



**SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN Cu-KATKILI
PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Feyza Nur GÜVEN

**2021
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL**

**SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN Cu-KATKILI PEROVSKİT İNCE FİLM
ELEKTROT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Feyza Nur GÜVEN

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL**

**KARABÜK
Haziran 2021**

Feyza Nur GÜVEN tarafından hazırlanan “SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN Cu-KATKILI PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 30/06/2021

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Doç. Dr. İshak Afşin KARİPER (EÜ)
Üye : Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL (KBÜ)
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Satiye KORKMAZ (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Feyza Nur GÜVEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN Cu-KATKILI PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Feyza Nur GÜVEN

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL

Haziran 2021, 58 sayfa

Bu tez çalışmasında, FTO taban malzeme üzerine kimyasal banyo depolama (CBD) ve dip-coating metodu ile oda sıcaklığında farklı oranlarda bakır (Cu) katkılanarak perovskit ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile incelenmiştir. Yüzey morfolojileri FESEM ile görüntülenmiş yine eş zamanlı kimyasal bileşimleri EDX (Energy Dispersive X-ray) analizi ile belirlenmiştir. Zamana bağlı akım-voltaj (I-V) ölçümleri Keithley 2400 sourcemeter yardımı ile alınmıştır. Her bir numune için spesifik kapasitans değerleri oda sıcaklığında ve karanlık ortamda -0,5 ile 0,7 volt aralığında 10, 25 ve 50 mV/s tarama hızlarında ölçülmüştür. Hesaplamalara göre %2 Cu katkılanan perovskit ince film elektrot yapı için spesifik kapasitans değeri en düşük tarama hızı 10 mV/s'de 761 F/g olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni ise bölgesel EDX sonuçlarına bakılarak yapı içinde çökeltme oluşmamış ve homojen bir dağılım görülmüştür. Cu-katkı oranı arttıkça, oluşan ince film elektrot yapılar içerisinde bazı bölgelerde çökelmeler

oluşmuştur ve homojenlikten uzaklaşmıştır. Yapı içinde çökelmelerin artması bantlar arasında direnç etkisi göstereceğinden yük depolama kapasitesini azaltacaktır.

Anahtar Sözcükler : Perovskit, süperkapasitör elektrot, ince film, kimyasal banyo depolama.

Bilim Kodu : 91520

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Cu-DOPED PEROVSKITE THIN FILM ELECTRODES FOR SUPERCAPASITORS

Feyza Nur GÜVEN

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Fatma MEYDANERI TEZEL

June 2021, 58 pages

In this thesis, perovskite thin films were produced by doping different amounts of copper (Cu) on the FTO substrate by chemical bath deposition (CBD) and dip-coating method at room temperature. The structural properties of these produced thin films were determined by X-ray diffraction (XRD) method, and their chemical compositions were determined by EDX (Energy Dispersive X-ray) analysis. 2D surface morphologies were visualized with FESEM. Time dependent current-voltage (I-V) measurements were taken with the help of Keithley 2400 sourcemeter. Specific capacitance values for each sample were performed in the range of -0.3 to 0.9 volts, at scanning rates of 10,25, and 50 mV/s, at room temperature, and in the dark. According to the calculations, the specific capacitance value for the 2% Cu doped perovskite thin film electrode structure was obtained as 761 F/g at the lowest scanning rate 10 mV/s. The reason for this is that by looking at the regional EDX results, no precipitation has occurred in the structure and a homogeneous distribution has been observed. As the Cu-doped ratio increased, precipitation occurred in some

regions within the thin film electrode structures formed and became far from homogeneous. Increasing precipitation in the structure will decrease the charge storage capacity as it will show resistance between the bands.

Key Word : Perovskite, supercapacitor electrode, thin film, chemical bath deposition.

Science Code : 91520

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren Sayın Hocam Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylelerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen, Erciyes Üniversitesi Eğitim Fakültesi öğretim üyesi Doç. Dr. İshak Afşin KARİPER'e teşekkür ederim.

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi tarafından KBÜBAP-18-YL-168 kodlu proje ile desteklenmiştir. Finansal destekleri için KBÜ-BAP birimine teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili aileme maddi ve manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	6
İNCE FİMLERİN ÜRETİM METOTLARI.....	6
2.1. SOL – JEL YÖNTEMİ.....	6
2.2. ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA YÖNTEMİ	9
2.3. DÖNDÜREREK KAPLAMA YÖNTEMİ (SPIN COATING).....	10
2.4. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİ (CBD).....	11
2.5. SILAR METODU	12
2.6. İYON İMPLANTASYONU.....	13
2.7. KİMYASAL BUHAR DEPOLAMA YÖNTEMİ (CVD).....	14
2.8. FİZİKSEL BUHAR DEPOLAMA YÖNTEMİ (PVD)	15
2.9. MAGNETRON PÜSKÜRTME	16
2.10. DALDIRMA İLE KAPLAMA YÖNTEMİ (DIP COATING).....	18
2.11. PEROVSKİT İNCE FİMLERLE İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMASI	19
BÖLÜM 3	27
MATERYAL VE METOT	27
3.1. İNCE FİLM KARAKTERİZASYON METOTLARI.....	27

3.1.1. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Bileşim (EDX) Analizi.....	27
3.1.2. X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı.....	29
3.1.3. Elektrokimyasal Analiz	31
3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.2.1. Numunelerin Hazırlanması ve Deneyin Yapılışı.....	31
BÖLÜM 4	35
DENEYSEL SONUÇLAR	35
4.1. PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT YAPILARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	35
4.2. PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT YAPILARIN YÜZEY MORFOLOJİLERİ VE BİLEŞİM ANALİZLERİ.....	36
4.3. PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT YAPILARIN ELEKTROKİMYASAL ANALİZİ	43
BÖLÜM 5	49
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Perovskit yapısının A, B ve X pozisyonlarında kararlı olarak bilinen kimyasal elementler.	1
Şekil 1.2.	a) A atomunun merkezinde olduğu kübik ABO_3 perovskit yapı, b) B atomunun merkezinde olduğu kübik ABO_3 perovskit yapı, c) Oksijen atomlarının oktahedranın köşelerinde olduğu BO_6 oktahedranu ile üç boyutlu kafes şeklinde perovskit yapı.....	2
Şekil 1.3.	$CH_3NH_3PBI_3$ kristal yapılarının modelleri, a) Kübik, b) Tetragonal ve c) Ortorombik.....	3
Şekil 2.1.	Sol – Jel üretimi esnasında gerçekleşen olayların şematik gösterimi	7
Şekil 2.2.	Sol – Jel oluşumu ve ürünleri.....	8
Şekil 2.3.	Elektrokimyasal kaplama yöntem şeması	9
Şekil 2.4.	Döndürerek kaplama metodu ile ince film üretim şeması	11
Şekil 2.5.	Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi şematik gösterimi [.....	12
Şekil 2.6.	SILAR yönteminin şematik gösterimi a) katyonik öncü, c) anyonik öncü, ve (b,d) deiyonize su	13
Şekil 2.7.	Plazma kaynaklı iyon implantasyonu şeması	14
Şekil 2.8.	Kimyasal buhar depolama şematik gösterimi	15
Şekil 2.9.	Fiziksel buhar depolama şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.10.	Magnetron püskürtme şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.11.	Daldırma ile kaplama şematik gösterimi	18
Şekil 2.12.	Daldırma ile kaplama işlemi sırasında akış çizgileri U_0 , geri çekme hızı, S durgunluk noktası, δ sınır tabakası ve h_0 alt tabaka üzerinde sürüklenen akışkan film kalınlığıdır	19
Şekil 3.1.	Taramalı elektron mikroskobu çalışma prensibi.....	27
Şekil 3.2.	Taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu.....	28
Şekil 3.3.	Carl Zeiss ultra plus gemini FESEM.	29
Şekil 3.4.	Bragg yasası	30
Şekil 3.5.	Rigaku Ultima IV XRD cihazı.....	30
Şekil 3.6.	Keithley 2400 Source Meter Unit (SMU) cihazı.	31
Şekil 3.7.	Manyetik Karıştırıcı’da çözündürülen perovskit çözeltisi	32
Şekil 3.8.	Bakır çözeltisi.	33
Şekil 3.9.	a) %6 Cu perovskit çözeltisi. b) %8 Cu perovskit çözeltisi.....	33

Sayfa

Şekil 3.10. Perovskit çözeltisine daldırılan FTO taban malzemelerinin perovskit ince film elektrot yapılarının depolanmış hali	34
Şekil 3.11. a) %1 Cu b) %2 Cu c) %4 Cu d) %6 Cu e) %8 Cu ilaveli perovskit ince film elektrot yapılarının depolanmış hali	34
Şekil 4.1. Katkısız ve Cu-katkılı perovskit ince filmlere ait XRD kırınım desenleri	35
Şekil 4.8. Katkısız ve katkılı perovskit ince film elektrot yapısal için döngüsel voltametri eğrileri.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Katkısız ve Cu-katkılı perovskit ince film elektrot yapılar için tarama hızına bağlı spesifik kapasitans değerleri	47
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$^{\circ}\text{C}$: derece santigrat

Ag : gümüş

Al : alüminyum

As : arsenik

Ba : baryum

Bi : bizmut

Br : brom

C : karbon

Ca : kalsiyum

Cl : klor

Cr : krom

Cs : sezyum

Cu : bakır

Ev : elektronvolt

F : flor

Ga : galyum

Gr : gram

H : hidrojen

I : akım

I : iyot

K : potasyum

Kev : kilo elektronvolt

ml : mililitre

mm : milimetre

mV : mili volt

N : azot

Nb : niyobyum
Nm : nano metre
O : oksijen
Pb : kurşun
Pc : ftalosiyenin
Pd : paladyum
S : kükürt
S : saniye
Sb : antimon
Si : silisyum
Sn : kalay
Sr : stronsiyum
Ta : tantal
V : voltaj
W : watt (vat)
Zn : çinko
Zr : zirkonyum

KISALTMALAR

APCVD : Atmosferik Basınçlı Kimyasal Buhar Depolama
CBD : Kimyasal Depolama Yöntemi
CVD : Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi
DC : Doğru Akım
DMF : Dimetilformamid
EDX : Enerji dağılımı X-ray
FESEM : Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu
FTO : Florin Kalay Oksit
IPA : Izopropil alkol
ITO : İndinyum Kalay Oksit
LCVD : Lazer Kimyasal Buhar Depolama
LPCVD : Alçak Basınçlı Kimyasal Buhar Depolama
MOCVD : Metal – Organik Kimyasal Buhar Depolama

- PCE : Güç Dönüşüm Verimliliği
PECVD : Plazma Destekli Kimyasal Buhar Depolama
PSC : Perovskit Güneş Pilleri
PVD : Fiziksel Buhar Depolama Yöntemi
RF : Radyo Frekansı
SILAR : Ardaşık İyonik Katman Adsorpsiyon ve Reaksiyonu
XRD : X Işını Kırınımı

BÖLÜM 1

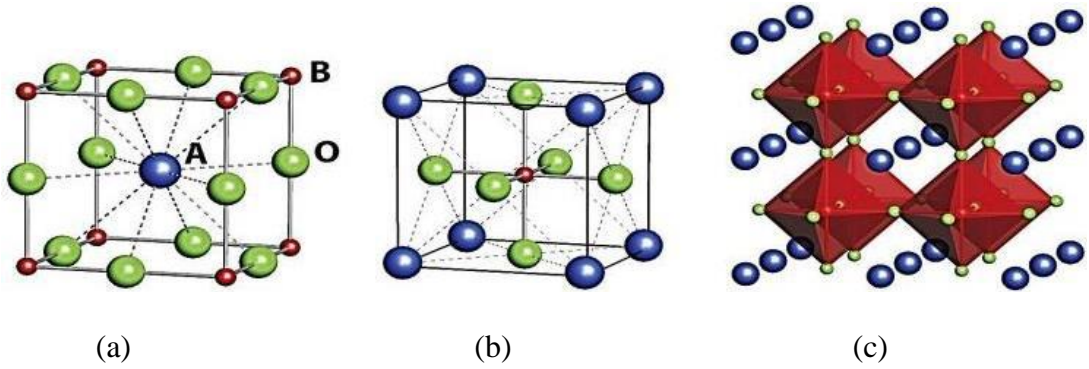
GİRİŞ

Perovskit minerali 1839'larda ilk defa Rusya'da Ural dağlarında Alman Jeolog Gustav Rose tarafından keşfedilmiştir. Rus mineralog Cont Lev Aleksevich Von Perovski bu minerali isimlendirmiştir [1]. İlerleyen zamanlarda bu yapıya yakın kristal özellik gösteren bazı kompozit yapılara da aynı isim verilmiştir. Genel olarak ABX_3 formülüne sahiptir. X anyonuna oksijen geldiğinde yapı perovskit olarak adlandırılır. Şekil 1.1' de gösterildiği gibi A ve B katyonları, alkali metal, alkali yer metalleri, geçiş metalleri ya da nadir toprak elementlerinden oluşmaktadır. A daha büyük iyonik yarıçaplı iken B daha küçük iyonik yarıçaplı pozitif iyon yüklü iyonu temsil eder [2].

A X H																					A X H	He
A Li B	Be B												X B	X C	X N	X O	X F	Ne				
A Na B	A Mg B												Al B	Si B	P	X S	X Cl	Ar				
A K B	A Ca B	Sc B	A Ti B	V B	A Cr B	A Mn B	A Fe B	A Co B	A Ni B	A Cu B	A Zn B	Ga B	Ge B	As	X Se	X Br	Kr					
A Rb B	A Sr B	A Y B	A Zr B	Nb B	Mo B	Tc B	Ru B	A Rh B	Pd	A Ag B	A Cd B	A In B	A Sn B	A Sb B	Te B	X I	Xe					
A Cs B	A Ba B	A La B	Hf B	Ta B	W B	Re B	Os B	Ir B	Pt B	A Au B	A Hg B	A Tl B	A Pb B	A Bi B	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac																				
A Ce B	A Pr B	A Nd B	A Pm B	A Sm B	A Eu B	A Gd B	A Tb B	A Dy B	A Ho B	A Er B	A Tm B	A Yb B	A Lu B									
A Th B	A Pa B	A U B	A Np B	A Pu B	A Am B	Cm	Bk B	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw									

Şekil 1.1. Perovskit yapısının A, B ve X pozisyonlarında kararlı olarak bilinen kimyasal elementler [3].

Perovskit, Kalsiyum titanat (CaTiO_3) minerali olarak adlandırılır. BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , KNbO_3 , SrTiO_3 , KTaO_3 gibi piezoelektrik (ferroelektrik) seramiklerin çoğu perovskit yapıya sahiptirler [4]. Çoğu perovskit yapıya sahip ferroelektriklerin ya $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3^{-2}$ ya da $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3^{-2}$ formüllü bileşiklerdir. Perovskit yapıda olan $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3^{-2}$ formüle sahip bileşikler ferroelektrik özellik göstermemiştir. Basit bir ABO_3 perovskiti kübik bir yapıya sahiptir. A kationların bulunduğu yer, BO_6 oktahedra köşe paylaşımli üç boyutlu yapılardan oluşmaktadır [5].

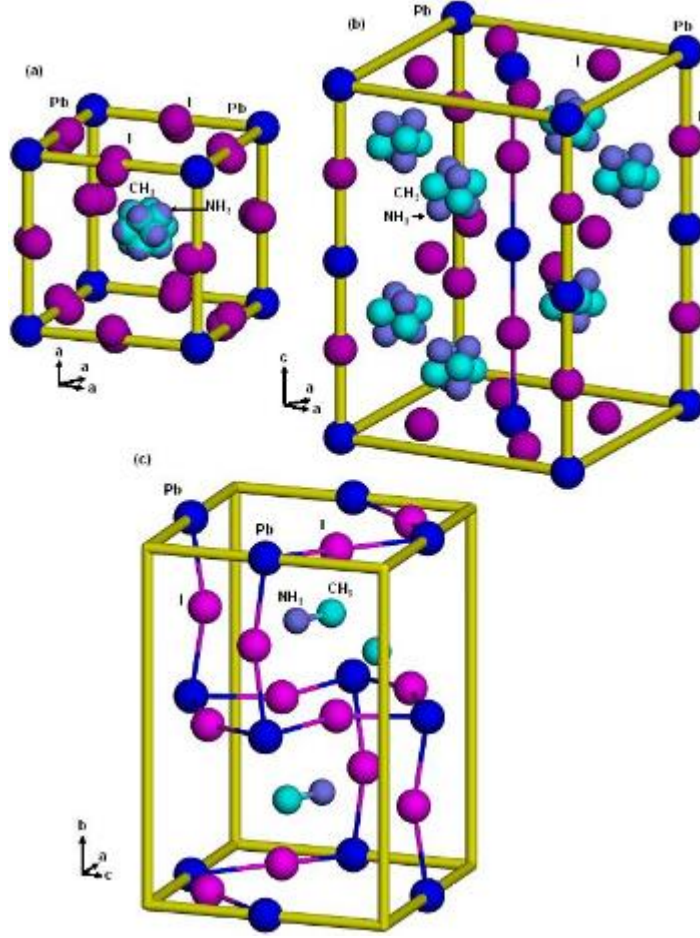


Şekil 1.2. a) A atomunun merkezinde olduğu kübik ABO_3 perovskit yapı, b) B atomunun merkezinde olduğu kübik ABO_3 perovskit yapı, c) Oksijen atomlarının oktahedranın köşelerinde olduğu BO_6 oktahedranu ile üç boyutlu kafes şeklinde perovskit yapı [1].

Kristal yapıların geometrik stabilitesini ve bozulmasını değerlendirmek için Goldschmit tolerans faktöründen yararlanılmaktadır.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

Denklemden R_A , R_B ve R_O sırası ile A iyonu, B iyonu ve oksijen için iyonik yarıçapı göstermektedir. Atomların ideal yapı kübik paketleme için $t=1$ olmalıdır. Goldschmit faktörü 0,8 ve 1 arasında bir değer aldığı anda ise düzgün perovskit yapı kabul edilmektedir. $t \neq 1$ sapma arttığında geometrik gerilmeler ve kristal distorsiyonlar ortaya çıkmaktadır [6,7]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit yapısı kübik, tetragonal ve ortorombik olmak üzere üç çeşit kristal yapısı vardır [8]. Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kristal yapılarının modelleri, a) Kübik, b) Tetragonal ve c) Ortorombik [8].

Geleneksel perovskitlerin aksine organik – inorganik metal halojenür perovskitler (MAPbX_3 , $X=\text{I}$, Br ve Cl), düşük maliyetli, yüksek absorpsiyon katsayısı, düşük radyasyon gibi mükemmel fotoelektrik özelliklere sahiptir [9]. Bu özelliklerinin yanı sıra, metal halojenür perovskitlerin sentezlenmesi kolay ve daha az maliyetlidir. Güneş spektrumunda 800 nm'den fazla absorpsiyona sahip olduğundan mükemmel bir ışık toplayıcı görevi görmektedir [10]. Perovskit malzemeler, ayarlanabilir bant aralığı ve geniş bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduğundan elektrolüminesans, fotodetektör ve güneş pili uygulamalarında yaygınca kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda dördüncü nesil fotovoltaik teknolojisinde perovskit güneş pilleri (PSC) kısa zamanda yüksek güç dönüşüm verimliliğine (PCE) ulaşmayı başarmıştır [11,12]. Yakın zamanda kaydedilen perovskit güneş pillerinin verimi yaklaşık %25'e kadar ulaşmıştır [13]. Bu oran, doğal kararsızlığına, suya, oksijene ve ultraviyole ışınlarla

maruz kaldığında bozulmalara yol açtığını göz önünde bulundurursak şimdiye kadar kaydedilen en yüksek değer olduğu gözlemlenmiştir [12,13].

Optoelektronik ve mikro elektronik endüstrinin temelini oluşturan ince filmler, ilk olarak 1979 yılında D.Carlson ve C.Wronski tarafından amorf güneş hücreleri üreterek %2,4'lük bir güç dönüşüm verimliliği elde edildiğini kaydetmişlerdir [14]. İlerleyen yıllarda en çok çalışılan alanlardan biri olmuştur. Teknolojik gelişmelerin ilerlemesi ile fotovoltaik teknolojisi yarıiletken ince filmlerin, yüksek dönüşüm verimliliği ve düşük maliyetli üretim yöntemlerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Genel olarak bir taban malzeme üzerine büyütülen ince filmler, taban malzemenin tek başına sağlayamadığı çeşitli özellikleri ile elektronik aygıt teknolojisinin de kullanılırlar.

Perovskit ince filmler yüksek taşıyıcı hareketliliği ve uzun taşıyıcı ömre sahip olduğundan tatmin edici bir güç dönüşüm verimliliğine sahiptir [15]. Araştırmalar sonucu perovskit malzemelerin verimi son dönemlerde laboratuvar ortamında yaklaşık maksimum %31 verimliliğe ulaşmıştır.

Bu çalışmadaki amacımız, FTO (florin kalay oksit) taban malzeme üzerine farklı oranlarda bakır (%Cu=1,2,4,6,8) katkılanarak perovskit çözeltisi hazırlanacaktır. Ekonomik ve basit bir yöntem olan Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi ve Dip – Coating metodu ile ince filmler üretmektir. Hazırlanan perovskit ince filmlerin yapısal özellikleri, yüzey morfolojileri ve bileşim analizleri sırası ile XRD, FESEM ve EDX ile incelenmiştir. Süperkapasitör özellikleri ise zamana bağlı akım-voltaj (I-V) ölçümlerinden yararlanılarak kapasitans-voltaj (C-V) değerleri hesaplanarak ortaya konulmuştur.

Bu bölümde perovskitler, kullanım alanları ve ince filmler hakkında kısa bir bilgi verilmiştir. İkinci bölümde perovskit ince filmlerin üretim yöntemleri ve literatür taraması hakkında bilgi verilecektir. Üçüncü bölümde ise malzeme ve metot bilgileri, bir deneyin nasıl yapıldığı hakkında geniş bir bilgiye yer verilecektir. Dördüncü bölümde ise yapılan analizler sonucunda elde edilen verilerle birlikte, bu verilen

grafikleri ve çizelgeleri incelenecektir. Çalışmanın son bölümü olan, beşinci bölümde ise sonuçlar ve öneriler yer alacaktır.

BÖLÜM 2

İNCE FİLMLERİN ÜRETİM METOTLARI

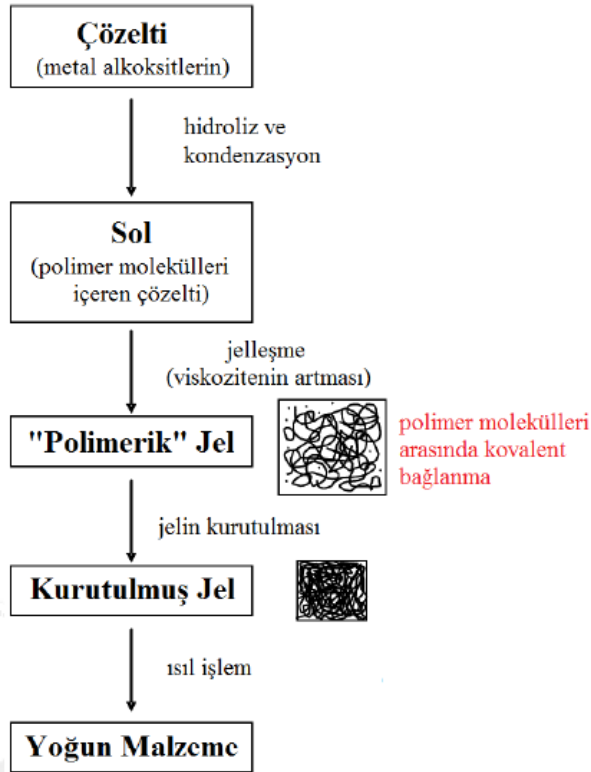
Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirerek yeni mühendislik malzemeleri üretmek bilim adamlarının odak noktası olmuştur. İnce filmler yüzey ve taban malzemesinin tek başına sağlayamadığı özellikleri bir araya getirerek üstün özellikleri göstermesi ilkesine dayanmaktadır. Yüzey işlemleri ile malzemelere optik, elektriksel, manyetik, termal, kimyasal özellikler gibi performans arttırıcı özellikler kazandırılmaktadır. İnce film kaplama metotları uygulama biçimine göre kimyasal ve fiziksel olarak temelde ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel yöntemler malzemelerin buharlaştırılması ile film yüzeyinde ince bir katman oluşturulur. Kimyasal yöntem de ise, kimyasal reaksiyon, elektrik akımı veya termal etki ile ince film oluşumu gözlenir. Yüzeye uygulanan kaplama kalınlığına göre ince film kaplama ve kalın film kaplama yapılması mümkündür.

2.1. SOL – JEL YÖNTEMİ

Sol-jel işlemi çözüldüden yola çıkılarak seramik, cam ve kompozitlerde üretim yöntemlerine verilen genel tekniktir. Aynı zamanda ince filmlerde yaygın olarak kullanılan çözelti biriktirme işlemlerinden biridir. Sol-jel işlemi sırasında sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş vardır. Daha sonra sol, belirli koşullar altında bir jel halinde yoğunlaştırılarak üç boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı oluşması esastır.

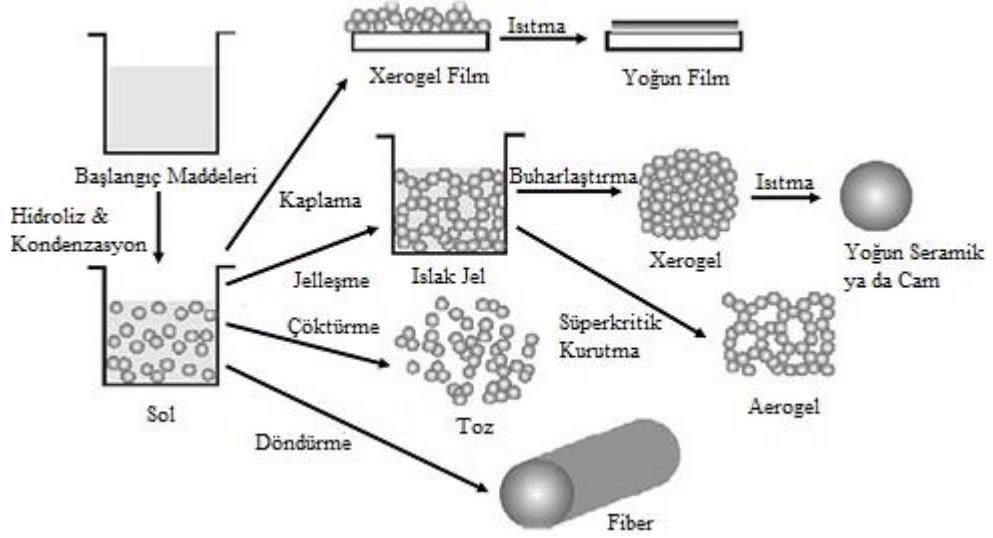
Sol-jel üretiminde genel olarak üç adım vardır. Birincisi, sol'un hazırlanması, hidroliz ve yoğunlaşma ile sol parçacıkları oda sıcaklığında reaksiyona girer. İkinci olarak, solventin substrat üzerine püskürtülmesi, daldırılması veya döndürerek alt tabakaya çökmesi suretiyle kaplama işlemi yapmak. Üçüncü ve son adım olarak, kristal ve yoğun kaplamalar oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda biriktirme sonrası ısıtma işlemi uygulanır [16].

Sol hazırlanırken başlangıç malzemesi olarak metal alkoksitler, çözücü ve katalizörler kullanılır. Sol-jel oluşumunda hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucunda oluşur. Sol-jel yönteminde jelleşmenin oluşması Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Jelleşme sonucunda makro partikül oluşturmak için kolloidal partiküller ve yoğunlaşan metal türleri genişleyerek büyür ve birbirlerine bağlanırlar [17]. Sol-jel reaksiyonları kontrol edilerek jelleşme olayı kontrol edilebilmektedir.



Şekil 2.1. Sol – Jel üretimi esnasında gerçekleşen olayların şematik gösterimi [18].

Jel katı gibi görünmesine rağmen ıslak bir çözeltilerdir. Şekil 2.2’de gösterilen farklı jel türleri mevcuttur. Jel içindeki alkol ve su gibi maddeler ısıtılarak uzaklaştırıldığında jel büzülür, yüksek gözeneklilik içeren kuru jel olarak adlandırılan katı oluşur. Kuru jellerin ısıtılması ile yoğun ve tok seramik malzeme elde edilir. Sol çöktürüldüğünde ultra ince ve düzgün seramik tozları elde edilir [17,18].



Şekil 2.2. Sol – Jel oluşumu ve ürünleri [19].

Sol – jel yöntemi malzemelerin kimyasal dayanıklılığın artırılması, malzemeleri dış etkilere karşı koruma, nem stabilitesini artırma, camlarda buzlanma ve buğulanmaya karşı koruma, gözenekli film oluşturma, gibi özellikler kazandırmak amacıyla kaplama, savunma, otomotiv, elektronik ve beyaz eşya sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır [17]. Cam üzerine nano boyutta TiO_2 ve SiO_2 kaplama sağlamaktadır.

Sol-jel yöntemi kendi arasında daldırma, döndürme, püskürtme elektroforez, termoforez, yerleştirme ve karışık yöntem olarak altı farklı uygulama şekli vardır. Sol-jel yöntemi diğer vakumsuz hazırlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında kimyasal homojenliği artırılabilir [20].

Sol – jel yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

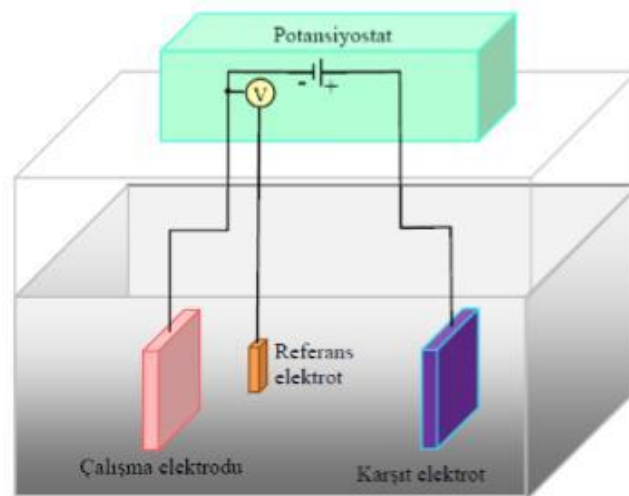
1. Düşük sıcaklıklarda uygulanır.
2. Kaplanan film kalınlığı kontrol edilebilir düzeydedir.
3. Diğer ince film kaplama yöntemlerine göre uygulaması kolaydır.
4. Homojen yapı oluşur.

Dezavantajları:

1. Sol hazırlamada kullanılan kimyasallar pahalı ve ulaşımı zordur.
2. Kaplama esnasında madde kaybı çoktur.

2.2. ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA YÖNTEMİ

Elektrokimyasal kaplama yöntemi, kimyasal ince film kaplama yöntemlerinden biridir. Bir çözelti içerisinde malzemenin iletken bir taban malzeme üzerine elektrik akımı ile kaplanma prensibine dayanmaktadır. Elektrokimyasal kaplama metodunda çözeltinin bulunduğu hücre, referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotu bulunur. Şematik olarak Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Referans elektrot daldırılan çözeltiden etkilenmez, sabit bir potansiyeli vardır. Miktar sadece sıcaklık ile değişebilir. Referans elektrotlar, kimyasal çözeltiye karıştırılmadan, uzun ömürlü, kararlı ve dış yüzeyi dayanıklı olmalıdır. Genellikle referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür veya civa/civa klorür'den yapılmaktadır. Çalışma elektrodu yüzeydeki çözelti maddelerini indirger veya yükseltgendiği elektrottur. Karşıt elektrot yardımcı elektrottur yani, hücre içindeki akımın iletilmesini sağlar. İletkenlik değeri yüksek olan altın veya paladyum metallere yapılır ve çift halinde kullanılır [21].

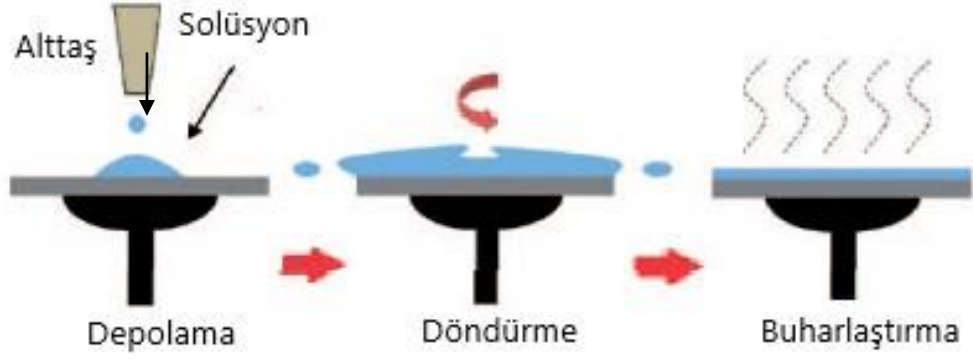


Şekil 2.3. Elektrokimyasal kaplama yöntem şeması [22].

Kaplama esnasında çözeltiye uygulanan potansiyel enerjinin etkisiyle, çözelti de bulunan kaplanacak malzemeler iyonize edilir ve hedef iletken yüzeye yönlendirilmektedir. Çözeltiye uygulanan potansiyel enerji, çözeltinin sıcaklığı ve taban malzemenin yüzey büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Yüzey büyüklüğü ve morfolojisi kontrol edilebilir. Çözeltiye uygulanan gerilim ya da iyon akım yoğunluğu kontrol edilebilir. Çözelti derişimi, sıcaklığı, iyon akım büyüklüğü, kaplanması istenen yüzey büyüklüğü, kaplama süresi ve çözeltinin pH dengesi kontrol edilerek istenen ince film kalınlıkları elde edilebilir.

2.3. DÖNDÜREK KAPLAMA YÖNTEMİ (SPIN COATING)

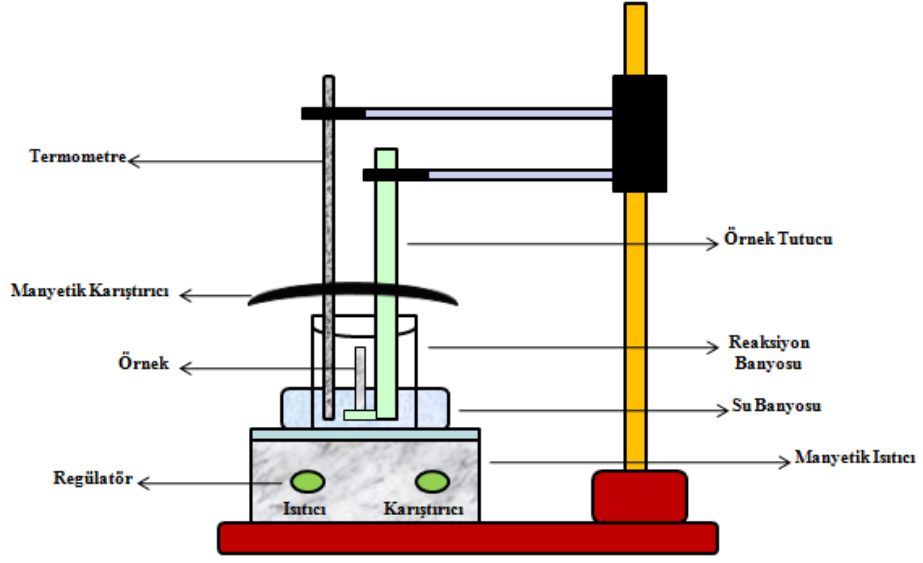
Şekil 2.4'te gösterildiği gibi döndürerek kaplama yönteminde elde edilecek film çözeltisi, taban malzeme üzerine aktarılır. Taban malzeme daha sonra kaplama malzemesini merkezkaç kuvveti ile yaymak için yüksek bir hız ile döndürülür. Uygulanan çözelti genellikle uçucudur ve yüksek hız ile döndürüldüğünde buharlaşır. Döndürerek film kaplama yöntemi inorganik, organik ve inorganik/inorganik çözeltiler ile uygulanabilir. Diğer ince film üretme yöntemleri ile karşılaştırıldığında vakumsuz ortamda uygulanması, üretim parametrelerin çeşitliliği, ucuz ve kolay bir yöntem olmasından dolayı çok katmanlı ince film üretiminde oldukça yaygındır. Çözelti derişimi, kaplama sayısı, kaplama süresi ve tavlama sıcaklığı değişkenliği ile deney kolayca kontrol edilebilir. Tek aşamalı olarak kaplanabildiği gibi bir den çok aşamalı olarak da ince film katmanı elde etmek mümkündür. Döndürerek kaplama yöntemi, küçük alan perovskit ince filmlerin üretiminde büyük başarı elde etmiştir. J. Lee ve arkadaşları [23], tek aşamalı döndürerek kaplama yöntemi ile 1 cm'lik boşluksuz perovskit ince film elde ederek güç dönüşüm verimini % 17,04 olarak kaydetmiştir.



Şekil 2.4. Döndürerek kaplama metodu ile ince film üretim şeması [24].

2.4. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİ (CBD)

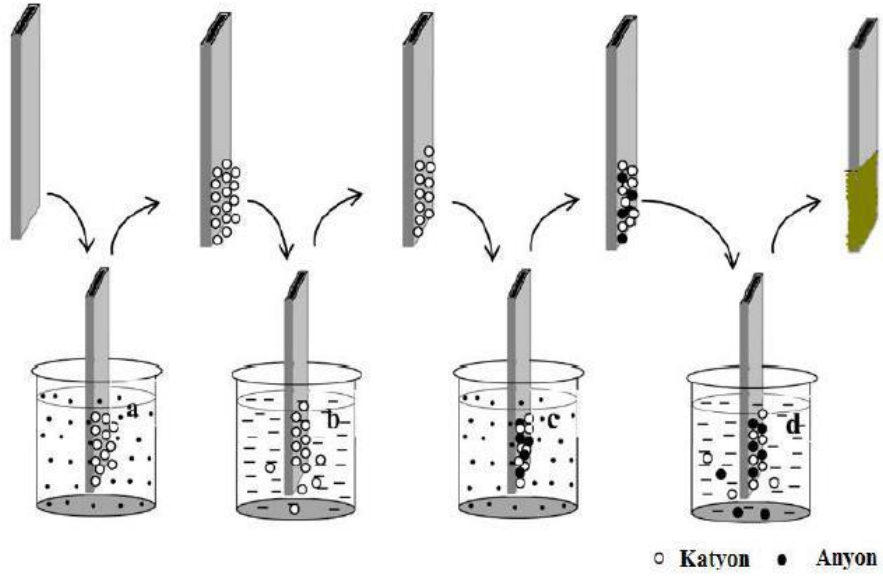
İnce film üretim yöntemlerinden biri olup, diğer yöntemlere göre ucuz, kolay ve uygulaması erişebilir olmasından dolayı yaygın kullanılan bir yöntem olmuştur. Kimyasal banyo depolama yöntemi, film oluşturacak çözeltideki iyonların reaksiyonların yavaşlatılması esasına dayanır. Kimyasal maddeler kullanılarak uygun konsantrasyona sahip çözelti elde edilir ve uygun sıcaklıkta uygun taban malzemeler üzerine film tabakası elde edilmiş olur [25]. Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Film kalınlığı ve kalitesi, çözeltilerin pH değerine, sıcaklığa, reaksiyon süresine, çözücü derişimine, kullanılan katalizör özelliğine, kurutma sıcaklığı ve süresine, tavlama sıcaklığı ve süresine doğrudan bağlıdır [26].



Şekil 2.5. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi şematik gösterimi [26].

2.5. SILAR METODU

SILAR, substrat yüzeyindeki ardışık reaksiyona dayanmaktadır. SILAR yöntemini diğer üretim yöntemlerinden farklı olarak, ucuz, daha verimli, vakumsuz ortamda olması, kaplama hızı ve kalınlığı kontrol edilebilir düzeydedir, taban malzemenin boyutlarında ve yüzeyde hiçbir sınırlama olmaması onu diğer yöntemlerden ayrıcalıklı kılmıştır. Uygun olarak temizlenen taban malzemeler, katyonik ve anyonik başlatıcı çözeltiler içerisinde ayrı ayrı daldırılır. Her daldırma da taban malzeme üzerine yüzeyde biriken zayıf ve reaksiyona girmeyen iyonların uzaklaştırılması için deiyonize su içerisinde çalkalanır. Bu adımlar SILAR yöntemi olarak adlandırılır [27]. Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. SILAR yönteminin şematik gösterimi a) katyonik öncü, c) anyonik öncü, ve (b,d) deiyonize su [28].

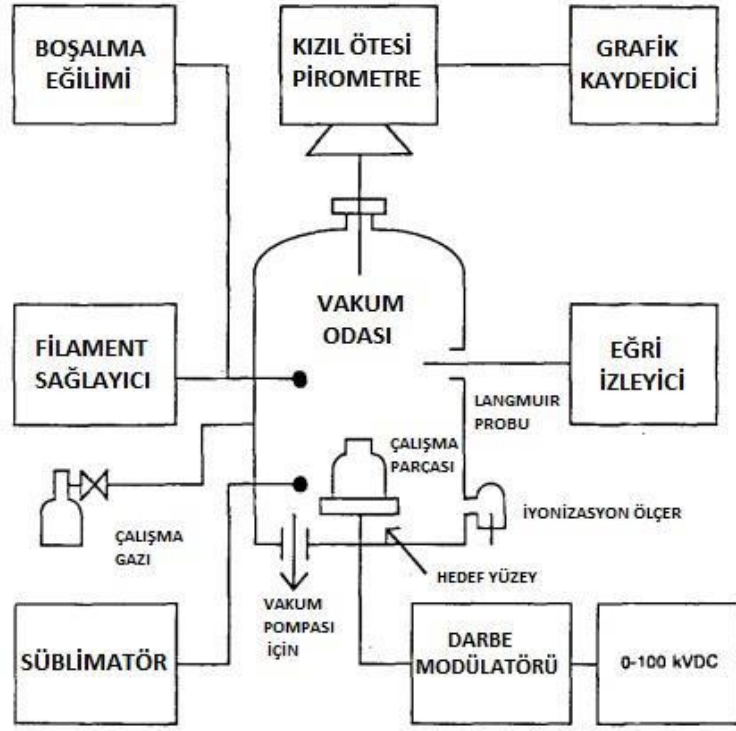
Her yöntemin bir dezavantajı olduğu gibi bu yönteminde bazı dezavantajları mevcuttur. Gaz fazı büyütürken uzun zaman almaktadır. Büyütülen film yüzeyinde oksijen kirliliği ister istemez oluşmaktadır. Çözeltilerde aşırı anyon veya katyon olduğunda dayanıksız taban malzeme kullanılamaz.

O. Daoudi ve arkadaşları [29], SILAR yöntemi ile cam tabaka üzerine CuO biriktirmişlerdir. Biriktirme döngülerinin etkisini araştırmak için 20, 30, 40 ve 50 kez tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon süresi 30 sn, reaksiyon süresi 30 sn olarak belirlenmiştir. SEM analiz sonucuna göre taban malzeme üzerinde homojen bir şekilde kaplandığı kanıtlanmıştır. Film kalınlıkları 44 nm ve 166 nm arasında değişkenlik göstermiştir. Optik bant aralığı enerjisi 1,92 V'den 1,69 V'ye düştüğü bulunmuştur. Sonuç olarak üretilen filmler güneş pillerinde emici tabaka olarak kullanılabilir düzeydedir.

2.6. İYON İMPLANTASYONU

İyon implantasyonu ince film ve metal kaplama teknolojilerinde, yüzey özelliklerini değiştirmek için kullanılan yüksek teknolojlili bir üretim metodudur. Bu yöntemde katman oluşturulmaz, malzemelerin özelliklerini geliştirmek amaçlı seçilmiş iyonize

partiküllerin yüzey tabakasına girmesi ile fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilir. İşlem havası alınmış vakumsuz ortamda, düşük sıcaklıkta iyon demetlerinin yüksek gerilim ile malzeme yüzeyine enerji bombardıman edilerek nüfuzu sağlanır [30,31]. Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



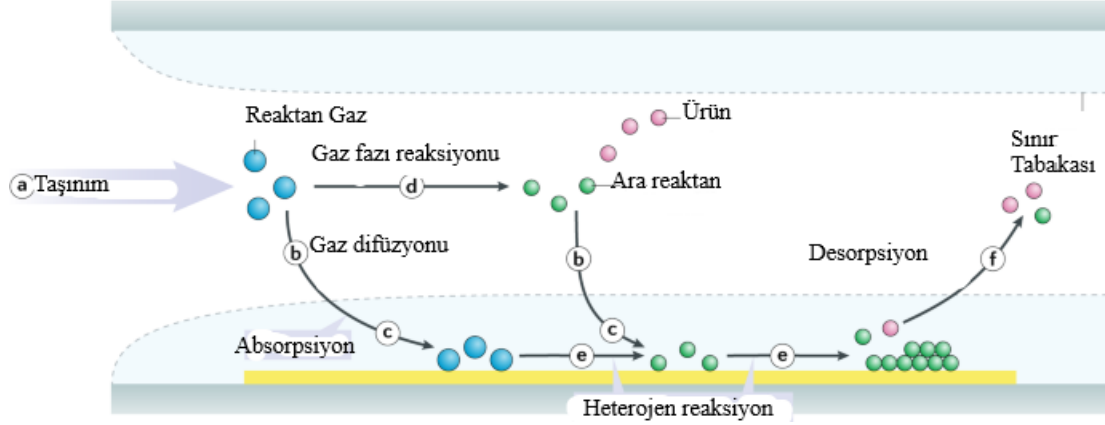
Şekil 2.7. Plazma kaynaklı iyon implantasyonu şeması [31].

İyon implantasyonu yüzey özellikleri kazandırırken aynı zamanda yapıda meydana gelebilecek yüzey oksidasyonunu ve boşlukları önlemektedir. Lakin yöntem iyi bir vakum sistemi gerektirir ve ilk kurulum maliyeti çok yüksektir [32,33].

2.7. KİMYASAL BUHAR DEPOLAMA YÖNTEMİ (CVD)

Kimyasal buhar depolama, yüksek kaliteli ince filmler üretmek için yaygın olarak kullanılan bir kaplama metodudur. Kapalı bir ortamda ısıtılmış substrat yüzeyine taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan buharın film tabakası ile kaplanması prensibine dayanmaktadır. Kaplama kalınlığı 10 nm’den ince olup çalışma sıcaklığı 850-1100 °C arasında değişmektedir [34,35]. Yüksek sıcaklıkta

gerçekleştiği için yüzeye mükemmel bir bağlanma söz konusudur. Şekil 2.8’de kimyasal buhar depolama yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [36].

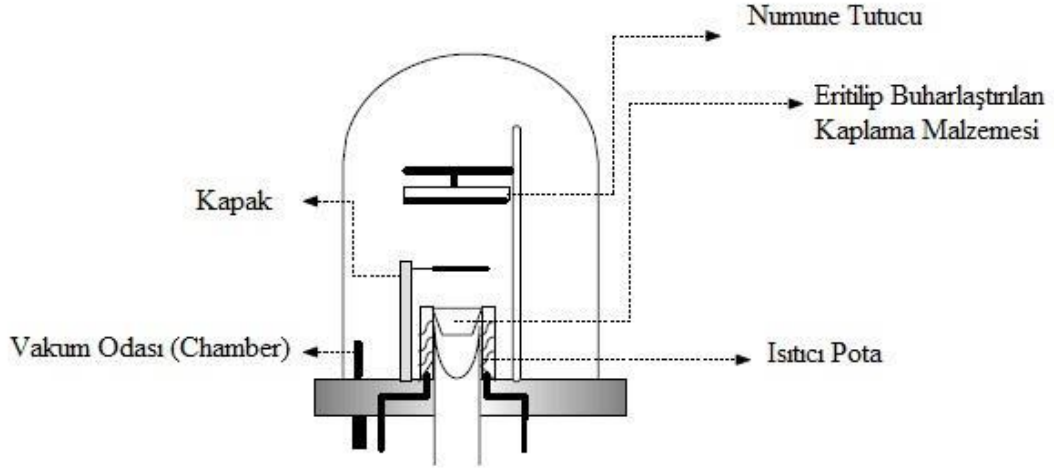


Şekil 2.8. Kimyasal buhar depolama şematik gösterimi [37].

Deneyin yapılış şekline göre ve kullanım amacına göre kendi arasında 5’e ayrılmaktadır. Atmosferik basınçlı kimyasal buhar depolama (APCVD), Alçak basınçlı kimyasal buhar depolama (LPCVD), Metal – organik kimyasal buhar depolama (MOCVD), Plazma destekli kimyasal buhar depolama (PECVD), Lazer kimyasal buhar depolama (LCVD)’ dir. Yarı iletken teknolojisinde sıklıkla kullanılan bu yöntem, kompozit malzemeler, optik fiberler ve seramik asıllı kaplamalarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.8. FİZİKSEL BUHAR DEPOLAMA YÖNTEMİ (PVD)

Fiziksel buhar depolama yöntemi seramik ince film kaplamalarını aşınmaya karşı dayanıklılığı arttırmak için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Kapalı bir vakum ortamında ($\sim 10^{-5}$ Pa), ısıtıcı kullanılarak buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomların yüzeyden koparılması ve kaplama yüzeyine, atomsal veya iyonik olarak ince bir katman halinde depolanması prensibine dayanmaktadır [26]. Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Fiziksel buhar depolama şematik gösterimi [38].

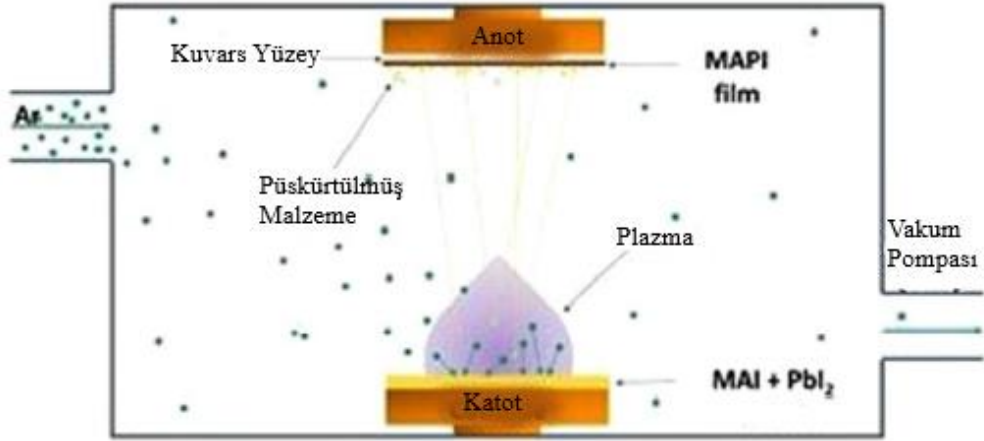
Fiziksel buhar depolama işlemleri yüksek vakum ortamında gerçekleştirilmektedir. Ti, Cr, Zr, ve AlCr, AlTi gibi alaşımların nitrür, karbürler ve karbonitridlerden oluşan kaplamalar ince film depolanması ile oluşur. Yaygın işlem sıcaklığı 250-450°C arasında değişmektedir. Kaplama kalınlığı 2 ile 5 nm arasında olabilmektedir. Fiziksel buhar depolama yöntemi, yapılış şekline göre buharlaştırma, sıçratma ve plazma oluşturma olarak üç şekilde yapılabilmektedir. Kimyasal banyo depolama yöntemine göre, daha düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı sağlayarak hız çeliklerinde, yapıda meydana gelebilecek bozulmalar olmadan kaplama imkânı sunmaktadır [34].

2.9. MAGNETRON PÜSKÜRTME

Yeni nesil hibrit organik – inorganik perovskit ince filmleri için verimli ve basit bir üretim metodudur. Geniş alan depolanması için diğer yöntemlerden daha uyumludur. Deneyi sağlayan parametlerin ince kontrolü ile depolanmış filmlerin saflığının sağlanması ve yüksek derecede perovskit kristalleşmesi sağlanır [39].

Magnetron püskürtme doğru akım (DC) veya radyo frekansı (RF) gibi bir çok tür içermektedir. Manyetik alan ile elektrik alan arasındaki etkileşim, elektronların hedef yüzeyinin yakınında dönmesine neden olan elektronların argon gazına çarpma olasılığını arttırırlar. Üretilen iyonlar püskürtülerek elektrik alan etkisi ile hedef yüzeye çarpar [40]. Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

S. Bonomi ve arkadaşları [39], tek kapta hibrit perovskit filmler üretmek için magnetron püskürtme ile ince film biriktirilmesini rapor etmişlerdir. Katottan RF magnetron püskürtülen iyonlar anotta yüzey üstüne tutunmuşlardır. Biriktirmeler, 40 W'lık bir RF gücünde argon gazının 2×10^{-2} mbar basınç ile DC modunda püskürtme gazı olarak gerçekleştirilmiştir. Oluşan filmler, tetragonal MAPI ile uyumlu kristal yapıya sahip olduğu XRD sonuçlarıncı kanıtlanmıştır. Film kalınlıkları 200-340 nm arasında değişmektedir.

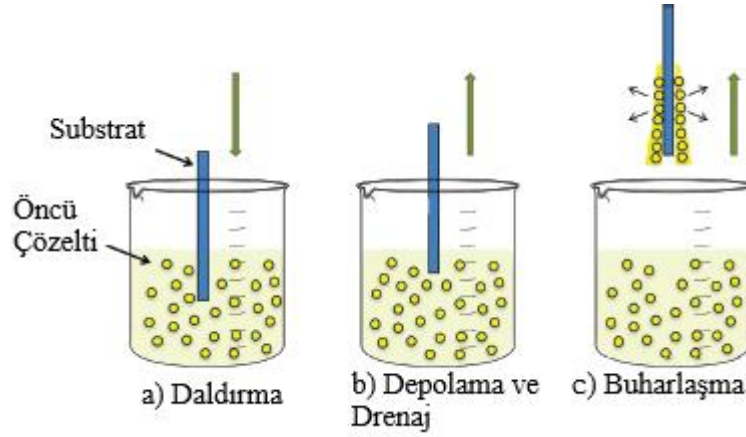


Şekil 2.10. Magnetron püskürtme şematik gösterimi [39].

Magnetron püskürtme yöntemi, elektrokaplama veya fiziksel buhar biriktirme gibi geleneksel yöntemlere göre çok daha belirgin üstünlüklere sahiptir. Çevreye duyarlı bir yöntemdir. Düşük sıcaklıkta çalışır, tekrarlanabilir, kaplanan malzemede yüksek saflık gibi avantajlara sahiptir [41].

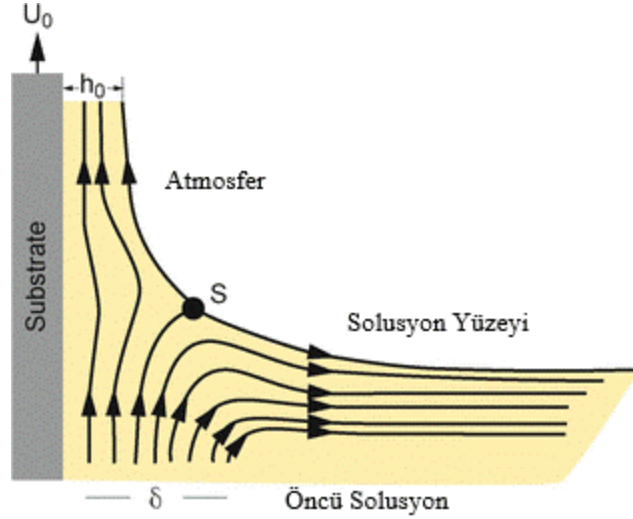
2.10. DALDIRMA İLE KAPLAMA YÖNTEMİ (DIP COATING)

Daldırma ile kaplama yöntemi, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında uygulanması basit, üretim maliyeti ve cihaz maliyeti daha ucuz, oda koşullarında gerçekleştirilebilen kaplama yöntemidir [42]. Yoğun ve düzenli gözenekli çeşitli ince film mikro yapılarının kontrollü üretimini mümkün kılmaktadır. Kaplanacak substrat hazırlanan çözücü solüsyonuna daldırılması ve sonrasında kontrollü sıcaklık ve atmosferik koşullar altında iyi ayarlanmış bir geri çekme işlemi olarak tanımlanmaktadır [43]. Daldırma – çekme döngüsü istenilen film kalınlığı elde edilene kadar devam eder. Şekil 2.11’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Daldırma ile kaplama şematik gösterimi [44].

Film kalınlıkları, Şekil 2.12’de gösterildiği gibi yüzey gerilimi (kılcal kuvvetler), yerçekimi ve viskozite arasındaki çekişmeye bağlıdır.



Şekil 2.12. Daldırma ile kaplama işlemi sırasında akış çizgileri U_0 , geri çekme hızı, S durgunluk noktası, δ sınır tabakası ve h_0 alt tabaka üzerinde sürüklenen akışkan film kalınlığıdır [45].

2.11. PEROVSKİT İNCE FİMLERLE İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Perovskitlerin yük taşıyıcı hareketliliği ve absorpsiyon katsayısı, ayarlanabilir bant aralığı, uzun yük difüzyon uzunlukları, düşük eksiton bağlama enerjisi ve geniş ışık absorpsiyon dalga boyu gibi avantajlı özelliklere sahiptir. Bu yüzden, iletkenlik, manyetik, dielektrik, piezoelektrik, piroelektrik gibi özellikler gösterdiğinden uygulama alanı oldukça geniştir. Genelde güneş pili uygulamalarında kullanılsa da süperkapasitör olarak kullanımı çok nadirdir. Literatürde perovskit malzemelerin performans özelliklerini arttırmak için birçok çalışma yapılmıştır.

L.Chen ve arkadaşları [46], fotonun geri dönüşüm etkisini göz önüne alarak perovskit ince filmlerin verim sınırına nasıl ulaştığını araştırmışlar. Bu araştırma sonucunda, perovskit hücrelerinde açısız kısıtlama olmadan ve Galyum Arsenit (GaAs) hücrelerinin varlığında verimlilik sınırı yaklaşık %31 olarak kaydedilmiştir. Schocley ve Queisser tarafından yapılan detaylı denge modeli ile güneş pillerinin maksimum güce ulaşmışlardır. Taşıyıcılar Maxwell-Boltzman istatistiklerine uyarak, elektron delikleri yarı Fermi seviyeleri hücre boyunca eşit olarak bölünür ve bölünmüş bölme uygulanan voltaja eşittir. Perovskit materyali doğrudan bant aralığına sahiptir. Bu nedenle Auger rekombinasyonu yeterince bastırılmış ve

deneysel sonuçlarla doğrulanmıştır. Bir foton absorbe edildiğinde, bir elektron hol çifti üretir ve bir elektron hol çifti yeniden birleştiğinde, bir foton üretir. Sonuç olarak; perovskit hücrenin verim sınırı yaklaşık %31'dir ve Shockley-Queisser sınırına (%33) yakındır. İnce film perovskit hücrelerinin verimliliğini arttırmada, perovskit güçlü bir optik absorpsiyona sahiptir. İyi tasarlanmış bir açılma kısıtlama tasarımı dokulu ince filmlili perovskit hücrenin (200 nm) Shockley-Queisser sınırına ulaşmasını sağlamaktadır.

S.Adjoktse ve arkadaşları [47], tarafından yapılan araştırmada, görünürden kızılötesine yakın ve optik olarak pompalanan lazerlerden düşük eşikli emisyonuna sahip perovskit LED'ler elde etmişlerdir. Metal halojenür perovskitlerin bant aralığının ayarlanabilmesi, kusur toleransının olması, yüksek fotoluminesans verimliliği ve renk saflığı emisyonunun yüksek olması gibi kimyasal özelliklere sahip olduğundan, katı hal aydınlatma ve lazer uygulamaları için umut verici olmuştur. Küçültülmüş tane boyu ışınımsal rekombinasyon oranını artırırken, fotoluminesans kuantum verimi düşüktür. Bu nedenle düşük uyarımda radyatif rekombinasyonun artırılması LED'ler için kritiktir. Perovskit ince filmlerin yüzey pasivasyonu ve taşıyıcı enjeksiyon dengesi sağlandığında kaçak akımları azaltıldığı gözlemlenmiştir.

Kurşun – halojenür perovskit malzemeler optoelektronik ve fotovoltaik uygulamalar için, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı araştırma topluluklarının ilgisini çekmiştir. Öte yandan kurşun toksisitesi ve düşük materyal stabilitesi onu ticarileştirmekten alıkoymaktadır. P. Mahajan ve arkadaşları [48], kalay bazlı kurşunsuz perovskit ince filmleri araştırmışlardır. Kurşun yüksek yoğunluk, yüksek erime noktası, korozyon direnci, süneklik ve işlenebilirlik gibi özgün özelliklere sahiptir. Bugüne kadar, kurşun – halojen perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği %25,2 olarak kaydedilmiştir. Fakat bu kadar avantaja rağmen toksik yapı ve nemli koşullarda ele alınan istikrarsızlık sorunları ciddi birer problemdir. Bu yüzden araştırmacıların çoğu perovskitte kurşun için uygun bir ikame bulma yönündedir. $MASnI_3$, $FASnI_3$, $CsSnI_3$ ve karışık katyon bazlı perovskit filmler geliştirmeye açık olduğu kaydedilmiştir. Kalay bazlı kurşunsuz perovskit için yetkin ve potansiyel bir aday olarak, $CsSnI_3$ gösterilmiştir. Kaydedilen güç dönüşüm

verimliliği %12,96 olarak bildirilmiştir. Lakin bant aralığı daralması sonucunda ortaya çıkan etkileri tam anlamıyla tolere edememektedir. Bu nedenle gerçek hayatta fizibilite sergileyebilmek için daha iyi performans ve istikrar göstermesi gerekmektedir. Film kalitesi iyileştirme süreçleri ve uygun üretim teknikleri ile geliştirmeye açık olduğu bariz bir şekilde bellidir.

M.Perez ve arkadaşları [49], metilmonyum kurşun iyodür perovskit ince filmler için iki aşamalı bir yöntemi rapor etmişlerdir. Başlangıçta PbS ince filmler, GaAs üzerine yerleştirilmiş. Sonrasında PbS filmleri, poliodid çözeltileri ile PbI₂ dönüştürülmüştür. İkinci dönüştürme esnasında filmlerin, metilmonyum kurşun iyodür çözeltileri ile reaksiyona sokularak MaPbI₃ morfolojisi elde edilmiştir. Çözücü polaritesinin artması ile dönüşüm kontrol edilebilir düzeyde olmuştur. Sürekli ve yapışkan perovskit filmler için tekrarlanabilir şekilde elde etmek için dönüşüm parametreleri oldukça önem arz etmektedir. PbI₂ delik bloke edici olarak görev yapmakta ve böylece rekombinasyonu düşürerek hücre verimliliğini arttırmaktadır. İki aşamalı yöntem, uygulama işlemleri kolaydır ve basınç veya sıcaklık koşulları göstermemektedir. Yüksek performanslı güneş pilleri için kaliteli perovskit sentezi sağlamaktadır.

Darbeli lazer biriktirme yöntemi, karmaşık perovskit ince filmlerin sentezi için ideal bir yöntem olarak kabul edilmektedir. N.Sata ve arkadaşları [50], BaZrO₃ ve SrZrO₃ tipli perovskit ince filmlerin substrat ısıtması olmadan çökeltmesini raporlamışlardır. Darbeli lazer biriktirme yönteminde alt tabaka sıcaklığı genellikle 600 – 900°C aralığındadır. Bu oksitler, oda sıcaklığında, yani substrat ısıtması olmadan, darbeli lazer biriktirme yöntemi ile biriktirildiğinde amorf faz elde edilebildiği ve yüksek sıcaklık işleminden daha düşük bir sıcaklıkta benzer veya hatta daha yüksek kristalize olduğu bulunmuştur.

Direnç kayıplarını azaltmak için yüksek iletkenliği ve görünür ışık aralığında foton emilimini en aza indirmek için yüksek iletim değeri nedeni ile ince film teknolojisinde şeffaf iletken oksit filmler yaygın olarak kullanılmaktadır. S.Ghosh ve arkadaşları [51], Al katkılı ZnO ince filmlerde, büyüme sonrası tavlama sürecinin kontrol edilmesini sağlayan basit ve yeni bir teknik denemişlerdir. Zn ve Al katkılı

ZnO tabaka kalınlarındaki değişiklik sebebi ile elektriksel özelliklerdeki değişim hakkında detaylı bir araştırma sonucunda Zn difüzyonuna bağlı karşılama noktası kusurlarının sayısında bir azalma olduğunu ortaya koymuşlardır. Geliştiren Al katkı ZnO filminin iletken substrat olarak, esnek bir cam substrat üzerine perovskit güneş pilini imal ederek başarıyla test etmişlerdir. En düşük levha direnç değeri, metrekaşe başına $8,8 \Omega$ 'dır ve 350 nm kalınlığındaki Al katkı ZnO filmi için ortalama %90 görünür geçirgenlik değerini kaydetmişlerdir.

Kurşunsuz perovskit ince filmlerin toksitesini ele almak için, toksik olmayan Sn ile değiştirilmesini daha önce bahsetmiştik. Kalay halojenür perovskit ince filmler ümit verici optik ve elektriksel özellikler sergiler ve %9 civarında güç dönüşüm verimliliğine sahiptirler. Ama ne yazık ki kalay-halojenür perovskitler havaya maruz kaldığında stabilitesi yaklaşık 500 saat içinde %20'sini kaybetmektedir [52].

Kurşunsuz çift perovskit $Cs_2AgBiBr_6$ kararlı değildir. $Cs_2AgSb_xBi_{1-x}Br_6$ ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$) $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de dimetil sülfoksit çözeltisi kullanarak kontrollü sentezi ilk defa Y.Liu ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [53]. Sb miktarının en az 0,75 olması literatürde bildirilen değerden çok daha yüksek olması mevcut yöntemin daha cazip olduğunu göstermektedir. Kristalize, kararlılık ve bant aralığı dayanıklılığının yanı sıra fotovoltaiik bant aralığını daraltarak, ince filmlerin performansının arttırıldığı kaydedilmiştir. Çift perovskit tabanlı ince filmler fotovoltaiik uygulamalar için çok yönlü bir çözüm sunabilmektedir. Gelecekteki araştırmalar, bu yeni malzemelerin yüksek verimli güneş enerjisi cihazlarına dönüştürmeye ve bunların fotovoltaiikteki tam potansiyelini değerlendirmeye odaklanacaktır.

Orgonometal halojenür perovskit ince filmler, ışık soğurma karakteristikleri, küçük eksiton bağlanma enerjisi, uzun taşıyıcı difüzyon uzunluğu ve yüksek taşıyıcı hareketliliğinden dolayı yüksek bir güç dönüşüm verimliliğine sahiptir. Perovskit film üretim yöntemlerinden yaygın olarak spin kaplama, sıralı çökeltme, eş buharlaştırma yöntemi sıklıkla kullanılan yöntemlerden olmuştur [54].

Ek olarak anti çözücü yöntemi, çözeltinin damlatılması ile hızlı bir perovskit ince filmi oluşturmaktadır. Bu yöntemle hazırlanan ince filmler, homojen, yoğun ve

yüksek kaliteli bir filmidir. Anti çözücünün eklenme süresi dar bir zaman aralığındadır ve diğer yöntemlerinden herhangi birine geçişi zorlaştırmaktadır. Bu nedenle çözücü banyosu yöntemi önerilmiştir. Oda sıcaklığında çözücü ilavesi yapılarak perovskit filmlerin biriktirmesi ilkesine dayandırılmaktadır. Perovskit öncü çözeltisi, alt tabaka üstüne döndürülerek kaplanmış ve oda sıcaklığında bir anti çözücü banyosuna daldırılmıştır. Anti çözücü damlatılarak ısıtmak yerine, anti çözücü banyosuna daldırmak tek tip ve hızlı çözücü ilavesi gerçekleştirilmiştir. Bu ilave, ince filmlerin hızla oluşması ve ultra pürüzsüz bir yüzey sunmaktadır. Son olarak %12,6'lık bir güç dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Diğer raporlarla karşılaştırıldığında yeterli olmasa da işlem penceresinin geniş olması seri üretime uygun olduğunu göstermiştir [55].

Orgonometal halojenür perovskit ince filmlerin üretimi için ıslak ve kuru olmak üzere iki ana kategoriye ayrılmıştır. Y. Lei ve arkadaşları [56] çözücü kullanmadan püskürtülmüş elemental Pb'den orgonometal halojenür perovskit ince filmlerin geniş alan dizilerinin büyümesi için hızlı bir buhar katı reaksiyonu geliştirmişlerdir. Perovskit dizi ince filmlerinin ayrı kalınlığı ve aralığı, elemental Pb dizisinin gölge maskeleri ile püskürtülmesi ile kolayca kontrol edilebilmiştir. Kimyasal buhar katı reaksiyonu, şablonsuz ve diğer yöntemlere nazaran daha ucuzdur.

Fotovoltaik teknolojisinde kullanılmak üzere ortaya çıkan yeni nesil yüksek perforanslı hibrit organik – inorganik perovskit filmler imal etmek için fiziksel buhar biriktirme yöntemi oldukça tercih edilen bir yöntem olmuştur. J. Costa ve arkadaşları [57], Yüksek vakum koşullarında ve yüksek saflıkta kristalin metilamonyum kurşun halojenür perovskit ince filmler için fiziksel buhar biriktirme yöntemini açıklamışlardır. Perovskit ince filmlerin optimize edilmiş bir fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretilmesi homojen, kararlı ve çok saf perovskit tabakası eldesi sağlamıştır. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında, iki veya daha fazla bileşenin aynı anda biriktirilmesi, çok katmanlı biriktirme, kontrollü katman kalınlığı, stokiyometri kontrolü, çözücülerin olmaması, potansiyel olarak daha düşük üretim maliyeti gibi avantajlar sağlamaktadır. Yapılan üretim sonrasında, yüzeyde boşluk gözlenmemiş olup çift kaynaklı biriktirmeden sonra yaklaşık 400 nm katman kalınlığı elde edilmiştir. Bu da literatüre bakıldığında kabul edilebilir düzeydedir.

R.Masrour ve arkadaşları [58], perovskit ferromanyetik ince filmlerin manyetokalorik özelliklerini üzerindeki yüzey etkilerini incelemek için Monte Carlo simülasyonunu kullanarak raporlamışlardır. Mıknatıslanma, geçiş sıcaklıkları, manyetik entropi değişimi, bağıl soğutma gücü ve manyetik histerezis döngü sıcaklığını, film kalınlığına ve yüzey değişim kuplajı fonksiyonlarına bağlı olarak belirlemişlerdir. İnce film sistemlerindeki maksimum entropi değişimini manyetik faz geçişlerinin çok altındaki sıcaklıklarda gözlemlenebileceğini göstermişlerdir. Dış manyetik alan arttıkça maksimum entropi değişimi artmaktadır. Bağıl soğutma gücü, dış manyetik alan arttıkça artmış ve film kalınlığına bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Geleneksel silikon bazlı perovskit ince filmler, aktif perovskit tabakasının 300 – 500 nm kalınlığındadır [59]. Bu kalınlık perovskit güneş pillerinin şeffaf uygulamalarına bir engel oluşturmaktadır. M. Xu ve arkadaşları [60], ultra ince perovskit ince filmlere dayalı güneş pillerinin verimliliğini arttırmak için CuPc ilavesinin perovskit tabakasına etkisi araştırılmıştır. Ultra ince perovskit filmler, hafif, azaltılmış kurşun miktarı ve yük taşıyıcı rekombinasyonun azaltılması nedeniyle düşük toksisite sunmaktadır. Bu nedenle aktif bir perovskit tabakasının kalınlığının 300 nm altına indirilmesi bir çok araştırmacının hedefleri arasındadır. Ultra ince perovskit tabakası elde etmek için spin kaplama hızı 4000 rpm den 10000 rpm ye çıkartılması aktif tabaka kalınlığının azaldığını göstermiştir. CuPc yük taşıyıcı olarak aktif görev almaktadır. 10000 rpm hızında çökeltilen saf perovskit ve CuPc karışık filmler için verimlilik %10,2 den %12,7 ye arttığı gözlemlenmiştir. %15 CuPc lik içeren ve 10000 rpm hızında çökertilmiş perovskit tabanlı cihaz, %33 kalınlık ve %85 verimlilik sunmaktadır. 4000 rpm hızında çökeltilen filmler de CuPc ilavesi etkisini göstermediği kaydedilmiştir bu da aktif bir katman gövdesi içinde üretilen yük taşıyıcıların yüksek rekombinasyon hızına atfedilebilir.

Perovskit ince filmlerin kalınlığı genellikle taramalı elektron mikroskobu ile ölçülürken yüzey pürüzlülüğü atomik kuvvet mikroskobu ile sağlanır. Yüksek hassasiyetli veriler sağlayabilmelerine rağmen, genellikle zaman alıcı, pahalı ve çalıştırılması karmaşıktır. Geleneksel test yöntemleri ile karşılaştırıldığında spektroskopik elipsometri yüzeylerin ve arayüzeylerin özellikleriyle birlikte yığın ve ince filmlerin hem yapısal hem de optik sabitlerini verme yeteğine sahiptir.

Uygulamalar esnasında hasar olmaması, istila olmaması, yüksek hassasiyet ve temas olmaması gibi avantajları vardır. Spektroskopik elipsometri, perovskitleri araştırmak için yararlı bir karakterizasyon yöntemi olduğu literatürde kayıtlara geçmiştir [60].

Perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği için çeşitli elektron taşıma malzemeleri denenmiştir. Ancak TiO_2 , düşük maliyetli, kararlılık seviyesi diğer katmanlara göre daha yüksek ve biyouyumluluğu nedeni ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektron taşıma katmanı, perovskit katmanı ve delik taşıma katmanı yüksek güç dönüşüm verimliliği için oldukça önemlidir. S. K. Anuratha ve arkadaşları [61], elektrodpozisyon yöntemi ile boşluksuz TiO_2 katmanını engelleme katmanı olarak görev yaptığında şarj rekombinasyon sürecini baskılayarak güç dönüşüm verimliliğini iyileştiren bir $TiCl_4$ katmanını rapor etmişlerdir. Böylece elektro edilen TiO_2 'e dayalı güç dönüşüm verimliliği %17,06 olarak kaydedilmiştir.

H.Choi ve arkadaşları [62], heterojonksiyonlu hibrit güneş pillerinin performansını arttırmak için metilamonyum kurşun iyodür perovskit ince filmlere sezyum ekleyerek verimini arttırmayı hedeflemişlerdir. $MAPbI_3$ perovskit yapısında %10 sezyum katkısı ile yüksek vakum altında termal buharlaştırma yöntemiyle yüksek performanslı hibrit güneş pili elde edilmiştir. Perovskit valans bandı ile en düşük bol orbital seviyesinin arasındaki artan enerji farkından dolayı %40'lık verim artışı ile sonuçlanmıştır.

Engelleme katmanı, perovskit güneş pillerinde genel verimlilik artışı için oldukça önem arz etmektedir. Bu katman ışığın perovskit katmanına ulaşmasına izin verecek kadar ince bir tabaka halinde olmalı ve dış devreye elektron akışı için düşük elektrik direncine sahip olmalı ve aynı zamanda florin tin oksit yüzeyinde rekombinasyon süreçlerini engellemelidir [63]. E.Veiğa ve arkadaşları engelleme katmanını, yüksek tekrarlanabilirlik ve tekrarlanan döngü sayısı avantajı ile katman-katman yöntemi ile kalınlığın hassas kontrolü başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Profilometri sonuçları, hazırlanan her iki katmanın yaklaşık 2 nm kalınlığında olduğunu göstermiştir. Florin tin oksit yüzeyinin eşit şekilde kaplandığı ve çift katman sayısı arttıkça pürüzlülüğünü gidererek substrat yüzeyin düzleştirdiğini göstermektedir. Engelleme

tabakası kalınlığı arttıkça genel verimlilik artmaktadır ve 30 nm olarak hazırlandığında maksimuma ulaştığı rapor edilmiştir.

Organik ve inorganik hibrit perovskit güneş pilleri, iyi renk seçiciliği ve yüksek güç dönüştürme verimliliği nedeniyle, J. Lee ve arkadaşları [64], $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ tabanlı dağıtılmış Bragg reflektörlerine dayalı çalışmalarını bildirmişlerdir. Binaya entegre fotovoltaiik uygulamaların estetik ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla renklendirme seçeneği üstünde yoğunlaşmışlardır. Dış mekan uygulamalarında, TiO_2 bazlı Bragg reflektörlerinde güçlü radyasyon ve yüksek sıcaklığa maruz kaldığında perovskit tabakasının bozulmasına yol açabilmektedir. Bu nedenle, kararlılığı arttırmak için TiO_2 'e alternatif olarak düşük fotokatalitik etkinliğine sahip, SnO_2 elektron seçici tabakası olarak seçilmiştir. $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ Bragg reflektörü, spin coating yöntemi ile mavi, mor ve sarı renkleri gösteren üç farklı katman sentezlenmiştir. Görünür bölge geçirgenliği 0,75'in üzerinde olarak ölçülmüştür. MAPbI_3 tabanlı farklı renklere sahip $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ Bragg reflektörlere dayalı perovskit güneş pilleri başarı ile üretilmiştir. Güç dönüşüm verimliliği mavi, mor ve sarı için sırasıyla %9,52, %5,99 ve %6,58 dir. Geleneksel $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ Bragg reflektöründen daha üstündür.

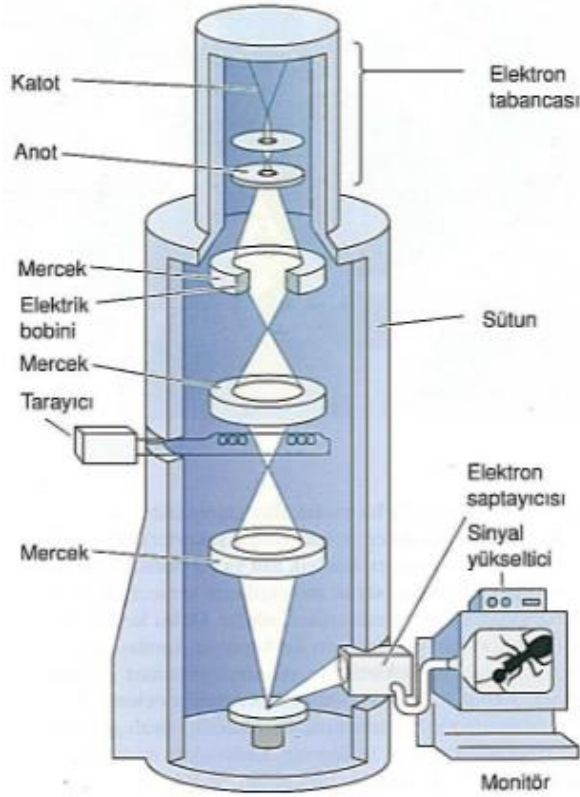
BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. İNCE FİLM KARAKTERİZASYON METOTLARI

3.1.1. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Bileşim (EDX) Analizi

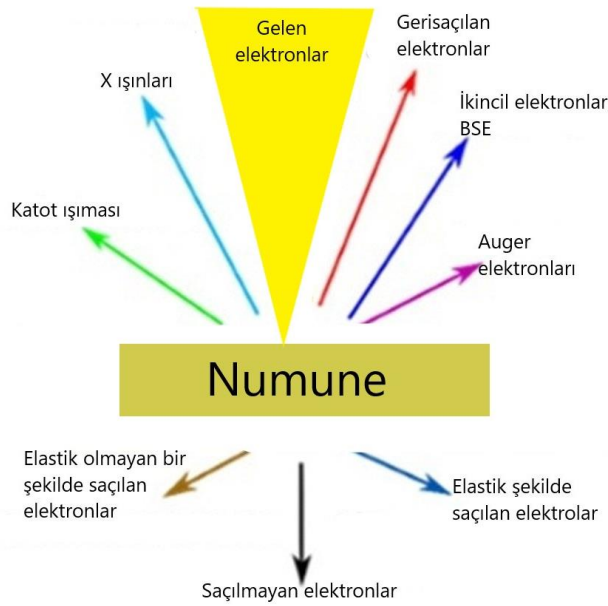
Perovskit yapıların karakterizasyonu için optik tarama büyük önem arz etmektedir. Taramalı Elektron Mikroskobu'nda (SEM) yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektron demeti, numune yüzeyini taramaktadır. Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobu çalışma prensibi [65].

Tarama esnasında elektron ve numune atomları arasında oluşan etkileşim sonucunda, elektron tabancasından çıkan elektron demeti (birincil elektronlar), daha az enerjiye ihtiyaç duyan dış yörüngedeki elektronlar ile çarpışan ikincil elektronlar (elastik olarak dağılmış elektronlar, SE) ve çarpıp geri saçılan elektronlar (elastik olarak dağılmış elektronlar, BSE) ilgili dedektörler tarafından toplanır. Saçılan elektronların toplanması ile oluşturulan görüntü, taneler, kristal boyutları ve kristalleşme yönü hakkında bilgi vermektedir [66].

SEM cihazı ile bütünleşik, Enerji Dağılım X-ışını Analizi (EDX), numune yüzeyindeki atomların elektron demeti ile uyarılmasıyla oluşan X-ışınlarının enerji miktarlarını ve noktasal element içeriğini hesaplamaktadır. EDX analizi, numuneyi oluşturan elementlere karşılık gelen pikleri gösteren spekturumlardan oluşmaktadır [67,68]. Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu [69].

Şekil 3.3’de filmlerimizin analizinin yapıldığı Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü’nde bulunan CARL ZEISS ULTRA PLUS GEMINI FESEM cihazı görülmektedir. Bu cihaz ile, yüksek çözünürlükte iletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin iki boyutlu yüzey morfolojileri, yüksek kaliteli görüntüler için yalıtkan yüzeylerin altın, paladyum veya karbon ile kaplanarak incelenmesi, EDX dedektörü

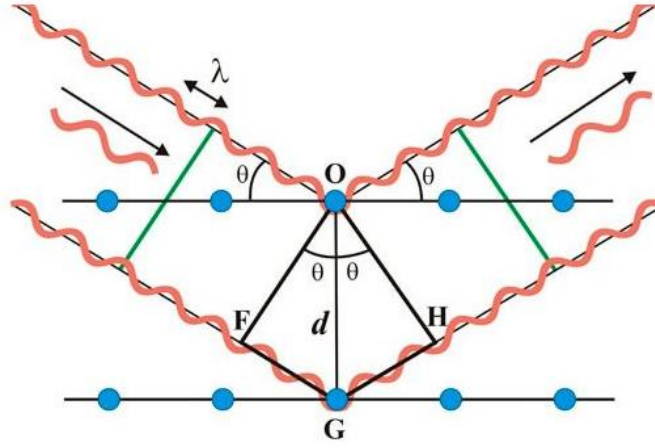
ile kalitatif kantitatif kimyasal analizler, elementel haritasının çıkarılması, sıcak tabla ile 800 °C' ye kadar herhangi bir sıcaklıkta ve maksimum 30 dakika bekleme süresince ısıtılmış numunelerin yapısal ve kimyasal analizleri yapılabilmektedir.



Şekil 3.3. Carl Zeiss ultra plus gemini FESEM.

3.1.2. X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı

X-ışını kırınımı, ince filmlerin ve toz kristallerin kristografik yapısının incelenmesinde kullanılan en önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir. İnceleme sonucunda filmlerde, kristal kafes yapıları, yönelimleri, kusurları ve boyutları hakkında bilgiler verir. Kristalin kırılmalarında $0,2 \text{ \AA} - 2,5 \text{ \AA}$ arasındaki dalga boylarında, bir X-ışınım demetlerinin film yüzeyinde kristal fazlar tarafından Bragg Yasası'na göre kırılması prensibine dayanmaktadır. Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Kristal yüzeyine paralel gelen θ açılı tek dalga boyu X-ışınlarının kırılmadığı varsayılırsa, kristal üzerine gelen X-ışını yüzeyden θ açısı yaparak yansıtacaktır.



Şekil 3.4. Bragg yasası [70].

X-ışını kırınım (XRD), her kristal fazın kendisine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanmaktadır. Her kristal faz için bu kırınım parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. XRD analiz yöntemi, numuneye zarar vermeden ve az miktardaki numuneye dahi analizlerin yapılmasını sağlamaktadır. Bu analiz yöntemi ile kayaçların, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmektedir [71].

Bu çalışmada FTO taban malzeme üzerine üretilen bakır katkılı perovskit ince filmlerin XRD desenleri Karabük Üniversitesi MARGEM Laboratuvarı'nda bulunan Şekil 3.5'de gösterilen Rigaku Ultima IV marka XRD cihazı ile $10^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ aralığında 3° 1/dk hızında $0,03^{\circ}$ ile ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Rigaku Ultima IV XRD cihazı [67].

3.1.3. Elektrokimyasal Analiz

Perovskit ince filmlerin zamana bağılı akım-voltaj (I-V) ölçümleri Keithley 2400 sourcemeter ile two-point probe metodu kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3.6. Keithley 2400 Source Meter Unit (SMU) cihazı.

3.2. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

Diğer ince film üretim yöntemlerine göre ucuz ve uygulaması basit bir yöntem olan kimyasal banyo depolama ve dip-coating yöntemi ile üretilmiştir. Kimyasal banyo depolama yöntemi, filmi oluşturacak çözeltideki iyonların yavaşlatılması esasına dayanır. Temizlenmiş alt tabanlar, hazırlanan çözelti içerisine belirli zaman daldırılarak taban malzeme üzerinde ince filmler oluşturulur. Bu üretim yönteminde film kalınlığı ve kalitesini, çözelti pH değeri, sıcaklık, reaksiyon süresi, çözücü derişimi, tavlama süresi ve sıcaklığı gibi parametreler ile kontrol etmek mümkündür.

3.2.1. Numunelerin Hazırlanması ve Deneyin Yapılışı

Bu çalışma da direnci en düşük, optik geçirgenliği en yüksek malzeme olarak 70 mm x 50 mm x 1 mm boyutlarında FTO (florin tin oksit) kullanılmıştır. Her bir FTO tabakası dört eşit parçaya bölünerek sekiz adet 25 mm² alt taban kullanılmıştır. Temizleme işlem düzgün ve sistemli bir şekilde yapılmıştır. Elde edilecek filmlerin özellikleri alt tabanların iyi bir şekilde temizlenmesine bağlıdır. Alt tabanlar deterjanlı saf su ile yıkanmış ardından deiyonize su ile durulanmıştır. Durulanan alt tabanlar etüvde kurutulduktan sonra kullanıma hazır hale gelmiştir.

İlk olarak FTO'yu kaplamak için perovskit çözeltisi hazırlandı. $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ 'den 0,316 gram, PbI_2 'den 0,922 gram tartılarak 20 ml DMF (dimetilformamid) ve 10 ml metanol çözeltisine eklenerek manyetik karıştırma cihazında homojen bir çözelti elde edildi. Elde edilen çözelti Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Manyetik Karıştırıcı'da çözdürülen perovskit çözeltisi.

Hazırlanan perovskit çözeltisine üç adet FTO tabakası dört kez daldırıldı. Direnç olmayan yönü, bir beherde aseton ve IPA ile temizleyici çözeltisi elde edilerek bir pamuk yardımı ile temizlendi. Direnç olmayan yönler temizlendikten sonra etüv içinde $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika kurutuldu.

Geri kalan beş FTO tabakası için perovskit çözeltisine eklenmek suretiyle 25 ml distile su ve 0,1208 gr Cu (bakır) çözeltisi ayrı bir beherde hazırlandı. Şekil 3.8'de elde edilen çözelti gösterilmiştir. Filmlerdeki bakır dağılımının homojenliğini arttırmak için nitrat ile beraber kullanıldı.



Şekil 3.8. Bakır çözeltisi.

Bakır oranları (%Cu=1,2,4,6,8) olmak üzere beş FTO tabakası, dörder kez daldırılmıştır. Etüv’de 70 °C’ de 15 dakika kadar kurutmaya bırakılmıştır. Cu konsantresi arttıkça perovskit çözeltisinin rengi koyulaştığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



(a)

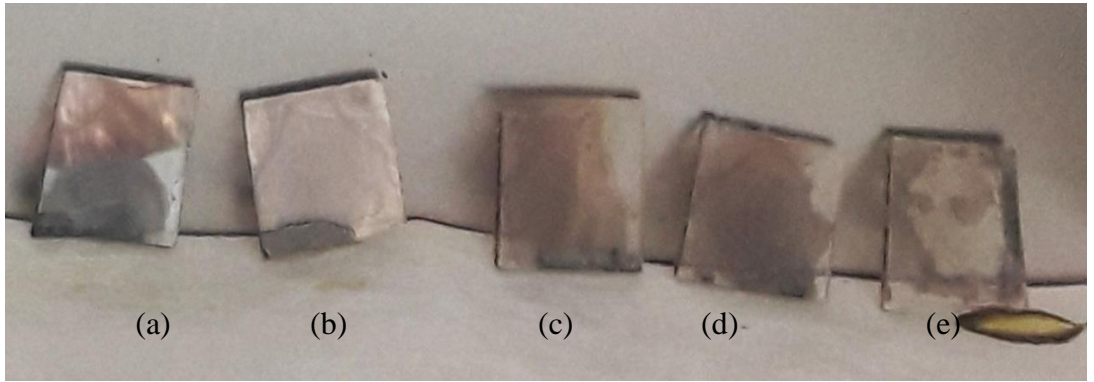


(b)

Şekil 3.9. a) %6 Cu perovskit çözeltisi. b) %8 Cu perovskit çözeltisi.



Şekil 3.10. Perovskit çözeltisine daldırılan FTO taban malzemelerinin perovskit ince film elektrot yapılarının depolanmış hali.



Şekil 3.11. a) %1 Cu b) %2 Cu c) %4 Cu d) %6 Cu e) %8 Cu ilaveli perovskit ince film elektrot yapılarının depolanmış hali.

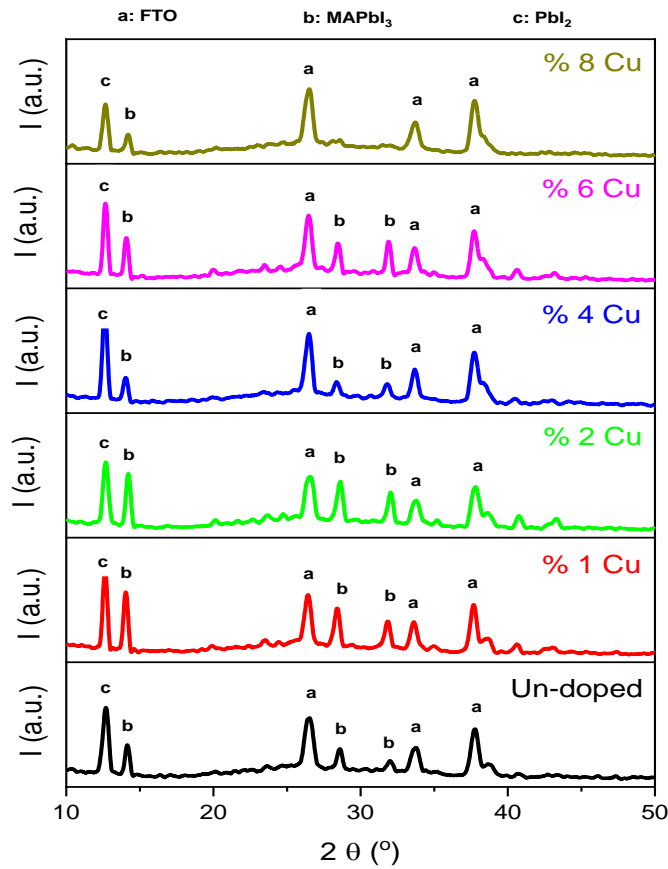
Kurutmadan çıkan perovskit ince film elektrot yapıları sırası ile Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Kurutmadan çıkan katmanlar Au/Pd kaplanarak hava ile ilişkisi kesildi.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT YAPILARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Katkısız ve Cu-katkılı perovskit ince filmlerin XRD desenleri $\text{CuK}_{\alpha 1}$ kaynaklı Rigaku Ultime IV model X-ışını difraksiyon cihazı kullanılarak 10° - 50° arasında dakikada 3° taranarak incelenmiştir. FTO taban malzeme üzerine depolanan perovskit ince filmlerin XRD desenlerinden faydalanılarak yapısal özellikleri hakkında bilgi toplanılmıştır.



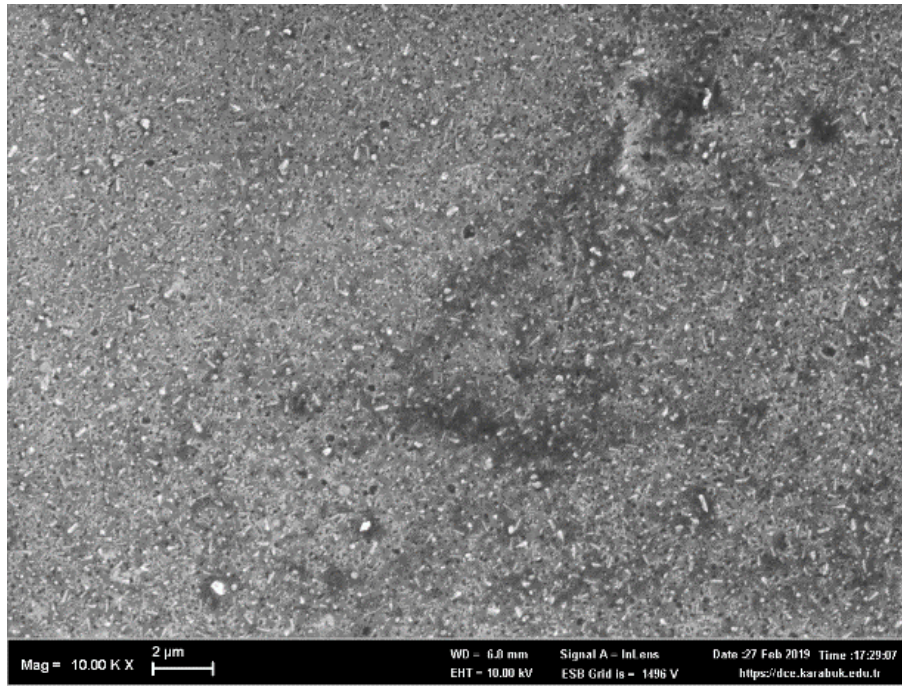
Şekil 4.1. Katkısız ve Cu-katkılı perovskit ince filmlere ait XRD kırınım desenleri.

Şekil 4.1’de FTO taban malzeme üzerine Kimyasal Banyo Depolama ve Dip-Coating yöntemi ile katkısız ve Cu-katkılı perovskit ince filmlerin XRD desenleri gösterilmiştir. Bütün filmler için depolama zamanı ve depolama sıcaklığı aynı tutulmuştur. FTO taban malzeme üzerine büyütülen perovskit ince filmler farklı yönelimlere sahip kristal filmler oluşmuştur. Filmlerin $2\theta=10^\circ-50^\circ$ aralığında çizilen XRD kırınım desenleri, katkısız perovskit ince filmde FTO üzerinde PbI_2 formu $12,64^\circ$ kırınım zirvesi yapmış olup kübik yapıya sahiptir. $2\theta=28^\circ$ civarındaki $MAPbI_3$ ait yansıma bakır oranı %2 Cu’a kadar belirginleşmiş ve %6 Cu ve %8 Cu’ da bu pik kaybolmuştur [75-76].

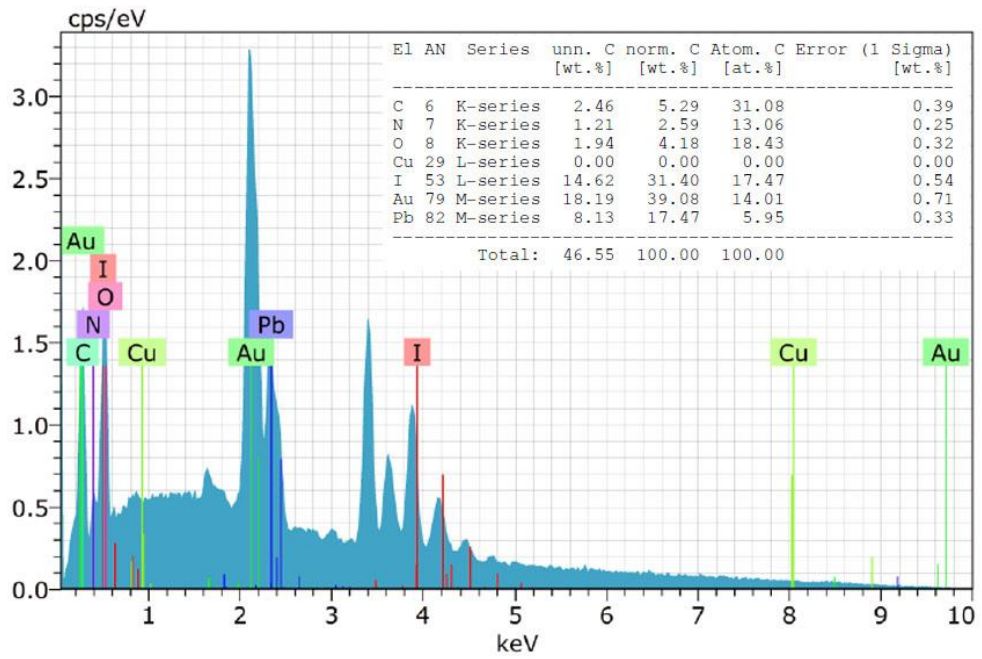
PbI_2 , $12,64^\circ$ bulunan zirve, katkısız, %1 Cu, %2 Cu, %4 Cu ve %6 Cu’da tetragonal yapı (110) bulunurken %8 Cu’ da $28,48^\circ$ zirve ile yapı kübik (220) sisteme doğru kaymıştır. $MAPbI_3$, $28,48^\circ$ zirvesi, kademeli artıştan sonra kaybolmaktadır. Artan bakır oranı tek bir zirveye tekabül eden simetrik artış nedeniyle $26,43^\circ$ (222) FTO’da kübik yapı korunmuş olur [77].

4.2. PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT YAPILARIN YÜZEY MORFOLOJİLERİ VE BİLEŞİM ANALİZLERİ

Aynı taban malzeme üzerine depolanan farklı konsantrasyonlarda eklenen Cu-katkılı ve katkısız perovskit ince film elektrot yapıların iki boyutlu (2D) yüzey morfolojileri ve kompozisyonları elektriksel yük taşınımını önemli ölçüde etkilemektedir. Karabük Üniversitesi MARGEM bünyesinde bulunan Carl Zeiss Ultra Plus Gemini marka alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve bileşim analizleri (EDX) incelenmiştir. SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

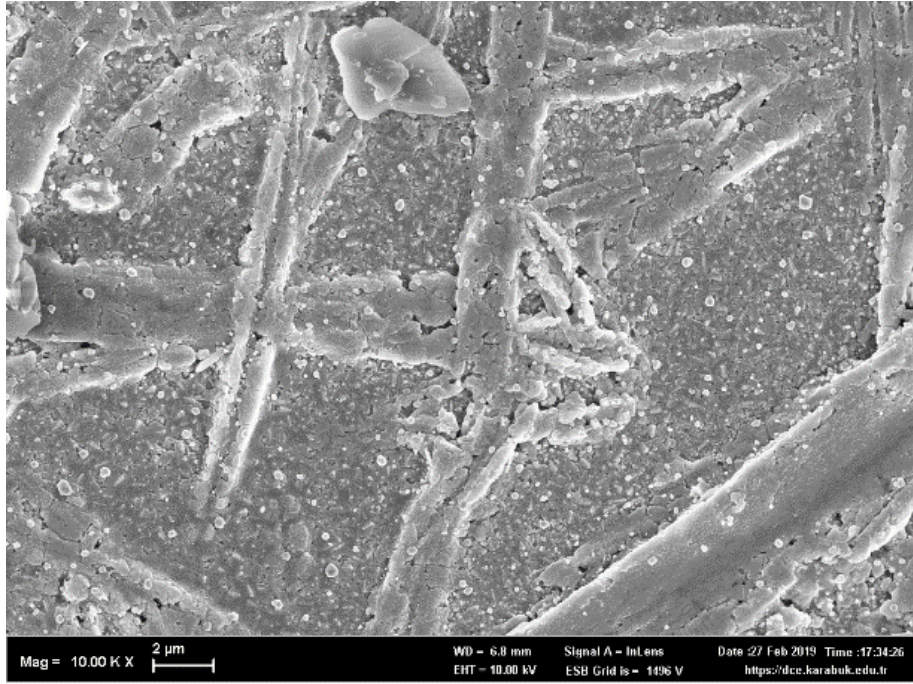


(a)

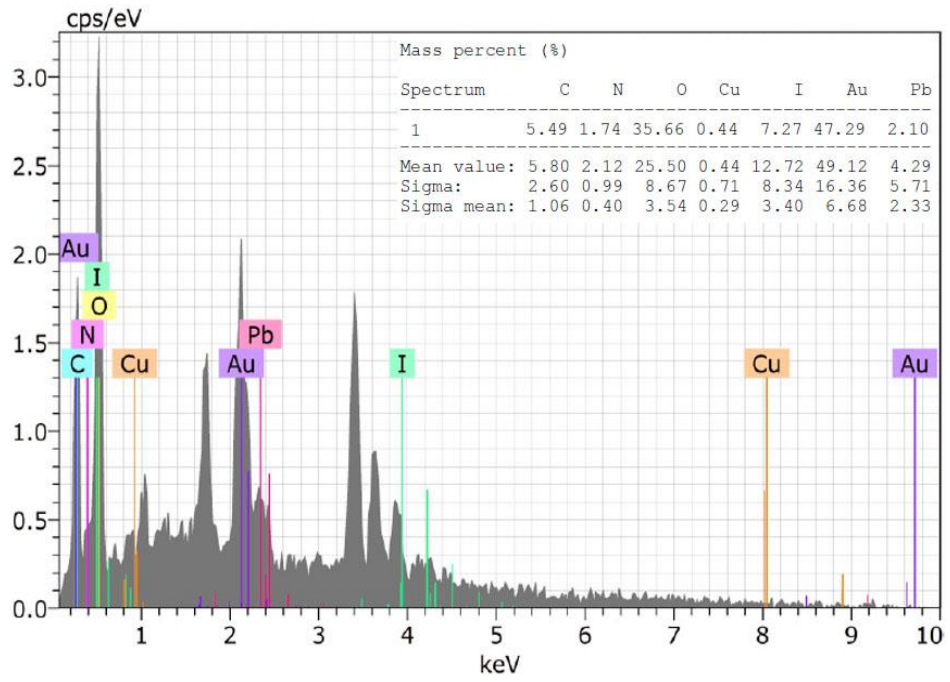


(b)

4.2. Katkısız perovskit ince filmlerin a) SEM görüntüsü ve b) EDX analizi.



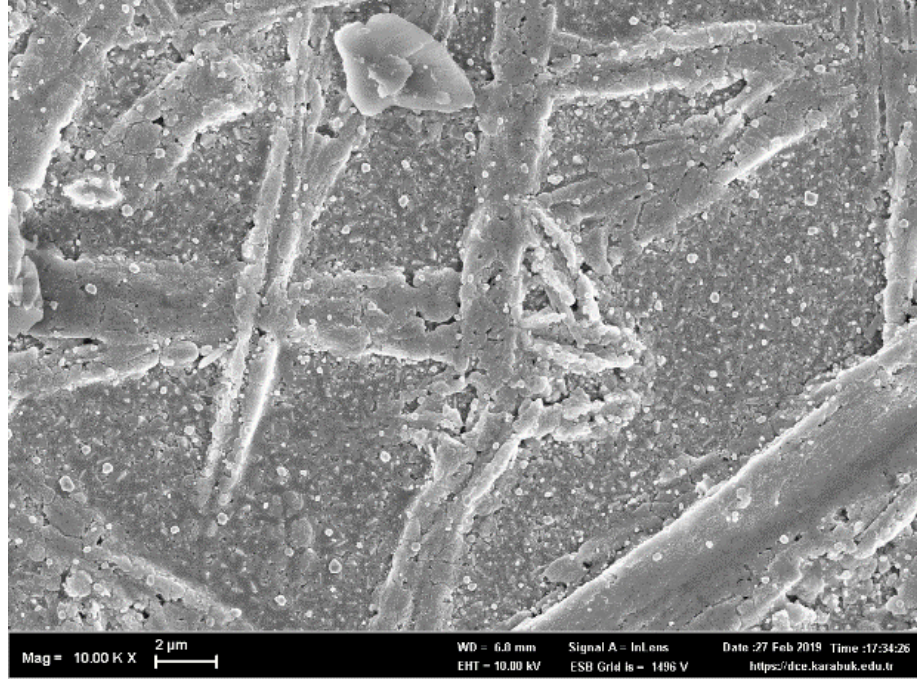
(a)



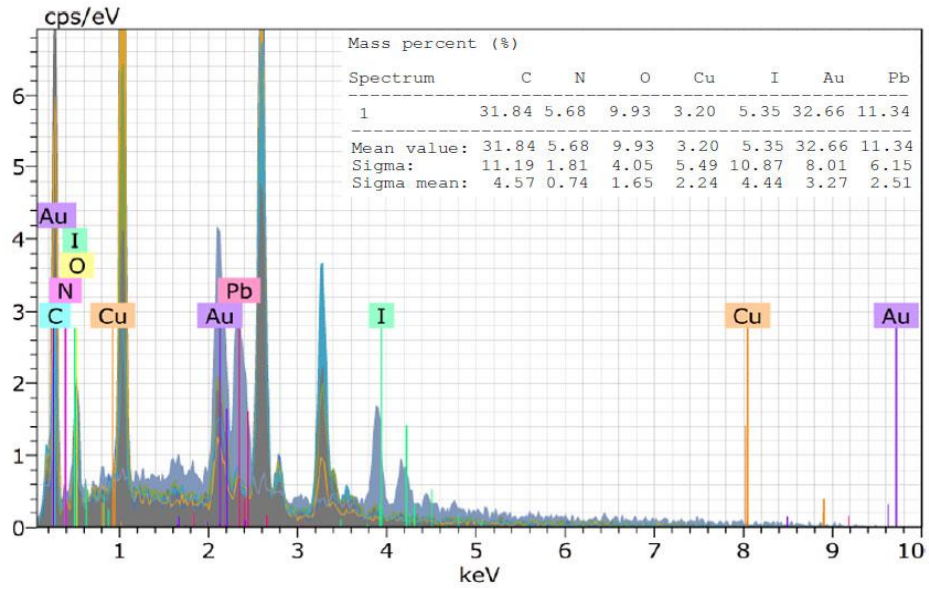
(b)

Şekil 4.3. %1 Cu katkılı perovskit ince filmlerin a) SEM görüntüsü ve b) EDX analizi.

%1 Cu perovskit ince film SEM görüntüsünde bakır yüzeye çok iyi tutunmuş olup homojen dağılım göstermiştir. Bakır ilavesi ile $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ üst üste yapı içinde yeni oluşumlar gözlenmiştir.



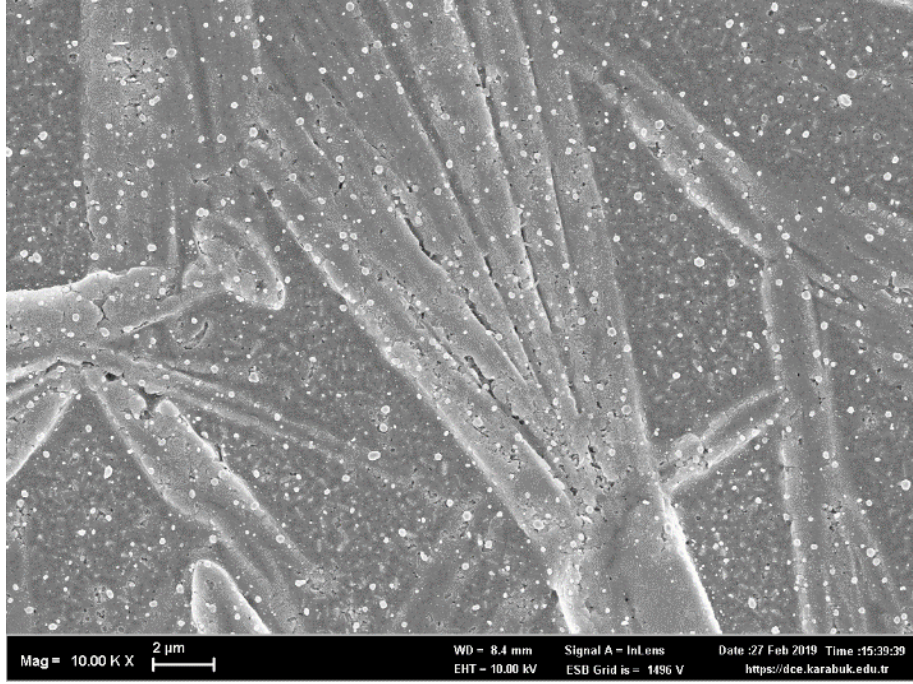
(a)



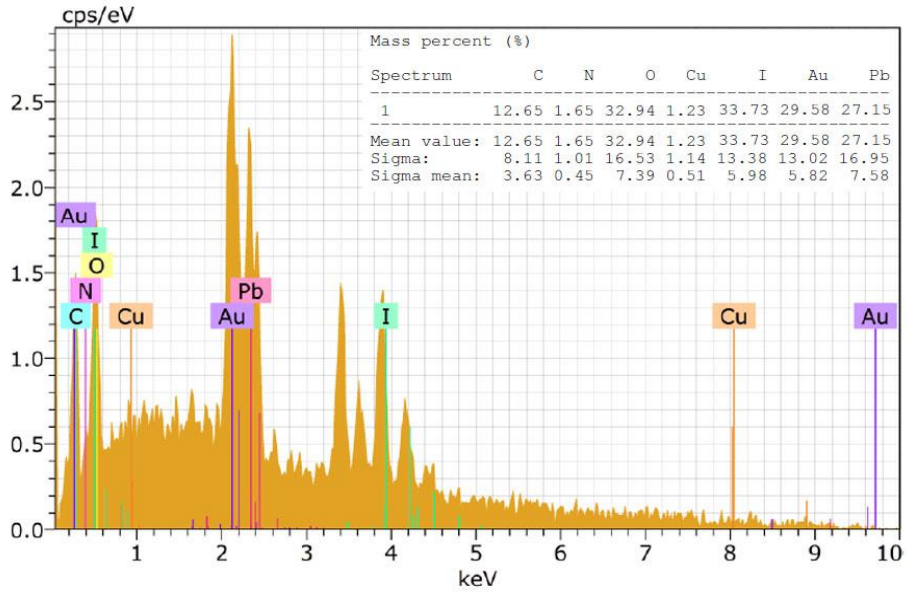
(b)

Şekil 4.4. %2 Cu katkılı perovskit ince filmlerin a) SEM görüntüleri ve b) EDX analizleri.

%2 Cu perovskit ince film EDX bileşim analizlerince bakır oranının yapı içinde orantılı dağılımı gözlenmiştir. Parçacıkların şekil olarak neredeyse küresel olduğunu ve yığılma olmadan meydana geldiğini göstermektedir.

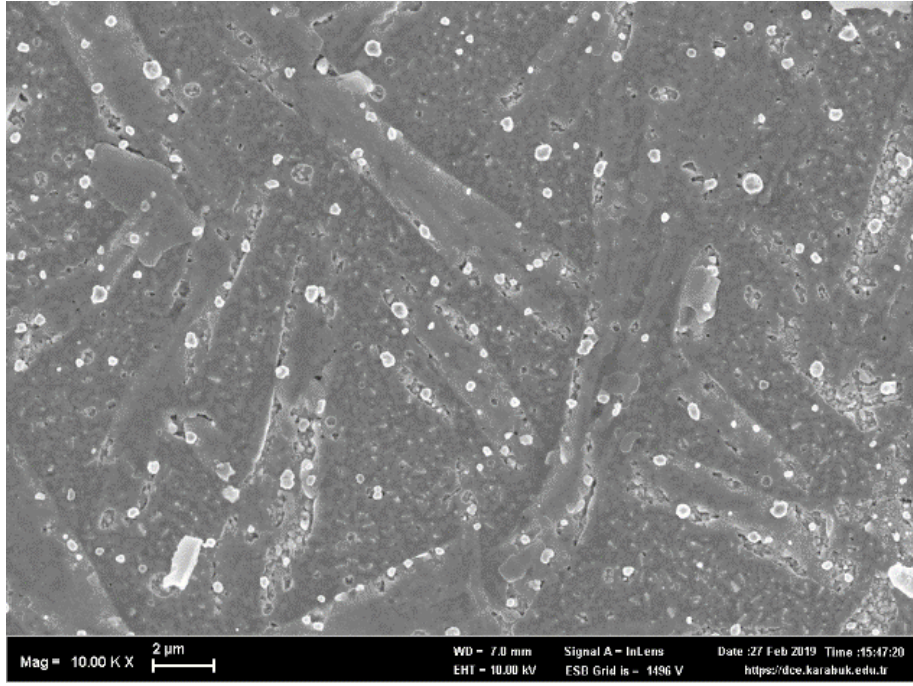


(a)

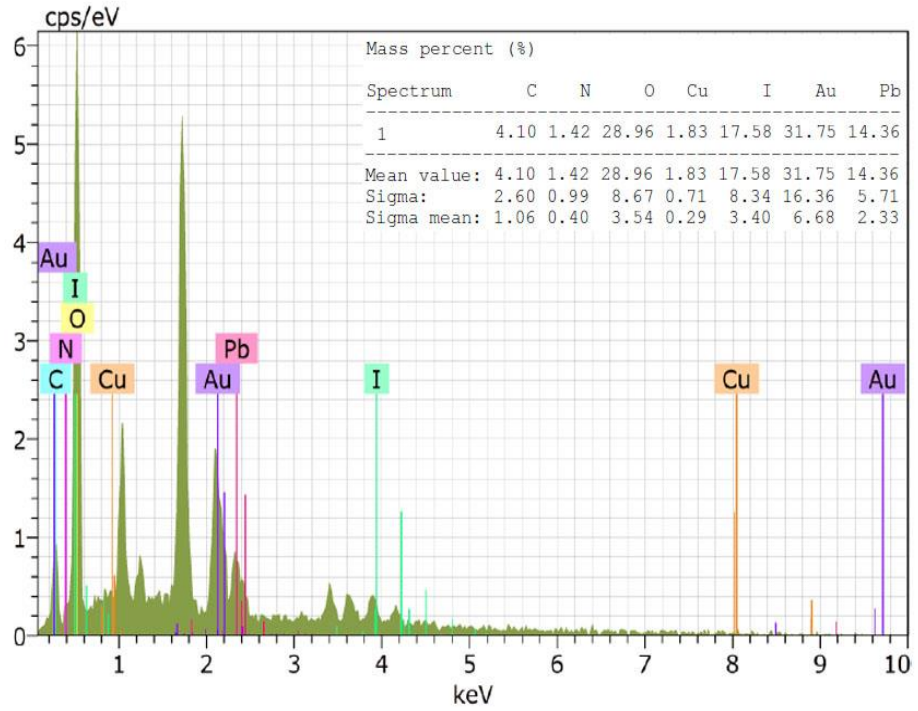


(b)

Şekil 4.5. %4 Cu katkılı perovskit ince filmlerin a) SEM görüntüsü ve b) EDX analizleri

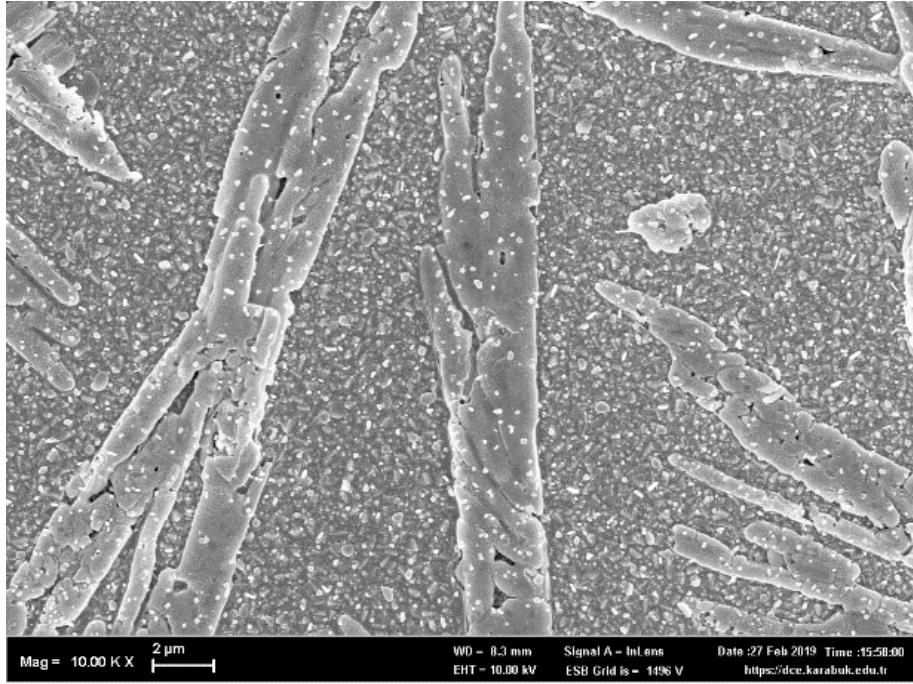


(a)

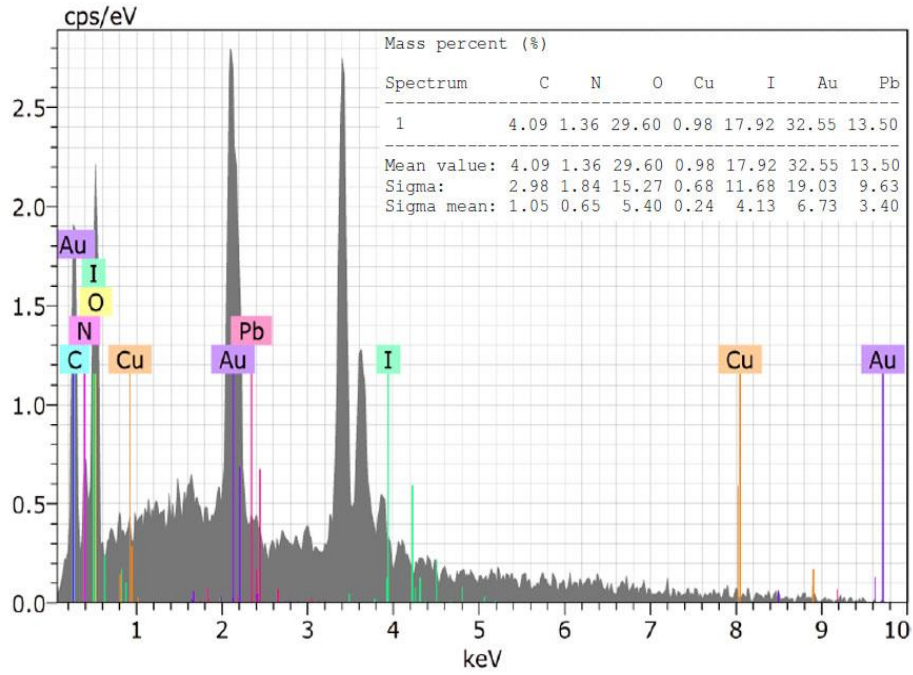


(b)

Şekil 4.6. %6 Cu katkılı perovskit ince filmlerin a) SEM görüntüsü ve b) EDX analizi.



(a)



(b)

Şekil 4.7. %8 Cu katkılı perovskit ince filmlerin a) SEM görüntüleri ve b) EDX analizleri.

Artan bakır ilavesinde yapıda bakır küreciklerinin dağılımının sıklaştığı görülmektedir. Yapı gözenekliliği bakır içeriğinin artması ile azalmaktadır. Bakır

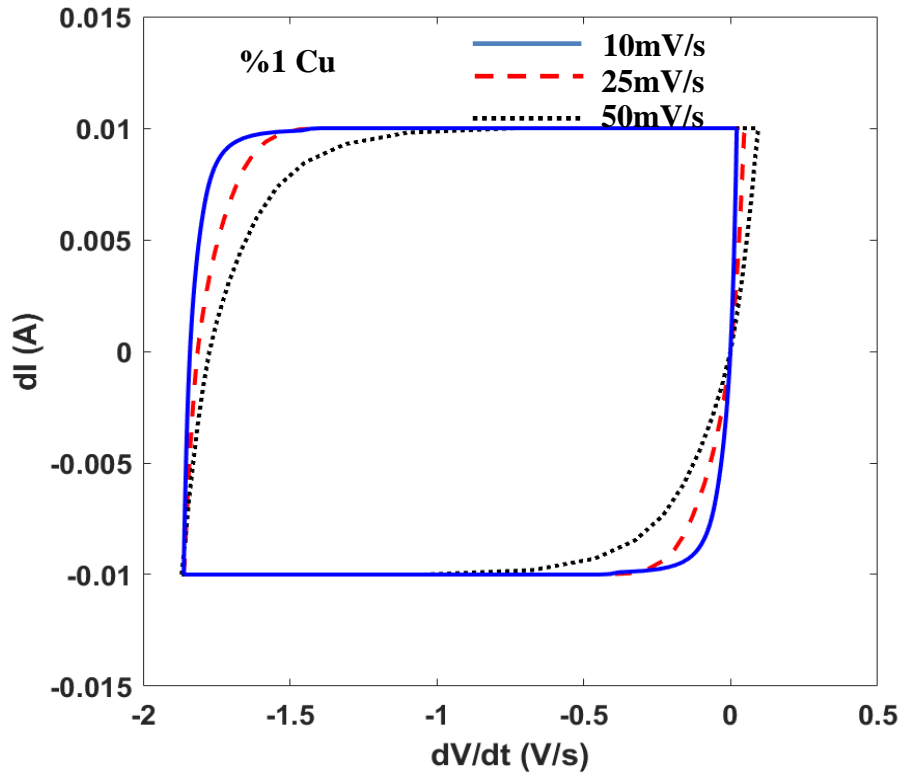
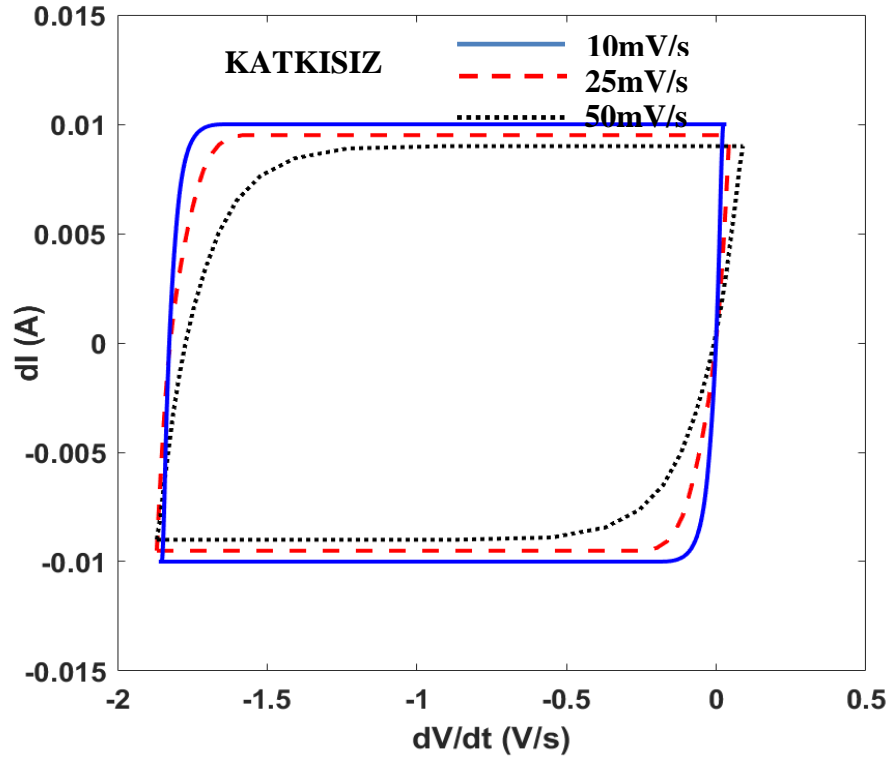
ilavesi Jahn-Teller distorsiyonu nedeniyle, daha yüksek esneklik kazandırılır. Böylece daha geniş ayarlanabilir bant aralığı sunar. Yao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre Cu konsantrasyonunu %5'in üstünde katkılanmak yüzey alanını ve ortalama gözenek boyutunu azalttığını rapor etmişlerdir [78].

4.3. PEROVSKİT İNCE FİLM ELEKTROT YAPILARIN ELEKTROKİMYASAL ANALİZİ

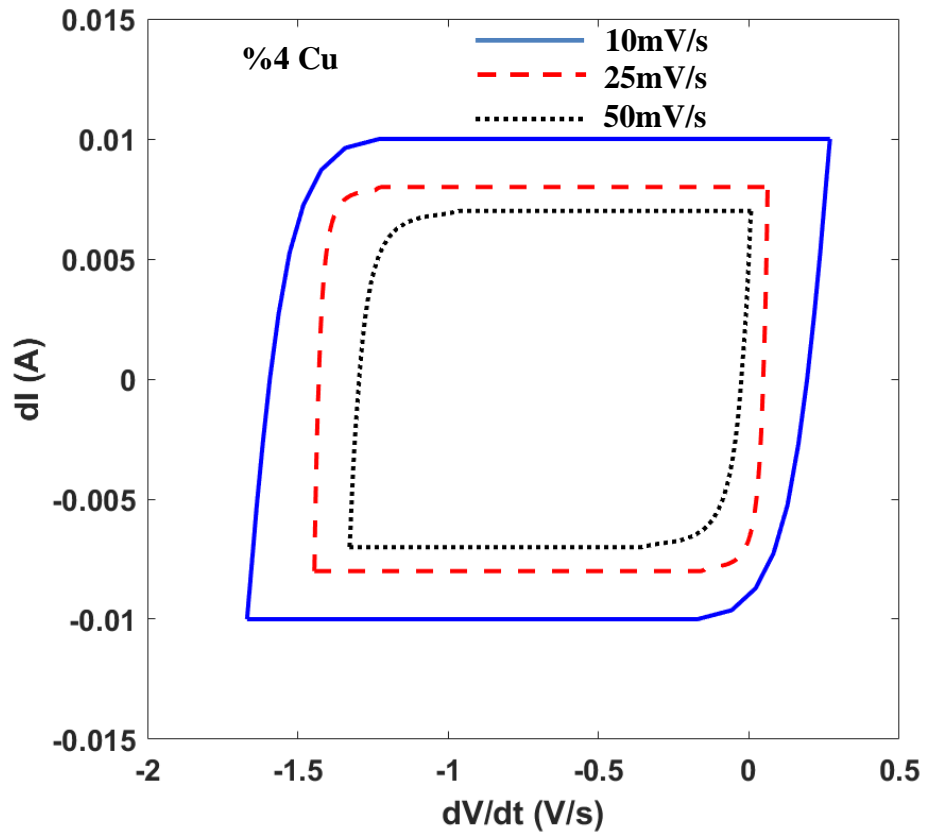
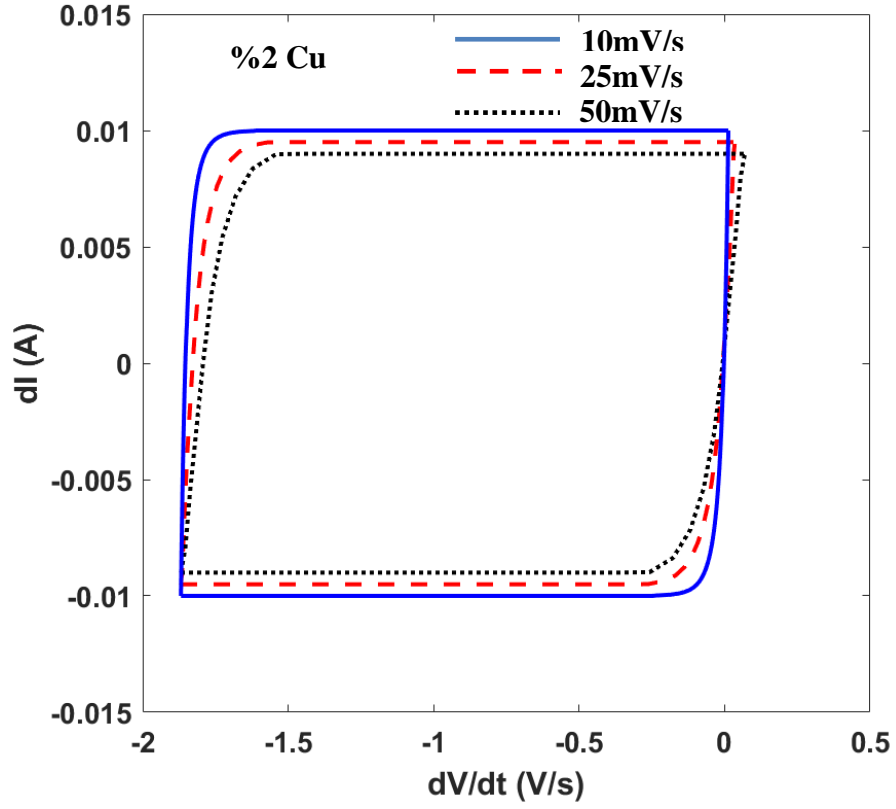
Perovskit ince filmlerin zamana bağlı I-V ölçümleri Keithley 2400 sourcemeter yardımı ile two-point probe metodu kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan probe'ların yarıçapları 0,5 mm'dir. İlk önce film yüzeyi üzerinde birbirine paralel 2 kontak alınmıştır ve sonra probe'lar arası mesafe 1 mm olacak şekilde ayarlanarak hafifçe/nazikçe kontaklara dokundurulmuştur. FTO taban malzeme üzerine kaplanan film miktarları hassas terazi ile ölçülmüştür ve kapasitans değerlerinin hesabında kullanılmıştır. Zamana bağlı akım-voltaj (I-V) değerleri Keithley 2400 source meter kullanılarak Kickstart programı ile kaydedilmiştir. Bütün ölçümler -0,5 ile +0,7 volt aralığında, 10, 25 ve 50 mV/s tarama hızlarında, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda yapılmıştır. Zamana bağlı akım-voltaj değerlerinden ve kaplanan film kütlelerinden yararlanarak kapasitans değerleri Denklem (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır ve her bir tarama hızı için döngüsel voltametri (cyclic voltammetry) eğrileri katkısız ve katkılı (%Cu=1,2,4,6,8) perovskit ince filmler için Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Yine bu filmler için her bir tarama hızına göre hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

$$C_s = \frac{I}{m \cdot \frac{dV}{dt}} \quad (4.1)$$

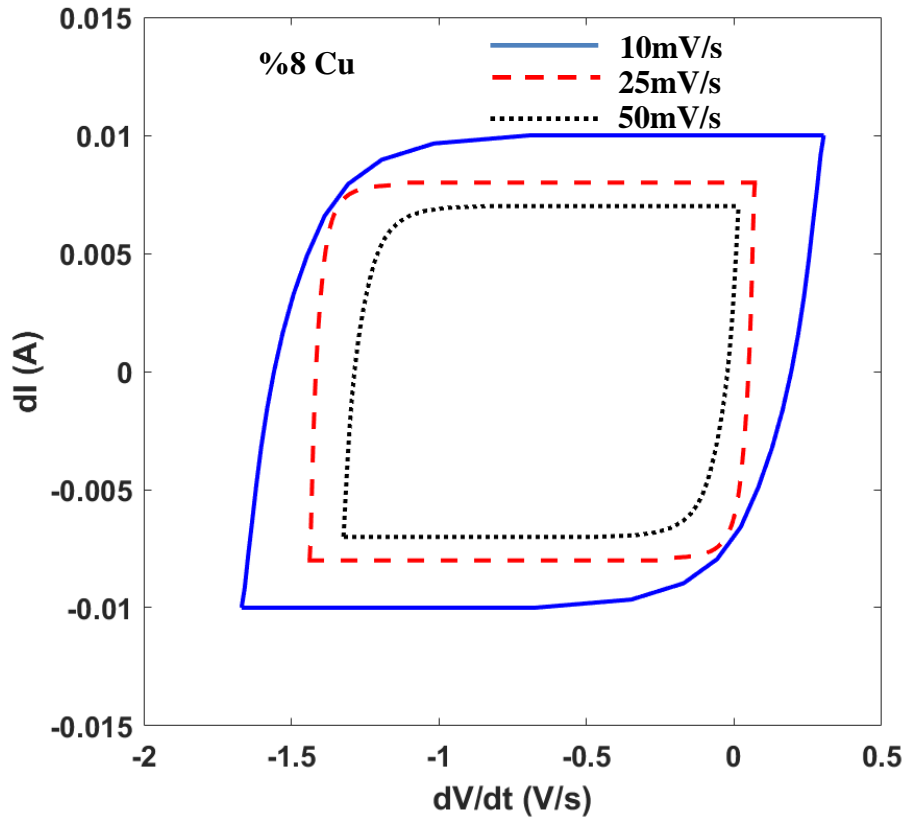
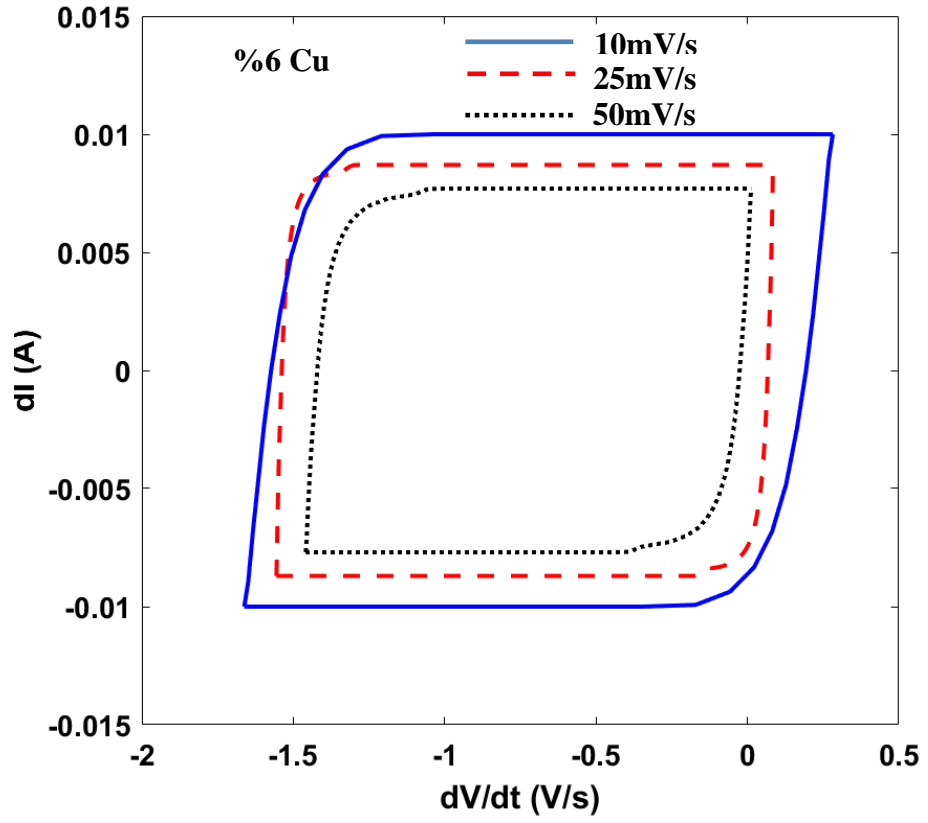
burada C_s kapasitans (F/g), I akım (A), m ise kaplanan film miktarıdır (g).



Şekil 4.8. Katkısız ve katkılı perovskit ince film elektrot yapısal için döngüsel voltametri eğrileri.



Şekil 4.8. (devam ediyor).



Şekil 4.8. (devam ediyor).

Çizelge 4.1. Katkısız ve bakır katkılı perovskit ince film elektrot yapılar için tarama hızına bağlı spesifik kapasitans değerleri.

Katkısız	Tarama Hızı	C, Spesifik Kapasitans
	(mV/s)	(F/g)
Katkısız	10	739
	25	375
	50	159
%1 Cu - Katkılı	Tarama Hızı	C, Spesifik Kapasitans
	(mV/s)	(F/g)
%1 Cu - Katkılı	10	698
	25	376
	50	154
%2 Cu - Katkılı	Tarama Hızı	C, Spesifik Kapasitans
	(mV/s)	(F/g)
%2 Cu - Katkılı	10	761
	25	314
	50	179
%4 Cu - Katkılı	Tarama Hızı	C, Spesifik Kapasitans
	(mV/s)	(F/g)
%4 Cu - Katkılı	10	363
	25	152
	50	80,5
%6 Cu - Katkılı	Tarama Hızı	C, Spesifik Kapasitans
	(mV/s)	(F/g)
%6 Cu - Katkılı	10	460
	25	208
	50	100
%8 Cu - Katkılı	Tarama Hızı	C, Spesifik Kapasitans
	(mV/s)	(F/g)
%8 Cu - Katkılı	10	235
	25	99,1
	50	47,5

EDX analizlerine de bakacak olursak Cu-katkı miktarı düzenli bir şekilde artış göstermemiştir. Buna göre Cu miktarının az olması spesifik kapasitans değerlerinde azalmasına sebep olmuştur. Bunun sebebi ise reaksiyon esnasında Cu

katkı oranının artması ile çökelme meydana gelmiştir ve homojenlikten uzaklaşmıştır. Literatüre baktığımızda perovskit ince filmler genellikle kataliz ve güneş pillerinde yaygınca kullanılmıştır. Süperkapasitör olarak kullanımları oldukça azdır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Perovskit ince filmlerinin yüksek verimlilik için temas katmanları ve perovskit emici katmanı iyi bir enerji hizalaması gerekir. Bundan dolayı, termal ve kimyasal kararlılıklarından ötürü metal oksitler perovskit ince filmlerde elektron taşıma katmanı olarak tercih edilmektedir. Bakır, ısı ve elektrik iletkenliği çok yüksek olduğundan ince film teknolojisinde boşluk (hole) transfer katmanı olarak umut verici bir yaklaşım oluşturmuştur. Atmosferik koşullarda saklandığında bozulma belirtisi göstermediği ve kararlılığını yitirmediği kaydedilmiştir. Bu çalışmada, FTO taban malzeme üzerine Kimyasal Banyo Depolama ve Dip-Coating yöntemi ile bakır katkılı perovskit ince film elektrot yapılar üretilmiştir. Bakır oranları %1, %2, %4, %6 ve %8 olarak perovskit çözeltisine eklenmiştir.

XRD spektrum grafiklerinde FTO için, $2\theta=26,43^\circ$ yansıma açısında, PbI_2 formu için $2\theta=12,64^\circ$ ve yansıma açılarında en şiddetli pikler elde edilirken, $MAPbI_3$ için, $2\theta=28^\circ$ yansıma açısı %2 Cu'a kadar belirginleşmiş ve %6 ve %8 Cu'da bu pik kaybolmuştur. Bu piklerin perovskit ince filmleri oluşturduğu ve kristal yapısının kübik olduğu anlaşılmıştır.

SEM görüntüleri incelendiğinde filmlerin tamamen homojen, düzenli ve yoğun bir yapının oluştuğu ve taban malzemeye çok iyi tutunduğu görülmektedir. Katkısız perovskit ince filmlerinde yapıda küp şekere benzeyen yapılar oluşmuştur. Bakır ilavesi ile birlikte $CH_3NH_3PbI_3$ form değiştirerek dallanmış bakır ise küreselleşmiştir. Bakır konsantrasyonunu %5 oranının üstüne çıkarmak yapıda yüzey alanını ve gözenekliliğini azaltmaktadır.

Bakır katkılı perovskit ince film elektrot yapılar içerisinde %2 Cu- katkılanmış numune 10 mV/s tarama hızında 761 F/g olarak en iyi optimum sonuç elde edilmiştir. EDX analizine göre, Cu miktarı azaldıkça, spesifik kapasitans değeri de azalmıştır.

Bu çalışmada kullanılan metot ile süperkapasitörler için perovskit ince film elektrot yapıların üretimi ve karakterizasyonu konusunda yeterli sayıda literatür olmadığından dolayı bu çalışma ilk olmuştur.

Süperkapasitörler için Cu- katkılı perovskit ince film elektrot yapıların, optoelektronik uygulamalar üzerinde yüksek verimli performanslarının geliştirilmesi için çalışmalar yapılabilir. Ayrıca farklı üretim metotları ile sentezlenerek kıyaslama yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Erkişi, A., “Bazı ABO_3 tipi perovskit yapıdaki oksit kristallerin yapısal, mekanik, elektronik ve manyetik özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelenmesi”, Doktora Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırıkkale, 3-4 (2015).
2. Erdinç, B., “Perovskit yapıdaki bazı kristallerde izotop yerleştirmenin faz geçiş sıcaklığı üzerine etkilerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 37 (2006).
3. Celepçi, A., “Perovskit-Tipi $La_xCe_yCo_{(2-x-y)}O_3$ katalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve metanın katalitik yanmasındaki aktifliğin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 21 (2006).
4. Çömez, İ., “ ABO_3 tipi perovskit yapıların fiziksel özelliklerin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 7 (2007).
5. Cengiz, N.E., “Perovskit manganitlerin bilyalı değirmen metodu ile elde edilmesi ve manyetik özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 2 (2015).
6. Sato, T., Takagi S., Deledda, S., Hauback, B. C., Orimo, S., “Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds”, *Scientific Reports*, 6: 2-3 (2016).
7. Subhani, W. S., Wang, K., Du, M., Liu, S. F., “Goldschmidt rule deviated perovskite $CsPbIBr_2$ by barium substitution for efficient solar cells”, *Nano Energy*, 61: 165 – 172 (2019).
8. Oku. T., “Solar cell and energy materials”, *Walter de Gruyter GmbH*, Berlin, 30 – 48 (2017).
9. Luan, S., Liu, Y., Wang, Y., Jia, R., “Influence of [6,6] – C61 – butyric Acid Methyl Ester doping on $Au/CH_3NH_3Pb_3/Au$ metal – semiconductor – metal (MSM) photoelectric detectors”, *Materials Letters*, 217: 139 – 142 (2018).
10. Mohanty, I., Mangal, S., Jana, S., Singh, U. P., “Stability factors of perovskite ($CH_3NH_3Pb_3$) thin films for solar cell application: A study”, *Materials Today: Proceedings*, (2020).

11. Kheralla, A., Chetty, N., “ A review of experimental and computational attempts to remedy stability issues of perovskite solar cells”, *Heliyon*, 7(2) (2021).
12. Laali, J., Hamedani, A., Alahyarizadeh, G., Minuchehr, A., “Performance analysis of the perovskite solar cells by a realistic, DFT – Accurate optical absorption spectrum” *Superlattices and Microstructures*, 143 (2020).
13. Le Corre, V.M., Sherkar, T.S., Koopmans, M., Koster, L., “Identification of the dominant recombination process for perovskite solar cells based on machine learning”, *Cell Reports Physical Science* 2, 100346 (2021).
14. Carlson, D.E., Wronski, C.R., “Amorphous silicon solar cell”, *Applied Physics Letters*, 28 (11): 671 - 673 (1976)
15. Ma, X., Yang, L., Lei, K., Zheng, S., Chen, C. Song, H., “Doping in inorganic perovskite for photovoltaic application”, *Nano Energy* (2020).
16. Saraç, B.E., “Structural and optoelectronic properties of sol-gel derived nickel oxide thin films”, MSc. Thesis, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, Ankara, 18-27 (2017).
17. Özler, F.B., “Titanyum ve alaşımlarının sol-jel daldırma yöntemiyle yüzey modifikasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-15 (2007).
18. Çetintaşoğlu, M.E., “Sol-jel yöntemi uygulanarak ZrO₂ ile yüzey modifikasyonu yapılmış LiMn₂O₄ yapısının sentezlenmesi ve katot aktif malzemesi olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 23-36 (2016).
19. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., “General principles of sol-gel”, *Sigma Journal of Engineering & Natural Sciences/ Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31 (4): 456-476 (2013).
20. Al, S., “Fabrication, characterisation and conductivity measurement of a perovskite-type proton conductor”, *BAUN Fen Bilimleri Enstitü Dergisi*, 19 (3): 58-63 (2017).
21. Taktakoğlu, R., “Elektrokimyasal yöntemle ZnO ince film üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 22-30 (2016).
22. Özdemir, R., “Elektrodepolama yöntemi ile elde edilen ZnFe ince filmlerinin elektriksel öz direnç özelliklerinin sezgisel yöntemler yardımıyla incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kilis, 7-9 (2010).
23. Lee, J.W., Park, N.G., “Two-step deposition method for high-efficiency perovskite solar cells”, *MRS Bulletin*, 40: 654–659 (2015).

24. Voo, R., Mariatti, M., Sim, L.C., “Properties of epoxy nanocomposite thin films prepared by spin coating technique”, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 27 (4): 331-336 (2011)
25. Şat, F., “Yarıiletkenlerde iletkenlik ölçümleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, 51-55 (2010).
26. Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., “İnce film üretim teknikleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28 (5): 389-401 (2012).
27. Jellal, I., Nouneh, K., Toura, H., Boutamart, M., Briche, S., Naha, J., Soucase, B.M., Touhami, M., “Enhanced photocatalytic activity of supported Cu-doped ZnO nanostructures prepared by SILAR method”, *Optical Materials*, 111 (2021).
28. Pawar, S.M., Pawar, B.S., Kim, J.H., Joo, O., Lokhande, C.D., “Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films”, *Current Applied Physics* 11: 117-161 (2011).
29. Daoudi, O., Qachaou, Y., Raidou, A., Nouneh, K., Lharch, M., Fahoume, M., “Study of the physical properties of CuO thin films grown by modified SILAR method for solar cells applications”, *Superlattices and Microstructures*, 127: 93-99 (2019).
30. Ohring, M., “Materials Science of Thin Films 2nd ed.”, *Academic Press*, New Jersey, 191-196 (2002).
31. Gencer, G.M., “Plazma daldırma iyon implantasyonu (PII) yöntemi ile demir dışı metallerin nitrülenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 31-36 (2010).
32. Williams, J.S., “Ion implantation of semiconductors”, *Materials Science and Engineering: A*, 253:8-15 (1998).
33. Qiu, X., Conrad, J. R., Dodd, R. A., Worzala, F. J., “Plasma source nitrogen ion implantation of Ti-6Al-4V”, *Metallurgical Transactions A*, 21(6):1663–1667 (1990).
34. Uslu, İ., “Kimyasal Buhar Biriktirme Ders Notu”, *Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü*, Ankara (2015).
35. Struppert, T., Heft, A., Grünler, B., “Thin functional films by combustion chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, 520: 4106-4109 (2012).
36. Aydın, F., “Bi-Se ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 16-23 (2016).

37. Sun, L., Yuan, G., Gao, L., Yang, J., Chhowalla, M., Gharahcheshmeh, M.H., Gleason, K.K., Choi, Y.S., Hong, B.H., Liu, Z., “Chemical Vapour deposition”, *Nature Reviews Methods Primers*, 1 (5): 1-20 (2021).
38. Huş, Ş.M., “Physical properties of CdSe thin films produced by thermal evaporation and e-beam techniques”, Master Thesis, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, Ankara, 24-42 (2006).
39. Bonomi, S., Marongiu, D., Sestu, N., Saba, M., Maddalena, P., Bongiovanni, G., Malavasi, L., “Novel physical vapor deposition approach to hybrid perovskites: growth of MAPbI₃ thin films by RF-Magnetron Sputtering”, *Scientific Reports* 8: 15388 (2018).
40. İnternet: Intechopen, “Introductory Chapter: Basic Theory Of Magnetron Sputtering”, <https://www.intechopen.com/online-first/introductory-chapter-basic-theory-of-magnetron-sputtering> (2018).
41. Kelly, P.J., Arnell, R.D., “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications”, *Vacuum*, 56 (3): 159-172 (2000).
42. Wang, Z., Sun, K., Shen, S., Zhang, N., Qiao, J., Xu, P., “Preparation of YSZ thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells by dip-coating method”, *Journal of Membrane Science*, 320: 500-504 (2008).
43. Karacasu, Ö., “Nanocrystalline ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip coating technique and ZnO:Al/p-Si heterojunctions”, M.Sc. Thesis, *Istanbul Technical University Institute of Science and Technology*, Istanbul, 10-11 (2010).
44. Varela, A.I.G., Aymerich, M., Garcia, N.D., Martin, Y.C., Beule, P.A.A., Alvarez, E., Varela, C.B., Arias, M.T.F., “sol-gel glass coating synthesis for different applications: active gradient-index materials, microlens arrays and biocompatible channels”, Recent applications in sol-gel synthesis, *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, U.K., 231-252 (2017).
45. Brinker, C.J. and Sherer, G.W., “Sol-Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol Gel Processing”, *Academic Press*, San Diego 2 (1990).
46. Sha, W.E.I., Ren, X., Chen, L., Choy, W.C.H., “The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells”, *Applied Physics Letters*, 106 (22): 221104 (2015)
47. Adjokatse, S., Fang, H., Loi, M.A., “Broadly tunable metal halide perovskites for solid-state light-emission applications”, *MaterialsToday*, 20 (8): 413-424 (2017).

48. Mahajan, P., Datt, R., Tsoi, W.C., Gupta, V., Tomar, A., Arya, S., “Recent progress, fabrication challenges and stability issues of lead-free-tin-based perovskite thin films in the field of photovoltaics”, *Coordination Chemistry Reviews*, 429: 213633 (2021).
49. Perez, M., Peled, S.S., Templeman, T., Osherov, A., Bulovic, V., Katz, E.A., Golan, Y., “A two-step, all solution process for conversion of lead sulfide to methylammonium lead iodide perovskite thin films”, *Thin Solid Films*, 714: 138367 (2020).
50. Sata, N., Shibata, Y., Iguchi, F., Yugami, H., “Crystallization process of perovskite type oxide thin films deposited by PLD without substrate heating: influence of sputtering rate and densification – driven high tensile strain”, *Solid State Ionics*, 75: 14 – 18 (2015).
51. Ghosh, S., Mallick, A., Dou, B., Hest, M.F.A.M., Garner, S.M., Basak, D., “A novel blanket annealing process to achieve highly transparent and conducting Al doped ZnO thin films: its mechanism and application in perovskite solar cells”, *Solar Energy*, 174: 815-825 (2018).
52. Tai, Q., Guo, X., Tang, G., You, P., Ng, T.W. Shen, D., Cao, J., Liu, C.K., Wang, N., Zhu, Y., Lee, C.S., Yan, F., “Antioxidant grain passivation for a ir-stable tin-based perovskite solar cells”, *Angewandte Chemie – International Edition*, 58 (3): 806-810 (2019).
53. Liu, Y., Zhang, L., Wang, M., Zhong, Y., Huang, M., Long, Y., Zhu, H., “Bandgap-tunable double-perovskite thin films by solution processing”, *Materials Today*, 28: 25-30 (2019).
54. Burschka, J., Pellet, N., Moon, S., Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M., Gratzel, M., “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells”, *Nature* 499: 316-319 (2013).
55. Ishikawa, R., Watanabe, S., Konno, R., Nomoto, T., Tsuboi, N., “Modified solvent bathing method for forming high quality perovskite films”, *Thin Solid Films*, 661: 60-64 (2018).
56. Lei, Y., Gu, L., Yang, X., Zhang, L., Gao, Y., Li, J., “Fast chemical vapor-solid reaction for synthesizing organometal halide perovskite array thin films for photodetector applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 766: 933-940 (2018).
57. Costa, J.C.S., Azevedo, J., Araujo, J.P., Santos, L.M.N.B.F., Mendes, A., “High purity and crystalline thin films of methylammonium lead iodide perovskites by a vapor deposition approach”, *Thin Solid Films*, 664: 12-18 (2018).
58. Elyacoubi, A.S.E., Masrour, R., Jabar, A., “Surface effects on the magnetocaloric properties of perovskites ferromagnetic thin films: A Monte Carlo study”, *Applied Surface Science*, 459: 537-543 (2018).

59. Li, H., Cui, C., Xu, X., Bian, S., Ngaojampa, C., Ruankham, P., Jaroenjittchai, A.P., “A review of characterization of perovskite film thin solar cells by spectroscopic ellipsometry”, *Solar Energy*, 48-61 (2020).
60. Xu, M., Jin, Y., Xu, T., Wang, C., Zhai, Z., “Ultrathin perovskite based solar cells with the efficiency enhanced by charge transfer process”, *Organic Electronics*, 89: 106025 (2021).
61. Anuratha, K.S., Peng, H., Xiao, Y., Su, T., Wei, T., Lin, J., “Electrodeposition of nanostructured TiO₂ thin films as an efficient bifunctional layer for perovskite solar cells” *Electrochimica Acta*, 295: 662-667 (2019).
62. Choi, H., Jeong, J., Kim, H., Kim, S., Walker, B., Kim, G., Kim, J.Y., “Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells”, *Nano Energy*, 7: 80-85 (2014).
63. Veiga, E.T., Fernandes, S.L., Graeff, C.F., Polo, A.S., “Compact TiO₂ blocking-layer prepared by LbL for perovskite solar cells”, *Solar Energy*, 214: 510-516 (2021).
64. Lee, J., Song, Y., Jung, K., Lee, M., “Colored MAPbI₃ perovskite solar cells based on SnO₂ – SiO₂ distributed Bragg reflectors” *Materials Letters*, 282: 128828 (2021).
65. İnternet: <http://www.bilimsanatmerkezi.net/topic/202/mikroskop-nasil-icat-edildi/> (2017).
66. Özen, S., “Experimental and theoretical investigation of functionalized perovskites”, M. Sc. Thesis, *The Graduate School of Engineering and Science of İzmir Institute of Technology*, İzmir, 10-14 (2020).
67. Yavuz, F., “Kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edilen PbS yarı iletken filmlerin kimyasal ve optik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Burdur, 9-12 (2012).
68. Akkaş, E., Çubukçu, H.E., Artuner, H., “Enerji dağılım spektroskopisi kullanılarak gerçek zamanlı otomatik mineral sınıflandırılması”, *67. Türkiye Jeoloji Kurultayı*, Ankara (2014).
69. Ameruddin, A.S. “Growth and characterisation of gold-seeded indium gallium arsenide nanowires for optoelectronic applications”, Ph.D Thesis, *The Australian National University*, 43-50 (2015).
70. Eby, G.N., “Principles of environmental geochemistry”, Thomson-Brooks/Cole, Australia, 212-214 (2004).
71. İnternet: ODTÜ Merkez Laboratuvar, “X-Işını Difraktometresi”, <https://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-difraktometresi> (2018).

72. İnternet: Demir Çelik Enstitüsü, MARGEM Laboratuvarı, “XRD-XRF Laboratuvarı”,
<https://dce.karabuk.edu.tr/icerikGoster.aspx?K=S&id=1096&BA=index.aspx>
73. Kumar, G.R., Savariraj, A.D., Kartnick, S.N., Selvam, S., Balamuralitharan B., Kim, H., Viswanathan, K.K., Vijaykumar, M., Prabakar, K., “Phase transition kinetics and surface binding states of methylammonium lead iodide perovskite”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (10): 7284-7292 (2016).
74. Kariper, I. A., “Optical and structural properties of PbI₂ thin film produced via chemical dipping method”, *Optical Review*, 23 (3): 401-408 (2016).
75. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., Seok, S. I., “Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells”, *Nano letters*, 13 (4): 1764-1769 (2013).
76. Yao, K., Li, F., He, Q., Wang, X., Jiang, Y., Huang, H., Jen, A., “ A copper-doped nickel oxide bilayer for enhancing efficiency and stability of hysteresis-free inverted mesoporous perovskite solar cells”, *Nano Energy*, 40: 155-162 (2017).

ÖZGEÇMİŞ

Feyza Nur GÜVEN; ilk ve orta öğrenimini Karabük'te tamamladı. Karabük Demir Çelik Anadolu Lisesi Fen Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalına başladı ve 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında mezun olduktan sonra Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans programına başladı ve halen öğrenimine devam etmektedir.