., Lockrey, M., Weber, K., Koh, T. M., Li, S., Mhaisalkar, S., ve Mathews, N. (2016). Rb as an Alternative Cation for Templating Inorganic Lead-Free Perovskites for Solution Processed Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 28(20), 7496–7504. doi:10.17605/osf.io/894g2
- Hebig, J. C., Kühn, I., Flohre, J., ve Kirchartz, T. (2016a). Optoelectronic Properties of (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ Thin Films for Photovoltaic Applications. *ACS Energy Letters*, 1(1), 309–314. doi:10.1021/acsenergylett.6b00170
- Hebig, J. C., Kühn, I., Flohre, J., ve Kirchartz, T. (2016b). Optoelectronic Properties of (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ Thin Films for Photovoltaic Applications. *ACS Energy Letters*, 1(1), 309–314. doi:10.1021/acsenergylett.6b00170
- Hu, H., Wang, D., Zhou, Y., Zhang, J., Lv, S., Pang, S., Chen, X., Liu, Z., Padture, N. P., ve Cui, G. (2014). Vapour-based processing of hole-conductor-free CH₃NH₃PbI₃ perovskite/C₆₀ fullerene planar solar cells. *RSC Advances*, 4(55), 28964–28967. doi:10.1039/c4ra03820g
- Im, J. H., Lee, C. R., Lee, J. W., Park, S. W., ve Park, N. G. (2011). 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3(10), 4088–4093. doi:10.1039/c1nr10867k

- Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W., ve Park, N.-G. (2011). 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3(10), 4088–4093. doi:10.1039/c1nr10867k
- Jiang, F., Yang, D., Jiang, Y., Liu, T., Zhao, X., Ming, Y., Luo, B., Qin, F., Fan, J., Han, H., Zhang, L., ve Zhou, Y. (2018). Chlorine-Incorporation-Induced Formation of the Layered Phase for Antimony-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 140(3), 1019–1027. doi:10.1021/jacs.7b10739
- Johnston, A., Dinic, F., Todorovic, P., Chen, B., Kishore Sagar, L., Saidaminov, M. I., Hoogland, S., Voznyy, O., Sargent, E. H., Johnston, A., Todorovic, P., Chen, B., Sagar, L. K., Saidaminov, M. I., Hoogland, S., Sargent, E. H., Dinic, F., ve Voznyy, O. (2020). Narrow Emission from Rb3Sb2I9 Nanoparticles. *Advanced Optical Materials*, 8(1), 1901606. doi:10.1002/adom.201901606
- Kim, B. S., Moon, G. H., Park, S. C., Jang, J., ve Kang, Y. S. (2019). Effects of crystal size and surface coverage of perovskites on electron recombination in solar cells. *Materials Letters*, 242, 191–194. doi:10.1016/j.matlet.2019.01.132
- Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Yum, J. H., Moser, J. E., Grätzel, M., ve Park, N. G. (2012). Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* 2012 2:1, 2(1), 1–7. doi:10.1038/srep00591
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., ve Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051. doi:10.1021/ja809598r
- Kulbak, M., Gupta, S., Kedem, N., Levine, I., Bendikov, T., Hodes, G., ve Cahen, D. (2015). *Cesium Enhances Long-Term Stability of Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells*.
- Kumar, A., ve Ravi, K. V. (2009). *Thin Single Crystal Silicon Solar Cells on Ceramic Substrates: November 2009 - November 2010*.
- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., ve Snaith, H. J. (2012a). Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 338(6107), 643–647. doi:10.1126/science.1228604
- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., ve Snaith, H. J. (2012b). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science (New York, N.Y.)*, 338(6107), 643–647. doi:10.1126/science.1228604

- Leijtens, T., Eperon, G. E., Pathak, S., Abate, A., Lee, M. M., ve Snaith, H. J. (2013a). Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications* 2013 4:1, 4(1), 1–8. doi:10.1038/ncomms3885
- Leijtens, T., Eperon, G. E., Pathak, S., Abate, A., Lee, M. M., ve Snaith, H. J. (2013b). Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications* 2013 4:1, 4(1), 1–8. doi:10.1038/ncomms3885
- Lindblad, R. (2014). *Electronic Structures and Energy Level Alignment in Mesoscopic Solar Cells A Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy Study*.
- Liu, M., Johnston, M. B., ve Snaith, H. J. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 2013 501:7467, 501(7467), 395–398. doi:10.1038/nature12509
- Mei, A., Li, X., Liu, L., Ku, Z., Liu, T., Rong, Y., Xu, M., Hu, M., Chen, J., Yang, Y., Grätzel, M., ve Han, H. (2014). A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science (New York, N.Y.)*, 345(6194), 295–298. doi:10.1126/science.1254763
- Minnaert, B. (2008). *Thin film solar cells: an overview*.
- Mitzi, D. B. (2001). Thin-Film Deposition of Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3283–3298. doi:10.1021/cm0101677
- Mohammad Bagher, A. (2015). Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*, 3(5), 94. doi:10.11648/j.ajop.20150305.17
- Nie, R., Mehta, A., Park, B. W., Kwon, H. W., Im, J., ve Seok, S. Il. (2018). Mixed Sulfur and Iodide-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 140(3), 872–875. doi:10.1021/jacs.7b11332
- Nie, W., Blancon, J. C., Neukirch, A. J., Appavoo, K., Tsai, H., Chhowalla, M., Alam, M. A., Sfeir, M. Y., Katan, C., Even, J., Tretiak, S., Crochet, J. J., Gupta, G., ve Mohite, A. D. (2016). Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells. *Nature Communications* 2016 7:1, 7(1), 1–9. doi:10.1038/ncomms11574
- Niu, G., Guo, X., ve Wang, L. (2015). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 8970–8980. doi:10.1039/c4ta04994b

- NJ, J., JH, N., YC, K., WS, Y., S, R., ve SI, S. (2014). Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13(9), 897–903. doi:10.1038/nmat4014
- Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A. A., Sadhanala, A., Eperon, G. E., Pathak, S. K., Johnston, M. B., Petrozza, A., Herz, L. M., ve Snaith, H. J. (2014). Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy ve Environmental Science*, 7(9), 3061–3068. doi:10.1039/c4ee01076k
- Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., ve Seok, S. Il. (2013a). Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 13(4), 1764–1769. doi:10.1021/nl400349b
- Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., ve Seok, S. Il. (2013b). Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters*, 13(4), 1764–1769. doi:10.1021/nl400349b
- Pandey, S. K., ve Somay, S. (2021). Device Engineering Approach Toward Stable, Efficient, and Eco-Friendly Perovskite Solar Cell. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 68(3), 1142–1148. doi:10.1109/ted.2020.3047879
- Roknuzzaman, M., Ostrikov, K. (Ken), Chandula Wasalathilake, K., Yan, C., Wang, H., ve Tesfamichael, T. (2018). Insight into lead-free organic-inorganic hybrid perovskites for photovoltaics and optoelectronics: A first-principles study. *Organic Electronics*, 59, 99–106. doi:10.1016/j.orgel.2018.04.051
- Salado, M., Contreras-Bernal, L., Calìò, L., Todinova, A., López-Santos, C., Ahmad, S., Borrás, A., Idígoras, J., ve Anta, J. A. (2017). Impact of moisture on efficiency-determining electronic processes in perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(22), 10917–10927. doi:10.1039/c7ta02264f
- Saparov, B., Hong, F., Sun, J. P., Duan, H. S., Meng, W., Cameron, S., Hill, I. G., Yan, Y., ve Mitzi, D. B. (2015). Thin-Film Preparation and Characterization of Cs3Sb2I9: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor. *Chemistry of Materials*, 27(16), 5622–5632. doi:10.1021/acs.chemmater.5b01989
- SD, S., GE, E., G, G., C, M., MJ, A., T, L., LM, H., A, P., ve HJ, S. (2013). Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science (New York, N.Y.)*, 342(6156), 341–344. doi:10.1126/science.1243982

- Shi, Z., ve Jayatissa, A. H. (2018). Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods. *Materials*, 11(5). doi:10.3390/ma11050729
- Shobih, S., Abdillah, R., ve Rosa, E. S. (2017). Fabrication of Hybrid Polymer Solar Cells By Inverted Structure Based on P3HT:PCBM Active Layer. *Jurnal Elektronika Dan Telekomunikasi*, 17(1), 13–18. doi:10.14203/jet.v17.13-18
- Snaith, H. J. (2013). Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21), 3623–3630. doi:10.1021/jz4020162
- Son, D. Y., Im, J. H., Kim, H. S., ve Park, N. G. (2014). 11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16567–16573. doi:10.1021/JP412407J
- Suarez, B., Gonzalez-Pedro, V., Ripolles, T. S., Sanchez, R. S., Otero, L., ve Mora-Sero, I. (2014). Recombination study of combined halides (Cl, Br, I) perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(10), 1628–1635. doi: 10.1021/jz5006797
- Sun, S., Hartono, N. T. P., Ren, Z. D., Oviedo, F., Buscemi, A. M., Layurova, M., Chen, D. X., Ogunfunmi, T., Thapa, J., Ramasamy, S., Settens, C., DeCost, B. L., Kusne, A. G., Liu, Z., Tian, S. I. P., Peters, I. M., Correa-Baena, J. P., ve Buonassisi, T. (2019). Accelerated Development of Perovskite-Inspired Materials via High-Throughput Synthesis and Machine-Learning Diagnosis. *Joule*, 3(6), 1437–1451. doi:10.1016/j.joule.2019.05.014
- Tavakoli, M. M., Yadav, P., Prochowicz, D., ve Tavakoli, R. (2021). Efficient, Hysteresis-Free, and Flexible Inverted Perovskite Solar Cells Using All-Vacuum Processing. *Solar RRL*, 5(1), 2000552. doi:10.1002/solr.202000552
- Teng, Q., Shi, T., Liao, C., ve Zhao, Y.-J. (2021). First-principles study of aziridinium tin iodide perovskites for photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(3), 982–990. doi:10.1039/d0tc03902k
- Umar, F., Zhang, J., Jin, Z., Muhammad, I., Yang, X., Deng, H., Jahangeer, K., Hu, Q., Song, H., ve Tang, J. (2019). Dimensionality Controlling of Cs₃Sb₂I₉ for Efficient All-Inorganic Planar Thin Film Solar Cells by HCl-Assisted Solution Method. *Advanced Optical Materials*, 7(5). doi:10.1002/adom.201801368
- Urbani, M., Torre, G. de la, Nazeeruddin, M. K., ve Torres, T. (2019). Phthalocyanines and porphyrinoid analogues as hole- and electron-transporting materials for perovskite solar cells. *Chemical Society Reviews*, 48(10), 2738–2766. doi:10.1039/c9cs00059c

- Wang, J. T.-W., Ball, J. M., Barea, E. M., Abate, A., Alexander-Webber, J. A., Huang, J., Saliba, M., Mora-Sero, I., Bisquert, J., Snaith, H. J., ve Nicholas, R. J. (2013). Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 14(2), 724–730. doi:10.1021/nl403997a
- Weber, S., Rath, T., Fellner, K., Fischer, R., Resel, R., Kunert, B., Dimopoulos, T., Steinegger, A., ve Trimmel, G. (2019). Influence of the iodide to bromide ratio on crystallographic and optoelectronic properties of rubidium antimony halide perovskites. *ACS Applied Energy Materials*, 2(1), 539–547. doi:10.1021/acsaem.8b01572
- Williams, R. (1960). Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 32(5), 1505–1514. doi:10.1063/1.1730950
- Yang, J., Siempelkamp, B. D., Liu, D., ve Kelly, T. L. (2015). Investigation of CH₃NH₃PbI₃ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques. *ACS Nano*, 9(2), 1955–1963. doi:10.1021/nn506864k
- Yang, Y., Liu, C., Cai, M., Liao, Y., Ding, Y., Ma, S., Liu, X., Guli, M., Dai, S., ve Nazeeruddin, M. K. (2020). Dimension-Controlled Growth of Antimony-Based Perovskite-like Halides for Lead-Free and Semitransparent Photovoltaics. *ACS Applied Materials ve Interfaces*, 12(14), 17062–17069. doi:10.1021/acsaem.0c00681
- Yin, X., Song, Z., Li, Z., ve Tang, W. (2020). Toward ideal hole transport materials: a review on recent progress in dopant-free hole transport materials for fabricating efficient and stable perovskite solar cells. *Energy ve Environmental Science*, 13(11), 4057–4086. doi:10.1039/d0ee02337j
- You, J., Hong, Z., Song, T. Bin, Meng, L., Liu, Y., Jiang, C., Zhou, H., Chang, W. H., Li, G., ve Yang, Y. (2014). Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Applied Physics Letters*, 105(18), 183902. doi:10.1063/1.4901510
- Yuan, H., Zhang, J., Yu, L., Guo, T., Zhang, Z., Wang, Y., Shang, M., Liu, X., Hu, Z., Zhu, Y., ve Han, L. (2021). 2D-MA₃Sb₂I₉ Back Surface Field for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Small Methods*, 5(6). doi:10.1002/smt.202001090
- Zafeiropoulos, N. E. (2011). Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance. In *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*. doi:10.1533/9780857092281

- Zhang, P., Yang, J., ve Wei, S. H. (2018). Manipulation of cation combinations and configurations of halide double perovskites for solar cell absorbers. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(4), 1809–1815. doi:10.1039/c7ta09713a
- Zhou, H., Shi, Y., Dong, Q., Zhang, H., Xing, Y., Wang, K., Du, Y., ve Ma, T. (2014). Hole-conductor-free, metal-electrode-free TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ heterojunction solar cells based on a low-temperature carbon electrode. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(18), 3241–3246. doi:10.1021/jz5017069

