

Atf için / For Citation: S. Akyürekli, M. Kaleli, M. Koç, D. A. Aldemir, "Ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile üretilen güneş soğurucu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit yapısının optik, morfolojik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 15(2), 253-263, 2020.



Ultrasonik Sprej Piroliz Yöntemi ile Üretilen Güneş Soğurucu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskit Yapısının Optik, Morfolojik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Salih AKYÜREKLİ¹, Murat KALELİ^{*2}, Murat KOÇ³, Durmuş Ali ALDEMİR²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler AUM, Enerji Birimi, 32100, Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 32100, Isparta, Türkiye

³Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Optisyenlik Programı 32100, Isparta, Türkiye

*yazılan yazar e-posta: muratkaleli@sdu.edu.tr

(Alınış / Received: 15.10.2020, Kabul / Accepted: 09.11.2020, Yayınlanma / Published: 29.11.2020)

Özet: Bu çalışmada ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile cam alttaşlar üzerine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit ince filmler kaplanmıştır. Alttaş sıcaklığının perovskit filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkisi, X-ışını kırınım (XRD) cihazı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Uv-Vis spektrofotometresi kullanılarak araştırılmıştır. XRD spektrumları incelendiğinde, tüm filmlerin tetragonal perovskit örgü yapısında olduğu ancak 75 °C ve 100 °C alttaş sıcaklığı uygulanan ince filmlerde farklı kristal yapılara ait fazlardan piklerinde olduğu görülmüştür. Filmlere sonradan herhangi bir tavlama işlemi uygulanmadığı halde, 125 °C alttaş sıcaklığında kaplanan filmlerin literatür ile birebir uyumlu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ yapıya sahip perovskit formunda olduğu tespit edilmiştir. XRD spektrum verileri ve Debye-Scherrer formülü kullanılarak ince filmlerin kristal boyutları belirlenmiştir. En yüksek kristal boyutu 743 Å ile 125 °C alttaş sıcaklığında kaplanan filmlerde elde edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde film yüzeylerinin sadece 125 °C alttaş sıcaklığında homojen kaplandığı ve kristal tanecikler arasında boşlukların kayda değer bir şekilde azalığı görülmüştür. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiş, en düşük yüzey pürüzlülüğü 41.32 nm ile 125 °C alttaş sıcaklığına sahip olan ince filmde elde edilmiştir. Optik soğurma ölçümleri, oda sıcaklığında çalıştırılan Uv-Vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmler kaplanırken uygulanan alttaş sıcaklığı arttıkça filme ait yasak bant aralığının 1.20 eV'tan teorik analizler ile de uyuşan 1.56 eV'a çıktığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Ultrasonik sprej piroliz, Perovskit, Alttaş sıcaklığı

Investigation of Optical, Morphological and Structural Properties of Solar Absorber $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskite Structure Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method

Abstract: In this study, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite thin films were deposited on glass substrates by the ultrasonic spray pyrolysis method. The effect of substrate temperature on the structural, morphological and optical properties of perovskite films was investigated using an X-ray diffraction (XRD) device, scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), and Uv-Vis spectrophotometer. When the X-ray diffraction spectra were observed, it was determined that all films were formed in the tetragonal perovskite lattice structure, but it

was observed that different undesirable crystal structures were formed in thin films with 75 °C and 100 °C substrate temperatures. Although no post-annealing process was applied to the films, it was determined that the films coated at 125 °C substrate temperature were in the form of perovskite that has $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ structure, which are exactly compatible with the literature. The crystal sizes of thin films were determined by using XRD spectrum data and Debye-Scherrer formula. The highest crystal size was obtained as 743 Å for the thin film deposited at a substrate temperature of 125 °C. When the SEM images were examined, it was determined that the film surfaces were homogeneously coated at only 125 °C substrate temperature and that there were very little voids between the crystal particles. The surface roughness of the films was examined by atomic force microscopy system, and the smoothest surface roughness was obtained in the thin film deposited at 125 °C substrate temperature with 41.32 nm. Optical absorption studies were carried out by using a Uv-Vis spectrophotometer operated at room temperature. It was observed that as the substrate temperature applied while coating the films increased, the forbidden bandgap of the film increased from 1.20 eV to 1.56 eV, which is also compatible with the theoretical analysis.

Key words: Ultrasonic spray pyrolysis, Perovskite, Substrate temperature

1. Giriş

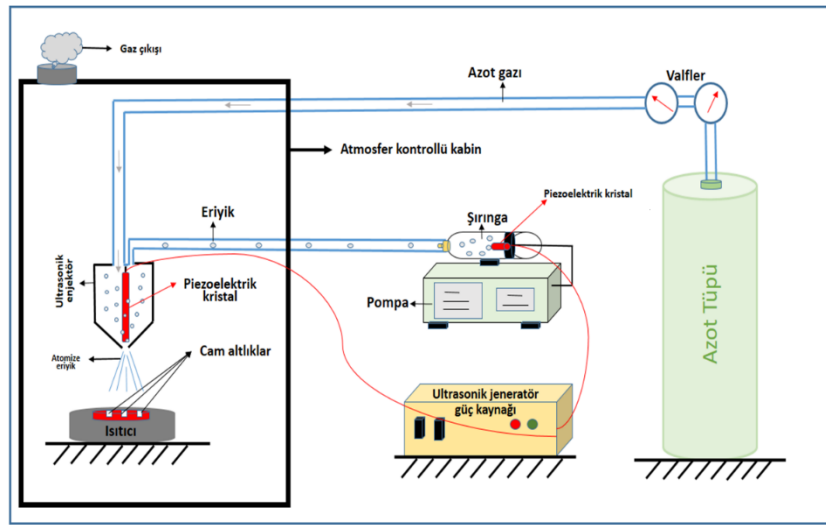
Güneş hücresi araştırmaları tarihinde perovskit malzemeler kadar çarpıcı bir giriş yapan ve kısa sürede güneş enerjisi çevrim verimini bu kadar hızlı arttırabilen başka bir malzeme olmamıştır. Perovskitlerin kimyasal yapısı ABX_3 formunda olup, A organik kationu (metil/etil amonyum), B metal iyonu (Pb, Sn, Ge vb.) ve X halojen anyonu (I, Br, Cl, vb.) temsil eder ve bu yapılar “organo-metal halid” olarak adlandırılır [1, 2]. 1978 yılında Dieter Weber A yerine metil-amonyum kationunu (CH_3NH_3^+) kullanarak ilk üç boyutlu organik-inorganik (hibrit) perovskitleri üretmiştir [3]. Hibrit malzemelerden olan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I), (metil-amonyum kurşun iyodür-klorür) incelendiğinde çok ilginç optik ve elektriksel özelliklere sahip oldukları görülür. Bunlar arasında; güneş spektrumundan gelen foton sayısının en yoğun olduğu yere karşılık gelen 1.39 eV bölgesinde bir direkt bant aralığına sahip oluşları, elektronlar için $7.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, deşikler için $12.5 - 66 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gibi yüksek taşıyıcı mobilitesine sahip olmaları, 100 nm -1000 nm aralığında yüksek taşıyıcı difüzyon uzunluklarına sahip olmaları, yüksek soğurma katsayısına sahip olmaları, çözelti bazlı üretilebilmeleri gibi özellikleri güneş pili uygulamaları için çok elverişlidir [3].

Güneş hücrelerine aygıt verimin yanında üretim maliyeti ve kolaylığı önemli etkenlerdendir. Verimi nispeten düşük olsa da perovskit güneş gözelerinin (PGG) üretiminin kolaylığı ve gözenin üretim maliyetini geri ödeme süresinin kısa olması birinci tercih sebebidir. PGG'deki perovskit katmanının üretimi için bugüne kadar pek çok yöntem denenmiştir. Bunlar üretim maliyeti düşük olan döndürmeli kaplama, doktor blade ve daldırma gibi çözelti bazlı yöntemler ile vakum ve yüksek sıcaklık işlemlerini içeren daha pahalı fiziksel buhar biriktirme yöntemlerini ya da bunların kombinasyonlarını içerir [2], [4–6]. Çözelti haline getirilebilen her malzemenin kaplamasında kullanılabilen sprej piroliz yöntemi; kaplama maliyetlerini düşürmek için vakum ortamına ihtiyaç duymaması, yüksek sıcaklık gerektirmemesi ve geniş alanda kaplama için elverişli olması gibi özellikleri ile öne çıkar. Ultrasonik sprej piroliz (USP) tekniği, sprej tekniğinin avantajlarının yanına %80'e varan malzeme tasarrufunu da ekleyince en dikkat çekici ince film kaplama yöntemlerinden biri haline gelmiştir [7]. Diğer yöntemlerden fiyat/performans açısından üstünlüğü ve geniş alan üretime uygunluğuna rağmen literatürde şimdiye kadar USP yöntemi ile perovskit katmanı üretimi ile ilgili çok az çalışmaya rastlanmıştır [8–11]. USP tekniğinde üretilecek perovskit katmanının yapısal, morfolojik ve optik özellikleri, çözelti konsantrasyonu, alttaş sıcaklığı, ultrasonik atomizerin frekansı, taşıyıcı gaz debisi gibi parametreler ile

değişmektedir. Bu çalışmada üç farklı alttaş sıcaklığı (75-100-125 °C) kullanılarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit yapısı oksijen ve nem seviyesi %2'nin altında olan kapalı bir kabin içinde USP yöntemi ile elde edilmeye çalışılmış ve bu yapıların morfolojik, optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmanın literatürden farkı ve özgünlüğü, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit yapısının oksijen ve nem seviyesi %2'nin altında olan kapalı bir kabin içinde üretilmesi ve üretilikten sonra ince filmlerin herhangi bir tavlama işlemine tabi tutulmamış olmasıdır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada perovskit katmanının oluşturulması için düşük maliyet ile geniş alanlarda kaplama yapabilme kabiliyetine sahip ve %80'lere varan daha az malzeme kullanımına olanak sağlayan USP yöntemi kullanıldı. Atmosfer kontrollü kabin içerisine yerleştirilen USP sisteminin şematik çizimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Ultrasonik sprey piroliz sisteminin şematik gösterimi [12]

Bu sistem kabin içinde oksijen seviyesini %2'nin altına indirebilme ve nem oranını istenilen seviyede tutma kapasitesine sahiptir. Ayrıca 120 kHz ultrasonik frekansta çalışan bir nozül ve 600 °C sıcaklığına ulaşabilen alttaş ısıtıcı sistemde mevcuttur. Sistem, bir azot gazı tankından gelen %99.9 saflıkta azot gazı ile sürekli beslenmektedir. Azot gazı; üretim atmosferinin kontrolü ve nozül kafasından püsküren taneciklerin alt taşaya ulaşırken şekillenmesi için kullanılmaktadır. Nozül kafası üç ekseninde hareket edebilmekte ve çözelti akış hızı, şekillendirici gaz basıncı, O_2 seviyesi gibi parametreler bilgisayar ara yüz programı ile hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir.

USP yönteminde oluşturulacak perovskit katmanının yapısını belirleyen pek çok parametre vardır. Bu parametrelerin başında alttaş sıcaklığı ve nozül ucunda oluşan damlacık çapı gelir. Yapılan çalışmalarda atomize damlacık çapı ile uygulanan ultrasonik frekans arasında ters orantı olduğu görülmüştür. Damlacık çapı aşağıdaki verilen Denklem 1 ile hesaplanabilir [13, 14].

$$R = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

Burada; R ortalama damlacık çapı, γ çözeltinin yüzey gerilimi, ρ çözeltinin yoğunluğu, f ise uygulanan ultrasonik frekanstır. Perovskit ince filmleri kaplarken kullanılan USP parametreleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Perovskit ince film üretiminde kullanılacak USP parametreleri

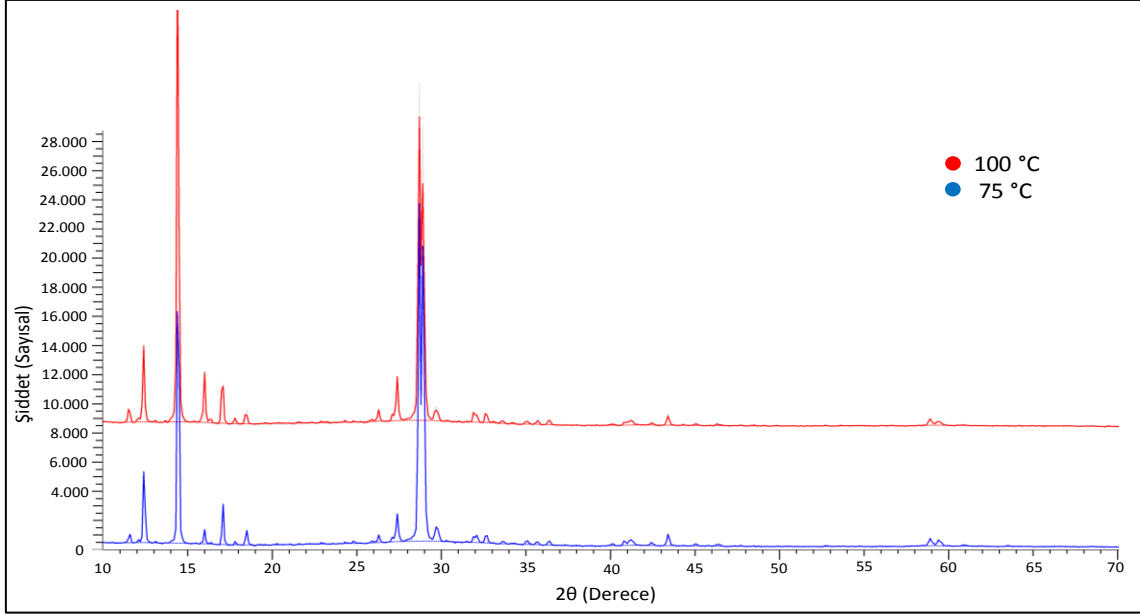
Parametre	Değer
Alttaş sıcaklığı	75-100-125 °C
Nozül mesafesi	10 cm
Nozül frekansı	120 kHz
Solüsyon sürme oranı	0.1 ml/dk
Nozül gaz basıncı	2.7 psi
Kabin içi oksijen seviyesi	<%2

MAI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), PbI_2 ve PbCl_2 karışımını içeren perovskit çözeltilerin hazırlanma aşamasında kullanılan çözücüler (DMSO, DMF, gama-bütürolakton vb.), bunların sıcaklık uygulanarak buharlaştırma hızları ve kaplamanın yapıldığı ortam, perovskit katmanının yapısını belirleyen diğer önemli parametrelerdir. DMF (Dimetilformadid) çözücüsünün buharlaşma hızı kristallenmeyi ve kristal boyutunu doğrudan etkilemektedir [15]. Bu çalışmada; çözücüsü DMF olan 0.02 M perovskit çözeltisi ve $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ’lik cam alttaşlar hazırlandı. Hazırlanan camlar öncelikle saf su ile temizlenip azot gazı ile kurutuldu. Kurutulan camlar sırası ile ultrasonik temizleyicide aseton, tolüen, etanol kullanılarak temizlendi ve son olarak saf su ile tekrar durulanıp azot gazı ile kurutuldu. Tablo 1’de gösterilen parametreler kullanılarak 3 farklı alttaş sıcaklığında (75 °C-100 °C-125 °C) USP yöntemi ile perovskit ince filmler oluşturuldu. 125 °C üzerindeki sıcaklıklarda organik/inorganik (hibrit) yapıdaki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ filmler bozulacağından daha yüksek alttaş sıcaklıklarda perovskit film üretimi gerçekleştirilmemiştir [16]. Elde edilen perovskit filmlerin X-ışını kırınımı ölçümleri Bruker D8 Advance Twin-Twin (40 kV, 40 mA) Cu $K\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) kullanılarak $2\theta = 10-70^\circ$ aralığında yapıldı. Filmlerin yüzey morfolojileri ve yüzey pürüzlülüğü sırası ile taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta FEG 250) ve atomik kuvvet mikroskobu (Nanomagnetics ezAFM) ile incelendi. Filmlerin optik soğurma ölçümleri Uv-Vis spektrofotometre (PG-Instruments T80 +) kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

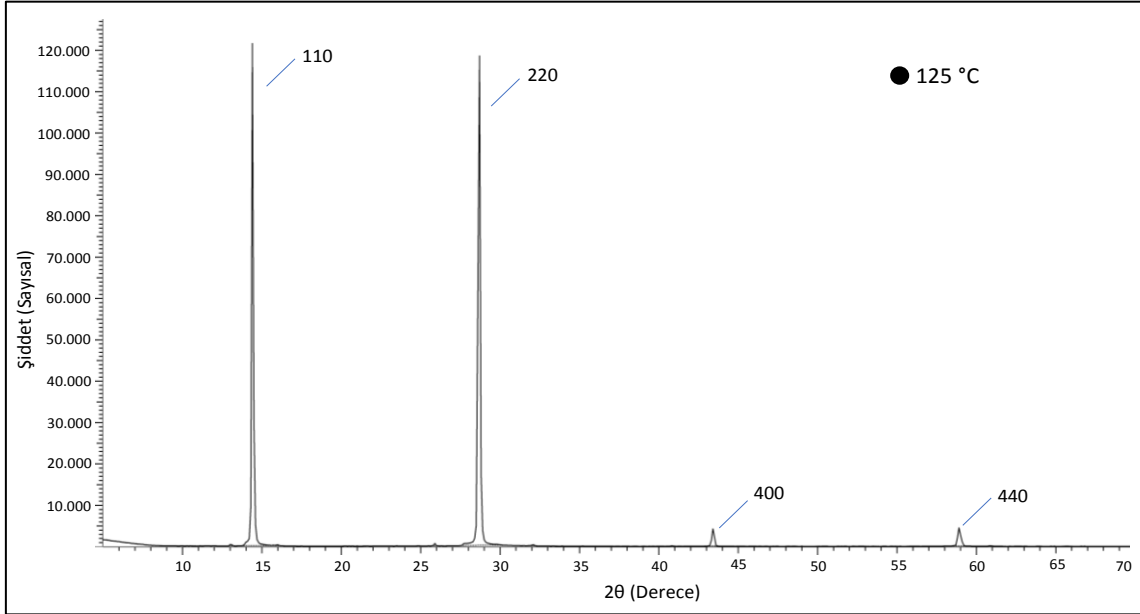
3. Bulgular

3.1. Yapısal Özellikler

Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilmiş perovskit filmlerin yapısal analizleri $2\theta = 10-70^\circ$ aralığında Bragg-Brentano yöntemi kullanılarak XRD sisteminde yapılmıştır. 75 ve 100 °C alttaş sıcaklıklarında üretilen perovskit ince filmlerin XRD desenleri Şekil 2’de ve 125 °C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin XRD deseni Şekil 3’te görülmektedir. Tüm alttaş sıcaklık değerleri için $2\theta = 14.36^\circ$, 28.72° , 43.22° ve 58.90° ’de görülen perovskit kristaline ait pikler sırası ile (110), (220), (400) ve (440) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu 2θ değerlerindeki piklerin varlığı dönele kaplama yöntemi ile elde edilmiş daha önceki çalışmalarda bildirilen tetragonal perovskit örgü yapısının oluştuğunu göstermektedir [17].



Şekil 2. 75 ve 100 °C alttaş sıcaklığında kaplanan perovskit filmlerin XRD deseni



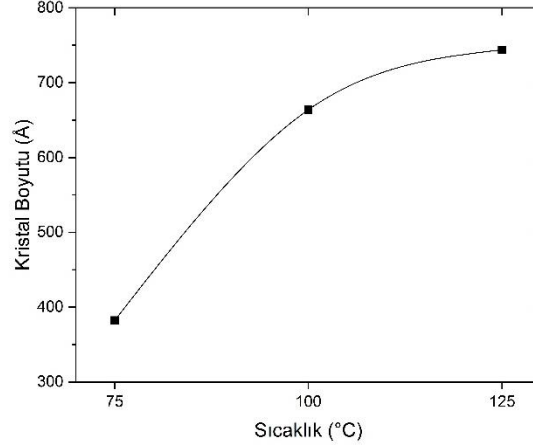
Şekil 3. 125 °C alttaş sıcaklığında kaplanan perovskit filmin XRD deseni

Perovskitlerin nem ve oksijen ile bozuluma uğradığı (yapının $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} - \text{PbCl}_2$ yapıların birbirinden ayrışması) ve bunun sonucunda aygıt verimlerinin zamanla düşme eğiliminde olduğu pek çok çalışmada rapor edilmiştir [1, 2, 18–20]. 75 °C ve 100 °C’de elde edilen XRD spektrumlarındaki pikler incelendiğinde oluşturulmaya çalışılan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit kristal yapısına ek olarak istenmeyen farklı yapıların da olduğu (PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ gibi), 125 °C alttaş sıcaklığında üretilmiş filmlerde ise yapının tamamen $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit kristal formunda olduğu görülmüştür [21]. Ayrıca bu filmlere ait XRD grafiği incelendiğinde $2\theta = 14.36^\circ$ ait pikin şiddeti, düşük alttaş sıcaklıklarında yapılan kaplamalara kıyasla oldukça (yaklaşık 4 kat) yüksektir. Bu durum, 125 °C alttaş sıcaklığında gerçekleştirilen kaplamaların diğer sıcaklıklara göre çok daha iyi kristallenme sağladığını ispatlamaktadır.

Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen filmlerin kristallenme boyutu (D) XRD spektrumu verilerinden aşağıda verilen Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır [14].

$$D = K \frac{\lambda}{\beta(\cos\theta)} \quad (2)$$

Burada, β ilgili pikin maksimum yüksekliğinin yarı genişliğini (FWHM), θ Bragg açısını, λ kullanılan X-ışınının dalga boyunu (1.5418 Å) göstermektedir ve boyutsuz şekil faktörü olan $K = 0.94$ olarak alınmıştır.

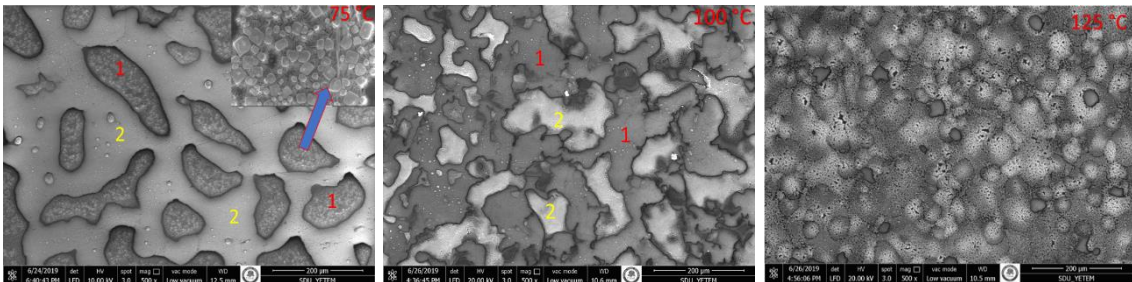


Şekil 4. Kristal boyutun sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Şekil 4 incelendiğinde alttaş sıcaklığı arttıkça perovskit yapısındaki kristal boyutlarının arttığı görüldü. Kristal boyutlarındaki bu artışın hem güneş ışığının soğurulmasını hem de yüzey iletkenliğini artırdığı, rekombinasyonu baskıladığı ve oluşturulacak güneş pili verimini doğrudan etkilediği daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir [22]. Buna bağlı olarak USP yöntemi kullanılarak kaplanan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit filmlerin kristal boyutu iyileştirmek için ideal alttaş sıcaklığının 125 °C olduğu tespit edildi. Bu alttaş sıcaklığı daha düşük alttaş sıcaklıklarında gerçekleştirilen kaplamalarda görülen fazladan piklerin ortaya çıkmasını da engellemiştir.

3.2. Morfolojik Özellikler

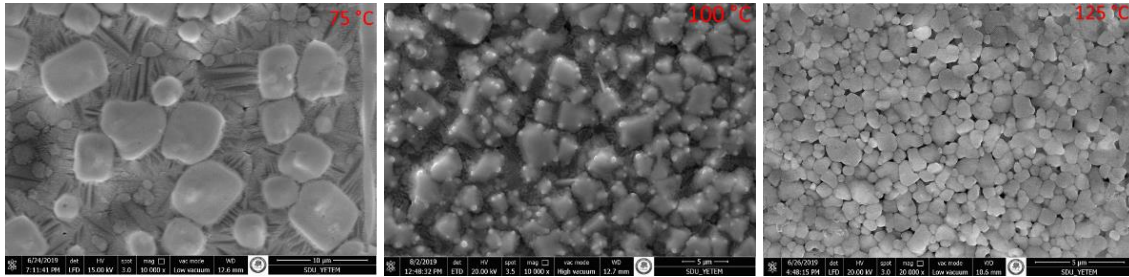
Aynı üretim parametreleri ve çözelti kullanılarak üç farklı alttaş sıcaklığında üretilen perovskit ince filmlerin taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri Şekil 5'te verilmektedir. Geniş alanlarda homojen bir kaplama oluşup oluşmadığını belirlemek için filmlerin farklı noktalarından alınan yüzey görüntüleri $\times 500$ büyütme oranı ile alınmıştır.



Şekil 5. Farklı alttaş sıcaklıklarında kaplanan perovskit filmlerin yüzey morfolojileri a) 75 °C, b) 100 °C ve c) 125 °C

Şekil 5 incelendiğinde 75 °C alttaş sıcaklığında kaplanan film yüzeyinin geniş alanda homojen şekilde kaplanmadığı ve boşluklar olduğu (2 numaralı bölgeler), kaplanan kısımların ise bağımsız adacıklar şeklinde olduğu (1 numaralı bölgeler) görüldü. Film kaplamasının böyle adacıklar şeklinde oluşması, üretim sırasında DMF çözücüsünün buharlaşma sıcaklığına ulaşamaması ve damlacıkların bir araya gelerek bağımsız yapılar oluşturmasına bağlanabilir. Alttaş sıcaklığı 100 °C'ye getirildiğinde film yüzeyindeki boşlukların azaldığı, 125 °C'de ise yüzeydeki boşlukların büyük oranda kapandığı ve geniş alanda homojen bir kaplama elde edildiği görülmüştür. Bu da USP yöntemi ile perovskit film kaplama yönteminde 125 °C alttaş sıcaklığının DMF için uygun bir piroliz sıcaklığı olduğunu gösterir.

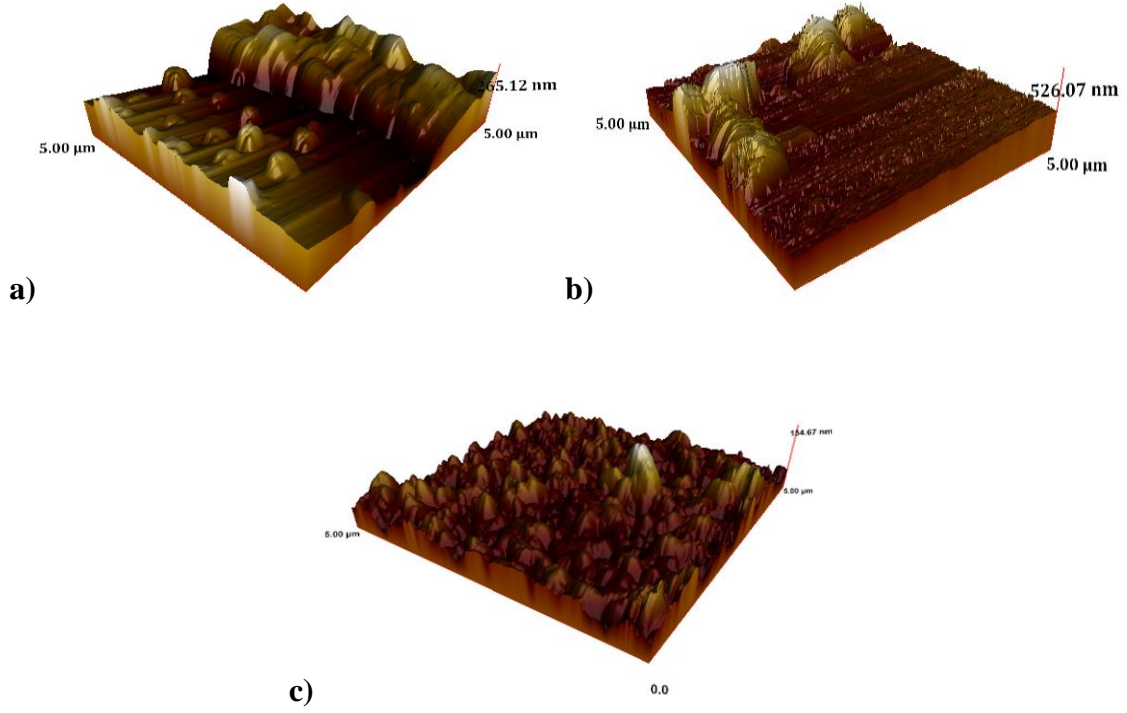
Şekil 6'da kaplanan perovskit film yüzeylerinin daha yüksek büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğraflarında, kristallenme mertebesine bağlı olarak farklı yapıların olduğu görülmektedir. XRD analizlerinden de tespit edilen düşük alttaş sıcaklığında kaplanan filmlerdeki fazlardan fazların etkisi buradaki SEM görüntülerinde açıkça seçilebilmektedir. 75 °C alttaş sıcaklığında kaplanan filmin kristal yapıları arasında boşluklar olduğu ve bu boşluklarda farklı kristal yapıların olduğu görülmektedir. Alttaş sıcaklığı 100 °C'ye çıkartıldığında perovskit tanecik sınırları arasındaki boşlukların azaldığı ve 125 °C'de ise bu boşlukların kayda değer bir şekilde azaldığı görülmektedir. Kristal yapıların bir arada ve aralarında boşluk olmadan homojen şekilde elde edilmesi, perovskit yapı tarafından soğurulan güneş ışığı sonucunda oluşan elektron hole çiftlerinin elektron ve hole transfer katmanlarına iletilmesinde çok önemli rol oynamaktadır. Foto-üretilmiş elektron hole çiftlerinin transfer katmanlarına kesintisiz iletilmesi elde edilecek güneş pilinin verimine doğrudan katkı sağlamaktadır [9].



Şekil 6. 75 °C- 100 °C- 125 °C alttaş sıcaklığında oluşturulan perovskit filmlerin kristal yapıları

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit yapısını USP yöntemi ile homojen şekilde elde etmek için yapılan bu çalışmada en ideal perovskit kristalleri, alttaş sıcaklığı 125 °C olan filmde elde edilmiştir. 75 ve 100 °C alttaş sıcaklıklarında oluşan kristal yapılar görece büyük olsa da aralarında boşlukların olduğu ve farklı kristal yapıların olduğu, 125 °C ise kristal tanecikler arasındaki boşlukların kayda değer bir şekilde azaldığı ve istenmeyen bir fazın olmadığı görülmektedir.

Bazı çalışmalarda PbI_2 yerine PbCl_2 kullanıldığında yüzey pürüzlülük değerinin azaldığı görülür ve bu da perovskit üzerine kaplanacak katmanın seçiminde değerlendirilecek faktörlerden birisidir [23]. Şekil 7'de farklı alttaş sıcaklıklarında üretilmiş perovskit ince filmlere ait atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri bulunmaktadır.

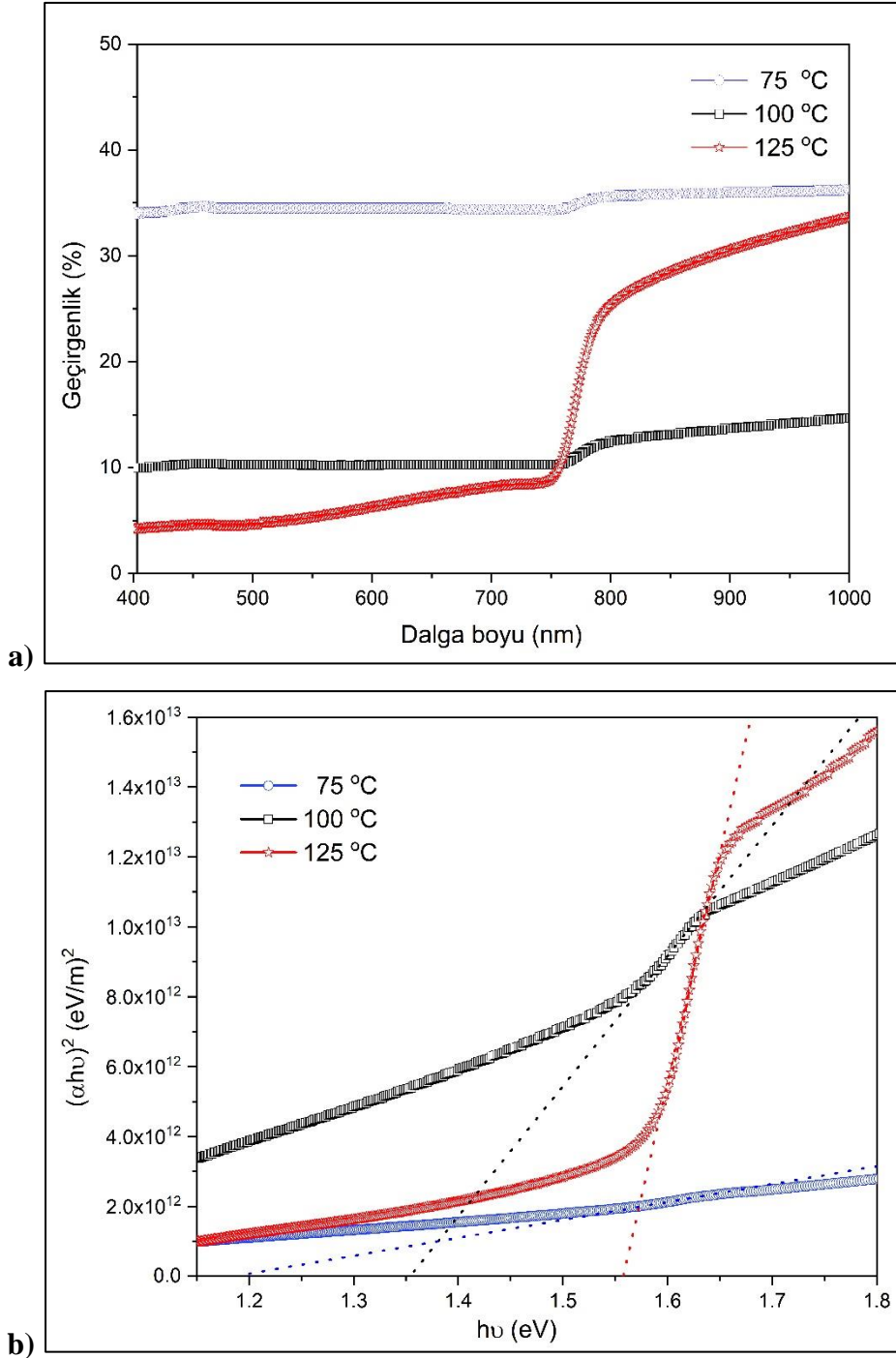


Şekil 7. a) 75 °C b) 100 °C ve c) 125 °C alttaş sıcaklıklarında üretilmiş perovskit ince filmlerin AFM görüntüleri

AFM görüntüleri incelendiğinde 75-100-125 °C alttaş sıcaklıklarında üretilmiş perovskit ince filmler için ortalama yüzey pürüzlülükleri sırasıyla 43.4, 44.4, ve 41.3 nm olarak elde edilmiştir. Uygulanan farklı alttaş sıcaklıkları ile filmlerin yüzey pürüzlülüğü arasında düzenli bir ilişki tespit edilememiştir.

3.3. Optik Özellikler

Farklı alttaş sıcaklıklarında perovskit film biriktirme işlemi, filmin yapısal özellikleri yanında opto-elektronik özelliklerini de değiştirir. Bu değişimi görmek için direkt yasak bant aralığına sahip bu filmlerin Uv-Vis sistemi ile oda sıcaklığında geçirgenlikleri ölçülmüş ve Tauc yöntemi ile çizimi yapılarak sırasıyla Şekil 8'de gösterilmiştir [24]. Bu çizimlerden Şekil 8. b)'de gösterildiği üzere 75, 100 ve 125 °C alttaş sıcaklıklarında biriktirilmiş perovskit ince filmlerin yasak bant aralıkları sırasıyla 1.20, 1.36 ve 1.56 eV olarak hesaplanmıştır. 125 °C alttaş sıcaklığında biriktirilmiş filmlerin yasak bant aralığı literatürde verilen ve dönel kaplama yöntemi ile biriktirilmiş $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit filmlerin yasak bant aralıkları ile uyumaktadır [25]. Bu filmlerde yasak bant aralıklarının farklı çıkması, alttaş sıcaklığı arttıkça filmlerde farklı kristal ve poli-kristal yapıların oluşmasından kaynaklanmaktadır. 75 ve 100 °C'de hazırlanan perovskit ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumlarında 400-750 nm aralığında optik geçirgenliklerinin yüksek olmasının sebebi, kullandığımız biriktirme metodu nedeniyle damla şeklindeki oluşumlarda üst üste gelen damlacık yapısı nedeniyle bazı bölgelerinin kısmen daha ince kaplanması olarak düşünülmektedir.



Şekil 8. Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilmiş perovskit ince filmlerin **a)** geçirgenlik spektrumu ve **b)** yasak bant aralığının değişimini görmek için Tauc çizimi.

Alttaş sıcaklığı arttıkça filmlerin görünür bölgedeki soğurma değerleri yükselmiştir. Tauc çizimlerinden de seçileceği üzere, yasak bant aralığı geçişleri 125 °C alttaş sıcaklığında üretilmiş filmlerde çok daha keskindir. Bu durum film yapısı içinde istenmeyen fazların ortadan kalktığı ve film kristal yapısının iyileşmesinin de bir göstergesidir. Bu değişim, daha önce verilen XRD ve SEM analizleri ile de uyusmaktadır.

4. Sonuç ve Yorum

Bu çalışmada ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskit filmler üç farklı alttaş sıcaklığında cam altlıklar üzerine kaplanmış ve en ideal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$

perovskit yapısının tetragonal fazda 125 °C alttaş sıcaklığında oluştuğu, 75 °C ve 100 °C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerde beklenmeyen farklı kristal yapıların da ortaya çıktığı görülmüştür. Alttaş sıcaklığının artmasıyla üretilen ince filmlerin kristal boyutları artmış ve en yüksek kristallenme 743.9 Å ile 125 °C alttaş sıcaklığında üretilen filmlerde oluşmuştur. Filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiş, kaplamanın homojenliği ve tanecik sınırları arasındaki boşlukların giderilmesi açısından en ideal alttaş sıcaklığının yine 125 °C olduğu görülmüştür. Bu ideal filmlerin opto-elektronik analizlerinde yasak bant aralığının 1.56 eV olduğu hesaplanmıştır. İnce filmlerin yüzey pürüzlülüğü atomik kuvvet mikroskopu ile incelenmiş, fakat alttaş sıcaklığının yüzey pürüzlülüğüne doğrudan bir etkisi tespit edilememiştir.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Yazar 1 Salih AKYÜREKLİ: Araştırma, Deneysel Süreçleri Yürütme, Taslak Yazımı

Yazar 2 Murat KALELİ: Kurgu, Malzeme Temini, Denetim, Analiz

Yazar 3 Murat KOÇ: Araştırma, Taslak Yazımı, Görselleştirme

Yazar 4 Durmuş Ali ALDEMİR: Doğrulama, İnceleme ve Düzenleme

Destek ve Teşekkür Beyanı

Bu çalışma *FDK-2018-6816* proje numarası ile *Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi* tarafından desteklenmiştir.

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Etik Kurul Onayı ve Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımızın bulunmadığını bildiririz.

Kaynakça

- [1] H. S. Kim, S. H. Im, and N. G. Park, "Organolead halide perovskite: New horizons in solar cell research," *J. Phys. Chem. C*, 118 (11), 5615–5625, 2014.
- [2] Y. Ma *et al.*, "Recent research developments of perovskite solar cells," *Chinese J. Chem.*, 32 (10), 957–963, 2014.
- [3] M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells," *Nat. Mater.*, 13, 9, 838–842, 2014.
- [4] Q. Chen *et al.*, "Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process," *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2), 622–625, 2014.
- [5] W. Ke *et al.*, "Perovskite solar cell with an efficient TiO₂ compact film," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (18), 15959–15965, 2014.
- [6] S. Razza *et al.*, "Perovskite solar cells and large area modules (100 cm²) based on an air flow-assisted PbI₂ blade coating deposition process," *J. Power Sources*, 277, 286–291, 2015.
- [7] D. Bayuwati, "Comparison of SnO₂/Si-n thin films deposited by pneumatic spray pyrolysis technique with that deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique," *Indones. J. Mater. Sci.*, 241–245, 2008.
- [8] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, and G. Sivakumar, "Physical properties of Zn doped TiO₂ thin films with spray pyrolysis technique and its effects in antibacterial activity," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 138, 105–112, 2015.
- [9] S. Das *et al.*, "High-performance flexible perovskite solar cells by using a combination of ultrasonic spray-coating and low thermal budget photonic curing," *ACS Photonics*, 2 (6), 680–686, 2015.
- [10] L. A. Patil, V. V. Deo, M. D. Shinde, A. R. Bari, D. M. Patil, and M. P. Kaushik, "Ultrasonically sprayed nanostructured perovskite-type CdSnO₃ thin films for sensing of CWA simulants," *IEEE Sens. J.*, 14 (9), 3014–3020, 2014.

- [11] F. Zabihi, M. R. Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, "Fundamental study on the fabrication of inverted planar perovskite solar cells using two-step sequential substrate vibration-assisted spray coating (2S-SVASC)," *Nanoscale Res. Lett.*, 11 (1), 1–15, 2016.
- [12] M. Koç, "Farklı Azot Akış Hızına Sahip Ortamlarda Isıl İşlem Uygulanmış Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemiyle Oluşturulan Sn-Katkılı İndiyum Oksit İnce Filmlerin Fiziksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi," Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2018.
- [13] R. J. Lang, "Ultrasonic atomization of liquids," *J. Acoust. Soc. Am.*, 34 (1), 6–8, 1962.
- [14] B. W. Mwakikunga, "Progress in ultrasonic spray pyrolysis for condensed matter sciences developed from ultrasonic nebulization theories since michael faraday," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 39 (1), 46–80, 2014.
- [15] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells," *Nat. Mater.*, 13 (9), 897–903, 2014.
- [16] Q. Meng *et al.*, "Effect of temperature on the performance of perovskite solar cells," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, no. 0123456789, 2020.
- [17] J. Caram, N. Budini, and R. D. Arce, "Analysis of substrate coverage of hybrid halide perovskite thin films deposited on glass," *Rev. Mater.*, 23 (2), 2018.
- [18] S. Bai *et al.*, "High-performance planar heterojunction perovskite solar cells: Preserving long charge carrier diffusion lengths and interfacial engineering," *Nano Res.*, 7 (12), pp. 1749–1758, 2014.
- [19] N. K. Noel *et al.*, "Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications," *Energy Environ. Sci.*, 7 (9), 3061–3068, 2014.
- [20] J. Schoonman, "Organic-inorganic lead halide perovskite solar cell materials: A possible stability problem," *Chem. Phys. Lett.*, 619, 193–195, 2015.
- [21] J. Su *et al.*, "On the growth of CH₃NH₃PbI₃-xCl_x single crystal and characterization," *Phys. B Condens. Matter*, 537, 7–11, 2018.
- [22] B. S. Kim, G. H. Moon, S. C. Park, J. Jang, and Y. S. Kang, "Effects of crystal size and surface coverage of perovskites on electron recombination in solar cells," *Mater. Lett.*, 242, 191–194, 2019.
- [23] S. Wang *et al.*, "Smooth perovskite thin films and efficient perovskite solar cells prepared by the hybrid deposition method," *J. Mater. Chem. A*, 3 (28), 14631–14641, 2015.
- [24] C. Hettiarachchi, N. Valdes, P. Mukherjee, and S. Witanachchi, "A novel single-step growth process for the deposition of CH₃NH₃PbI₃-xCl_x perovskite films from CH₃NH₃Cl and PbI₂ precursors," *J. Mater. Sci. Eng. A*, 6 (5), 233–242, 2016.
- [25] Y. Li *et al.*, "High-Performance planar solar cells based on CH₃NH₃PbI₃-xCl_x perovskites with determined chlorine mole fraction," *Adv. Funct. Mater.*, 25 (30), 4867–4873, 2015.