



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MAGNETRON SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE
ALÜMİNYUM KATKILI ÇİNKO OKSİT
(AZO) İNCE FİLM OPTİMİZASYONU VE
PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRESİ
UYGULAMASI

Zeynep MAVİLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Temmuz-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Zeynep MAVİLİ tarafından hazırlanan “Magnetron Saçtırma Yöntemi ile Alüminyum Katkılı Çinko Oksit (AZO) İnce Film Optimizasyonu ve Perovskit Güneş Hücresi Uygulaması” adlı tez çalışması 08/07/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Başkan Prof. Dr. Murat YILDIRIM
Danışman Doç. Dr. Mücahit YILMAZ
Üye Doç. Dr. Seçkin AKIN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
FBE Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 1649B022312283 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Zeynep MAVİLİ

Tarih: 19/06/2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAGNETRON SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE ALÜMİNYUM KATKILI ÇİNKO OKSİT (AZO) İNCE FİLM OPTİMİZASYONU VE PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMASI

Zeynep MAVİLİ

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mücahit YILMAZ

2025, 138 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mücahit YILMAZ
Prof. Dr. Murat YILDIRIM
Doç. Dr. Seçkin AKIN

Günümüzde en çok kullanılan saydam iletken oksitlerden (TCO) indiyum (In) ve flor (F) içeren TCO'lar gerek maliyet gerek sürdürülebilirlik açısından uzun bir gelecek vadetmemektedir. Bu TCO'lara alternatif olarak ortaya çıkan ve hala geliştirme süreci devam eden alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) filmlerin sağladıkları bol bulunabilirlik, düşük maliyet ve toksik bileşen içermemelerinden dolayı gelecekte optoelektronik ve fotovoltaik sektöründe öne çıkması muhtemeldir. Bu tez çalışmasında AZO filmlerin magnetron saçtırma sistemi ile büyütülmesi ve en optimum büyütme parametrelerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu anlamda farklı magnetron güçleri, farklı dış ortam ve büyütme esnasında uygulanan alttaş sıcaklıkları parametreleri optimize edilmiştir. Çalışmalar yüksek magnetron güç değerinde (6 W/cm²) ve 500 °C alttaş sıcaklığında en iyi AZO filmlerin elde edildiğini göstermiştir. Elektriksel direnci 0.5 cm için 35 Ω olup görünür bölge ve yakın kızılötesi (450-1000 nm dalga boyu aralığında) optik geçirgenliği ~%80 olan filmlerin elektriksel olarak günümüzde kullanılan TCO'lardan daha yüksek dirence sahip olmasına rağmen farklı optimizasyonlarla daha düşük direnç değerleri elde edilerek yaygın bir kullanıma sahip olması öngörülmektedir. Tezin ilk kısmında AZO optimizasyonu yapılmış olup ikinci kısmında ise optimum şartlarda büyütülen AZO filmlerin üzerine perovskit güneş hücresi (PSC) üretimi gerçekleştirilmiştir. Hem AZO hem de kontrol olarak kullanılan flor katkılı kalay oksit (FTO) üzerine inşa edilen güneş hücreleri karakterize edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen en yüksek verimlilik %16.5 ile AZO üzerine sprey piroliz yöntemiyle büyütülen TiO₂ tabakası kullanılarak üretilen PSC'de ölçülmüştür. Ancak bu değer FTO üzerine inşa edilen ve %20.7 verimlilik sunan referans hücreye kıyasla daha düşüktür. Bunun nedeni AZO'nun elektriksel direncinin yeterince düşük olmaması olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum katkılı çinko oksit, AZO, magnetron saçtırma, saydam iletken oksit, TCO, perovskit güneş hücreleri

ABSTRACT

MS THESIS

OPTIMIZATION OF ALUMINUM DOPED ZINC OXIDE (AZO) THIN FILMS USING THE MAGNETRON SPUTTERING METHOD AND THEIR APPLICATION IN PEROVSKITE SOLAR CELLS

Zeynep MAVİLİ

The Graduate School of Natural and Applied Science
of Necmettin Erbakan University
The Degree of Master of Science
Nanoscience and Nanoengineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

2025, 138 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

Prof. Dr. Murat YILDIRIM

Assoc. Prof. Dr. Seçkin AKIN

Today, the most commonly used transparent conductive oxides (TCOs), which contain indium (In) and fluorine (F), do not promise a long term future in terms of cost and sustainability. As an alternative to these TCOs, aluminum doped zinc oxide (AZO) films, which are still under development, are likely to come to the forefront in the optoelectronic and photovoltaic sectors in the future due to their abundance, low cost, and non-toxic components. This thesis aims to grow AZO films using a magnetron sputtering system and determine the optimum growth parameters. In this context, various magnetron power levels, ambient conditions, and substrate temperatures during deposition were optimized. The studies showed that the best AZO films were obtained at a high magnetron power (6 W/cm^2) and a substrate temperature of $500 \text{ }^\circ\text{C}$. The films exhibited an electrical resistance of $35 \text{ } \Omega$ for 0.5 cm and an optical transmittance of $\sim 80\%$ in the visible and near-infrared region ($450\text{--}1000 \text{ nm}$). Although the electrical resistance of these films is higher than that of the currently used TCOs, it is anticipated that further optimizations may lead to lower resistance values, enabling widespread use. In the first part of the thesis, AZO optimization was carried out, while in the second part, perovskite solar cells (PSC) were fabricated on the AZO films grown under optimum conditions. Solar cells built on both AZO and fluorine doped tin oxide (FTO), used as a control, were characterized. The highest efficiency obtained within the scope of the thesis was measured as 16.5% for the PSC produced using a TiO_2 layer deposited by spray pyrolysis on AZO. However, this value is lower than the reference cell built on FTO, which offered an efficiency of 20.7% . This was attributed to the insufficiently low electrical resistance of the AZO layer.

Keywords: Aluminum doped zinc oxide, AZO, magnetron sputtering, transparent conductive oxide, TCO, perovskite solar cells

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince bilimsel yaklaşımı ve destekleyici tavrıyla her zaman yanımda olan, deneyim ve bilgi birikimlerini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Mücahit YILMAZ'a,

Tezimin güneş hücresi üretim bölümündeki deneysel çalışmaları titizlikle yürüten, her soruma sabırla cevap veren, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen Doç Dr. Seçkin AKIN'a ve çalışma arkadaşım Birsen ŞAHİN'e,

Bu süreçte birlikte yorulduğumuz ve öğrendiğimiz her şeye rağmen gülümsemeyi unutmayan çalışma arkadaşlarım Dr. Bülent ALKAN, Dr. Faranak SADEGH, Elif Zülal PINAR, Muhittin ÜNAL, Ayşegül SEZGİN ve LAMPs ekibine, sevgili dostlarım Zeynep ERKUL, Emine TEMUR, Fatıma Betül ŞUBUL, Mustafa AKINCI, Ali Rıza BALOĞLU, Ali Osman ALTUN ve Aziz KALKAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Ölçüm süresince laboratuvar imkanları için Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne,

1649B022312283 nolu proje ile tez çalışmamı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bende büyük emekleri olan, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve dualarını esirgemeyen sevgili aileme tezin hazırlanması sırasında gösterdikleri sabır ve desteklerinden dolayı özellikle teşekkürü bir borç bilirim.

Zeynep MAVİLİ
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Güneş Enerjisi	1
1.2. Fotovoltaik (PV) Hücelere Genel Bakış	2
1.3. Temel Güneş Hücresi Parametreleri	6
1.4. Perovskit Güneş Hücreleri	10
1.5. Perovskit Güneş Hücrelerinde Yük Transfer Tabakaları (HTL ve ETL)	14
1.5.1. Boşluk transfer tabakası (HTL)	14
1.5.2. Elektron transfer tabakası (ETL)	15
1.6. Saydam İletken Oksitler (TCO)	23
1.6.1. TCO'larda elektriksel özellikler	24
1.6.2. TCO'larda optik özellikler	26
1.7. İndiyum Kalay Oksit (ITO)	30
1.8. Flor Katkılı Kalay Oksit	31
1.9. Çinko Oksit (ZnO) ve ZnO Tabanlı TCO'lar	32
1.9.1. İndiyum (In) katkılı ZnO (IZO)	35
1.9.2. Galyum (Ga) katkılı ZnO (GZO)	36
1.9.3. Alüminyum (Al) katkılı ZnO (AZO)	36
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1. AZO İnce Filmlerin Optimizasyonları	45
3.2. SLG/AZO Hazırlanması	49
3.2.1. Magnetron saçtırma ile TiO ₂ ETL tabakası büyütülmesi	50
3.2.2. Sprey piroliz ile TiO ₂ ETL tabakası büyütülmesi	50
3.3. Perovskite Çözeltisinin Sentezi ve ETL Yüzeyine Büyütülmesi	51
3.4. Spiro-OMeTAD HTL Üretimi ve Perovskite Yüzeyine Büyütülmesi	52
3.5. Ag Metal Kontakların Büyütülmesi	52
3.6. Karakterizasyonlar	52
3.6.1 Yapısal karakterizasyonlar	52
3.6.2. Optik karakterizasyonlar	54
3.6.3. Elektriksel karakterizasyonlar	54
3.6.4. Güneş hücresi karakterizasyonları	55

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	56
4.1. AZO İnce Filmlerin Optimizasyonu	56
4.1.1. X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri	56
4.1.2. Raman spektroskopisi analizleri	63
4.1.3. Elektriksel karakterizasyonlar	65
4.1.4. Optik karakterizasyonlar	70
4.2. AZO İnce Filmlerin SLG Alttaşı Üzerine Büyütülmesi ve Karakterizasyonları ...	73
4.2.1. X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri	74
4.2.2. Raman spektroskopisi analizleri	74
4.2.3. SLG/AZO için kalınlık analizi	75
4.2.4. FESEM ve AFM analizleri	76
4.2.5. Optik karakterizasyonlar	78
4.3 SLG/AZO ve SLG/FTO Üzerine TiO ₂ Tabakası Büyütülmesi ve Karakterizasyonları	80
4.3.1. Raman spektroskopisi analizleri	80
4.3.2. Optik karakterizasyonlar	82
4.3.3. FESEM ve AFM analizleri	82
4.4. Güneş Hücresi Karakterizasyonları	85
4.4.1. Perovskit filmlerin yapısal analizi	86
4.4.2. Perovskit filmlerin spektroskopik analizleri	87
4.4.3. Perovskit filmlerin morfolojik analizleri	90
4.4.4. PSC'lerin fotovoltajik analizleri	92
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
5.1 Sonuçlar	97
5.2 Öneriler	97
6. KAYNAKLAR	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°	: Derece
Å	: Angstrom
nm	: Nanometre (10^{-9} m)
μ	: Mobilite
μm	: Mikrometre (10^{-6} m)
α	: Soğurma katsayısı
β	: Yarı Maksimumda Tam Genişlik (rad)
κ	: Isıl iletkenlik
σ	: Elektriksel İletkenlik
ρ	: Özdirenç
λ	: Dalga Boyu
Ω	: ohm

Kısaltmalar

A	: Amper
A	: Soğurma
a-Si	: Amorf Silisyum
Ag	: Gümüş
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al	: Alüminyum
Au	: Altın
AZO	: Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
c-Si	: Kristal Silisyum
Cd	: Kadmiyum
CdIn ₂ O ₄	: Kadmiyum İndat
Cd ₂ SnO ₄	: Kadmiyum Stanat
CdTe	: Kadmiyum Tellür
CF ₄	: Karbon Tetraflorür
CIGS	: Bakır İndiyum Galyum Diselenid
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DI	: Deiyonize
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
e	: Elektron
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EQE	: Dış Kuantum Verimliliği
ETL	: Elektron Transfer Tabakası
eV	: Elektronvolt
FA	: Formamidinyum
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
F	: Flor

FF	: Dolum Faktörü
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit
FWHM	: Yarı Maksimumda Tam Genişlik
Ga	: Galyum
GZO	: Galyum Katkılı Çinko Oksit
HTL	: Boşluk Transfer Tabakası
HOMO	: En Yüksek İşgal Edilmiş Moleküler Orbital
In	: İndiyum
In ₂ O ₃	: İndiyum Oksit
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
IZTO	: İndiyum Çinko Kalay Oksit
IPCE	: Yük-Foton-Akım Verimliliği
I	: Işık şiddeti
I-V	: Akım-Voltaj
I _D	: Diyot Akımı
I _L	: Işık Tarafından Üretilen Akım
J _{sc}	: Kısa Devre Akım Yoğunluğu
KW	: Kilowatt
L	: Kristalite Boyutu
Li-TFSI	: Lityum Bis(triflorometanesulfonil)imid
LED	: Işık Yayan Diyot
LUMO	: En Düşük İşgal Edilmemiş Moleküler Orbital
MA	: Metil Amonyum
mc-Si	: Multi-Kristal Silisyum
MeV	: Mega Elektronvolt
MgIn ₂ O ₄	: Magnezyum İndat
MPP	: Maksimum Güç Noktası
NIR	: Yakın Kızıl Ötesi
NiO	: Nikel Oksit
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
OSC	: Organik Güneş Hücreleri
PCE	: Güç Dönüşüm Verimliliği
PET	: Polietilen Tereftalat
PGH	: Perovskite Güneş Hücresi
PL	: Fotolüminesans
PV	: Fotovoltaik
RF	: Radyo Frekansı
Sb	: Antimon
SHJ	: Silikon Heteroeklem
PSC	: Perovskit Güneş Hücreleri
R _s	: Seri Direnç
R _{SH}	: Şönt Direnci
s	: Saniye
sccm	: Kütle akış ölçüm birimi (Standart Santimetre Küp/Dakika)
Si	: Silisyum
spiro-OMeTAD	: 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene
Sn	: Kalay
SnO ₂	: Kalay Oksit
T	: Geçirgenlik
TCO	: Saydam İletken Oksit

Te	: Tellür
TFSC	: İnce Film Güneş Hücresi
TiO ₂	: Titanyumdioksit
Torr	: mm-Hg
UV	: Morötesi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge
V _{oc}	: Açık Devre Gerilim
XPS	: X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
ZnO	: Çinko Oksit
Zn ₂ SnO ₄	: Çinko Stanat
Zn	: Çinko



1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji, yüksek miktarda enerji ihtiyacını da beraberinde getirmektedir. Sanayi devrimi ile büyük bir ivme kazanan fosil yakıt tüketimi gerek kaynakların sınırlı olması gerek yanma sonucu ortaya çıkan zararlı gazların çevresel etkilerinden dolayı sürdürülebilir değildir (VijayaVenkataRaman vd., 2012). Bu durum insanları alternatif enerji kaynakları arayışına yönlendirmiştir. Alternatif enerji kaynakları içinde de güneş enerjisi hem sürdürülebilirlik hem de çevresel zararları olmamasından dolayı ön plana çıkmaktadır. 1839 yılında Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilen ve ışık etkisi ile potansiyel fark oluştuğu gözlemine dayanan fotovoltajik etki, pek çok araştırmacı tarafından araştırılmış ve bu etkinin neden olduğu olaylar ve deneyler, 1905 yılında Albert Einstein'ın fotoelektrik etkiyi açıklaması ile teorik temeller üzerine yerleştirilmiştir. 20. yüzyılın ilk yarısında yarı iletken malzeme teknolojisinde yaşanan ilerlemeler sonucunda 1954 yılında Bell Laboratuvarları'nda geliştirilen ve %6 verimle çalışan silisyum (Si) tabanlı fotovoltajik (PV) hücrenin duyurulması ile güneş enerjisinden elektrik elde edilmesi fikri araştırmacılar için ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Günümüzde hala en çok araştırılan konuların başında gelen güneş hücreleri aynı zamanda toplumların ihtiyaç duyduğu ana enerji kaynağı olma yolunda da önemli atılımlar yapmaktadır (El Char vd., 2011).

Bu tez çalışmasında kısa zaman önce keşfedilen ve yüksek verim düşük üretim maliyetlerinden dolayı günümüzde en çok araştırılan perovskit güneş hücrelerinin (PSC) mimarisinde önemli bir görevi olan saydam iletken oksit (TCO) olarak alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) tabakası optimizasyonu ve üretimi gerçekleştirilmiştir. AZO üzerine elektron transfer tabakası (ETL) olarak titanyum dioksit (TiO_2) tabakasının hem magnetron saçırma hem de spreysel piroliz yöntemiyle elde edilmesi ve bu çift tabakalı yapıların PSC performansları araştırılmıştır.

1.1. Güneş Enerjisi

Güneşte gerçekleşen nükleer reaksiyonlar sonucu açığa çıkan enerji, dünyanın oluşumundan bu zamana kadar süregelmekte olup yaşamın sürekliliği için gereklidir. Güneşin sahip olduğu sürekli ve sonsuz sayılabilecek bu enerji, dünya üzerinde var olan hidroelektrik, jeotermal, rüzgâr gibi diğer yenilenebilir enerji kaynakları ve sınırlı fosil yakıtların sunduğu yenilenemez enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında geleceğin dünyası için en iyi seçenek olarak görünmektedir. Bunun birkaç nedeni vardır. Birincisi,

yeryüzüne ısı ve ışık gibi çeşitli formlarda ulaşan güneş enerjisi en bol yenilenebilir enerji kaynağıdır. Güneş 3.8×10^{23} kW oranında enerji yaymakta bunun ise $\sim 1.8 \times 10^{14}$ kW'ı dünyaya ulaşmaktadır (Panwar vd., 2011). Çalışmalar, doğada bol miktarda bulunması ve herhangi bir maliyeti olmayan serbest bir enerji kaynağı olması nedeniyle küresel enerji talebinin güneş enerjisi kullanılarak tatmin edici bir şekilde karşılanabileceğini ortaya koymuştur (Lewis, 2007). İkinci olarak, sonsuz sayılabilecek bir sürekliliğinin olması güneş enerjisinin diğer enerji kaynaklarına göre öne çıkan en önemli özelliği olmaktadır. Üçüncü olarak, güneş enerjisinin kullanımı canlı organizmaların varlıklarını sürdürebildiği ve doğal dengenin korunduğu ekosistem üzerinde herhangi bir zararlı etkiye sahip değildir. Fosil yakıt kullanımı ekosistemlerin zarar görmesine yol açmakta ve bu durum doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır (Schlamadinger vd., 1997). Dördüncü olarak, güneş enerjisi sistemlerinin uygulanabilir olması, bu enerji kaynağını uzak yerleşim yerleri, endüstriyel operasyonlar ve evler için etkin bir şekilde kullanılabilir hale getirmektedir.

1.2. Fotovoltaik (PV) Hücrelere Genel Bakış

1839'da başlayan PV'nin tarihsel gelişimi 1954 yılında %6 verimle çalışan ilk silisyum (Si) tabanlı güneş hücresinin üretilmesiyle yeni bir boyut kazanmıştır (Chapin vd., 2004). Birinci nesil güneş hücreleri olarak bilinen ve silisyumun güneş hücresi olarak kullanılmasıyla başlayan süreçte \sim %25 verimleri ile tek-kristal silisyum (mono c-Si) güneş hücreleri günümüzde PV pazarını domine etmekte olup endüstriyel olarak olgunluk düzeyine ulaşmıştır (Efaz vd., 2021). Çok-kristalli silisyum (multi c-Si) güneş hücreleri PV endüstrisinin maliyetleri düşürme ve üretim hacmini artırma çabaları sonucu ortaya çıkmıştır. Maliyetleri düşük olan bu güneş hücrelerinin verimlerinin de düşük olması popülerliğini azaltmıştır. Günümüzde c-Si güneş hücrelerinin kapasite ve verimliliğini artırmak için hücre mimarisi ve kontak tasarımı geliştirme çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir (Akgayev vd., 2023; Allen vd., 2019; Madbouly vd., 2024). Gelişen teknolojiye paralel olarak PV sektöründe üretimi artırma ve modül maliyetini düşürme ihtiyacı, çalışmaları ikinci nesil güneş hücreleri olarak bilinen ince film güneş hücrelerine (Thin Film Solar Cell-TFSC) yöneltmiştir (El Chaar vd., 2011). TFSC teknolojilerinde silisyumdan farklı olarak çeşitli ışık soğurucu malzemeler üst, ara ve alt tabaka olarak farklı ince film büyütme metotları ile hazırlanabilmekte dolayısı ile çok daha yüksek bir teknolojik esnekliğe sahip olmaktadır (Feurer vd., 2017). TFSC'ler cam, plastik veya metal gibi alttaş üzerine PV malzemedan bir veya daha fazla ince tabakanın birkaç

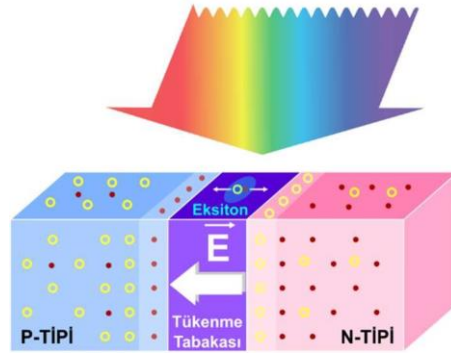
nanometreden (nm) onlarca mikrometreye (μm) kadar değişen kalınlıklarda farklı büyütme teknikleri kullanılarak büyütülmesi ile elde edilmektedir. Bu, kullanılan alttaşa bağlı olarak TFSC'lerin esnek olmasını ve daha düşük ağırlığa sahip olmasını sağlayabilmektedir. Günümüze kadar PV pazarında en çok adı geçen TFSC'ler kadmiyum-tellür (CdTe), bakır-indiyum-galyum-diselenit (CIGS) ve amorf silisyumdur (a-Si) (Ramanujam vd., 2020). Bunların yanı sıra günümüzde yeni nesil malzemeler de dahil olmak üzere farklı soğurucu yapıların kullanıldığı TFSC'ler de üretilmiştir (C. Chen vd., 2022; Paul vd., 2024; Prakash vd., 2024). TFSC'lerin maliyeti her zaman geleneksel c-Si teknolojisinden düşük olmasına rağmen verimleri de daha az olmuştur (Mavlonov vd., 2020; Sengupta vd., 2023). Birinci nesil güneş hücrelerinin yüksek üretim ve karmaşık imalat teknolojisi gibi dezavantajları ile ikinci nesil güneş hücrelerinin toksik bileşenleri, nadir elementleri barındırması ve verimliliklerinin düşük olması gibi dezavantajları çalışmaları farklı bir boyuta taşımış ve üçüncü nesil güneş hücrelerinin doğmasına neden olmuştur. Üçüncü nesil güneş hücreleri genellikle gelişmekte olan güneş hücreleri olarak kabul edilir ve boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), perovskit güneş hücreleri (PSC), organik güneş hücreleri (OSC) ve kuantum nokta güneş hücreleri (QDSC) bu gruba dahil edilir (Kojima vd., 2009; O'Regan & Grätzel, 1991; Shah vd., 2023; Yan vd., 2020). Güneş hücrelerinin sınıflandırılmasına ilişkin görsel Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



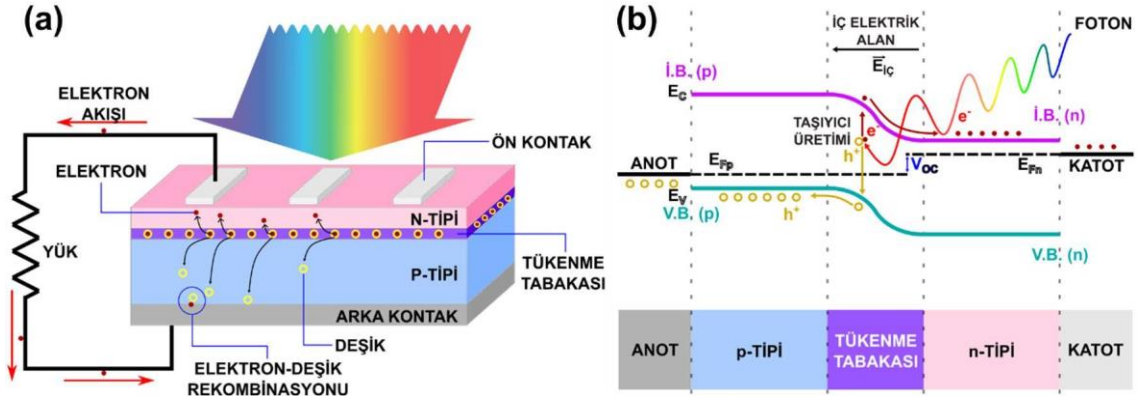
Şekil 1.1. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması

Standart bir güneş hücresi temelde bir eklem diyottur. Diğer diyotlardan farklı olarak nispeten kalın bir p-tipi yarı iletken üzerinde n-tipi ince bir yarı iletken tabakanın (p-tipi hücre) veya tam tersi olarak kalın bir n-tipi yarı iletken üzerinde p-tipi ince bir yarı

iletken tabakanın (n-tipi hücre) oluşturulmasıyla meydana gelmektedir. İki farklı tipte yarı iletkenin bir araya gelmesiyle aralarında bir tükenme tabakası (depletion layer) meydana gelir. Tükenme tabakasında boşluk olarak isimlendirilen elektronun girebileceği yerler (hole) elektronlar ile doldurularak nötr bir bölge oluşur. Tükenme bölgesi nötr hale geldiğinde p-tipi yarı iletken tarafında (başlangıçta boşluk yoğunluğunun fazla olduğu kısım) lokalize elektron fazlalığı meydana gelirken n-tipi yarı iletken tarafında (başlangıçta elektron yoğunluğunun fazla olduğu kısım) lokalize boşluk fazlalığı meydana gelir. Bu zıt yüklü bölgeler n-tipi katmandaki elektronların p-tipi katmandaki boşlukları doldurmasını engelleyen bir iç elektrik alan meydana getirir. Yeterli enerjiye sahip (yarı iletken tabakanın bant aralığına eşit veya daha büyük enerjili) fotonlar tükenme tabakasına ulaştığında bir elektron-boşluk çifti (eksiton) meydana getirir (generation). Elektron ve boşluk, iç elektrik alan etkisi ile birbirlerinden ayrılarak tükenme tabakasının zıt uçlarına çekilirler. Bu duruma ilişkin görsel Şekil 1.2’de gösterilmektedir. Elektronlar ile boşluklar yeniden bir araya gelmeden (recombination) elektronlar bir dış devreye aracılığı ile p-tipi yarı iletken tabakasına aktarılır. Böylece dış devre üzerinde akım oluşturulur (Honsberg & Bowden, 1999). Bu mantık ile çalışan geleneksel tek eklemlili c-Si güneş hücresinin şematik gösterimi ve bant diyagramı Şekil 1.3’te sunulmuştur.



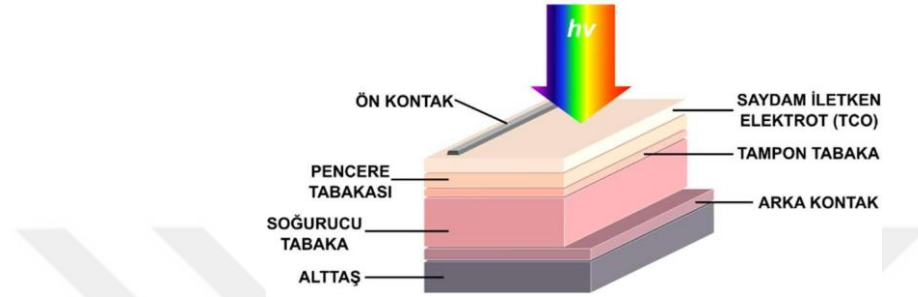
Şekil 1.2. Bir P-N ekleminde meydana gelen elektrik alan ve foton uyarımı ile oluşan eksiton.



Şekil 1.3. Geleneksel tek eklemeden meydana gelen bir güneş hücresinin (a) yapısı ve çalışması, (b) bant diyagramı.

Farklı atomlarla katkılanmış aynı bant aralığına sahip iki farklı tip yarı iletken malzemenin meydana getirdiği homoeklem yapısından farklı olarak verimin daha da artırılması için heteroeklem konfigürasyonu düşünülmüştür. Yaygın olarak soğurucu tabaka (absorber layer) ve toplayıcı tabaka veya pencere tabakası (window layer) olarak adlandırılan farklı bant aralığına sahip iki farklı yarı iletken tabaka bir heteroeklem meydana getirir ve ağırlıklı olarak soğurucu tabakadaki tükenme bölgesinde oluşan elektronlar yoluyla fotoakım üretilir. Güneş hücresi mimarisinde tampon tabaka (buffer layer) olarak isimlendirilen tabaka(lar) farklı amaçlarla hücre içinde kullanılabilir. Hem homoeklem hem de heteroeklem konfigürasyonunda oluşturulabilen ikinci nesil güneş hücreleri olan TFSC'ler için soğurucu ince film tabakada meydana gelen elektron ve boşluklar uygun alt ve üst katmanlar ile birbirinden ayrılarak dış devreye aktarılmaktadır (Kirchartz & Rau, 2011). Şu anda TFSC'lerde ana akım CIGS (Ramanujam vd., 2020), CdTe (Scarpulla vd., 2023) ve organik-inorganik hibrit perovskitlerdir (Bhandari & Ellingson, 2018; N. K. Elangovan vd., 2024; Khorasani vd., 2024). Bu güneş hücrelerinin tümünde laboratuvar şartlarında %20'nin üzerinde güç dönüşüm verimliliği (Power Conversion Efficiency-PCE) elde edilmiştir. Ticari anlamda henüz yolun başında bulunan perovskitlerin yanı sıra CIGS ve CdTe sanayileşmiş olup PV pazarında ~%5'lik bir paya sahiptir (Philipps & Warmuth, 2023). Ancak seri ölçekli üretim söz konusu olduğunda CIGS ve CdTe malzemelerinin temel sınırlılıkları vardır. İndiyum (In) kıtlığı nedeniyle CIGS teknolojisi ve çevresel kaygılara neden olan ağır metal içeren CdTe, PV sektöründe sıkıntılı bir konumda yer almaktadır. Alternatif olarak son on yılda doğada bol bulunan ve toksik olmayan bileşenleri içeren yeni malzemeler ortaya çıkmıştır. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ (Jo vd., 2019), $\text{Sn}(\text{Se},\text{S})$ (Ho vd., 2022; Yadav vd., 2022), $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{Se},\text{S})_3$ (Zheng vd., 2017), Cu_2O (L.-C. Chen, 2013), CuSbS_2 (Zhao vd.,

2021), Cu_3N (Alyousef vd., 2023), FeS_2 (Voigt vd., 2020), $\text{Cu}_2\text{BaSn}(\text{Se},\text{S})_4$ (Cui vd., 2019) ve $\text{Sb}_2(\text{Se},\text{S})_3$ (S. Li vd., 2022) gibi malzemeler PV teknolojisinde gelecek vaat eden soğurucular olarak araştırılmıştır ancak bunların hiçbiri henüz endüstriyel uygulamalar için diğer TFSC'ler ile karşılaştırılabilecek seviyeye ulaşmamıştır. Heteroeklem yapısında TFSC ve tek soğurucu tabakaya sahip TFSC yapılarına ilişkin şema Şekil 1.4'te gösterilmektedir.



Şekil 1.4. İnce film güneş hücrelerinin şematik gösterimi (Bu yapı farklı mimarilerde de oluşturulabilmekte olup bu gösterimler temsili ve ölçeksizdir).

Üçüncü nesil güneş hücrelerinden olan boya duyarlı güneş hücrelerinde ve perovskit güneş hücrelerinde akım oluşum mekanizmasında farklılık vardır. DSSC'lerde elektron-boşluk çifti soğurucu boya tarafından meydana getirilirken (Karthick vd., 2019) PSC'lerde soğurucu perovskit tabakası tarafından meydana getirilir. Oluşan elektronlar ve boşluklar ise elektron transfer tabakası (Electron Transfer Layer-ETL) ve boşluk transfer tabakası (Hole Transfer Layer-HTL) aracılığı ile dış devreye aktarılmaktadır (Mora-Seró, 2018).

1.3. Temel Güneş Hücresi Parametreleri

Güneş hücrelerinin en temel karakterizasyonu akım-gerilim (I - V) karakterizasyonudur. Tipik bir güneş hücresi p-n eklemine temsil eden bir diyot ile ışık tarafından üretilen akım I_L 'yi temsil eden bir akım üreticiden oluşur (Şekil 1.5(a)).

Karanlıkta I_L sıfırdır ve hücrede herhangi bir yük akışı söz konusu değildir. Harici bir voltaj kaynağı bağlandığında, hücre Şekil 1.5(b)'de gösterilen karakteristik bir yarı iletken diyot gibi davranır. Devre akımı I , karanlıkta akan akım olup diyot akımı I_D ile aynıdır. Ayrıca, diyot güç tüketen pasif bir cihaz olduğundan, hücrenin karanlık karakteristiği tamamen birinci ve üçüncü kadranlarda (I ve V 'nin her ikisinin de pozitif veya her ikisinin de negatif olduğu) yer alır. Ancak, hücreye dışarıya güç sağlayan aktif bir cihaza dönüştürmek için yeterli güneş ışığı hücre üzerine gelirse akım I , tersine döner

ve karakteristik şekilde dördüncü kadrana (I 'nın negatif ve V 'nin pozitif olduğu) kayar. Hücre güneş ışınım seviyesiyle orantılı bir akım I_L üretir. Bu akım, normal diyot karakteristiğinin üzerine eklenir ve Denklem 1.1'deki gibi ifade edilir.

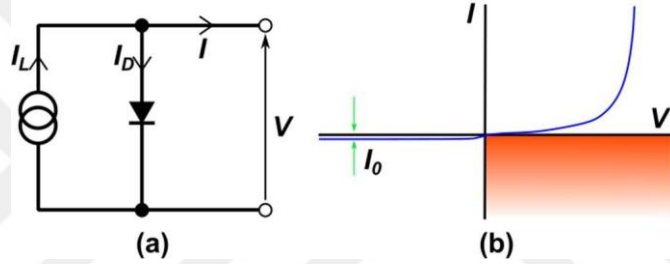
$$I = I_D - I_L \quad \text{Denklem (1.1)}$$

Diyot akımını Denklem (1.2)'deki gibi olup Denklem (1.2)'yi Denklem (1.1)'de yerine koyarsak Denklem (1.3) elde edilir.

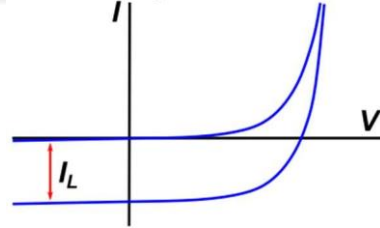
$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad \text{Denklem (1.2)}$$

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad \text{Denklem (1.3)}$$

Bu denklem, diyot I - V karakteristiğinin, ışık tarafından üretilen akım I_L 'ye eşit bir miktar kadar dördüncü kadrana kaydırıldığını da göstermektedir (Şekil 1.6) (Honsberg & Bowden, 1999).



Şekil 1.5 (a) Güneş hücresinin eşdeğer devresi, (b) karanlıkta I - V karakteristiği.



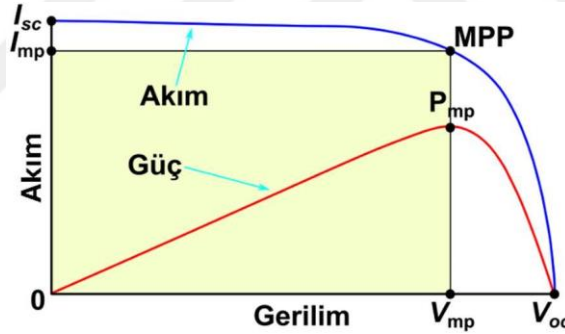
Şekil 1.6. Işıyla üretilen akım, hücrenin karakteristik özelliğini dördüncü kadrana kaydırır.

Dördüncü kadranda bulunan eğrilerde işlem kolaylığı sağlamak için güneş hücresinin I - V karakteristikleri birinci kadrana çevrilir. Bu, V 'yi $-I$ 'ya karşı çizmekle eşdeğerdir. PV hücreleri ve modüllerinin normalde standart koşullar altında (güneş ışınımı 1000 W/m^2 , hücre sıcaklığı $25 \text{ }^\circ\text{C}$, AM1.5 güneş spektrumu) sağlayabilecekleri maksimum gücü gösteren eğri Şekil 1.7'de gösterilmektedir. Genel olarak, hücrenin güç çıkışı, voltaj ve akımının çarpımına eşittir. Açık devrede (maksimum voltaj, sıfır akım) veya kısa devrede (maksimum akım, sıfır voltaj) güç üretilmez. Tam nominal güç, hücrenin maksimum güç noktasında (MPP) maksimum voltaj ve akımın biraz altında çalıştırılmasıyla elde edilir.

I - V karakteristik eğrisi güneş hücresinin yalnızca bir gerilim kaynağı olarak değil aynı zamanda bir akım kaynağı gibi davrandığını da ortaya koymaktadır. Güneş hücresini

bir pil gibi düşündüğümüzde pilin voltajı sabittir ve değişken miktarlarda akım sağlar. Ancak, belirli bir güneş ışınımı seviyesinde güneş hücresi, geniş bir voltaj aralığında sabit bir akım sağlar. Hücrenin maksimum voltajı, açık devre voltajı olarak ifade edilir ve V_{oc} ile gösterilir. Bu değer $I-V$ eğrisinin voltaj eksenindeki kesişme noktasında aldığı değerdir. Güneş ışınımına büyük ölçüde bağlı değildir. Güneş hücresinin eşdeğer devresinde yer alan diyotun ileri öngerilimleme altında akım geçirmeye başladığı voltaj değerini ifade eder.

Hücreden gelen maksimum akım, kısa devre akımı olarak ifade edilir ve I_{sc} ile gösterilir. Bu $I-V$ eğrisinin akım eksenini kestiği noktadaki değerdir ve güneş ışığının gücüyle orantılıdır. Diğer faktörler sabit kaldığında, hücrenin ışık alan yüzey alanı arttıkça I_{sc} değeri de artar. Güneş ışığı tarafından üretilen ve p-n eklemine geçtikten sonra başarıyla toplanan azınlık taşıyıcıların akışını temsil eder. Tipik bir güneş hücresinin $I-V$ eğrisi Şekil 1.7’de gösterilmektedir. Mavi eğri, 1000 W/m^2 güneş ışınımı altında tipik bir $I-V$ karakteristiğini gösterir ve I_{sc} , V_{oc} MPP parametreleri eğri üzerinde etiketlenmiştir. Kırmızı eğri, güç çıkışının voltajla nasıl değiştiğini göstermektedir. Maksimum güç değeri $P_{mp} = I_{mp} \times V_{mp}$ ’dir.



Şekil 1.7. Standart güneş ışınımı altında $I-V$ eğrisi ve MPP.

Akım, voltaj aralığının çoğunda sabit kaldığından, hücrenin çıkış gücü MPP’ye kadar genel olarak gerilimle orantılıdır. Bu, hücrenin güç çıkış potansiyelinin gerçekleştirilmesi için hücrenin MPP’ye yakın çalıştırılması gerektiğini de göstermektedir. Hücrenin genel kalitesini yansıtan ve yaygın olarak kullanılan bir performans ölçüsü ise doluluk veya dolum faktörüdür (FF). Dolum faktörü Denklem 1.4’teki gibi ifade edilir.

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (\text{Denklem 1.4})$$

Bu faktör I_{mp} ve V_{mp} ile sınırlanmış dikdörtgen alanının I_{sc} ile V_{oc} ile sınırlanmış dikdörtgenin alanına oranı olarak da ifade edilebilir.

Verimlilik, bir güneş hücresinin performansını diğerleriyle karşılaştırmak için en sık kullanılan parametredir. Verimlilik, güneş hücresinden elde edilen enerji ile güneşten gelen enerji arasındaki oran olarak tanımlanır. Güneş hücresinin performansını yansıtmayan yanı sıra, verimlilik güneş ışığının spektrumuna ve yoğunluğuna ve güneş hücresinin sıcaklığına da bağlıdır. Bu nedenle, bir cihazın performansını diğerleriyle karşılaştırmak için verimliliğin ölçüldüğü koşullar dikkatle kontrol edilmelidir.

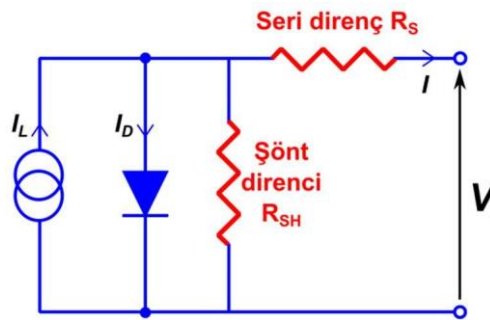
Bir güneş hücresinin verimliliği, gelen gücün elektriğe dönüştürülen kısmı olarak belirlenir ve Denklem 1.6'daki gibi tanımlanır.

$$P_{\text{maks}} = V_{\text{oc}} I_{\text{sc}} FF \quad (\text{Denklem 1.5})$$

$$\eta = \frac{P_{\text{maks}}}{P_{\text{in}}} = \frac{V_{\text{oc}} I_{\text{sc}} FF}{P_{\text{in}}} \quad (\text{Denklem 1.6})$$

Burada η güneş hücresinin verimliliği olup % olarak ifade edilmektedir (Honsberg & Bowden, 1999).

Bunlardan farklı olarak güneş hücresinin aygıt olmasından kaynaklı karakteristik bir direnci vardır. Bu direnç maksimum güç noktasındaki çıkış direncidir. Yükün direnci güneş hücresinin karakteristik direncine eşitse, maksimum güç yüke aktarılır ve güneş hücresi maksimum güç noktasında çalışır. Bu, güneş hücresi analizinde, özellikle parazitik kayıp mekanizmalarının etkisini incelerken yararlı bir parametredir. Güneş hücrelerindeki direnç etkileri, dirençlerde güç kaybına neden olarak güneş hücresinin verimliliğini düşürür. En yaygın parazitik dirençler seri direnci ve şönt direncidir. Güneş hücresi modeline seri ve şönt dirençlerinin dahil edilmesi Şekil 1.8'de gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Güneş hücresi devresindeki parazitik seri ve şönt dirençleri.

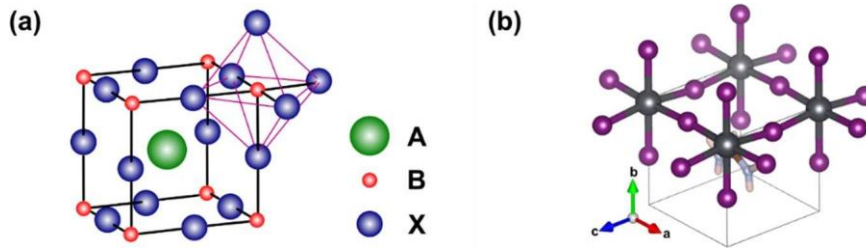
Güneş hücresindeki seri direncin (R_s) üç nedeni vardır. Bunlar: güneş hücresinin yayıcı (emitör) ve tabanından (baz) geçen akımın hareketi, metal kontak ile güneş hücresi arasındaki temas direnci ve üst ve arka metal kontakların direnci. Seri direncin ana etkisi doluluk faktörünü azaltmaktır, ancak aşırı yüksek değerler kısa devre akımını da etkiler. Seri direnç, V_{oc} üzerinde etkili değildir çünkü bu noktada güneş hücresinden ve

dolayısıyla seri dirençten geçen toplam akım sıfırdır. Ancak, V_{oc} değerine yakın bir noktada, $I-V$ eğrisi seri dirençten güçlü bir şekilde etkilenir. Güneş hücresindeki seri direnci tahmin etmenin basit bir yöntemi, V_{oc} noktasında $I-V$ eğrisinin eğimini bulmaktır.

Şönt direnci (R_{SH}) nedeniyle meydana gelen güç kayıpları, genellikle güneş hücresi tasarımının yetersizliğinden ziyade üretim hatalarından kaynaklanır. Düşük şönt direnci, ışık tarafından üretilen akım için alternatif bir akım yolu sağlayarak güneş hücrelerinde güç kayıplarına neden olur. Bu tür bir sapma, güneş hücresi bağlantısından geçen akım miktarını azaltır ve güneş hücresinden gelen voltajı düşürür. Şönt direncinin etkisi, ışıkla üretilen akımın daha az olduğu düşük ışık seviyelerinde özellikle şiddetlidir. Bu nedenle, şönt nedeniyle bu akımın kaybı daha büyük bir etkiye sahiptir. Ayrıca, güneş hücresinin etkin direncinin yüksek olduğu daha düşük voltajlarda, paralel direncin etkisi büyüktür (Honsberg & Bowden, 1999).

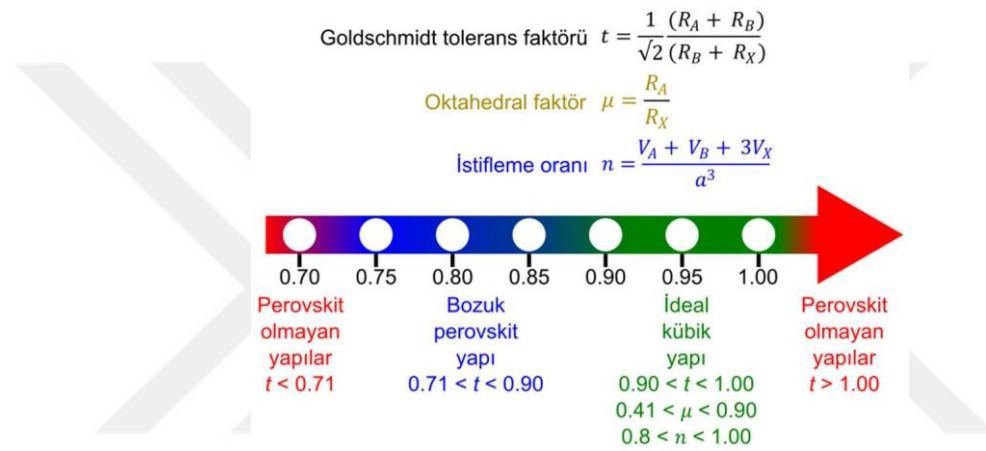
1.4. Perovskit Güneş Hücreleri

PSC'ler son on yıldır araştırmacıların büyük ilgisini çeken, gelişmekte olan bir güneş hücresi teknolojisidir. Bu hücrelerin aktif/soğurucu tabakası, adını Rus mineralog L. A. Perovski'den alan yapı olan perovskit olup, ABX_3 ($X =$ oksijen, halojen) genel formülasyonuna sahiptir. Daha büyük A kationu, 12 tane X anyonu ile ortak bir kübik oktahedral yeri işgal ederken B kationu 6 tane X anyonun olduğu bir oktahedral bölgede dengelenir (Şekil 1.9(a)). PSC'lerde kullanılan perovskit malzeme ailesi genellikle köşe paylaşımlı BX_6 oktahedral (Şekil 1.9(b)) ve AX_{12} küboktahedron ile ABX_3 kimyasal formülünü kullanır (Shi vd., 2015). Burada A, MA^+ (metilamonyum), FA^+ (formamidinyum), Cs^+ ve Rb^+ gibi tek değerlikli kation olup B, Pb^{2+} ve Sn^{2+} gibi iki değerlikli metal kationu, X de Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- ve BF_4^- gibi tek değerlikli anyonlar olabilmektedir (Pellet vd., 2014; Saliba vd., 2016).



Şekil 1.9. (a) ABX_3 perovskit yapısı ve BX_6 oktahedral yapısı. (b) Kübik $MAPbI_3$ perovskitin element hücresi.

Perovskitlerin yapısı ve kararlılığı temelde iki önemli sabit ile tanımlanmaktadır. Bunlar oktahedral faktör (μ) ve tolerans faktörü (t)'dir (C. Li vd., 2008). Tolerans faktörü, mükemmel bir katı-küre modelinde A-X ve B-X bağ uzunluklarının bir oranı olarak tanımlanır ve $t = [R_A + R_X] / [\sqrt{2}(R_B + R_X)]$ eşitliği ile yazılır. Burada R_A , R_B ve R_X sırasıyla A, B ve X'in iyonik yarıçaplarını göstermektedir (Goldschmidt, 1926). Öte yandan, μ iki değerlikli katyonun (R_B) iyonik yarıçapı ile anyonun (R_X) yarıçapının oranıdır. Düşük t değerleri daha az simetrik tetragonal veya ortorombik yapılara neden olurken, büyük t değerleri ($t > 1$) üç boyutlu B-X sistemini zayıflatabilmektedir (Green vd., 2014). Bu durum Şekil 1.10'da özetlenmiştir.



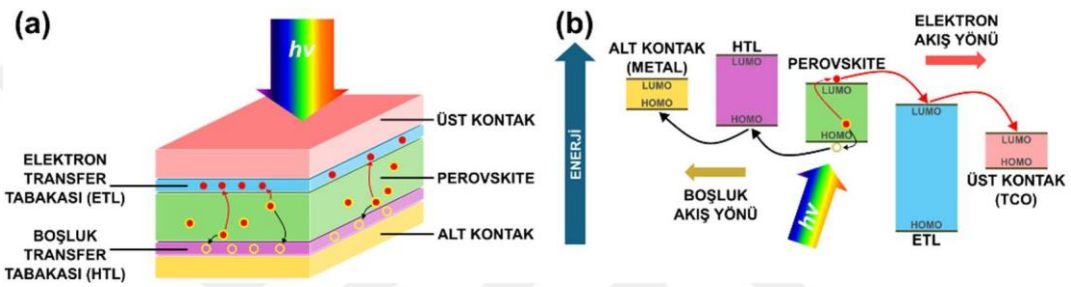
Şekil 1.10. Perovskitin termodinamik kararlılığı t , μ , η yapısal faktörleri tarafından belirlenir (Fatima vd., 2024).

Halojenür perovskitler, kaplanmış organometal halojenür perovskitlerin artan boyutuna bağlı olarak yarı iletken metale gelişim gösterdiği kanıtlanana kadar daha az ilgi görmüştür (Sharif vd., 2023). Organik-inorganik hibrit kurşun halojenür perovskitler 1970'lerde ve 1990'larda özellikle dikkate değer iletkenlik ve yarı iletkenlik özellikleri nedeniyle bilim insanlarının dikkatini çekmiştir (Mitzi vd., 1995; Weber, 1978). PSC'lerde soğurucu tabaka olarak kullanılan kritik malzeme ise yapısı ve özellikleri ilk olarak 1978'de Weber tarafından duyurulan organometal halojenür metil amonyumdur (MA) ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ ($M = \text{Pb}$ veya Sn , $X = \text{Cl}$, Br veya I) kimyasal yapısına sahiptir (Weber, 1978). 2009 yılında, kurşun perovskitin güneş hücrelerinde ışık soğurucu olarak kullanılmasına yönelik keşif çalışmaları Kojima ve arkadaşlarının (Kojima vd., 2009) verimi %3.8'lik perovskit malzeme tabanlı bir güneş hücresini tanıtmaları ile başlamış olup, günümüzde PSC'lerin verimi %27.0'a kadar yükselmiştir (NREL) (<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (erişim tarihi Haziran 2025)).

Bununla birlikte hibrit perovskit ince filmlerin içsel iyonik özellikleri nedeniyle, özellikle çalışma koşullarında aygıtların kararlılığı perovskit tabanlı fotovoltaiklerde kritik bir sorun olmuştur (F. Li vd., 2019; Nie vd., 2016). Perovskit ince filmlerin genellikle su ve oksijenle temas ettiğinde bozulmaya daha duyarlı olan yüzeylerdeki ve tane sınırlarındaki kusurlardan bozulmaya başladığı ortaya çıkmıştır (Z. Chu vd., 2017). Bu anlamda tek kristalli yapılar büyük avantaj sunmaktadır. Bu nedenle, tane sınırı alanları gibi kusurlu konumların yoğunluğunu en aza indirmek ve yüzeydeki sarkan bağları ele almak, yüksek performans ve aygıt kararlılığı elde etmek için çok önemlidir (Song vd., 2020). Basınç kaynaklı kristalleşme, çözücü tavlama, kimyasal buharla yeniden kristalleşme, Ostwald olgunlaşması ve iki boyutlu sıvı örgü tavlama gibi çeşitli işlem sonrası yöntemler genellikle kristal kusurlarını onarmak ve kristal yapıyı geliştirilmiş tane boyutuyla yeniden oluşturmak için kullanılmıştır (Chun vd., 2019; J. W. Lee vd., 2019; Y. Yang vd., 2020; Yi vd., 2019). Bu nedenle, perovskit yapıların sinerjik performanslarını iyileştirmek için yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Öncü metilamonyum kurşun iyodür (MAPbI_3) formülüne kıyasla üstün kararlılığı nedeniyle, formamidinyum (FA) bazlı perovskit malzemeler PSC'ler için ana soğurucu malzeme olarak gelişmiştir (Mu vd., 2017; Pellet vd., 2014). Bunun nedeni formamidinyum kurşun iyodürün (FAPbI_3) düşük bant aralığının (~ 1.48 eV) teorik olarak Shockley-Queisser (S-Q) limitine yaklaşan daha yüksek verimlilik vaat etmesidir (Eperon vd., 2014). MA ve FA değerlik (valans) ve iletim bantlarına direkt etki etmeyip örgü sabitlerini etkileyerek bant aralığının değişmesine neden olur (Aharon vd., 2014). Bu anlamda FA, MA ile kıyaslandığında daha düşük bant aralığına sahip olup spektrumda daha fazla soğurum yapmaktadır (Sharif vd., 2023).

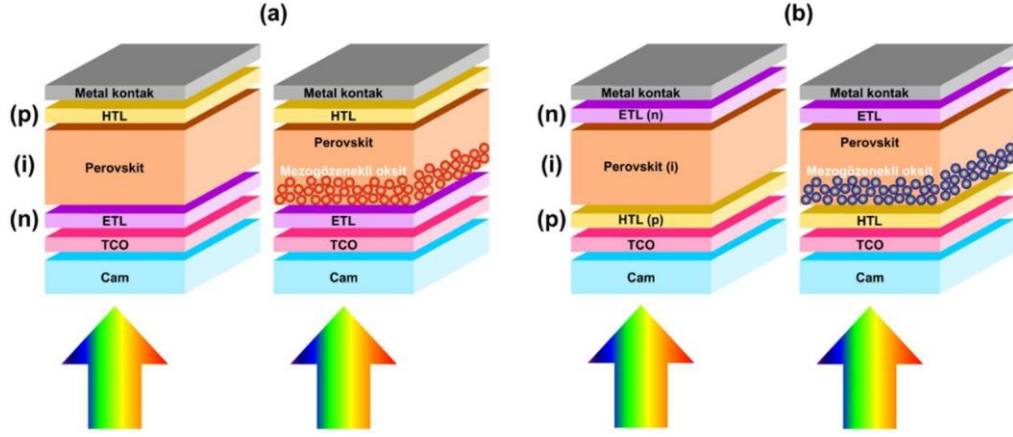
PSC'lerin yüksek veriminin ardında yatan neden perovskit yapılarının elektron-boşluk (e-h) çiftlerinin perovskit ortamındaki fotoeksitasyonlardan hemen sonra üretilmesi ve daha sonra anot ve katot arasındaki iş fonksiyonu farkının neden olduğu yerleşik elektrik alanı tarafından 2 ps'den daha kısa sürede serbest yük taşıyıcılarına ayrılmasıdır (Jung & Park, 2015; Ponseca vd., 2014; Snaith vd., 2014). Perovskitin bir solar soğurucu olarak başarısı büyük ölçüde uzun yük difüzyon uzunluğuna ve ortamdaki yüksek taşıyıcı hareketliliğine bağlıdır. Perovskit ortamındaki elektron ve boşluk difüzyon uzunluğu, morfolojiye bağlı olarak foto-üretilen yüklerin ışımali ve ışımsız rekombinasyonu olmadan arayüzey katmanlarına ve elektrotlara ulaşması için yeterince büyük olan 1 μm mertebesinde (Jung & Park, 2015). Taşıyıcı hareketliliği de $25 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ kadar yüksektir (Ponseca vd., 2014) ki bu da bulk heteroeklem organik güneş

hücrelerdeki hareketlilikten üç kat daha büyüktür. PSC'lerin çalışma mekanizmasının temsili bir diyagramı Şekil 1.11'de gösterilmektedir. Güneş ışığı bir PSC'ye çarptığında, perovskit malzeme ışığı soğurur, eksitonlar oluşur ve eksiton ayrılmasıyla yük taşıyıcıları (elektronlar ve boşluklar) oluşur. Elektron ile boşlukların ayrılması yük taşıyıcı katman ile perovskit ince film arasındaki sınırdaki gerçekleşir. Elektron boşluktan ayrıldıktan sonra ETL yerleşir ve oradan PCS'nin mimarisine bağlı olarak TCO veya metal bir anot yardımıyla dış devreye aktarılır. Bu esnada boşluk da HTL yerleşir. Böylece elektronlar ve boşluklar elektrotlar tarafından toplanır. Elektronlar dış devre üzerinden tekrar boşluklar ile birleşerek dış devrede akım meydana getirir.



Şekil 1.11. (a) Perovskit güneş hücresinin çalışma mekanizması. (b) Perovskite güneş hücresinde elektron ve boşluk transfer mekanizması. (Yapılar farklı mimarilerde de oluşturulabilmekte olup gösterimler temsili ve ölçeksizdir).

PSC aygıtlardan yük toplama stratejisi açısından, geleneksel (n-i-p) ve ters çevrilmiş (p-i-n) yapılar olmak üzere iki farklı mimari vardır (Şekil 1.12). Burada p, n ve i harfleri p-tipi, n-tipi ve içsel malzeme katmanlarını ifade etmektedir. n-i-p ve p-i-n mimarileri arasındaki temel fark, akımın zıt yönlerde oluşmasıdır (Mali & Hong, 2016). Ayrıca, aygıtın mezogözenekli ortam içerip içermediğine bağlı olarak PSC'ler mezogözenekli ve düzlemsel yapı olarak sınıflandırılabilir. Mezogözenekli yapı, TCO elektrot üzerinde gözenekli yarı iletken bir oksit tabaka oluşturulması meydana getirilmektedir. Mezogözenekli yapı, perovskitle temas halinde olan aktif yüzey alanının büyük olmasından dolayı daha fazla yük toplanmasında ve mevcut yükün TCO'ya aktarımında görev almaktadır. Bununla birlikte yük seçici özelliğinden dolayı elektron veya boşluk engelleme tabakası olarak da görev yapmaktadır. Düzlemsel ve mezogözenekli n-i-p ve p-i-n mimariye sahip PSC'lerin yapıları Şekil 1.12'de gösterilmektedir.



Şekil 1.12. (a) Düzlemsel ve mezogözenekli geleneksel mimariye sahip n-i-p PSC'ler (b) Düzlemsel ve mezogözenekli ters mimariye sahip p-i-n PSC'ler.

1.5. Perovskit Güneş Hücrelerinde Yük Transfer Tabakaları (HTL ve ETL)

Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi iki temel süreçten oluşmaktadır. Birincisi yük taşıyıcılarının üretimi, ikincisi ise bu taşıyıcıların toplanmasıdır. Detaylı açıklamak gerekirse, ışık perovskite gibi yarı iletken malzemelerle etkileştiğinde, foton enerjisi malzemenin bant genişliğinden büyük veya bant genişliğine eşit olması durumunda soğrulur. Böylece değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına sıçrayabilirler. Elektronların değerlik bandında bırakmış olduğu boşluklar ve elektronlar sırasıyla HTL ve ETL tabakaları tarafından elektrotlara aktarılır ve elektronlar bir dış devre aracılığı ile diğer elektrota transfer edilerek akım üretimi gerçekleştirilir (Hong & Lee, 2023). Aslında boşluklar ve elektronların fiziksel taşınma süreçleri, güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşümü olarak adlandırılabilir (Mahmood vd., 2017). PSC'lerin yapıları incelendiğinde ister n-i-p yapılı ister ters p-i-n yapılı aygıtlar olsun, yüksek verimli PSC'lerin katmanlı mimarilere sahip olduğu görülmektedir. Bu mimarilerin tümünde, ETL ve HTL ile bu tabakaların perovskit ile arayüzündeki yük aktarım süreçleri, PSC'lerde yüksek PCE ve iyi stabilite elde edilmesinde oldukça önemli roller oynamaktadır. Uygun ETL ve HTL, yük taşıyıcı ekstraksiyonunu iyileştirebilmekte ve rekombinasyonu azaltabilmektedir (Ming Cheng vd., 2020).

1.5.1. Boşluk transfer tabakası (HTL)

PSC'lerde diğer önemli tabaka ise HTL olup foton soğurumu sonucu oluşan boşlukların perovskit/HTL arayüzünde transferinden ve istenmeyen yük rekombinasyon süreçlerinin önlenmesinden sorumludur. Boşluk taşıma özelliğinden dolayı p-tipi özellik gösteren bu tabaka yüksek boşluk hareketliliğine ve yeterli iletkenliğe sahip boşluk

taşıma malzemelerinden meydana gelmiş olup perovskit ile kademeli enerji seviyesi hizalamasına sahip olmalıdır. Uzun vadeli kararlılığı sağlamak için HTL'nin termal ve fotokimyasal olarak kararlı olmasının yanı sıra perovskitin nem ve oksijen tarafından bozulmasını önlemek için yüksek hidrofobik özellik göstermesi gerekir (Ming Cheng vd., 2020).

n-i-p yapılı PSC'ler için Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spiro-bifluorene) ve PTAA (poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine) en çok kullanılan iki HTL'dir. Spiro-OMeTAD ve PTAA yük ayırma ve taşıma süreçlerinde büyük işler başarsa da görünür bölgedeki parazitik soğuruma ek olarak, Spiro-OMeTAD katmanı yakın kızılötesi bölgedeki ışığı da soğurmaktadır (Filipič vd., 2015; Mailoa vd., 2015). Yüksek maliyetli bu HTL malzemelerin yerine başlangıçta PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiyofen): polistiren sülfonat) en yaygın kullanılan HTL olsa da PEDOT:PSS'nin asidik ve higroskopik özellikleri aygıtların uzun vadeli stabilitesini ciddi şekilde sınırlamaktadır (Chiang vd., 2017; Gu vd., 2024). Bu malzemelerin dezavantajlarını avantaja dönüştürecek pek çok modifikasyon çalışması literatürde mevcut olup alternatif olarak bu malzemelerin eksikliklerinin üstesinden gelmek için, bakır iyodür (CuI) (Huangfu vd., 2015), bakır tiyosiyanat (CuSCN) (Liang vd., 2022), bakır oksitler (Cu₂O ve CuO) (Chatterjee & Pal, 2016; W. Sun vd., 2016) ve nikel oksit (NiO_x) (Islam vd., 2017; Nandi vd., 2024; Xu vd., 2019) gibi birçok inorganik p-tipi yarı iletken malzeme de kolay imalat, düşük üretim maliyeti ve uygun enerji seviyeleri nedeniyle alternatif olarak geliştirilmiştir. CuSCN'yi çözen çözücülerin çoğunun perovskit ince filmlerle de reaksiyona girmesi PSC'lerin performansını ciddi şekilde azaltırken gerek geçirgenliği gerek perovskit ile bant hizalaması nedeniyle çekici bir HTL olan NiO_x, büyütülmesi aşamasında yüksek sıcaklıkta tavlama (Z. Liu vd., 2018), magnetron saçtırma (K.-C. Wang vd., 2014) veya suda çözünebilir malzemelerin çözeltilerin biriktirilmesi (Ru vd., 2020) metodlarını gerektirir. Bu da perovskit ince filmin üzerinde büyüyen NiO_x'in PSC'nin performansını olumsuz etkilemesine neden olmaktadır. Bundan dolayı NiO_x yapısı p-i-n tipi ters mimariye sahip PSC'lerde uygulanmaktadır.

1.5.2. Elektron transfer tabakası (ETL)

ETL, elektron transfer tabakası olup elektronların perovskite katmanından katot elektrotuna verimli bir şekilde taşınmasından sorumlu önemli bir bileşendir. Aynı zamanda ETL, boşlukların perovskite tabakasından katot elektroduna taşınımının

engellenmesinde de rol oynar. Bundan dolayı boşluk önleyici tabaka (HBL) olarak da bilinir. Bu durum, elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunun (yeniden birleşmesinin) önlenmesine yardımcı olmaktadır. Bir ETL malzemesinin sahip olması gereken en önemli özelliklerden birisi perovskite tabakası ile bant hizalamasını karşılaması gerektiğidir. Bir fotonun kolayca geçebilmesi ve perovskite soğurucu tabaka tarafından soğurulabilmesi için ETL ince filmlerin UV-Vis bölgesinde yüksek geçirgenliğe sahip olması gerekmektedir, böylece fotonlar herhangi bir enerji kaybı olmadan geçebilir ve soğurucu tabakaya ulaşabilir (Jamal vd., 2020). Ayrıca, herhangi bir ETL malzemesini optimize edebilmek için düşük üretim maliyeti ve yüksek stabilite gibi parametreler de önem arz etmektedir.

TiO₂, ZnO, SnO₂, Zn₂SnO₄, WO₃, MoO₃ ve ZrO₂ gibi bir dizi metal oksit malzeme literatürde rapor edilen ETL tabakaları arasındadır (Q. Jiang vd., 2018; G. Yang vd., 2016). Buna ek olarak, grafen, fulleren gibi organik iletken malzemeler ve türevleri de organik ETL tabakası olarak tercih edilmektedir. Her malzeme hücre verimliliğini arttırmak için kendine özgü avantajlara sahiptir. Örneğin, organik ETL türevleri kolay işlenebilmelerine rağmen zayıf termal ve foto stabiliteleri, hücrenin uzun vadedeki stabilitesi için problem oluşturma potansiyeline sahiptir.

ETL'nin perovskit güneş hücrelerindeki temel görevleri şu şekilde sıralanabilir (Fatima vd., 2024);

a) Verimli elektron çıkarımı ve transferi: ETL, ışık soğurucu perovskit katman ile elektrot arasında düşük dirençli bir yol görevi görür. Elektron aktarımının düzgün sağlanması için ETL'nin iletim bandının en düşük işgal edilmemiş moleküler orbitali (LUMO), perovskit katmanının LUMO'suna eşit veya biraz daha düşük olmalıdır (Şekil 1.11(b)). Ayrıca perovskit içinde oluşan eksitonları etkili bir şekilde ayırmak ve foto-üretilen (photo-generated) elektronları çıkarmak için önemli bir rol oynar. Düşük elektron afinitesi nedeniyle, elektronlar perovskit iletim bandından ETL'ye sorunsuz bir şekilde aktarıldığından rekombinasyon kayıpları minimumda tutulur. Bu verimli yük ayırma ve çıkarma, PSC'lerde I_{sc} iyileştirilmesine doğrudan katkıda bulunur.

b) Yük rekombinasyonunun baskılanması ve kayıpların azaltılması: PSC'lerin aygıt performansı, ayrılmış elektronların ve boşlukların rekombinasyonu nedeniyle önemli ölçüde engellenir. ETL, foto-üretilen elektronların boşluklarla rekombinasyonuna karşı bir bariyer görevi görür. Perovskit valans bandı ile ETL arasındaki enerji seviyesi hizalaması, boşluk engelleme özelliği görevi görür. PSC'lerde perovskit ile ETL

arasındaki enerji farkı arttıkça rekombinasyonu azaltan, FF ve V_{oc} 'yi artıran daha güçlü bir bariyer oluşur.

c) Verimli yük dengesi: ETL, verimli elektron çıkarımını kolaylaştırırken aynı zamanda boşluk taşınımını engelleyerek aygıt içinde dengeli yük taşınımına katkıda bulunur. Bu denge hem foto-üretilen elektronların hem de boşlukların ilgili elektrotlarında etkili bir şekilde toplanmasını sağladığından, yüksek PCE elde etmek için çok önemlidir.

d) Performansın ve aygıt kararlılığının artırılması: ETL, genel aygıt performansının ayarlanmasında da önemli bir rol oynar. Yüzey morfolojisi ve kusur yoğunluğu, yük taşıma yollarını ve arayüzey rekombinasyonunu önemli ölçüde etkileyebilir. ETL'nin yüksek kristallik ve minimum kusur gibi arzu edilen özelliklerle tasarlanması, yük toplama verimliliğini artırabilir ve ışısız (non-radiative) rekombinasyonu azaltarak J_{sc} , V_{oc} , FF ve PCE'yi daha da artırabilir.

Bu kapsamda PSC'lerde ETL olarak kullanılacak malzemeler; yüksek elektron hareketliliğine ve iyi bir enerji seviyesi hizalamasına sahip olmalı, perovskit tabaka ile iyi temas etmeli, yüksek optik geçirgenliğe sahip olmalı, yüzey kusurlarını en aza indirmek ve verimli elektron taşınmasını kolaylaştırmak için perovskit tabakasının üstünde pürüzsüz ve düzgün bir film oluşturabilmelidir.

Literatürde rapor edilen çalışmalar incelendiğinde son yıllarda en çok tercih edilen ETL malzemelerinin SnO_2 ve TiO_2 tabanlı malzemeler olduğu söylenebilir (Raj vd., 2022). ETL olarak TiO_2 kullanımı ile elde edilmiş en büyük verim %24.8'lik değere sahiptir (H. Huang vd., 2022). TiO_2 'nin ETL olarak avantajları ve SnO_2 'den ayrıldığı temel noktalar şu şekilde sıralanabilir (Fatima vd., 2024):

a) Kimyasal kararlılık ve dayanıklılık: TiO_2 , çalışma sırasında daha fazla kimyasal ve termal kararlılık sergileyerek ısı, nem ve UV radyasyonundan kaynaklanan bozulmaya karşı direnç göstermektedir. SnO_2 'deki Sn^{+2} gibi kusurlar rekombinasyonun sık meydana geldiği kusurlar olup hareketlilik avantajını ortadan kaldırır ve genel PSC performansını negatif yönde etkiler. Ayrıca SnO_2 çevresel neme karşı oldukça hassastır ve bu nedenle pratik ve gerçek hayattaki uygulamalarda aygıt stabilitesinin süresini azaltır.

b) Mükemmel bant hizalaması: TiO_2 , çoğu perovskit soğurucudan daha düşük bir iletim bandı enerjisine sahiptir, bu da istenmeyen boşluk enjeksiyonunu baskılamak etkili elektron çıkarımına da izin verir. Bu durum düşük rekombinasyon ve daha yüksek V_{oc} ile sonuçlanır. Ayrıca, TiO_2 gözenekli bir yapıya sahip olacak şekilde yapılabilir, bu

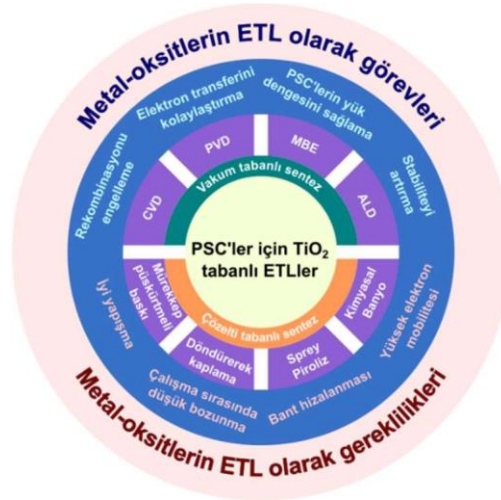
perovskit tabakası ile arayüzey temas alanını artırdığı için gelişmiş yük çıkarımı ve azalmış rekombinasyon ile sonuçlanır.

c) İşleme uyumluluğu: TiO_2 , düşük toksisitesi ve erişilebilir doğal kaynakları nedeniyle genellikle SnO_2 'ye göre çevre açısından daha az zararlı kabul edilir. TiO_2 için yerleşik ve ölçeklenebilir biriktirme teknikleri, PSC'lerin uygun maliyetli üretimine ve tutarlı aygıt performansına olanak tanıyan büyük ölçekli üretim prosedürlerini mümkün kılmaktadır. Ölçeklenebilir ve güvenilir SnO_2 biriktirme süreçlerinin geliştirilmesi ise halen devam etmektedir

d) Yüzey pasivasyonu: TiO_2 , perovskitteki yüzey kusurlarını pasifleştirme kapasitesine sahiptir, böylece rekombinasyon merkezlerini azaltır ve aygıt stabilitesini artırır. Bu, V_{oc} ve FF 'nin iyileştirilmesine yardımcı olur.

e) Çok yönlülük: TiO_2 'nin çeşitli polimorfları (ör. anataz, rutil) ve doping seçenekleri vardır, bu da özelliklerinin belirli perovskit bileşimlerine ve aygıt yapılarına göre uyarlanmasına olanak tanır. TiO_2 'nin bant aralığı, çeşitli perovskit soğurucularla eşleşecek şekilde kolayca uyarlanabilmesine imkân tanımaktadır. Bu, yansıma kayıplarını en aza indirirken perovskitteki ışık soğurumunu en üst düzeye çıkarmak için etkili olmaktadır. Daha büyük bir bant aralığına sahip SnO_2 aynı uyumluluk seviyesine ulaşamayabilir (Fatima vd., 2024).

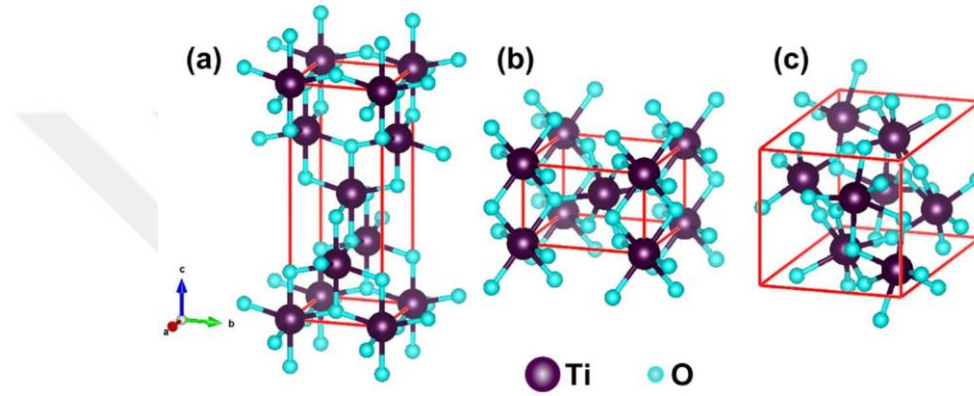
PSC'ler de kullanılan TiO_2 tabanlı ETL'ler için gereklilikler ve beklenen görevleri Şekil 1.13'te gösterilmektedir.



Şekil 1.13. TiO_2 tabanlı ETL'lerin PSC'lerde kullanımı için sahip olması gereken özellikler (Fatima vd., 2024).

TiO_2 elektriksel, ısı, mekanik, optik ve kimyasal özelliklerinden dolayı boya, mürekkep, plastik, kâğıt, sentetik elyaf, kauçuk, kondansatör, seramik, elektronik

bileşenler, gıda, kozmetik gibi yaygın pratik uygulamalarda çok kullanılan geçiş metal-oksitleri arasında yer almaktadır (Travina & Mukhin, 1966). Bununla birlikte sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı kataliz, fotokataliz ve antibakteriyel ajanlar dahil olmak üzere nano teknoloji içeren çok çeşitli alanlarda son yıllarda yaygın olarak incelenmiştir. TiO_2 'nin büyüleyici fiziksel ve kimyasal özellikleri kristal fazına, partiküllerin boyutuna ve şekline bağlıdır (Haider vd., 2019). TiO_2 , anataz, rutil ve brookite olmak üzere üç farklı kristal yapıda olabilmektedir. Bu yapılardan anataz ve rutil fazlar tetragonal kristal yapısına sahipken brookite fazı ortorombik kristal yapısına sahiptir. TiO_2 'nin farklı fazlarının kristal yapısı Şekil 1.14'te gösterilmektedir.



Şekil 1.14. TiO_2 'nin farklı fazlarına ilişkin kristal yapıları. (a) Anataz (Borisov vd., 2019; Howard vd., 1991), (b) rutil (Borisov vd., 2019; Howard vd., 1991) ve (c) brookite (Borisov vd., 2019). (Görseller kristolografik bilgi dosyaları (cif) dosyaları kullanılarak yeniden oluşturulmuştur.)

TiO_2 'nin anataz fazı $a = b = 3.78$ nm $c = 9.15$ nm birim hücre boyutlarına sahip $I4_1/amd$ uzay grubunda tetragonal yapıya sahipken rutil fazı $a=b= 4.59$ nm $c = 2.96$ nm birim hücre boyutlarına sahip $P4_2/mnm$ uzay grubunda tetragonal yapıya sahiptir. Brookite fazı ise $a = 9.18$ nm $b = 5.44$ nm $c = 5.14$ nm birim hücre boyutlarına sahip $Pbca$ uzay grubuna sahip ortorombik yapıdadır (Moellmann vd., 2012). Anataz yapının bant aralığı ~ 3.4 eV iken rutil yapının bant aralığı ~ 3 eV civarındadır. Yaygın olarak erişilebilir olmayan ve sentezlenmesi zor olan brookite fazı için ~ 3.3 eV'luk bant aralığına sahiptir. Yine yapılar içinde anataz ~ 2.5 kırıcılık indisi ve ~ 55 dielektrik sabiti ile en düşük kırıcılık indisine ve dielektrik sabitine sahip fazdır (Landmann vd., 2012; Ola & Maroto-Valer, 2015). TiO_2 'nin fazları içinde anataz formu kararlılığı ve yüksek aktivitesi nedeniyle fotokatalitik reaksiyonlar için uygundur ama güneş hücresi uygulamaları için uygun bir aday değildir. TiO_2 yakın geçmişte boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC) boyanın ışık ile uyarımı sonucu oluşan elektronları, elektrota transfer için uygun bir aday iken günümüzde ise yeni nesil güneş hücrelerinde perovskit

tabakası ile elektrot arasında elektron transferi için ince kompakt bir tabaka (c-TiO₂) olarak kullanılmaktadır.

PSC'lerde TiO₂'nin anataz fazı kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedeni, aygıt performansını artıran uygun elektronik ve morfolojik özellikleridir. Bu özellikler:

a) Daha uzun yük taşıyıcı ömrü ve daha yavaş rekombinasyon: Anataz TiO₂, rutil TiO₂'ye kıyasla foton soğrulması ile elde edilmiş yük taşıyıcıların (elektronlar ve boşlukların) ömrünü yaklaşık üç kat daha uzatır. Bu, daha verimli yük ayrılmasına ve daha az rekombinasyona yol açarak güneş hücresinin verimliliğini artırır (Morgunov vd., 2021).

b) Daha iyi elektron taşıma kinetiği: Anataz TiO₂, rutil TiO₂'ye göre daha hızlı elektron taşımını sağlar. Bu da PSC'lerde PCE'ye doğrudan katkıda bulunur (Shaikh vd., 2018).

c) Nanokristallik ve yüzey morfolojisi: Özellikle düşük sıcaklıkta sulu işlemlerle hazırlanan anataz TiO₂ ince filmler homojen yüzey morfolojisi ve nanokristallik gösterir. Bu, yüksek kaliteli perovskit tabakalarının oluşumunu destekler ve elektrik direncini azaltarak elektron çıkarma verimliliğini artırır (C. Yang vd., 2017).

d) Uygun bant aralığı: Anataz TiO₂ ~3.2 eV bant aralığına sahipken rutil TiO₂ biraz daha küçük (~3.0 eV) bant aralığına sahiptir. Bu görünür ışığın daha az kısmının anataz TiO₂ tarafından soğrulması anlamına gelmektedir (Morgunov vd., 2021).

Ayrıca rutil, belirli morfolojilerde (nanorodlar veya nanoçiçekler gibi) daha iyi iletkenlik ve bazen daha iyi elektron çıkarmını sergilese de PSC'lerde ETL olarak genel performansı, morfoloji ve sentez koşulları kontrol edildiğinde genellikle anatazdan daha düşük olarak kabul edilir. Anataz ve rutil faza sahip TiO₂ ince filmler benzer koşullar altında ve karşılaştırılabilir morfolojiyle hazırlandığında, güneş hücresi verimliliğindeki fark küçüktür, ancak anataz yine de performansta hafif bir üstünlüğe sahiptir (Mali vd., 2017). Ancak PSC'lerde ETL olarak anataz ve rutil TiO₂ karışımı, tamamlayıcı özelliklerinden yararlanmak için kullanılır: rutil daha iyi iletkenlik ve arayüz kalitesi sağlarken, anataz üstün elektron taşımını ve daha düşük rekombinasyon sunar. Ortaya çıkan bant hizalaması ve morfoloji sinerjisi, rekombinasyon kayıplarını azaltır ve yük çıkarma ve taşımını geliştirir, bu da her iki fazın tek başına kullanılmasına kıyasla güneş hücresi performansının artmasına yol açar (Y. S. Kim vd., 2021; Sachs vd., 2016; Y. Wang vd., 2019).

Çizelge 1.1. Anataz TiO₂ ile rutil TiO₂ arasındaki temel farklar (Mali vd., 2017; Morgunov vd., 2021; Shahvaranfard vd., 2022; Shaikh vd., 2018; C. Yang vd., 2017).

Özellik	Anataz TiO ₂	Rutil TiO ₂
Bant aralığı	~3,2 eV (UV aralığı)	~3,0 eV (UV-görünüre yakın)
Yük taşıyıcı ömrü	Daha uzun (10 ³ kat)	Daha kısa
Elektron taşınımı	Daha hızlı (daha yavaş rekombinasyon)	İyi iletkenlik ancak daha hızlı rekombinasyon
İletkenlik	Rutilden daha düşük	Yüksek
Morfoloji ve film kalitesi	Nanokristal, homojen	Genellikle nanorodlar/nanoçiçekler, homojenlik morfolojiye bağlı
Güç dönüşüm verimliliği	Tipik olarak daha yüksek (~%18'e kadar)	Biraz daha düşük veya karşılaştırılabilir (~%15-17)
Hazırlama metotları	Düşük sıcaklık, düşük tavlama sıcaklığı	Hidrotermal/aşındırma

TiO₂'yi ETL olarak kullanan PSC'ler için elektron taşıma mekanizması, zıplama ve tünelleme süreçlerinin bir kombinasyonu yoluyla malzeme içinden elektronların taşınmasını içerir. Foton soğrulmasıyla meydana gelen elektron-boşluk çiftleri TiO₂ yüzeyinin yakınındaki yerleşik potansiyelin ve elektrik alanının varlığı tarafından ayrılır ve elektronlar TiO₂'ye doğru hareket eder. ETL arayüzüne ulaştıktan sonra, elektronlar ETL'den doğrudan tünelleme yoluyla geçebilir veya temas elektroduna ulaşmak için siteler arasında zıplayabilir (X. Liu vd., 2019; Shao & Loi, 2020; Tsvetkov vd., 2020; Wolff vd., 2019). TiO₂ enerji bandı yapısındaki elektronlar, zıplama sürecinin bir parçası olarak lokalize durumlar arasında zıplar. Bir bölgeden diğerine geçmek için gereken enerji, bölgeler arasındaki mesafe ve aralarındaki kimyasal bağların türüne bağlı olup bu zıplama miktarını belirler. Buna karşılık, kuantum mekanik tünelleme süreci, elektronların herhangi bir ara duruma ihtiyaç duymadan potansiyel bariyerden geçmesine izin verir. ETL tabakasının kalınlığı ve bileşimine bağlı olan enerji ve bariyer genişliği, tünelleme miktarını etkiler (L. Huang & Zhu, 2021; Kanda vd., 2016).

Fotovoltaik performans parametreleri, arayüzey yük transferi ve taşıma kabiliyeti ile yakından ilişkilidir. Etkili yük aktarımı ve taşınımının V_{oc} 'nin, J_{sc} 'nin ve FF 'in iyileşmesine yol açtığı bilinmektedir (Guo vd., 2023; H. Wang vd., 2021). Yük aktarımı ve taşınımı süreci arayüzlerdeki kusurların varlığında performansı ciddi oranda azaltmaktadır. Genellikle perovskit ince film yüzeyi, koordine olmamış Pb²⁺, I⁻ ve Pb_I, I_{Pb} anti-site kusurları dahil olmak üzere bulk, perovskit ince filme kıyasla daha yüksek bir kusur yoğunluğuna sahiptir (B. Chen vd., 2019; H. Wang vd., 2020). TiO₂ ETL'de oksijen ve titanyum boşluklarının yanı sıra anti-site kusurları (Ti_O ve O_{Ti}) vardır.

Arayüzdeki tüm bu kusurlar perovskit ince film ile ETL arasında sığ ve derin kusur seviyeleri oluşturabilmekte bunlar ise rekombinasyon merkezleri olarak davranmakta ve PSC'lerde ışımali olmayan rekombinasyona yol açmaktadır (W. Hu vd., 2020). Bu kusurlar sadece fotovoltaiik performansı değil aynı zamanda PSC'lerin kararlılığını da etkilemektedir. Perovskit kristalleri kusur bölgelerinde çökme eğilimindedir, bu nedenle kusur yoğunluğunun azaltılması perovskit ince filmin kararlılığını artırmaktadır. Ayrıca, TiO_2 ETL'deki yüksek elektronik tuzak durumları, istenmeyen yük birikimini ve rekombinasyonu tetikleyerek düşük PCE ve önemli histerezis ile sonuçlanır. Ayrıca, oksijen boşlukları TiO_2 'nin katalitik aktivitesini artırarak UV ışık kararsızlığına yol açmakta ve operasyonel aygıt ömrünü sınırlamaktadır (Lau vd., 2019; W. Li vd., 2016). TiO_2 yerine SnO_2 kullanımı SnO_2 'nin daha derin iletim bandı ve yüksek elektron hareketliliğinden dolayı perovskit/ETL arayüzündeki elektron birikimini azaltmaktadır. SnO_2 'nin diğer bir avantajı ise $150\text{ }^\circ\text{C}$ gibi düşük bir sıcaklıkta hazırlanabilmesidir. Sol-türevli nanokristal yöntemi, atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi, iki aşamalı bir kolloidal sentez yöntemi gibi farklı hazırlama yöntemleri olan SnO_2 'de kristallenme tavlama sıcaklığına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Düşük tavlama sıcaklığı nispeten düşük elektron hareketliliğine neden olurken, yüksek tavlama sıcaklığı ince filmi parçalayarak daha düşük performansa yol açmaktadır. ALD ile büyütülen SnO_2 kompakt olup amorfur bundan dolayı da elektron hareketliliği ise düşük kalmaktadır. SnO_2 'yi hem kompakt hem de kristal yapan iki aşamalı sentez yöntemi ile iyi bir ETL tabakası hazırlamak mümkün olmaktadır (Eliwi vd., 2022; Gil vd., 2023; Paik vd., 2024). Bugüne kadar, SnO_2 ETL'li perovskit güneş hücreleri için %25.54'lük bir PCE rapor edilmiştir (Paik vd., 2024). Bununla birlikte, SnO_2 düşük ıslanabilirlik ve çok sayıda yüzey kusurundan muzdariptir ve bu nedenle uygun yüzey modifikasyonları gerektirir. TiO_2 ve SnO_2 gibi n-tipi bir özellik sergileyen ZnO 'da yüksek saydamlığı, yüksek elektron hareketliliği ve elektron transferini potansiyel olarak kolaylaştırabilen ve istenmeyen rekombinasyon kaybını azaltabilen uygun enerji bandı yapısı nedeniyle en umut verici seçeneklerden biridir (AitDads vd., 2016; Derbali vd., 2023; Qiu vd., 2022). ZnO 'nun kristalleştirilmesi ve katkılar ile yapısal bileşiminin manipüle edilmesi kolaydır (J. Zhang vd., 2014). Düzlemsel PSC'ler için ETL olarak kullanılan kompakt ZnO , aygıt üretim sürecini düşük tavlama sıcaklığı (P. Zhang vd., 2018) ve farklı yöntemlerle büyütme yapılabilmesi sayesinde basitleştirir (Tseng vd., 2015). ETL olarak kullanılan ZnO ile %20'nin üzerinde verim elde edilmiş olsa da (Zainal Abidin vd., 2023) ZnO -perovskit arayüz kararsızlığı, önerilen çeşitli bozunma mekanizmalarıyla birlikte yaygın bir durum olarak bilinmektedir

(Schutt vd., 2019). Literatürde BaSnO₃, C₆₀, PCBM, n-tipi özellik gösteren metal sülfid ve selenitler gibi farklı inorganik-organik malzemeler ETL olarak kullanılmış olsa da günümüzde en çok tercih edilen yapılar TiO₂, SnO₂ ve ZnO olmuştur.

1.6. Saydam İletken Oksitler (TCO)

PSC'lerde en önemli tabakalardan birisi de TCO tabakasıdır. Bu tabaka hem güneş hücresinde ışın soğrulması sonucu oluşan yükleri dış devreye aktaracak kadar iyi bir iletken hem de gelen güneş ışığının soğurucu tabakaya ulaşmasını engellemeyecek kadar da saydam olmalıdır. Bu tabakaların günümüzde aktif olarak kullanılanlarının çoğu oksijen içermektedir. Bundan dolayı TCO olarak ifade edilirler. TCO'lar, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde (400 nm-750 nm) yüksek optik geçirgenliği ve elektriksel iletkenliği bir arada sunan ince filmlerden optoelektronik aygıtlara, fotovoltaik sistemlerden sensör ve düz panel ekran teknolojisi gibi birçok uygulama alanlarına sahip malzeme grubu olarak tanımlanabilir (Stadler, 2012).

TCO'nun gelişimi yüzyılı aşkın bir süredir devam etmektedir. TCO ilk olarak 1907 yılında, saçtırma ve termal oksidasyon yoluyla saydam CdO iletken ince filmler hazırlayan Bakdeker tarafından keşfedilmiştir (Grundmann, 2015). Daha sonra pek çok araştırmacı farklı tekniklerle üretilen CdO ince filmlerin özelliklerini çalışmıştır. Bu keşiften yaklaşık otuz yıl sonra SnO₂'in benzer davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Kadmiyum ağır metal olması ve toksitesinin fazla olmasından dolayı CdO ticarileşememiş ve çalışmalar SnO₂ çevresinde toplanmaya başlamıştır. Daha sonra indiyum oksitin (In₂O₃) ve ZnO de bu malzeme grubuna katılması ile günümüzde ticari olarak kullanılan TCO'lar çoğalmıştır. Ayrıca, metal oksit bileşiklerin farklı elementlerle katılınması sonucu elektrik ve optik özelliklerin iyileştirildiği indiyum kalay oksit (ITO), flor katkılı kalay oksit (FTO) ve bu iki önemli saydam iletken ince filme en yakın alternatif malzeme olan AZO gibi katkılı metal oksit ince filmler yoğun olarak çalışılmıştır. Günümüzde bu malzemelerin özelliklerini geliştirme çalışmaları hala devam etmektedir.

Ticari olarak kullanılacak bir TCO için istenilen özellikler, 10⁻³ Ω.cm'den daha küçük elektriksel özdirenç, ~3 eV'tan daha büyük bant aralığı, görünür bölgede %80 üzeri bir optik geçirgenlik, düşük yüzey pürüzlülüğü, toksitesinin ve üretim maliyetinin düşük olması sayılabilir.

TCO'lar çok çeşitli optoelektronik uygulamalar için geliştirilmiş olmasına rağmen, p-tipi TCO'ların geliştirilmesi konusunda çok sınırlı sayıda çalışmalar rapor

edilmiştir. n-tipi muadilleriyle karşılaştırılabilir performansa sahip bu p-tipi TCO'lar neredeyse 1997 yılına kadar literatürde uzun yıllar eksik kalmıştır. 1993 yılında Sato ve arkadaşlarının (Sato vd., 1993) NiO_x ince filmde p-tipi yarı iletkenliği keşfetmesinden sonra Kawazoe ve arkadaşlarının (Kawazoe vd., 1997) bakır alüminyum oksitinin (CuAlO₂) oda sıcaklığında önemli ölçüde boşluk iletkenliği göstermesine ilişkin çalışması p-tipi TCO'ların geliştirilmesine yönelik araştırmalar hızlanmıştır. Bu iletkenlik değeri hala oldukça etkili n-tipi TCO'lardan daha düşük olmasına rağmen, p-tipi TCO'lar konularındaki çalışmalar devam etmektedir (Singh vd., 2024).

Buna karşılık, p-tipi TCO'ların geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. p-tipi TCO'ların taşıyıcı mobiliteleri genellikle n-tipi TCO'lara kıyasla daha düşük olduğundan, uygulamalardaki kullanımları sınırlı kalmaktadır.

1.6.1. TCO'larda elektriksel özellikler

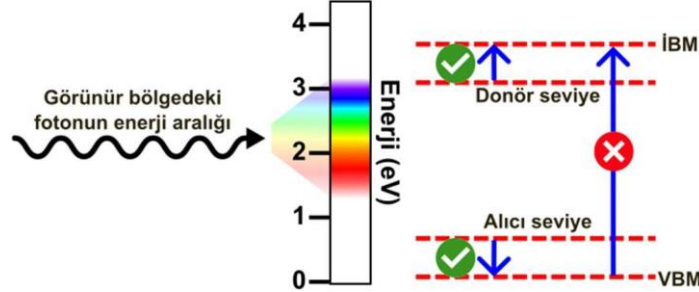
Stokiyometrik oksit malzemelerde mükemmel elektriksel iletkenliğin ve yüksek optik saydamlığın aynı anda var olması mümkün değildir. TCO malzemesindeki elektriksel iletkenlik mekanizması, metallerde yük taşınımına ilişkin klasik mekaniğe, yani Drude teorisine dayalı olarak açıklanabilir.

TCO'lar 10²-10⁶ S.cm⁻¹ aralığında elektriksel iletkenliğe (σ) sahiptir. İletkenlik, ya oksijen boşlukları (V_O) ya da farklı atom veya atom grupları ile katkılanmadan kaynaklanmaktadır. Katkılama nedeniyle oluşan serbest yük taşıyıcıları serbest elektron gazı olarak düşünülebilir. Bu nedenle, iletkenlikleri doğrudan yük taşıyıcılarının yoğunluğu ve etkin kütleleri ile ilgilidir:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (\text{Denklem 1.7})$$

Burada σ elektriksel iletkenlik, n_e yük taşıyıcı sayısı, m_e yük taşıyıcıların etkin kütlesi, μ_e yük taşıyıcı hareketliliği, e elektronik yük ve τ relaksasyon (durulma) süresidir. İletim bandı, TCO malzemelerinin geniş optik bandı nedeniyle oda sıcaklığında termal olarak doldurulamaz. Bu nedenle, stokiyometrik TCO malzemeleri doğası gereği yalıtkandır (Edwards vd., 2004). Katkılanmamış TCO malzemeleri söz konusu olduğunda, iletim elektronlarının veya boşlukların varlığı esas olarak katyon interstisyelleri (kristal yapı içinde örgü noktaları arasına yerleşme sonucu oluşan yapısal kusur) veya anyon boşlukları (n-tipi durumunda) ve katyon boşlukları veya anyon interstisyelleri (p-tipi durumunda) gibi istemeden oluşan kusurlardan kaynaklanmaktadır (Afre vd., 2018). Bu tür kusurlar sırasıyla iletim ve değerlik bantlarına yakın sığ donör

ve alıcı seviyeleri oluşturabilir (Şekil 1.15'te gösterildiği gibi) ve bu fazla üretilen yük taşıyıcıları oda sıcaklığında termal olarak iyonize edilebilir ve malzeme içinde iletim sağlayabilir. Elektriksel özelliklerini daha da geliştirmek için, TCO malzemelerine dış katkılama eklenebilir.



Şekil 1.15. TCO malzemesinin bant aralığı mühendisliği. Burada İBM, iletkenlik bandı minimumunu ve VBM, valans bandı maksimumunu temsil etmektedir. Görünür fotonlar, elektronları doğrudan valans bandından iletim bandına uyararak için yeterli enerjiye sahip değildir. Bununla birlikte, elektronları donör seviyesinden iletim bandına (n-tipi TCO için) veya boşlukları alıcı seviyesinden valans bandına (p-tipi TCO için) uyararak için yeterli enerjiye sahiptirler. (✓) ve (✗) sembolleri izin verilen ve yasaklanan geçişleri temsil etmektedir ((Singh vd., 2024)'ten uyarlanmıştır).

Bu nedenle, TCO malzemelerindeki temel konsept, uygun katkılayıcılar kullanarak geniş optik bant aralıklı yarı iletkenlerde oldukça hareketli serbest yük taşıyıcıları üretmektir. Oldukça etkili bir n-tipi TCO, yani ITO örneği göz önüne alındığında, Sn^{+4} kanyonlarının In^{+3} kanyonik bölgelerinde ikame edilmesi, iletim bandı minimumunun (İBM) altında donör kusurlarının oluşmasına yol açar. Buna ek olarak, Sn'nin In_2O_3 malzemesine katılmasına iletim bandının dağılmasına yol açarak yük taşıyıcılarının etkin kütlelerini azaltır. Bu nedenle, In_2O_3 malzemesine Sn katkısı, optik saydamlıkta önemli bir değişiklik meydana getirmeyen oda sıcaklığında 10^4 S.cm^{-1} mertebesinde yüksek elektrik iletkenliği ile sonuçlanır. Bu nedenle, TCO malzemesi görünür bölgede yüksek elektrik iletkenliği ve optik saydamlık sergiler (Singh vd., 2024).

En çok bilinen TCO malzemelerinde (ITO, ZnO, SnO_2 ve CdO gibi) ortak olan bir şey, benzer yapısal, kimyasal ve elektronik özellikleridir. Örneğin, geçiş sonrası metal oksitler $(n-1)d^{10}ns^2$ dış kabuk orbitallerine ve yakın paketlenmiş yoğun yapılara sahiptir. Metal ns orbitalleri ile oksijen 2p orbitalleri arasında güçlü bir etkileşim meydana gelir. İletim bandı, anti-bağ metal ns orbitalleri ve oksijen p orbitallerinin hibridizasyonu ile oluşur. Buna karşılık, valans bandı bağ yapan ve yapmayan oksijen 2p durumları arasındaki etkileşimle şekillenir. Metal ns ve oksijen 2p orbitalleri arasındaki etkileşim, valans bandı ile iletim bandı arasında yasak boşluğa yol açar. s orbitali yüksek oranda delokalize olduğundan ve uzaysal olarak yayıldığından, oksijen 2p orbitalleri ile

örtüşerek iletim bandının büyük oranda dağılmasına yol açar. Buna ek olarak, oksijen anyonları ile oktahedral koordinasyona sahip katyonlar iletim bandının daha fazla dağılmasına neden olur (Bädeker, 1907). Dolayısıyla, tüm yüksek etkili TCO'lar, düşük etkin yük taşıyıcı kütlesi nedeniyle oda sıcaklığında yüksek elektrik iletkenliği gösterir. Elektriksel özellikleri, uygun karşı katyonlar veya anyonlar eklenerek daha da değiştirilebilir. Ana katyonun uygun bir iki değerlikli katyon ile değiştirilmesi, malzemeye iletkenlik kazandırabilecek serbest yük taşıyıcılarının oluşmasına neden olabilir. Buna ek olarak, örgü bölgelerinden oksijen anyonlarının çıkarılması veya değiştirilmesi, n-tipi TCO malzemesi durumunda kristal sistem içinde daha fazla elektron sağlayabilir. Aksine, p-tipi TCO'lar söz konusu olduğunda, oksijenin interstisyel pozisyonlara dahil edilmesi, örgüde fazla yük taşıyıcıları (boşluklar) oluşturur (Van de Walle, 2000). Üretilen bu yük taşıyıcıları, oksit malzemenin oluşum enerjisine atfedilen boş alan etrafında serbest veya lokalize olabilir. Geleneksel TCO malzemeleri düşük oluşum enerjisine sahiptir ve daha yüksek yoğunlukta serbest yük taşıyıcıları sergiler. Öte yandan, p-tipi TCO'ların çoğu daha yüksek oluşum enerjisi ile karakterize edilir. Bu nedenle, üretilen yük taşıyıcısı oksijen 2p durumları etrafında lokalize olur ve bu da derin bir alıcı seviyesinin oluşmasına yol açar (Brunin vd., 2019).

1.6.2. TCO'larda optik özellikler

Maxwell'in elektromanyetik (EM) dalgalar denklemi, elektriksel özellikler ile optik özelliklerin birbiriyle tamamen çelişkili olduğunu göstermiştir. EM dalgaları yarı iletken (yüksüz) bir malzemeden geçtiğinde, Maxwell denkleminin çözümü:

$$\bar{\epsilon}^2 = \frac{s}{2} \left[\left\{ 1 + \left(\frac{2\sigma}{\omega} \right)^2 \right\}^{1/2} + 1 \right] \quad (\text{Denklem 1.8})$$

$$\bar{\epsilon}^2 = \frac{s}{2} \left[\left\{ 1 + \left(\frac{2\sigma}{\omega} \right)^2 \right\}^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{Denklem 1.9})$$

gibidir. Burada n malzemenin kırılma indisi, ϵ dielektrik sabiti, σ elektrik iletkenliği, k sönüm katsayısı ve ν EM dalgaların frekansıdır. Elektriksel iletkenliğin (σ) $\rightarrow 0$, kırılma indisinin (n) $\rightarrow \epsilon$, $1/2$ olduğu yalıtkan malzeme durumu göz önüne alındığında, sönüm katsayısı (k) $\rightarrow 0$. Böylece yalıtkan malzemenin EM radyasyona karşı saydam olduğu sonucuna varabilir. Öte yandan, mükemmel iletkenlerde, elektrik alan vektörünün iletilen ve yansıtılan bileşenleri için Maxwell denkleminin çözümü $I_T = 0$ ve $E_I = -E_R$ 'dir. Dolayısıyla, mükemmel iletkenler EM radyasyona karşı opaktır. Bu nedenle, Maxwell

denkleminin çözümünden, yalıtkanların EM dalgalarına karşı saydam olduğu, iletkenlerin ise saydam olmadığı sonucuna varılabilir.

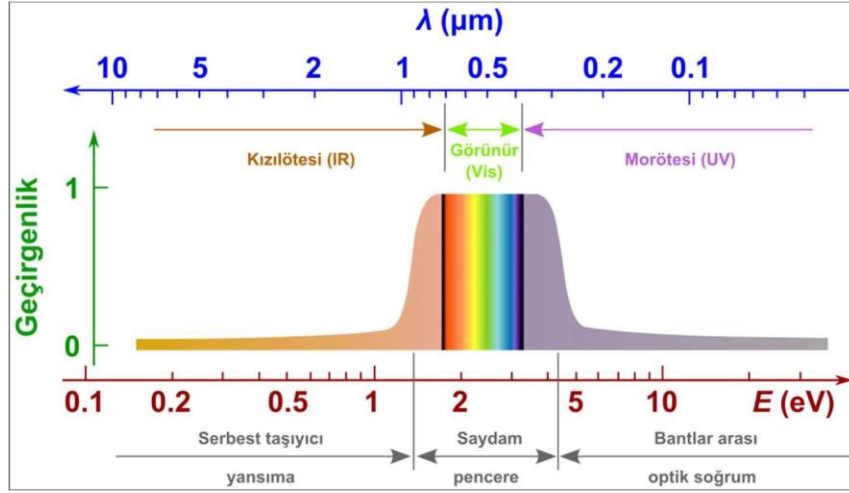
Drude modeli ile serbest elektron gazının dielektrik sabiti için denklem şu şekilde yazılabilir:

$$s(\omega) = \frac{1 - \frac{4\pi n e^2}{m}}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \quad (\text{Denklem 1.10})$$

burada ϵ dielektrik sabiti, τ durulma süresi ve ω EM dalgalarının frekansdır. Drude'un teorisinden, EM dalgalarının negatif dielektrik sabitine sahip bir malzemeden geçemeyeceği ortaya çıkar, çünkü dalga vektörü hayali olup üstel olarak bozulur. Bu malzeme üzerine gelen EM dalgaları yansıtılır. Plazma frekansı veya kesme frekansı aşağıdaki gibi belirlenebilir:

$$\omega_p = \left(\frac{n e^2}{m \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (\text{Denklem 1.11})$$

Burada ω_p bir plazma veya kesme frekansı, ϵ_0 boş alanın geçirgenliği, n yük taşıyıcılarının sayı yoğunluğu ve m^* etkin kütesidir. Malzeme, frekansı plazma frekansından büyük olan EM dalgalarına karşı saydamdır. Bu nedenle, TCO malzemeleri görünür ve yakın kızılötesi (NIR) bölgelerde saydamdır. Plazma frekansı ve hareketliliği, yük taşıyıcılarının etkin kütesi ve optik bant aralığı tarafından yönetilir. Gelen fotonların enerjisi malzemenin bant aralığından daha yüksek olduğunda, malzeme tarafından soğrulurken, plazma frekansından daha düşükse yansıtılır. Plazma frekansından daha yüksek bir frekansta, elektronlar EM radyasyonuna değişen bir elektrik alanıyla tepki vermezler ve dolayısıyla saydam dielektrikler olarak hareket ederler. TCO malzemelerinin çoğu NIR bölgesinde plazma frekansları sergiler ve buna bağlı olarak görünür kısımda yüksek optik saydamlık sağlar (Şekil 1.16). Plazma frekansı, serbest elektron konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Plazma frekansı ve taşıyıcı konsantrasyonu, direnç değerlerine benzer şekilde değişir. Böylece, plazma frekansı ayarlanarak IR bölgesi TCO malzeme için saydam veya opak hale getirilebilir (L. Zhang vd., 2016).



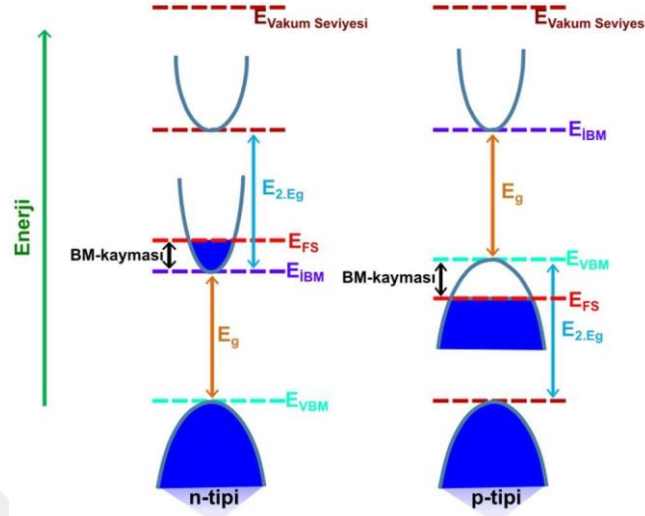
Şekil 1.16. İdeal geçirgenliğin şematik gösterimi. Serbest taşıyıcı yansımaya kenarı 1.75 eV'nin altında olup güçlü bantlar arası optik geçiş nedeniyle soğrulmanın başlangıcı 3.25 eV'dir. Bu iki sınır tüm spektrum üzerinde saydam bir pencere açmaktadır ((L. Zhang vd., 2016)'ten uyarlanmıştır).

Bir malzeme uygun bir katyon ile dejenere olarak katkılandırıldığında, fazla üretilen yük taşıyıcıları iletim bandının alt enerji seviyesini işgal eder ve Fermi seviyesini (E_{FS}) daha yüksek bir enerji durumuna kaymasına neden olur. Bu dejenere katkılama durumunda, bir elektron ancak işgal edilmiş iletim bandının alt dolu enerji seviyelerini aşmak ve işgal edilmemiş bir iletim bandı enerji seviyesinde geçmek için yeterli enerjiye sahipse daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılabilir. Bu durum malzemenin bant aralığında bir artışa neden olur ve bu da optik özelliklerini geliştirir. Optik bant enerjisindeki bu kayma Burstein-Moss (BM) kayması olarak bilinir ve aşağıdaki gibi belirlenebilir:

$$\Delta E_{BM} = \frac{\hbar}{2m^*} (3n)^{2/3} \quad (\text{Denklem 1.12})$$

burada ΔE_{BM} Burstein-Moss kaymasının büyüklüğü, n taşıyıcı konsantrasyonu ve m^* etkin kütedir. Eğer saydam malzeme yoğun bir şekilde katkılanmışsa ve yük taşıyıcılarının konsantrasyonu yeterince yüksekse, plazma frekansı kenarı görünür spektrumun kırmızı bölgesine doğru kayacaktır. Buna ek olarak, iletim bandının alt enerji durumları tamamen dolu olduğunda, E_{FS} 'deki elektronlar, iletim bandı minimumunun üzerindeki bitişik boş enerji bandına atlamak için yeterli enerjiye sahip olabilir. En düşük iki iletim bandındaki bu fark, Şekil 1.17'de gösterildiği gibi "ikincil boşluk" (E_{IB}) olarak bilinir. Bu nedenle, yüksek bir ikincil bant aralığı (3,1 eV'den büyük olmalıdır) TCO malzemeleri için de gereklidir, çünkü büyük bir ikincil bant aralığına ($E_{2.Eg}$) sahip malzeme bant içi geçişi yasaklayabilir ve yüksek optik saydamlık gösterebilir. Benzer bir

tartışma, elektronlardan ziyade boşlukların iletme neden olduğu p-tipi TCO malzemesi için de geçerlidir (Singh vd., 2024).



Şekil 1.17. Dejenere katkılı n-tipi ve p-tipi malzemenin bant yapısının genel görünümü, BM kayması Burstein-Moss kayması, E_{FS} Fermi seviyesini, E_g temel bant aralığını, $E_{2,Eg}$ ikincil bant aralığını, E_{IBM} iletkenlik bandı minimumunu, E_{VBM} valans band maksimumunu temsil etmektedir. Koyu mavi kısım dolu enerji durumlarını temsil ederken, boş kısım boş enerji durumlarını temsil etmektedir ((Singh vd., 2024)'ten uyarlanmıştır).

Bu sonuçlardan hareketle TCO malzemelerinin fiziksel özelliklerinin birbirine bağlı olduğu ve tek bir malzemenin tüm gereksinimleri karşılamasının pek mümkün olmadığı sonucu çıkarılabilir. TCO malzemelerinin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için bazı değişiklikler yapılsa da yük taşıyıcı tipleri değiştirmek malzemenin değiştirilmesi en zor özelliği olmaktadır.

TCO'lar fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), atomik tabaka biriktirme (ALD), sol-jel gibi çok bilinen ve yöntemlerle düşük maliyetle, büyük yüzeylere ince film olarak uygulanabilmektedir. Ayrıca, bazı TCO'ların yüksek sıcaklık dayanımları ve kimyasal kararlılıkları bu malzemeleri uzun ömürlü elektronik cihazlar için ideal hale getirmektedir. TCO'ların düzgün yüzey morfolojileri ve farklı alttaşlara iyi yapışma özellikleri, çok katmanlı yapılarla entegrasyonlarını kolaylaştırmaktadır (Gwamuri vd., 2015). TCO özellik gösteren malzemelere farklı elementler katılarak farklı özelliklere sahip bileşikler meydana getirilmiştir. Bu kapsamda yaygın olarak kullanılan TCO'lara ITO, FTO, AZO, indiyum çinko oksit (IZO), ve galyum katkılı çinko oksit (GZO) örnek olarak verilebilir (H. Liu vd., 2010). Bilinen TCO malzemeler ve bu malzemelere yapılan katkılar Çizelge 1.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.2. Saydam iletken oksitler ve bu malzemelere yapılan katkılamalar (Minami, 2005).

Malzeme	Katkı ya da bileşik
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO-SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃
ZnO-In ₂ O ₃	Zn ₂ In ₂ O ₅ , Zn ₃ In ₂ O ₆
In ₂ O ₃ -SnO ₂	In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO-SnO ₂	Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₃
CdO-In ₂ O ₃	CdIn ₂ O ₄
MgIn ₂ O ₄	-
GaInO ₃ , (Ga,In) ₂ O ₃	Sn, Ge
CdSb ₂ O ₆	Y
ZnO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	Zn ₂ In ₂ O ₅ -In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	CdIn ₂ O ₄ -Cd ₂ SnO ₄
ZnO-CdO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	-

1.7. İndiyum Kalay Oksit (ITO)

Kalay (Sn) katkılı indiyum oksit (In₂O₃) olarak bilinen ITO, TCO grubunda yer alan ve üstün iletkenlik özellikleriyle öne çıkan bir malzemedir. Günümüzde düz panel ekranlar, güneş hücreleri, LED'ler ve çeşitli optoelektronik aygıtlarda kullanılmaktadır. ITO'nun kristal yapısı, yüzey merkezli kübik olup bu yapı yüksek düzeyde kristalite ve homojenlik sunan kararlı bir fazdır (Dou vd., 2017). Bant aralığı ~3,5 – 4,3 eV arasında olup, düşük yüzey direnci (~10⁻⁴ Ω.cm) ile yaygın kullanılan n-tipi TCO'lardan biridir (Chauhan vd., 2012). Yüksek serbest taşıyıcı yoğunluğu (~10²⁰-10²¹ cm⁻³), düşük optik soğurma katsayısı ve nispeten yüksek taşıyıcı hareketliliğine (10-40 cm²/V⁻¹s⁻¹) sahiptir (Hotovy vd., 2013). Optik açıdan ise, özellikle 550-650 nm dalga boyu aralığında ~%95 ışık geçirgenliği sağlayarak yüksek saydamlık gösterir (T. Kim vd., 2024). İnce film formunda uygulandığında hem optik saydamlıklık hem de düşük elektriksel direnç özelliklerini bir arada sunan ve bu kombinasyon pek çok optoelektronik aygıtta tercih edilmektedir. ITO, PSC'lerde saydam elektrot olarak kullanılan bir TCO'dur (Gallegos vd., 2024; J.-H. Kim vd., 2018; Le Khac vd., 2024). Uygun bant aralığına sahip olması sayesinde görünür bölgedeki ışığın büyük bir kısmını geçirebilir. Bu özellik, fotonların perovskit aktif tabakada yüksek verimle eksiton oluşumunu sağlar. Bununla birlikte, düşük yüzey direnci sayesinde meydana gelen yük taşıyıcılarının hareketini kolaylaştırarak dış devreye yönlendirilmesinde etkili bir rol oynar. Böylece ITO tabakası, optik iletkenlik ve elektriksel taşıyıcılık görevlerini aynı anda üstlenerek hem geçirgenlik hem de yük toplama sürecini destekler. Ayrıca, yüzeyinin düzgün olması, üzerine

kaplanan fonksiyonel katmanların homojenliğini artırarak taşıyıcı geçişinde oluşabilecek enerji bariyerlerinin ve yüzey kusurlarının azaltılmasına katkıda bulunur.

ITO'nun tüm bu özelliklerine dünya indiyum rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle yakın gelecekte indiyum kıtlığı yaşanabileceği yaygın olarak kabul edilmektedir. Kaynak bulunabilirliği sorununa ek olarak, indiyumun maliyetinin yüksek olması da ITO kullanılabilirliğini sınırlamaktadır (Minami, 2008). Bunlara ilave olarak, ITO'nun diğer önemli bir dezavantajı elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde azaltan yüksek sıcaklıkta ısıl işlemlerle uyumsuzluğudur (Gong vd., 2012). Buna ek olarak alt katmanlara iyonik difüzyona uğrama potansiyeli de bulundurmaktadır. Bu durum tabaka arayüzlerinde kusurların oluşmasına buna bağlı olarak aygıt performansında bozulmalara yol açmaktadır (Leijtens vd., 2015). Bu nedenlerden dolayı ITO'nun yerini alabilecek, optik geçirgenlikleri ve öz direnç değerleri ITO ile aynı sayılabilecek alternatif TCO elektrotlar geliştirmek önemlidir. Son zamanlarda, indiyum miktarı azaltılmış veya hiç indiyum içermeyen TCO'lar, ikame malzemeler olarak büyük ilgi görmektedir. Bundan dolayı ITO'ya alternatif olabilecek FTO, AZO, GZO gibi TCO malzemeler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Jin vd., 2018; J. Zhou vd., 2020; K. Zhu vd., 2019).

1.8. Flor Katkılı Kalay Oksit

Katkılama içermeyen SnO₂, yüksek optik saydamlık ($T \geq \%85$) ve oksijen boşlukları nedeniyle n-tipi karakter sergileyen geniş bant aralığı yarı iletkenidir ($E_g > 3$ eV). Bununla birlikte FTO'nun ana malzemesi olan SnO₂ için temel zorluklar, yüksek direnci ve taşıyıcıları hapseden ve cihaz verimliliğini azaltan hacimsel kusurlardır. Sonuç olarak, uygun bir katkılama seçimi ve süreç tasarımı, hacimsel kusurları azaltmak ve elektriksel iletkenliği artırmak için çok önemlidir. SnO₂'nin iletkenliği üç kritik parametreye önemli ölçüde bağlıdır: (1) katkılama atomu, (2) sentez prosedürü ve (3) oksit tabakasının kalınlığı (Elsherif vd., 2016; Way vd., 2019). En çok tercih edilen katkılar, Sn katyonlarının yerine geçen Sb veya oksijen atomlarının yerine geçen F'dur (Cachet, 2005). F, önemli bir katkı maddesi olarak çalışılmıştır, çünkü F atomları benzer iyonik yarıçapları göz önüne alındığında SnO₂ yapısındaki oksijen bölgelerinin yerini alabilir ve serbest elektronlar meydana getirerek kristal yapıyı korurken SnO₂ ince filmlerinin elektrik iletkenliğini artırabilmektedir (Tuyen vd., 2019). FTO, geniş bant aralığı sayesinde iyi bir görünür saydamlık sergilerken, oksijen boşlukları ve ikame flor katkısı nedeniyle yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna buna bağlı olarak düşük elektrik

direncine sahiptir (Subba Ramaiah & Sundara Raja, 2006). FTO mekanik, termal, kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabildir (Tsfamichael vd., 2003) ve ince film güneş hücreleri, gaz sensörü uygulamaları, sıvı kristal ekranlar gibi birçok teknolojiye kullanılmaktadır (H. Sun vd., 2019). FTO ~3.6-3.8 eV bant aralığına (Sanz-Navarro vd., 2023), yüksek iş fonksiyonuna (4.9 eV) (Bissig vd., 2015) ve görünür bölgede ~%80 optik geçirgenliğe sahiptir (Ching-Prado vd., 2018). Kimyasal buhar biriktirme (CVD)(Bae vd., 2006), magnetron saçırma (B. L. Zhu vd., 2017), spreyl piroliz (Shanthi vd., 1999), darbeli lazer biriktirme (PLD) (H. Kim vd., 2008) gibi farklı üretim teknikleri ile büyütülebilmektedir. Reaktif saçırma ve buharlaştırma gibi teknikler vakum ortamı gerektirdiğinden büyük ölçekli üretim maliyetli olmaktadır. CVD ile üretilen ince filmler iyi kalitede olabilmekte ancak geniş alan kaplamaları için yüksek saflık ve büyük miktarda öncü madde gereksinimi bu teknikleri oldukça pahalı hale getirmektedir (E. Elangovan & Ramamurthi, 2005). Spreyl piroliz, basit ve ucuz bir deney düzenine sahiptir. Ancak bu teknikte FTO ince filmler pürüzlü bir yüzeye de sahip olarak büyütülmektedir. Bu iletkenliği azaltan iğne deliklerinin varlığına neden olduğu gibi güneş hücrelerinde ışığın saçılması ve ışık yolu uzunluğunun artmasından dolayı verimliliğin artmasına da olanak sağlayabilmektedir (Latif vd., 2021).

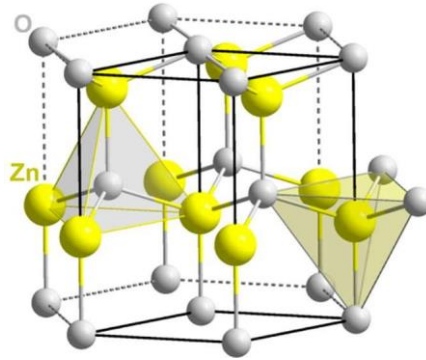
FTO, saydam iletken ve elektron taşıma tabakası için umut vaat eden bir aday olmasına rağmen, FTO'nun iletkenliği ve hareketliliği hala ITO'nun sahip olduğu değerlerden daha düşüktür. Yüksek sıcaklık ve yüksek nemli ortamlar FTO'nun taşıyıcı konsantrasyonlarında ve elektron hareketliliklerinde bir azalma meydana getirmektedir. Bu durumlar F konsantrasyonda bir azalma ve buna bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonunda da bir azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. İlave olarak F boşluklarına atfedilen kristalin periyodikliğindeki azalma nedeniyle elektron hareketliliği de azalmıştır (J. Bae & H. Choi, 2023). Bunların üstesinden gelebilmek için SnO₂'ye ve FTO'ya farklı metaller ile yapılan pek çok katkılama literatürde yer almaktadır.

1.9. Çinko Oksit (ZnO) ve ZnO Tabanlı TCO'lar

İnsanlık tarihinde M.Ö. 2000'li yıllara dayanan bir geçmişe sahip olan ZnO pek çok alanda kullanımı olan yaygın bir malzemedir (Frederickson vd., 2005; HABASHI, 2002). Büyük ölçekli endüstrinin dışında, ZnO, ince film optoelektronik (S. Chu vd., 2008; E. S. P. Leong vd., 2005), piezoelektronik (Chivukula vd., 2010), saydam elektronik (V. Subramanian vd., 2009), spintronik (C. Liu vd., 2005), algılama (Phan & Chung, 2012) ve fotovoltaik (Han vd., 2010; Z. Jiang vd., 2018) cihazlar için umut vaat

eden bir malzeme olarak görülmektedir. ZnO sahip olduğu bant aralığı ve bant aralığı mühendisliği olanakları, yüksek eksiton bağlanma enerjisi, yüksek piezoelektrik sabitleri, daha kolay büyüme koşulları, daha iyi ıslak kimyasal işleme ve daha kolay elektriksel temas üretimi özelliklerine sahip olmasına rağmen bazı zorluklar çözülmediği için ZnO henüz tam potansiyelini ortaya koyamamıştır. En büyük zorluk, kararlı, verimli ve tekrarlanabilir p-tipi katkılı malzeme üretilmemesi ve büyütülmüş tek kutuplu yapıların tam performansının ortaya çıkarılamamasıdır (Borysiewicz, 2019).

ZnO, görünür dalga boyu aralığında saydam olan ve 60 MeV (Thomas, 1960) gibi büyük bir eksiton bağlanma enerjisine sahip, oda sıcaklığında verimli eksitonik emisyon sağlayan, UV ve mavi dalga boyu optoelektronik uygulamaları için uygun, doğrudan bant aralığı $E_g \sim 3.37$ eV olan bir yarı iletkenidir (Morkoç & Özgür, 2008). 2.05'lik düşük kırılma indisi, optik optik aygıtlardan daha kolay ışık ekstraksiyonu sağlarken 3.2495 Å ve 5.2062 Å (Vigué vd., 2001) olan wurtzite kristal yapısı ve büyük piezoelektrik sabitleri, malzemede güçlü piezoelektrik polarizasyon sağlar (Srikanth vd., 2021). Kristal yapısı birbirine geçmiş iki altıgen sıkı paketlenmiş çinko ve oksijen örgüsü olarak tanımlanabilir. Bu örgüler, her Zn^{+2} iyonunun dört O^{-2} iyonu tarafından tetrahedral bir düzenlemede koordine edildiği ve benzer şekilde her O^{-2} iyonunun da dört Zn^{+2} iyonu tarafından aynı şekilde koordine edildiği şekilde düzenlenmiştir (Şekil 1.18). Bağlar, neredeyse eşit derecede iyonik ve kovalent karakterde sp^3 hibritleşmesi ile oluşan bağlardır.



Şekil 1.18. ZnO wurtzite hücresi, sarı renk ile temsil edilen atom Zn, gri renk ile temsil edilen atom O. Her iki atom türü için de tetrahedral koordinasyon gösterilmiştir (Borysiewicz, 2019).

ZnO, kimyasal olarak aktif iyonlardan oluşur ve bu da malzemenin reaktif bir malzeme olmasıyla sonuçlanır. Bu reaktiflik, ZnO'nun çözeltilerde kolayca çökeltiler oluşturması ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak nanokolonlar (Doherty vd., 2007),

nanoteller (Vayssieres, 2003), nano yapraklar (Kuo vd., 2005), nanofiberler (W. Zhang vd., 2009), nanoçiçekler (C. Chen vd., 2013), nanopartiküller (Brayner vd., 2010), kuantum noktaları (Matsuyama vd., 2012) ve 3-boyutlu mimariler (H. Zhang vd., 2012) dahil olmak üzere çok sayıda morfolojinin elde edilebilmesini sağlar. Bu yapılar yüksek yüzey-hacim oranları ve yüzey reaktiflikleri nedeniyle fotonların, biyokimyasal moleküllerin, gaz moleküllerinin soğurulmasında önemlidir. Bunlara ilave olarak, düşük toksisitesi, biyouyumluluğu ve biyolojik olarak parçalanabilirliği, ZnO nanoyapılarını ve nanopartiküllerini biyomedikal ve çevresel sistemlerde ilgi çeken bir malzeme haline getirmektedir. ZnO ıslak kimyasal aşındırmaya uygundur ancak, ZnO nanoyapılar düşük konsantrasyonlarda suda çözünür. Bu kararlı uygulamalar için sorunlara yol açabilmektedir. Bu gibi durumlarda ultra ince yüzey pasivasyon katmanları kullanımını yapılmaktadır. Vakum tabanlı ince film büyütme teknikleri ile yüksek kaliteli epitaksiyel büyüme yapılmakta olup (Borysiewicz vd., 2012; Çiçek vd., 2015) nano yapılar için daha çok kimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Bir II-IV yarı iletken olan ZnO'nun, bilinçli olarak katkılanmasa bile, genellikle $100 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aralığında yüksek taşıyıcı hareketliliklerine sahip n-tipi iletkenlik sergilediği bildirilmektedir. İlk çalışmalar, çinko ara yerleri (interstitial) (Zn_i) veya oksijen boşlukları (V_O) gibi kusurların malzemenin içsel n-tipinden sorumlu olduğunu ortaya koysa da (Look, 2001; Look vd., 1999), daha sonra yapılan çalışmalar (Lany & Zunger, 2005, 2007), V_O 'nın n-tipi iletkenlikten sorumlu olamayacak derin donörler olduğunu ve Zn_i 'nin sığ donörler olmasına rağmen büyük oluşum enerjilerine ve hızlı difüzyona sahip olduğunu, dolayısıyla kararsız olduğunu ortaya çıkarmıştır. Çinko boşlukları (Zn_v), n-tipi ZnO büyümesine yol açan koşullar altında düşük oluşum enerjilerine sahip derin alıcılardır ve bu nedenle n-tipi yükleri sağlayabilirler (Janotti & Van de Walle, 2006, 2007). Ayrıca, O ara yerleri (O_i) ile oksijen ve çinko ters yerleşimlerinin sahip olduğu büyük oluşum enerjilerinin konsantrasyonunun düşük olduğu düşünülmektedir (Kohan vd., 2000). Bu nedenle, ZnO ince filmlerinin içsel n-tipi iletkenliğinin, büyüme süreci sırasında mevcut olan safsızlıklardan kaynaklandığı konusunda olduğu kanısı hakimdir. ZnO'nun büyüme sürecine bağlı olarak, hidrojen, flor veya grup III safsızlıkları (In, Ga, B, Al) özellikle ilgi konusu olmuştur. Grup III safsızlıkları söz konusu olduğunda, bu katkılamaların hepsi çinko ikamesi yoluyla ZnO'yu n-tipine (Bose vd., 2020; Kruszyńska vd., 2022; Major & Chopra, 1988; Moussa Tankari vd., 2023; Nagarani vd., 2011; Waghadkar vd., 2024) dönüştürmektedir.

1.9.1. İndiyum (In) katkılı ZnO (IZO)

IZO, indiyum (In) ile katkılanmış ZnO içeren, ~3.2–3.5 eV bant aralığına sahip, yüksek elektron taşıyıcı yoğunluğu ve düşük elektriksel direnç özellikleri gösteren bir TCO'dur. In katkılanması ile ZnO'nun hegzagonal wurtzite yapısı korunurken In konsantrasyonunun artışı örgü parametrelerinde az bir değişim meydana getirirken kristal sistemi değiştirmez. Amorf fazda büyüyebilme özelliği özellikle yüzey pürüzlülüğünün minimize edilmesi gereken uygulamalarda önemli bir avantaj sunmaktadır (Rüzgar, 2020; Saw vd., 2015). IZO, mükemmel elektrik iletkenliği ve optik saydamlığı nedeniyle güneş hücreleri, düz panel ekranlar ve dokunmatik ekranlar gibi optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Minami, 2005). İletkenliği sınırlı olan saf ZnO'dan farklı olarak, In eklenmesi yük taşıyıcı hareketliliğini önemli ölçüde artırmakta ve IZO'yu ITO'ya güçlü bir alternatif haline getirmektedir (Ellmer, 2012). IZO, biriktirme koşullarına bağlı olarak tipik olarak polikristal veya amorf bir yapı sergileyebilmektedir. İndiyum katkılı ZnO'larda In katkısı serbest elektronlar sağlayarak elektrik iletkenliğini ($\rho \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) değerlerine çıkarmaktadır (Granqvist, 2007). Yapılan çalışmalarda IZO'larda 720 ila 120 Ω/sq arasında tabaka dirençleri bildirilmiştir (Ghosh vd., 2014). IZO magnetron saçtırma (Khan & Stamate, 2022), sol-jel (Medjaldi vd., 2018), PLD (Kotlyarchuk vd., 2005), spreylendirme (Shinde vd., 2008) gibi yöntemlerle büyütülebilmektedir. IZO'nu sunduğu avantajlar genel olarak yüksek elektriksel iletkenlik ve optik saydamlık arasında rekabetçi bir denge sunmasıdır (Ellmer, 2012). Buna ilave olarak ITO'nun aksine, IZO esnek alt tabakalara biriktirilebilir, bu da esnek elektronik aygıtların üretilmesinde avantaj sağlar (Y. C. Kim vd., 2016). Ayrıca IZO, ITO'dan daha az In kullandığı için maliyeti daha düşüktür (Minami, 2008). Yine IZO yüksek sıcaklıklar ve kimyasal maruziyet altında bozulmaya daha az eğilimlidir (Granqvist, 2007).

IZO, yüksek optik geçirgenlik ve iyi elektriksel iletkenlik gibi avantajlara sahip olmasına rağmen, bazı dezavantajlar barındırır. Öncelikle, içerdiği In elementi pahalı ve sınırlı bir kaynaktır, bu da büyük ölçekli uygulamalarda maliyet sorunlarına yol açmaktadır (Ellmer, 2012). Ayrıca, IZO'nun iletkenlik ve optik özellikleri Zn/In oranına bağlı olarak yapısal ve elektriksel kararsızlığa neden olabilmektedir (Bel hadj tahar & Mohamed, 2014). Yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık sorunları, özellikle faz ayrışması gibi durumlar da meydana gelebilmektedir (Minami, 2005). Bununla birlikte nem, oksijen gibi çevresel etkilere karşı zamanla bozulma gösterebilmekte ve verimliliği azalabilmektedir (Adjimi vd., 2018). İlave olarak optimum elektriksel özelliklere ulaşmak

için genellikle saçtırma veya sol-jel biriktirme tekniklerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekir (Kumar & Zhou, 2010). Büyütülen amorf IZO ince filmler, aygıt performansını etkileyen homojen olmayan iletkenlik sorunları meydana getirebilmektedir.

Sonuç olarak IZO mükemmel optoelektronik özelliklere sahip umut verici bir TCO olup birçok uygulamada ITO'ya uygun bir alternatiftir. Ancak, ticari uygulanabilirliğini artırmak için indiyum kıtlığı ve biriktirme karmaşıklığı gibi zorlukların üstesinden gelinmesi gereken bir TCO'dur.

1.9.2. Galyum (Ga) katkılı ZnO (GZO)

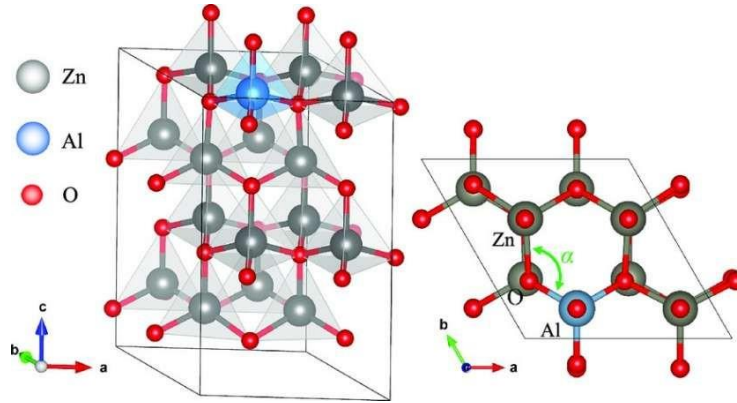
ZnO'ya yapılan ve oksidasyona karşı dirençli olan Ga katkısının (Ko vd., 2000) görünür bölgede yüksek geçirgenliğe ve düşük dirençli malzeme oluşumuna yol açtığı tespit edilmiştir (Assunção vd., 2003; Fortunato vd., 2004, 2007). Ga katkılı ZnO (GZO), ~3,37 eV doğrudan bant aralığına sahip olup, galyum katkısı ile artırılan serbest taşıyıcı yoğunluğu sayesinde düşük yüzey direnci ($\sim 10^{-4} - 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) ve yüksek görünür bölge geçirgenliği sağlamaktadır (Prasada Rao vd., 2012). GZO kimyasal stabilitesi ve optoelektronik performansı bakımından TCO grubunda yer alan etkili bir malzemedir. GZO düşük reaktivitesi, yüksek kararlılığı, düşük kusur yoğunluğu, minimal örgü bozulması ve üstün yapısal bütünlüğü sayesinde cazip malzemelerden biri olarak öne çıkmaktadır (Gullu vd., 2021). GZO döndürerek kaplama (Khan & Stamate, 2022), sprey piroliz (Santhosh Kumar & Prasada Rao, 2012), magnetron saçtırma (Akin vd., 2017), sol jel (Tsay vd., 2012) gibi farklı üretim teknikleri ile büyütülebilmektedir.

GZO ince filmi çevre için uygun ve düşük maliyetli bir malzeme olmasının yanı sıra düşük özdirenç, yüksek saydamlık ve iyi stabiliteye sahip olmasından dolayı saydam iletken elektrot olarak perovskite güneş hücrelerinde kullanılan bir malzeme olarak öne çıkmaktadır (Erkan vd., 2023). Fakat GZO ince filmleri nem ve su ile etkileşime girebilir ve bu durum da iletkenlik ve optik geçirgenlik için olumsuz bir durum olup, perovskite güneş hücrelerinin verimliliğini olumsuz yönde etkileyebilir (Y. Zhang vd., 2023). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, GZO ince filmleri istenmeyen fazlara dönüşebilir ve bu da elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir (Beckford vd., 2021).

1.9.3. Alüminyum (Al) katkılı ZnO (AZO)

AZO, güneş hücrelerinden dokunmatik panellere kadar çeşitli uygulamalar için önemli olan saydamlık, iletkenlik ve uygun maliyetin bir kombinasyonunu sunan verimli

bir TCO olarak öne çıkmaktadır. ZnO ince filmlerdeki alüminyum katkısı, optoelektronik uygulamaları destekleyecek şekilde hem elektriksel hem de optik özellikleri değiştirir. Genel olarak direnç değerleri 4.7×10^{-4} ila $2.6 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ arasında değişmektedir. Orta seviyelerde %1 - %5 aralıkta katkılama genellikle daha düşük direnç, daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonları ($\sim 1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 'e kadar) ve $17.7 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'ye kadar ulaşan hareketlilikler üretirken, aşırı katkılama direnci artırma ve hareketliliği azaltma eğilimindedir (Mridha & Basak, 2007). Bu benzersiz denge hem yüksek saydamlığın hem de iletkenliğin gerekli olduğu uygulamalar için onu ideal bir aday yapmaktadır. AZO, n-tipi özellik göstermekte olup $\sim 3.2\text{-}3.4 \text{ eV}$ bant aralığına, yüksek optik geçirgenliğe (%85-90) sahip ekonomik ve çevre dostu bir TCO'dur (Manjakkal vd., 2017). Yapılan bazı çalışmalar, artan alüminyum içeriğinin bant aralığında maviye kayma (~ 3.23 ila 4.11 eV arasında) meydana getirdiği veya bir Moss-Burstein kayması ürettiğini göstermiştir (Manjakkal vd., 2017). Bazı durumlarda ise eksitonik soğurma özellikleri %1'den fazla katkılama ile kaybolmaktadır (Wu vd., 2013). Bu özellikleri AZO'yu optoelektronik uygulamalarda saydam elektrot malzemesi olarak önemli bir alternatif haline getirmiştir (Fortunato vd., 2007). AZO, çinko iyonlarının bir kısmının tipik olarak %1 ila %5 arasında alüminyum iyonlarıyla değiştirildiği çinko oksitten oluşur. AZO'nun kristal yapısı Şekil 1.19'da gösterilmektedir.



Şekil 1.19. Bir süper hücrede 16 çinko ve 16 oksijen atomu tutan $2 \times 2 \times 2$ süper hücre (%6,25 Al katkılı ZnO) için AZO Wurtzite kristal yapısı.

Mekanik özellikler açısından değerlendirildiğinde, AZO ince filmler ZnO'nun doğasından kaynaklı olarak nispeten yüksek sertlik ($\sim 4\text{-}5 \text{ GPa}$) ve aşınma direnci sunmaktadır (Özgür vd., 2005). Ancak, film üretim koşulları örneğin, substrat sıcaklığı, basınç gibi özellikler kristal boyutu, tane yapısı ve dolayısıyla mekanik dayanım üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. AZO ince filmler, magnetron saçtırma (Agashe vd.,

2004), sol-jel yöntemi (H. Zhou vd., 2007), CVD (J. Hu & Gordon, 1992) gibi çok kullanılan yöntemlerle büyütülebilmektedir. AZO'nun başlıca avantajları arasında üretim maliyetinin düşük olması, hammaddelerin kolay ve bol bulunabilirliği ile çevreye daha az zararlı etkide bulunması yer almaktadır. Bu özellikler, özellikle geniş yüzeylerin kaplanması gereken uygulamalarda ekonomik ve sürdürülebilir çözümler sunulmasını mümkün kılmaktadır. Her ne kadar AZO'nun kullanımında, yüksek performans gerektiren uygulamalarda sınırlayıcı bir etki olarak alüminyum katkısının artmasıyla taşıyıcı hareketliliğindeki azalma ve buna bağlı olarak elektriksel iletkenlikte bir düşüş gözlenirse de (Mahapatra & Sarkar, 2022) maliyet etkinliği ve çevresel sürdürülebilirlik gibi önemli avantajları göz önüne alındığında, AZO optoelektronik teknolojilerde güçlü ve cazip bir alternatif olarak değerlendirilmektedir.

AZO ince filmlerin büyütülmesinde magnetron saçtırma yöntemi en çok tercih edilen yöntem bu yöntem biriktirme hızı, sıcaklık altında proses imkanı ve süreç üzerinde kolay kontrol sağlamak gibi önemli avantajlar sunmaktadır (Fernández & Naranjo, 2010). Ayrıca, saçtırma yöntemiyle elde edilen AZO ince filmler, güçlü yüzey yapışması, yüksek optik geçirgenlik, iyi elektriksel iletkenlik ve düşük üretim maliyeti gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir (N. Li vd., 2020). Öte yandan AZO kolay aşındırılması, toksik olmaması gibi özellikleri ile öne çıkmaktadır (Baltakesmez vd., 2018). AZO'nun PSC'lerde kullanımına ilişkin çalışmalar, elektriksel performansının ITO, O_v, IZO ve GZO ile karşılaştırıldığında yeterince yüksek olmamasından dolayı sınırlıdır. Bu nedenle, AZO'nun uzun vadeli stabilitesi, elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi, farklı perovskite kompozisyonlarıyla etkileşimi gibi konularda daha kapsamlı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca mevcut bulgular AZO'nun perovskite güneş hücrelerinde özellikle çevresel dayanıklılık ve yapısal kararlılık açısından umut vadeden bir katkı malzemesi olduğunu da ortaya koymaktadır (Mousavi vd., 2022).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde AZO'nun düşük maliyetli, yüksek geçirgenliğe ve iyi iletkenlik özelliklerine sahip olması sayesinde güneş hücresi uygulamalarında umut vadeden bir malzeme olduğunu ortaya koymuştur. Tez çalışması cam üzerine magnetron saçtırma tekniği ile büyütülen AZO ince filmler kullanılarak PSC üretmek üzerine kurgulanmıştır. AZO ince filmler farklı şartlar altında büyütülerek önce optimizasyonu yapılmıştır. En uygun AZO büyütme koşullarının belirlenmesinden sonra AZO üzerine iki farklı teknikle (sprey piroliz ve magnetron saçtırma) TiO₂ ETL tabakası büyütülmüştür. ETL üzerine büyütülen aynı özellikteki perovskit tabakası ve HTL tabakasına metal kontak alınması ile PSC mimarisi tamamlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

AZO ince filmler, görünür aralıktaki yüksek optik geçirgenlikleri ve yüksek elektrik iletkenlikleri özelliklerinden dolayı ITO, FTO, IZO, GZO gibi TCO'lara kıyasla nispeten düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak umut verici bir TCO olarak görülmektedir (Mahapatra & Sarkar, 2022). AZO ince filmlerin büyütülmesi pek çok yöntem ile yapılabilmesine rağmen en çok kullanılan yöntem yüksek kaplama hızı, sıcaklıkta işlem yapabilme özelliği, büyütülen ince filmlerin güçlü yüzey yapışması gibi özelliklerinden dolayı magnetron saçırmadır (Fernández & Naranjo, 2010; Li vd., 2020). Bu yöntemde büyütülen AZO ince filmler birkaç şekilde hazırlanabilmektedir. En çok kullanılan standart %2 Al₂O₃ ve %98 ZnO içeriği olan AZO hedef malzemelerinden saçırlıdır (Ku vd., 2025; Park vd., 2025). Diğer bir yaklaşım ise Al₂O₃ ve ZnO (Ellmer & Wendt, 1997; Kluth vd., 2006) hedef malzemelerinden eş zamanlı saçırmaya veya metalik Al-Zn hedef malzemelerinden reaktif saçırmadır (Ellmer & Wendt, 1997; Hong vd., 2003; Oh vd., 2005). Eş zamanlı saçırmaya ile yapılan AZO ince filmlere ilişkin literatürde çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Eş zamanlı saçırmaya ile AZO ince filmler hazırlanırken alüminyum konsantrasyonunu önem arz etmektedir çünkü AZO ince filmlerdeki alüminyum miktarı ile iletkenlik hızlı bir şekilde değişebilmektedir. Yapılan çalışmalar en iyi oranın %2 alüminyum içeriğine sahip ZnO olduğunu göstermiştir (Efafi vd., 2017; Singh & Mukherjee, 2022).

Fang ve arkadaşları %2 Al₂O₃ katkılı ZnO tozu presledikten sonra 1300 °C'de 6 saat boyunca argon atmosferinde sinterleyerek hazırladıkları hedef malzemedan DC magnetron saçırmaya yöntemiyle oda sıcaklığında cam üzerine AZO ince filmler büyütmüşlerdir. Büyütülen filmler, farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca vakum altında tavlansın ve 400 °C'de tavlanan filmlerde tavlama ile oksijen boşluklarının arttığını buna bağılı olarak yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenlik değerleri arttığını tespit etmişlerdir (Fang vd., 2002). Kong ve arkadaşları AZO ince filmleri %2 oranda Al₂O₃ katkılı ZnO hedef kullanarak RF magnetron saçırmaya sistemi ile cam alttaşlar üzerine büyütmüşlerdir. Biriktirme basıncının 6x10⁻³ Torr, saçırmaya gücünün 225 W, alttaş sıcaklığının 225°C olduğu üretim koşullarında büyüyen AZO ince filmlerin 9.81x10⁻⁴ Ω.cm ile en düşük özdirence ve %85'in üzerinde optik geçirgenliğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Kong vd., 2011). Subramanyum ve arkadaşları AZO ince filmleri üretmek için %2 Al₂O₃ katkılanmış ZnO hedef kullanılarak DC magnetron saçırmaya sistemi ile hem cam hem de Si₃N₄ kaplı cam yüzeyler üzerinde biriktirme işlemi uygulamıştır. Plazma gazı olarak

kullanılan argon, 40-90 sccm aralığında bir akış hızıyla sisteme verilmiş ve biriktirme basıncı 7.5×10^{-4} - 1.5×10^{-3} Torr arasında sabitlenmiştir. Büyütme işlemleri, oda sıcaklığından başlayarak 300 °C'ye kadar değişen altlık sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Süreç boyunca DC güç kaynağı 100–250 W aralığında çalıştırılmış ve toplam kaplama süresi 30 ile 180 dakika arasında değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilmiştir. Ölçülen film kalınlıkları, hedef gücünün 100 W'dan 250 W'a artırılmasıyla 192 nm'den 536 nm'ye kadar değişim göstermiştir. Benzer şekilde, hedef gücünün film üzerindeki elektriksel ve optik özelliklere etkisi incelendiğinde, tabaka direncinin $76 \Omega/\text{sq}$ 'dan $22 \Omega/\text{sq}$ 'a düştüğü, buna karşın filmlerin ortalama optik geçirgenliğinin ise %84'ten %78'e azaldığı tespit edilmiştir. Hedef gücünün 100 W'dan 250 W'a çıkmasıyla bant aralığının 3.15 eV'den 2.97 eV'ye gerilediği gözlenmiştir. Filmlerin elektriksel özdirençleri hedef gücünün 100 W'dan 250 W'a artmasıyla $6.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 'den $2.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 'ye kadar değişim göstermiştir. Alttaş sıcaklığının artmasıyla filmlerin kalınlıklarında artış ve optik geçirgenliklerinde artış gözlenmiştir. Optik geçirgenliğin artışıyla bant aralığı da 3.01 eV'den 3.28 eV'ye kadar değişmiştir. Büyütme sıcaklığının yükselmesi ile tabaka direnci minimum $3,7 \Omega/\text{sq}$ değerine kadar azalmıştır (Subramanyam vd., 2018). Nussupov ve arkadaşları n-tipi silikon ve cam üzerine %2 Al_2O_3 katkılı ZnO hedef malzemesi kullanarak RF magnetron saçtırma sistemi ile AZO ince filmler büyütmüşlerdir. Saçtırma gücünün artmasıyla birlikte film büyüme hızının doğrusal olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Elektriksel ölçümler, 150 W'tan 175 W'a kadar olan güç artışıyla birlikte iletkenlikte keskin bir iyileşme olduğunu ortaya koymuştur. Elektriksel performans açısından, en düşük özdirenç değeri $2.83 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ve en yüksek yük taşıyıcı hareketliliği $9.6 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ile 300 W saçtırma gücünde elde edilmiştir. Öte yandan, en yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu $2.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ile 275 W saçtırma gücünde elde edilmiştir. Optik geçirgenlik analizleri, tüm filmlerin görünür ve yakın kızılötesi spektral bölgelerde ~%75 oranında geçirgenliğe sahip olduğunu ve 600 nm üzerindeki dalga boylarında geçirgenliğin %80'in üzerine çıktığını göstermiştir (Nussupov vd., 2023). Carranza ve arkadaşları AZO ince filmleri, %2 Al_2O_3 katkılanmış ZnO hedef ve RF magnetron saçtırma sistemi 4 W/1.8 dakikalık bir güç rampası kullanılarak oda sıcaklığında cam substratlar üzerine büyütmüşlerdir. Biriktirme basıncı olarak 1.2×10^{-2} Torr kullanmışlar ve değişen güç ile AZO ince filmlerde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. X-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile yapısal olarak incelenen ince filmler kristalografik oryantasyonu (002) ile wurtzite tipi altıgen kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Görünür spektrumdaki optik geçirgenliği %76'dan

fazla gözlemlenirken bant aralığı değerleri 3.32 ile 4.01 eV arasında tespit edilmiştir.

Büyütülen ince filmlerde minimum $2.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ özdirenç değeri elde edilmiştir (Carranza vd., 2024). Park Cho ve Yi yaptıkları çalışmada %2 Al_2O_3 katkılanmış ZnO hedef DC magnetron saçtırma sistemi ile büyüttükleri AZO ince filmler için biriktirme sıcaklığı ve biriktirme sonrası tavlamanın AZO ince filmlerin yapısal, elektriksel, optik ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkisini sistematik olarak incelemiştir. 160 °C gibi orta bir sıcaklıkta büyütülen filmlerin düşük ve yüksek sıcaklıklarda büyütülen filmlere kıyasla daha yüksek taşıyıcı hareketliliğine ($21.35 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ve daha düşük dirence sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Vakum altında 300 °C’de 30 dakika süreyle biriktirme sonrası tavlama işleminin taşıyıcı konsantrasyonunu önemli ölçüde artırarak iletkenliği daha da geliştirdiğini de gözlemlemiştir. Fotoluminesans (PL) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile iletkenlik bandındaki oksijen boşluklarının (V_O) ve çinko ile ilgili kusurların elektriksel iletkenlikteki rolünü incelemiştir (Park vd., 2025).

Bu araştırmalar göstermektedir günümüzde bile AZO ince filmlerin performansını optimize etmek için biriktirme ve tavlama koşullarının kontrol edilmesi önemli olup bunların yeni nesil uygulamalara entegrasyonu konularında çalışmalar devam etmektedir.

AZO/ TiO_2 çift katmanlı ince filmler, AZO ve TiO_2 katmanlarını birleştirerek her iki malzemenin saydamlık, elektrik iletkenliği ve kararlılık gibi avantajlı özelliklerinden yararlanmayı hedeflemektedir. Bu çift katmanlar, saydam elektrotlar, güneş hücreleri, ETL’ler ve optoelektronik aygıtlar gibi çeşitli uygulamalarda ilgi çekicidir. Ancak literatürde AZO/ TiO_2 çift tabakalı ince filmlere ilişkin sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Alberti ve arkadaşları, %2 Al_2O_3 katkılanmış ZnO hedef kullanarak DC magnetron saçtırma sistemiyle cam alttaş üzerine 900 nm AZO büyütülmüştür. 20 sccm Ar akış oranı ve 350W güç altında 180 °C’lik alttaş sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ özdirence sahip AZO ince film üzerine DC magnetron saçtırma ile metalik titanyum (Ti) hedeften reaktif saçtırma ile kompakt TiO_x tabakası büyütülmüştür. TiO_x büyütme işlemi 150°C’de, 600W magnetron gücü ve O_2/Ar gaz akış oranı 5/45 sccm olan şartlar altında gerçekleştirilmiştir. AZO/ TiO_2 çift tabakası kuru havada 200 °C’de 30 dakika ve 500 °C’de 30 saniye süreyle tavlansmıştır. XRD ve TEM sonuçları tavlama işleminin TiO_2 tabakasının ortalama yoğunluğunu artırdığını göstermiştir. AZO’ nun 450 nm üzerindeki geçirgenliği %70–80 aralığındadır. Üzerine kaplanan TiO_2 tabakası geçirgenlikte yalnızca hafif bir azalmaya neden olmuştur. Tavlama işleminin özellikle 350–400 nm arasındaki geçirgenliği artırıcı etkisi olduğu ve 500 °C’de yapılan tavlama

sonrası AZO'nun yüzey direncinin $\sim 9 \Omega/\text{sq}$ 'dan $6 \Omega/\text{sq}$ 'a düştüğü gözlenmiştir. Bu iyileşmenin yarıiletken katmanlardaki kusurların termal iyileşmesiyle açıklanabileceği belirtilmiştir (Alberti vd., 2014). Chen ve arkadaşları AZO ve TiO_2 ince filmlerinin DSSC'deki performansını incelemek için AZO ve kompakt TiO_2 (c- TiO_2) ince filmleri farklı biriktirme parametreleri kullanarak RF magnetron saçırma sistemi ile cam alttaşlar üzerine büyütmüşlerdir. AZO ince filmler için %3 Al_2O_3 ve %97 ZnO 'dan oluşan hedef malzemesi kullanılmıştır. Farklı RF güçlerinde, farklı biriktirme basınçlarında, farklı alttaş sıcaklıkları ve farklı biriktirme sürelerinde filmler oluşturulmuştur. En optimum şartlarda AZO ince filmlerin elektriksel özdirencinin $\sim 344 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ve görünür spektrumda geçirgenliğinin $\sim 88\%$ olduğunu tespit edilmiştir. AZO ince film üzerine büyütülen c- TiO_2 ince filmler için yüksek saflıkta TiO_2 hedef malzemesi kullanılmıştır. $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ %10 olacak şekilde yapılan büyütme işleminde RF gücü 100 W ve alttaş sıcaklığı 100°C 'de sabit tutulmuş ancak farklı biriktirme sürelerinde üretimler yapılmıştır. Kompakt TiO_2 katmanı, (101), (103), (112) ve (200) kırınım düzlemlerine karşılık gelen anataz fazına ait kristal yapı özellikleri sergilerken SEM görüntüleri, TiO_2 tabakasının oldukça düzgün, pürüzsüz bir yüzeye ve yoğun bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir (Chen vd., 2016). G-Berasategui ve arkadaşları TCO olarak AZO kullanan elektrokromik aygıtlarda AZO kaplamalarının kimyasal ve çevresel kararlılığı iyileştirmek için TiO_2 koruyucu ince filmlerin magnetron saçırma ile büyütülmesi üzerine yaptıkları çalışmada ince bir TiO_2 tabakasının AZO'yu elektriksel olarak yalıtmadığını, ancak kararlılığını arttırdığını tespit etmişlerdir (G-Berasategui vd., 2018). Rana ve arkadaşları kararlı ve verimli bir PSC üretmek için c- TiO_2 üzerinde mp- TiO_2 yerine AZO kullanılabileceğini göstermek amacıyla yaptıkları çalışmada TiO_2/AZO çift katmanlı ince filmler çözelti yöntemiyle TCO üzerinde büyütülmüştür. Yapılan çalışmada mp- TiO_2 yerine AZO kullanıldığında verimi %14.79 olarak ölçülen kontrol hücresinden daha düşük (%13.94) verim elde edilmesine rağmen AZO'nun yüksek sıcaklıkta tavlama gerektiren mp- TiO_2 yerine ikame bir malzeme olabileceğini göstermişlerdir (Rana vd., 2023). Kuang ve arkadaşları Si Wafer üzerine magnetron saçırma ile büyütülen TiO_2 ve TiO_2/AZO çift tabakalı yapıların pasivasyon ve ETL özelliklerini araştırmışlardır. Si güneş hücresinin arka kontağı olarak önce TiO_2 tabakası ve daha sonra da TiO_2 üzerine AZO büyütülerek TiO_2/AZO tabakası kullanılmıştır. TiO_2 ince film 3.75×10^{-3} Torr 150 W magnetron gücünde büyütülmüştür. Elde edilen ince filmler 200, 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda tavlansmıştır. Daha sonra 3.75×10^{-3} Torr basınç ve 150 W magnetron gücünde AZO hedef malzemesinden AZO ince filmler büyütülmüştür. Hazırlanan güneş

hücresinde ETL olarak yalnızca TiO_2 ile %11.26 verim elde edilirken AZO/ TiO_2 çift katmanlı ETL ile %13.96 verim elde edilmiştir. Verimdeki bu yükselmenin AZO tarafından indüklenen bant yapısındaki değişiklikten kaynaklandığını ve taşıyıcı yoğunluğunu ve taşınmasını güçlendirdiğini ifade etmişlerdir. Gelecekte AZO/ TiO_2 çift katmanlı ETL kullanan güneş hücrelerinin performansında daha fazla iyileşme sağlamak için TiO_2 -AZO yapılarının optimizasyonlarının yapılması gerektiğini önermişlerdir (Kuang vd., 2024).

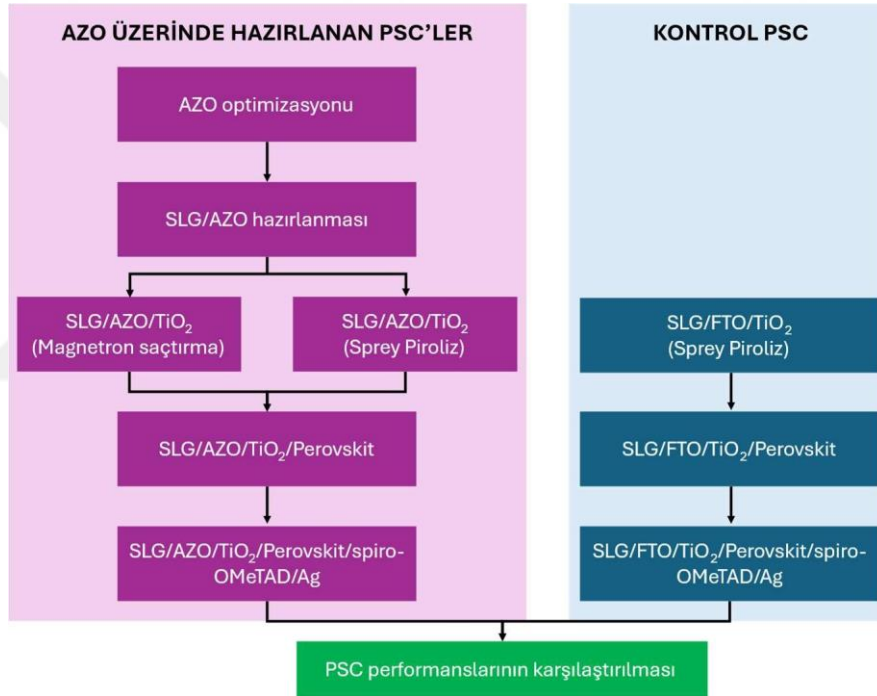
AZO TCO üzerinde magnetron saçtırma yöntemi ile büyütülmüş TiO_2 ETL kullanılarak hazırlanmış PSC'ler ilgili yapılan çalışma bulunmamakta olup AZO kullanarak hazırlanan PSC'ler ise TCO olarak ITO ve FTO kullanan çalışmalar kadar çok değildir. Son zamanlarda yapılan ve PLD ile oda sıcaklığında büyütülen AZO ince filmlerin sadece alt kontak olarak değil, PSC'lerde etkili bir üst kontak olarak da kullanılabilceğini vurgulamıştır. AZO tabanlı aygıtlar ITO-FTO tabanlı aygıtların performansına ulaşma noktasında gelecek vadetmektedir (Reinders vd., 2025). Özellikle PV teknolojilerinde, AZO ile yapılan çeşitli uygulamalarda başarı elde edilmiştir (Dong vd., 2023; Li vd., 2020; Nian vd., 2015; Pietruszka vd., 2015; Zhang vd., 2023). Magnetron saçtırma ile AZO tabakası kaplanmış bir silisyum heteroeklem (SHJ) güneş hücresinde %24.94'lük rekor verimlilik elde edilmiştir (Dong vd., 2023). Ancak, PSC'lerde kullanımı henüz yeterince araştırılmamıştır ve şu ana kadar bildirilen verimlilikler ITO ve FTO ile elde edilen verimliliklerin gerisinde kalmaktadır. Wei ile Baltakesmez ve arkadaşları, metilamonyum kurşun iyodür (MAPbI_3) bazlı cihazların alt elektrotu olarak magnetron saçtırma ile büyütülmüş AZO ince filmlerin kullanıldığı çalışmalarında ~%10'a yakın verimlilik elde etmişlerdir (Baltakesmez vd., 2018; Wei vd., 2016). Yapılan bir başka çalışmada ise üst elektrot olarak magnetron saçtırma ile büyütülmüş AZO ile hazırlanan PSC'de %16.6'lık verim elde edilmiştir. Ancak, aygıt yığınının alt kontağı ITO'dur dolayısıyla hala indiyum içeren TCO'dan tam olarak arındırılmamıştır (Li vd., 2020). Yine geleneksel TCO kullanımından farklı olarak, magnetron saçtırma sistemi ile büyütülmüş AZO ince film, perovskit ve ITO alt elektrot arasında bir elektron taşıma tabakası olarak kullanılmış ve %17.6'lık verim elde edilmiştir (Tseng vd., 2016). Magnetron saçtırma yönteminden farklı olarak AZO'nun ALD tekniği ile başarıyla biriktirilebileceğini gösterilmiştir. Sonuçlar, ZnO ve Al_2O_3 'ten oluşan çoklu katmanlar kullanılarak ALD tekniği ile ZnO'ya alüminyum katkısı yapılmasının mümkün olduğunu göstermiştir. Büyük alanlı perovskit güneş hücrelerinde saydam iletken katman olarak kullanılmak üzere, geçirgenliği %80'in üzerinde, optik bant aralığı 3.3 ile 3.8 eV

arasında ve umut verici elektronik özelliklere sahip ince filmler elde edilmiştir (de Melo Monteiro Modesto vd., 2024). UV ışınlarından kaynaklanan PSC'lerin bozulmasını azaltmak için PLD yöntemi ile TiO₂, ZnO ve AZO ince filmler büyütülmüştür. Oda sıcaklığında ile büyütülen TiO₂, ZnO ve AZO ince filmlerin optik özellikleri, biriktirme sırasında oksijen kısmi basıncını 2, 5 ve 20 mTorr arasında değiştirerek optimize edilmiştir. UV-Vis spektroskopisi, UV ışığı soğrumunu/yansımalarını en üst düzeye çıkarmak için PLD O₂ basıncı yoluyla bant aralığının kolayca ayarlanabildiğini ortaya koymuştur. Özellikle TiO₂ bant aralığının, oksijen boşlukları ve Ti⁺³ ara parçacıklarının artması sonucu O₂ kısmi basıncının azalmasıyla daraldığı bulunmuştur. Tersine, AZO bant aralığı, Burstein-Moss etkisiyle O₂ kısmi basıncının azalmasıyla genişlemektedir. Son olarak ZnO ince filmler incelenen tüm oksijen basınçlarında kararlı optik özelliklere sahip olmuştur. Analiz sonuçların PSC'lerin kapsüllenmesinde ZnO'nun daha uygun olduğunu göstermiştir (Gibson vd., 2024). ZnO/AZO'dan meydana gelen ETL ve ZnO ETL ile kurşun içermeyen çift halojenür perovskitler farklı HTL'ler kullanılarak SCAPS-1D ile incelenmiştir. Yapılan teorik çalışmalar, V₂O₅ ve ZnO/AZO'nun, değerlendirilen çeşitli seçenekler arasında sırasıyla en uygun HTL ve ETL malzemeler olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuç AZO'nun sadece TCO değil PSC'lerde ZnO ile etkili bir ETL olduğunu da göstermektedir (Mohandes & Moradi, 2025).

Yapılan literatür araştırmaları göstermiştir ki AZO hala geliştirilmekte olup özellikleri üretim parametrelerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Ayrıca sadece bir TCO değil iyi bir ETL olduğu da yapılan çalışmalarla gösterilmiştir. AZO en çok kullanılan TCO'lar olan FTO, ITO, GZO ve IZO'nun elektriksel iletkenlik değerlerine henüz ulaşamasa da sahip olduğu avantajlar itibari ile gelecekte optoelektronik uygulamalar için pahalı ve sınırlı olan bu TCO'ların yerine geçme potansiyeli oldukça yüksek görünmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması AZO ince filmleri, TCO olarak kullanan PSC'lerin özelliklerini incelemek üzerine kurgulanmıştır. Bu kapsamda ilk olarak AZO ince filmlerin optimizasyonları yapılmıştır. Daha sonra en iyi özellik sunan optimizasyon alınmış ve bu şartlar altında cam üzerine TCO olarak AZO büyütülmüştür. Büyütülen AZO üzerine iki farklı yöntemle ETL olarak davranması için TiO_2 büyütülmüştür. Her iki örnek setinin üzerine aynı şartlarda perovskit ince filmler ve HTL büyütülmüştür. Metal kontak alınmasından sonra hazırlanan PSC'lerin aygıt performansları incelenmiştir. Tezde yapılan çalışmaları özetleyen diyagram Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



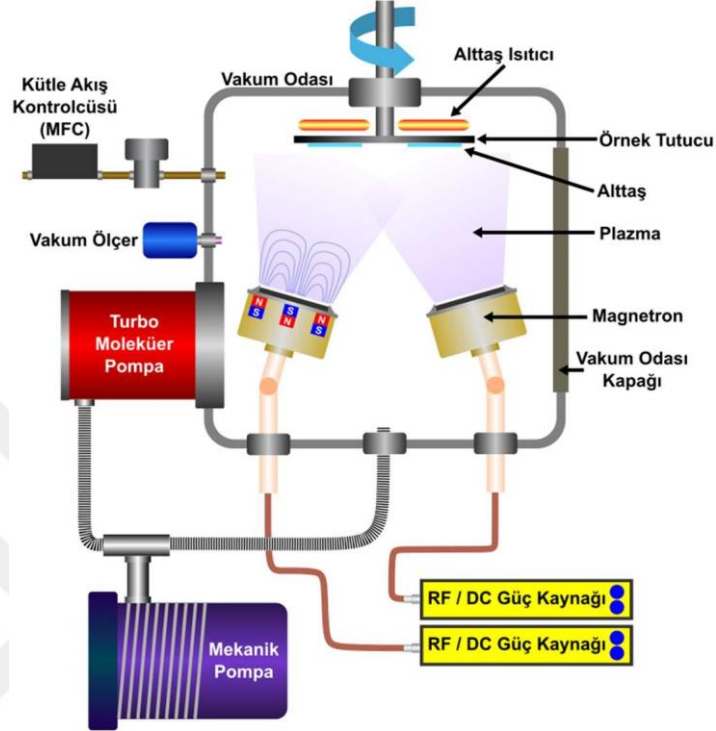
Şekil 3.1. Tez süresince yapılan çalışmaları özetleyen diyagram.

3.1. AZO İnce Filmlerin Optimizasyonları

Çalışmalarda kullanılan AZO ince filmler en yaygın fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerinden birisi olan magnetron saçtırma yöntemi ile büyütülmüştür. Yüksek vakum altında gerçekleştirilen bu yöntemde hedef olarak isimlendirilen kaplanacak malzeme ve filmin büyütüleceği yüzey olan alttaş, kapalı bir sistem içine (vakum odası) birbirlerine bakacak şekilde uygun konumlarda yerleştirilir. Vakum odasındaki gaz mekanik ve turbo moleküler pompa ile tahliye edilir. Hedef malzeme, sistem içinde magnetron olarak isimlendirilen ve içinde su soğutması ve güçlü mıknatıslar

bulunan başlık üzerine yerleştirilir. Dolayısı ile hedef malzeme bir magnetik alan içinde bulunur. Vakum işlemi sona erdikten sonra sistem içine yüksek saflıkta Ar (argon) gazı gönderilir. Ar gazının tercih edilmesinin nedenleri Ar gazının bir soy gaz olup hedef malzeme, alttaş veya ortamda bulunması muhtemel gazlarla reaksiyona girmemesi ve iyonik yarıçapının büyük olup çarptığı bir yüzeydeki atom veya molekülleri saçtırabilmesidir. Bu özelliklerinden dolayı Ar gazına plazma gazı da denir. Vakum sistemine giren Ar gazı sistem içinde anlık çarpışmalarla iyonize olup Ar^+ olmaktadır. Her ne kadar bu anlık bir süreç olsa da magnetik alan içinde Ar^+ iyonları magnetik alanın etkisi ile sürüklenmeye başlarlar. Bu esnada önlerindeki diğer Ar atomları ile çarpışarak onları da iyonize hale getirirler. Dolayısı ile magnetik alan etkisi ile Ar^+ iyonları sürüklenmeye başlar. Sürüklenen bu iyon seli magnetik alan içinde bulunan hedef malzemeye çarparak bu malzemeden atom veya molekülleri etrafa saçtırır. Etrafa saçılan atom veya moleküller, Ar^+ iyonlarından kopan elektronlar, Ar^+ iyonları bir ışık hüzmesi şeklinde (plazma) görülür. Ar^+ iyonlarının hedef malzemeye çarpması ile hedef malzemeden kopan atomlar veya moleküller örnek tutucu olarak isimlendirilen ve üzerinde alttaşın bulunduğu pozitif yüklü kısma doğru sürüklenirler ve alttaş üzerine çarparak tutunurlar. Böylece alttaş üzerinde atom veya moleküllerin birikmesi ile ince bir film tabakası oluşur. Bu yöntemde elde edilen filmlerin kalitesi, yapısı ve homojenitesi yüksektir. Bu yöntemde sisteme giren Ar^+ gazı bir yandan da tahliye edilir. Sistemde dinamik bir denge elde edilir. Bu dinamik dengeye biriktirme basıncı veya deposizyon basıncı denir. Bu basınç yüksek olduğunda saçtırılan atom veya moleküllerin alttaşa ulaşma olasılıkları ortamdaki gaz atomları tarafından engellenerek azaltılır. Bu basıncın düşük olması durumunda da hedef malzemeden saçtırma yapacak yeterli miktardaki Ar^+ iyon seli oluşmaz. Bundan dolayı bu basınç bu yöntemdeki en önemli parametrelerden birisidir. Ar gazının yanı sıra sisteme O_2 , H_2 , N_2 gibi gazlar da verilerek bu gazların iyonize olması ve saçtırılan atom veya moleküllerle reaksiyona girmesi sağlanarak yeni bir malzeme oluşumu da sağlanabilmektedir. Bundan dolayı bu gazlara reaktif gaz denilir. Reaktif saçtırma işlemi ile nitritli ve oksitli yapılar elde edilebilmektedir. Magnetron saçtırma yönteminde güç kaynağı olarak RF (Radio Frequency) ya da DC (Direct Current) kullanılabilir. DC güç kullanılarak yapılan saçtırma işlemlerinde hedef malzemenin iletkenlik özelliği göstermesi gerekmektedir. RF güç kullanılarak yapılan saçtırma işlemlerinde ise hedef malzeme iletken, yarı iletken veya yalıtkan olabilmektedir. RF güç atımlı olup hedef malzeme yüzeyinde şarjı (yük birikimi) engeller. Böylece Ar^+ iyonların yüklenmiş yüzeyden dolayı hedef malzemeye

çarpamamasını engeller. Magnetron saçtırma sistemlerinde kullanılan RF güç kaynaklarının frekansı 13.86 MHz olup bu frekansı değeri neredeyse bütün sistemlerde sabittir. Magnetron saçtırma sistemine ilişkin şematik gösterim Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

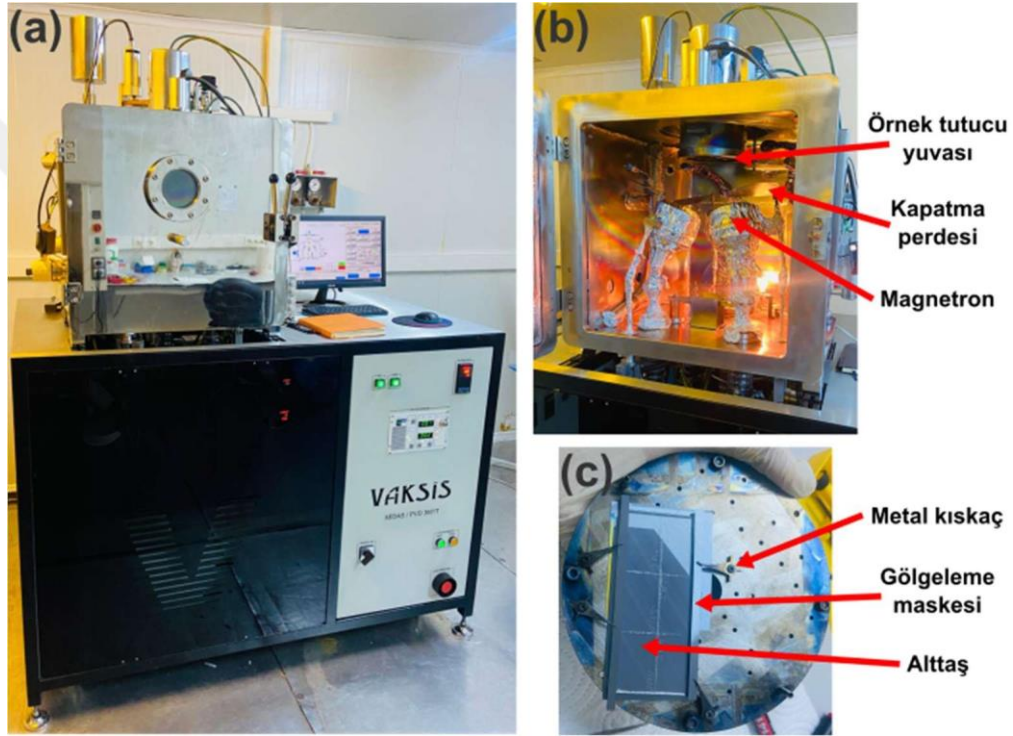


Şekil 3.2. Magnetron saçtırma sistemine ilişkin şematik gösterim.

Tez çalışmasında AZO ince filmlerin optimizasyonu sürecinde Maideli marka ve %99.99 saflıkta ağırlıkça %2 Al_2O_3 ve %98 ZnO içeriğine sahip bakır plaka üzerine yapıştırılmış 3” çapında ve 0.125” kalınlıkta AZO hedef malzemesi kullanılmıştır. Optimizasyon süresince bütün AZO ince film büyütme ISOLAB marka ve DIN ISO 8037/1 standardına uygun olarak hidrolik 3.sınıf soda camdan (SLG-Soda Lime Glass) üretilmiş 1 mm kalınlığında 76 x 26 mm ebatlarında çift tarafı parlatılmış lamlar kullanılmıştır.

SLG’ler örnek tutucuya yerleştirilmeden önce 10 dakika aseton (Merck, CAS No: 67-64-1) içinde ultrasonik temizleyici ile organik kirliliklerden arındırılmıştır. Deiyonize (DI) su ile yıkandıktan sonra 10 dakika boyunca isopropil alkol (IPA) (Tekkim, CAS No: 67-63-0) içinde ultrasonik temizleyicide bekletilmiştir. Tekrar yıkanan SLG’ler, yüksek saflıkta azot (N_2) gazı ile kurutularak örnek tutucuya metal kışkaçlar ile yerleştirilmiştir. Kalınlık ölçümlerinin yapılabilmesi için SLG üzerine silisyum parçaları gölgeleme maskeleri (shadow mask) olarak yerleştirilmiştir.

Örnek tutucu, VAKSİS MİDAS 3MİT bilgisayar kontrollü magnetron saçtırma sistemi içindeki yuvasına yerleştirilmiş ve sistemin vakum alması sağlanmıştır. Vakum değeri 5×10^{-7} Torr'dan düşük değerlere ulaştığında Çizelge 3.1'de parametreleri verilen şartlarda AZO ince film büyütmesi gerçekleştirilmiştir. Örnek tutucunun ısıtılması gereken durumlarda daha önceden kalibre edilmiş alttaş ısıtıcılar istenilen değere ayarlanmış ve alttaşların da bu sıcaklığa ulaşması ve termal dengeye gelmesi için 1 saat beklenilmiştir. Bu sürenin sonunda büyütme işlemi yapılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan magnetron saçtırma sisteminin fotoğrafları Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. (a) Magnetron saçtırma sistemi, (b) Magnetron saçtırma sisteminin vakum odası bölümü ve (c) örnek tutucu üzerine yerleştirilmiş alttaş.

AZO optimizasyon sürecinde üretim parametreleri ve örnek isimlendirmeleri Çizelge 3.1'de gösterilmektedir. Üretimler süresince örnek tutucu ile magnetron arası mesafe sabit kalmıştır.

Çizelge 3.1 AZO ince film biriktirme parametreleri ve örnek isimlendirmeleri.

Örnek İsmi	Güç (W/cm ²)	Basınç (x10 ⁻³ Torr)	Alltaş Sıcaklığı (°C)	Ar Akış Hızı (sccm)	Süre (dakika)	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (dakika)
AZO-1	0.5	2.4	RT	20	240	-	-
AZO-2	1	2.1	RT	20	120	-	-
AZO-3	2	2.2	RT	20	60	-	-
AZO-4	4	2.1	RT	20	30	-	-
AZO-5	4	2.1	RT	20	30	350	60
AZO-6	4	2.0	RT	20	30	400	60
AZO-7	4	2.5	RT	20	30	450	60
AZO-8	6	1.8	200	40	30	-	-
AZO-9	6	2.1	300	40	30	-	-
AZO-10	6	2.4	400	40	30	-	-
AZO-11	6	2.0	500	40	30	-	-
AZO-12	6	3.7	550	40	30	-	-
AZO-13	6	2.0	500	40	90	-	-
AZO-14	3	1.9	500	40	180	-	-

3.2. SLG/AZO Hazırlanması

XRD, Raman spektroskopisi, Ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi ve elektriksel (*I-V*) ölçümler ile karakterize edilen AZO ince filmlerden elektriksel iletkenliği en küçük ve optik geçirgenliği en büyük olan ve AZO yapısında olan ince filmin üretim parametreleri baz alınarak güneş hücresi olarak üretilecek SLG'ler üzerine AZO büyütülmüştür. AZO üzerine büyütülecek güneş hücrelerinin, FTO üzerine büyütülecek ve tez çalışmasında kontrol olarak kabul edilecek güneş hücreleri ile kıyaslanması esnasında SLG alttaş etkisini (kalınlık, kırılma indisi, geçirgenlik) ortadan kaldırmak amacıyla SLG/FTO'dan FTO aşındırma işlemi yapılmıştır. Bu amaçla Sigma Aldrich marka FTO'larda FTO tabakasının aşındırılması sonucu AZO tabakaları için SLG alttaşlar hazırlanmıştır. Aşındırma işlemi 4M hidroklorik asit (HCl) ve çinko (Zn) tozu (CAS no: 96454, Sigma Aldrich) kullanılarak yapılmıştır. FTO'ların yüzeyden tamamen kaldırılmasından sonra DI su ile durulanan SLG'ler N₂ gazı ile kurutulup magnetron saçırma sisteminin örnek tutucusuna yerleştirilmiştir.

Bu aşamada üretilen AZO filmin karakterizasyonlarında SLG/AZO ve ticari olarak mevcut olan FTO'nun karakterizasyonlarında SLG/FTO kısaltmaları kullanılmıştır.

Optimum koşullarda büyütülen SLG/AZO ince filmlerin bir kısmı maskelenerek tekrar magnetron saçırma sistemi içine TiO₂ ince film büyütülmesi için yerleştirilmiştir. Diğer kısmı ise sprey piroliz ile TiO₂ tabakası büyütme için ayrılmıştır.

3.2.1. Magnetron saçtırma ile TiO₂ ETL tabakası büyütülmesi

Magnetron saçtırma sistemi içine yerleştirilen SLG/AZO üzerine TiO₂ tabakası, bakır plaka üzerinde 3” çapında ve 0.125” kalınlığında ve %99.99 saflıkta PLASMATERIALS marka TiO₂ hedef malzemesi kullanılarak RF güç kaynağından uygulanan güçle elde edilmiştir. Kaplama esnasında alttaş sıcaklığı 250 °C’de sabit tutulmuştur. Kaplama süresi 12 dakika olup kaplama için güç 5 W/cm² olarak olacak şekilde ayarlanmıştır. Hedef ile alttaş arası mesafe 18 cm olup kaplama süresince homojen kaplama için 10 devir/dakika (RPM) ile örnek tutucu döndürülmüştür. Sistemde biriktirme basıncı 4.5x10⁻³ Torr olup Ar akış hızı 50 sccm’dir (standart santimetre küp/dakika). Büyütme öncesi TiO₂ hedef malzemesi, yüzeyindeki kirliliklerden arındırılmak için 10 dakika boyunca ön saçtırma işlemine tabi tutulmuştur.

Magnetron saçtırma işlemi tamamlandıktan sonra alttaş sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi için beklenilmiş sonrasında N₂ gazı kullanılarak vakum kırılmış ve örnekler vakum odasından çıkarılmıştır.

3.2.2. Sprey piroliz ile TiO₂ ETL tabakası büyütülmesi

Sprey piroliz işleminde SLG/AZO ve kontrol hücresi olarak SLG/FTO kullanılmıştır. İlk olarak belirli desenlerde AZO ve FTO tabakalarının yüzeyden aşındırılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 4M HCl ve çinko tozu SLG/AZO ve SLG/FTO örneklerinde yüzeyden iletken tabakaların kaldırılması amacıyla kullanılmıştır. Zn tozu HCl ile reaksiyona girerek dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra temizlik süreci gerçekleştirilmiştir. Temizleme işlemi için DI su, Hellmanex, aseton, etanol (IsoLab, CAS No: 64-17-5), IPA kullanılmıştır. Alttaşlar Hellmanex solüsyonu kullanılarak temizlenmiş ve deiyonize su ile durulanmıştır. Bu işlemde sonra belirli sürelerde sırasıyla aseton, etanol ve IPA karışımı içerisinde ultrasonik banyoda bekletilmiş ve basınçlı kuru hava ile kurutulmuştur.

c-TiO₂ için öncelikle TiO₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) (Sigma-Aldrich CAS No: 17927-72-9) ve asetil aseton çözeltisi ethanol (IsoLab, 99.9% for analysis) içerisinde 1:9 oranında seyreltme işlemi gerçekleştirilerek çözeltiler hazırlanmıştır. c-TiO₂ kaplama yapılmadan önce alttaşlar Jelight UV-Cleaner 24 model UV ozon (UV-O₃) cihazında ~20 dk. bekletilmiştir. Daha sonra ~30 nm kalınlıkta c-TiO₂ tabakası oksijen gazı aracılığı ve sprej piroliz (püskürtme) tekniği ile 450 °C sıcaklıkta SLG/AZO ve SLG/FTO alttaşların yüzeyine kaplanmıştır. Püskürtme işleminde istenilen c-TiO₂ ince film kalınlığını elde etmek

amacıyla püskürtme basıncı, mesafesi ve açısı optimize edilerek en uygun parametreler belirlendikten sonra ticari bir püskürtme tabancası (nozül) kullanılarak normal atmosferde büyütme işlemleri yapılmıştır. Sprey püskürtme işlemi sonrası yine 450 °C sıcaklıkta 30 dk süre ile tavlama işlemine bırakılan alttaşlar oda sıcaklığına soğutulularak bir sonraki işlem için hazır hale getirilmiştir.

Bu aşamada hazırlanan yapıların özellikleri ve isimlendirilmeleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı TCO tabakaları üzerine TiO₂ büyütülmesi sonucu oluşan yapılar ve isimlendirilmeleri.

Örnek ismi	Yapı	TiO ₂ için kullanılan teknik
FTO/TiO ₂ (SP)	SLG/FTO/TiO ₂	Sprey piroliz
AZO/TiO ₂ (SP)	SLG/AZO/TiO ₂	Sprey piroliz
AZO/TiO ₂ (MS)	SLG/AZO/TiO ₂	Magnetron saçırma

3.3. Perovskite Çözeltisinin Sentezi ve ETL Yüzeyine Büyütülmesi

Magnetron saçırma sisteminden çıkarılan SLG/AZO/TiO₂ ve sprey piroliz ile büyütülen SLG/AZO/TiO₂ ile SLG/FTO/TiO₂ yapısını üzerine perovskit büyütülmesi işlemi için öncelikle perovskit çözeltisi hazırlanmıştır. TiO₂ ETL kaplı örnekler perovskit kaplama yapılmadan önce UV-O₃ cihazında 20 dk. yüzey ıslatılabilirliğinin geliştirilmesi amacıyla bekletilmiştir. SLG/TCO/c-TiO₂/Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ mimarisine sahip numuneler elde etmek amacıyla üçlü katyon perovskite çözeltisi hazırlanmasında ise; sezyum iyodür (CsI), formamidinyum iyodür (FAI), metilamonyum bromür (MABr), kurşun iyodür (PbI₂), kurşun bromür (PbBr₂), dimetilformamid (DMF)/ dimetil sülfoksit (DMSO) %99.7, susuz), klorobenzen (ekstra kuru %99,8) kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal malzemelerde herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ stokiyometrisine sahip üçlü katyon perovskite başlangıç malzemesi olarak CsI, FAI, MABr, PbI₂ ve PbBr₂ kimyasallarının hacimce 4:1 oranında DMF/DMSO (DMF: Dimetilformamid ve DMSO: Dimetil sülfoksit) içerisinde çözdürülmesi ile hazırlanmıştır. Perovskite büyütme işlemi döndürerek kaplama (spin coating) tekniği ile 10 sn 2000 rpm hızında ve 30 sn 6000 rpm hızında olacak şekilde iki adımda gerçekleştirilmiştir. Döndürme işleminin bitimine ~10 sn kala, 200 µl klorobenzen alttaş yüzeyine damlatılarak perovskite ince filmin hızlı bir şekilde kristallenmesi sağlanmıştır. Kaplama sonrası ince filmler belirli bir sıcaklıkta optimum sürede tavlanaarak siyah renkli perovskite ince filmin oluşumu tamamlanmıştır. Tavlama işlemi sonunda HTL ince filmlerin kaplanması için perovskite ince filmler soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemler nem miktarının ppm seviyenin altında tutulan ve inert bir gaz ile beslenen eldivenli akış kabin sisteminde gerçekleştirilmiştir.

3.4. Spiro-OMeTAD HTL Üretimi ve Perovskite Yüzeyine Büyütülmesi

Hücrelerin üretiminde HTL malzemesi olarak kullanılacak spiro-OMeTAD, 1 mL klorobenzen içerisinde 0.2 M 4-tertbutylpyridine (TBP), 0.06 M lityum [bis(trifluoromethylsulfonyl)imide] (Li-TFSI) tuzu ve 0.2 M 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,99-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) çözündürülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan spiro-OMeTAD HTL tabakası perovskite ince filmlerin üzerine 4000 rpm hız ve 30 sn süre ile döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmıştır.

3.5. Ag Metal Kontakların Büyütülmesi

Üretilen hücreler için üst kontak metali olarak uygun iş fonksiyonuna sahip olması sebebiyle gümüş (Ag) seçilmiştir. VAKSİS MİDASm/ PVD 40 termal buharlaştırma sisteminde metal kontakların kaplanması amacıyla uygun maske tasarımı kullanılarak 5×10^{-6} Torr vakum altında ~120 nm kalınlıkta Ag üst kontaklar HTL tabaka üzerine buharlaştırılmıştır.

Hücreler oluşturulduktan sonra hücrelerin yapıları ve isimlendirmeleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Farklı TCO tabakalarına TiO₂ ve perovskit büyütülmesi sonucu oluşan yapılar ve isimlendirilmeleri.

Örnek ismi	Yapı	TiO ₂ için kullanılan teknik
PSC-FTO	SLG/FTO/TiO ₂ /Perovskit/ Spiro-OMeTAD/Ag	Sprey piroliz
PSC-AZO-SP	SLG/AZO/TiO ₂ /Perovskit/ Spiro-OMeTAD/Ag	Sprey piroliz

3.6. Karakterizasyonlar

Üretilen hücreler uygun aşamalarda yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel olarak karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyonlar aşağıdaki gibidir.

3.6.1 Yapısal karakterizasyonlar

XRD Analizleri: Kristal yapının tayini için en güçlü teknik olan XRD tekniğinde malzeme içindeki periyodik düzlemlerden kırınımına uğrayıp saçılan X-ışınları bir dedektör tarafından toplanır. Bu teknikte kristal yapıdaki faz veya fazları ve fazlardaki atomların pozisyonlarını hesaplamak mümkün olabilmektedir. AZO ince filmlerin kristal fazını ve perovskit tabakasının hangi fazda büyüdüğünü tespit etmek amacıyla SLG üzerinde büyüyen AZO ince filmlerin, SLG/AZO/TiO₂/Perovskit ve SLG/FTO/TiO₂/Perovskit yapılarının XRD ölçümleri alınmıştır. Bunun için kullanılan cihaz PANalytical EMPYREAN marka olup kaynağın 45 kV ve 40 mA altında üretilen

X-ışınının dalga boyu $Cu_{K\alpha} = 0.15406$ nm'dir. Tarama aralığı AZO ince filmler için $2\theta = 20-80^\circ$ aralığında, perovskit tabakası için $2\theta = 10-40^\circ$ aralığında 0.01° adımlarla alınmıştır. Elde edilen kırımın desenlerinden hareketle malzemelerin kristal yapıları tayin edilmiştir. Bununla birlikte malzemedeki kristaliteyi hesaplamak için bir yaklaşım olan Scherrer denklemi (Scherrer 1918, Langford ve Wilson 1978) kullanılarak üretilen örneklerdeki kristalite hesaplanmıştır. Scherrer denklemi, Denklem 3.1'de gösterilmektedir.

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Scherrer denkleminde tahmini kristalite boyutu L , tanecik şekline bağlı olarak değeri 0.89 ile 0.94 arasında değişen sabit K , kullanılan X-ışınının dalga boyu λ , XRD deseninde baskın pike ait maksimum şiddetin yarısındaki genişlik olarak ifade edilen ve değeri radyan cinsinden olan FWHM (Full Width at Half Maximum) değeri β ve maksimum pikin pozisyonunun radyan cinsinden değeri θ ile ifade edilmektedir. Genellikle K sabiti 0.94 olarak alınmakta olup tez çalışması için yapılan hesaplamalarda da 0.94 olarak alınmıştır (Langford & Wilson, 1978; Patterson, 1939; Scherrer, 1918).

Raman Spektroskopisi: Malzemedeki atomların bağ yapıları ve hangi atomlar arasında etkileşimler olduğunu tespit etmek için kullanılan Raman spektroskopisinde, malzemedeki saçılan ışığın dalga boyunun malzemeye gönderilen monokromatik ışığın dalga boyundan ne kadar saptığı belirlenir. AZO ve TiO_2 tabakalarının Raman spektrumları Renishaw inVia Confocal Raman Spektrometresinde, 532 nm dalga boylu lazer kullanılarak 30 mW uyarım gücü ile elde edilmiştir. Ölçümlerde 1 saniyelik uyarımların Raman şiddetleri toplanarak 200 tekrar yapılmıştır.

Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri: Elektron mikroskoplarında yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronlar malzeme ile etkileşime girerek saçılır. Saçılan bu elektron demetleri uygun dedektörler ile toplanarak malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi sunar. Üretilen malzemeler her aşamada farklı büyütme oranlarında ZEISS GeminiSEM 500 marka FE-SEM cihazı ile InLens dedektörü kullanılarak görüntülenmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM): AZO, TiO_2 , FTO, perovskit tabakalarının yüzey topolojileri hakkında bilgi edinebilmek için Park System XE6 model AFM ile yüzey taramaları yapılmıştır. AFM'de bir yüzeydeki atomlarla elektrostatik olarak etkileşime girebilecek kadar yaklaşan sivri bir ucun (tip) hareketlerinin bir lazer yardımıyla toplanması yoluyla yüzey görüntüleri oluşturulur. Hassasiyeti nm mertebesinde olan teknik ile yüzey pürüzlülükleri de tespit edilebilmektedir.

3.6.2. Optik karakterizasyonlar

İnce filmlerin optik karakterizasyonları SHIMADZU UV-1800 UV spektrometresinde yapılmıştır. İnce filmlerin 300-1100 nm dalga boyu aralığında, geçirgenlik (transmittance) spektrumları alınmıştır. UV spektroskopiden elde edilen spektrumları ince filmlerin optik davranışları hakkında bilgiler sunmaktadır. Aynı zamanda ince filmlerin optik bant aralıklarını hesaplama imkânı da sunmaktadır. Bir malzemeye gönderilen ışının enerjisinin soğurma katsayısına etkisi ölçülerek malzemenin yasak bant aralığı hesabı yapılabilmektedir. t kalınlığındaki bir ince filme gönderilen ışığın şiddeti I_0 ve dalga boyu λ olarak tanımlanırsa, geçen ışığın şiddeti gelen fotonun dalga boyuna ve ince filmin kalınlığına bağlı olarak değişir.

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad (\text{Denklem 3.2})$$

Bu denklemden α soğurma katsayısı olarak isimlendirilir. α , Denklem 3.2 ile elde edilmektedir.

$$\alpha = (1/t) \ln(I_0/I) \quad (\text{Denklem 3.3})$$

Buradan hareketle UV ölçümlerinden faydalanarak α soğurma katsayısı,

$$\alpha = (1/t) \ln(100/T) \quad (\text{Denklem 3.4})$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada T , ışığın geçirgenlik yüzdesidir. Soğurma bölgesinde enerji bant aralığı Tauc denklemleri denilen denklemlerle hesaplanmaktadır (Tauc 1970).

$$(ah\nu) = A(h\nu - E_g)^\gamma \quad (\text{Denklem 3.5})$$

Bu denklemden A , 10^{-7} ve 10^{-8} m^{-1} arasında değişen enerjiden bağımsız bir sabit, $h\nu$ foton enerjisi, E_g enerji bant aralığı ve γ bir sabittir. İzinli direkt geçişler için $\gamma=1/2$, yasak direkt geçişler için $\gamma=3/2$ ve indirekt geçişler için ise $\gamma=2$ 'dir. $(ah\nu)^2 - h\nu$ grafiğinde oluşan eğrinin üst kısmından $h\nu$ eksenine çizilen doğrunun eksenini kestiği nokta E_g bant aralığı değeri olarak alınmaktadır (Tauc, 1970).

Optik profilometre analizleri: İnce filmlerin kalınlıklarını girişim desenlerinin matematiksel analizleri yardımıyla tespit etmek için Profilm 3D marka optik profilometre kullanılmıştır. Bu teknik ile kaplama olan ve kaplama olmayan iki bölge arasındaki girişim farkı yaklaşık kalınlık değeri üretmektedir.

3.6.3. Elektriksel karakterizasyonlar

AZO ince filmlerin elektriksel karakterizasyonu iki kontak kullanılarak Kiethley 2450 Sourcemeter ile Kickstart programı kullanılarak alınmıştır. SLG üzerinde büyütülen AZO ince filmlerin yüzeyine aralarında 5 mm x 5 mm boşluk bulunan iki Ag kontak alınmıştır. Bu kontaklar iki prob ile Kiethley'e bağlanmış ve 0 ila 5 V aralığında 0.025

V'luk adımlarla gerilimler değiştirilmiştir. Bu gerileme karşılık gelen akım değeri okumuş ve yüzey direnci hesaplanmıştır.

3.6.4. Güneş hücresi karakterizasyonları

PL ve TRPL analizi: Kararlı-hal (steady-state) fotolüminesans (PL) ve zamana bağlı fotolüminesans (TRPL) analizleri ilgili proje çalışmasında ETL/perovskit arayüzeyinde meydana gelen yük transferini ve rekombinasyon kinetiğini analiz etmek amacıyla kullanılmıştır. Perovskite ince filmlerin yük taşıma dinamikleri ve yük ekstraksiyon miktarı Edinburgh FS5 spektrofotometre ile analiz edilerek kontrol filmleri ile karşılaştırma yapılmıştır. Ayrıca, TRPL analizi ile ince filmlerin yük yarı ömür hesaplamaları ve rekombinasyon kinetikleri de belirlenmiştir.

J-V analizi: Elde edilen güneş hücrelerine ışık altında herhangi bir ön-koşullandırma olmaksızın bir dış gerilim uygulanırken, üretilen fotoakım Keithley 4200 SCS model dijital bir sistem ile 20 mV/s tarama hızında kaydedilmiştir. Işık kaynağı olarak 450 W gücünde Xenon lamba kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında FTO ve AZO tabanlı hücrelerin standart *J-V* analizleri yapılarak J_{sc} , V_{oc} , FF ve PCE gibi PV parametreleri belirlenmiştir.

IPCE analizi: Üretilen hücrelerin ışık kaynağından gelen fotonların yüzde kaçını dönüşümde kullandığının tespiti ve *J-V* eğrisinde elde edilen J_{sc} değerinin doğrulanması için dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak fotonun akıma dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri PV-Measurement QEX10 marka sistem ile gerçekleştirilmiştir. Alınan ölçümlerden varsayılan J_{sc} değeri, *I-V* karakterizasyonundan elde edilen *J-V* eğrisinde elde edilen J_{sc} değeri ile teyit edilmiştir.

EIS analizi: Hücre davranışı ve arayüzeylerdeki yük transfer direnci gibi parametreler Ivium CompactStat potantiostat cihazı kullanılarak, 1 MHz ile 100 Hz frekans aralığında empedans spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen spektrumlara ait veriler kullanılarak hücrelere eşdeğer devre varsayımı yapılarak Ivium Soft yazılımı ile EIS analizi gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. AZO İnce Filmlerin Optimizasyonu

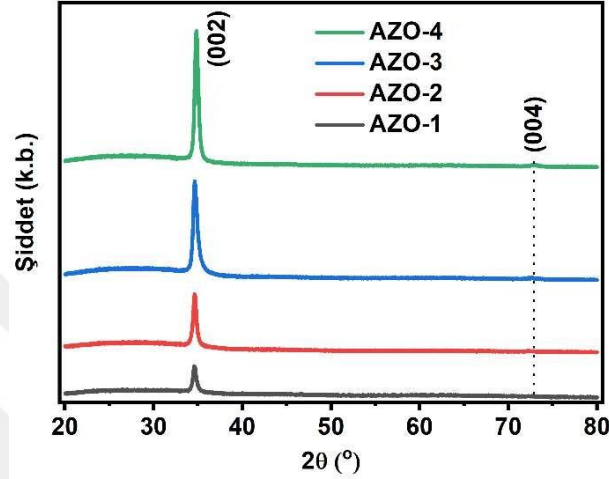
Tez çalışmasında ilk olarak TCO olarak kullanılacak AZO ince filmlerin optimizasyonu yapılmıştır. Bu optimizasyonun yapılmasındaki temel amaç henüz en iyi optik ve elektriksel iletkenliğe sahip AZO ince film için standart bir yöntem ve büyütme parametresi olmayışıdır. Kullanılan sistem ve kullanılan parametrelere göre AZO ince filmin kalitesi hızlı bir şekilde değişebilmektedir. Bu nedenle en iyi AZO ince film büyütme parametrelerini belirlemek AZO tabanlı PSC üretmek için ilk adım olmuştur. Optimizasyon süreci AZO ince filmlerin oda sıcaklığında üretimi ile başlamıştır. Bu esnada biriktirme basıncı ve Ar akış hızı sabit tutularak magnetron gücü kademeli olarak artırılmıştır. Bu şekilde elde edilen ince filmler AZO-1, AZO-2, AZO-3 ve AZO-4 olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra burada elde edilen en iyi AZO ince film için kullanılan gücü sabit tutarak atmosfer ortamında sıcak plaka (hotplate) üzerinde 350, 400 ve 450 °C'de tavlama işlemi yapılmıştır. Bu örnekler AZO-5, AZO-6 ve AZO-7 olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra yüksek güç, yüksek Ar akış hızı ve biriktirme basıncı sabit tutularak 200, 300, 400, 500 ve 550 °C alttaş sıcaklıklarında AZO ince film üretim işlemleri yapılmıştır. Böylece AZO ince film üretim sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Bu ince filmler AZO-8, AZO-9, AZO-10, AZO-11 ve AZO-12 olarak isimlendirilmiştir. Son olarak yüksek sıcaklık, sabit biriktirme basıncında yüksek güç kısa süre ve düşük güç uzun süre biriktirme işlemi yapılmıştır. Böylece hangi şartın daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu örnekler de AZO-13 ve AZO-14 olarak isimlendirilmiştir. Optimizasyonda üretilen bütün örneklerle ilişkin biriktirme parametreleri Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Üretilen örnekler 4 farklı kısımda incelenmiştir. İlk olarak yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Bunun için XRD ve Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Daha sonra *I-V* karakterizasyonları yapılmış ve son olarak UV-Vis spektroskopisi ile optik geçirgenlikleri analiz edilmiştir.

4.1.1. X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri

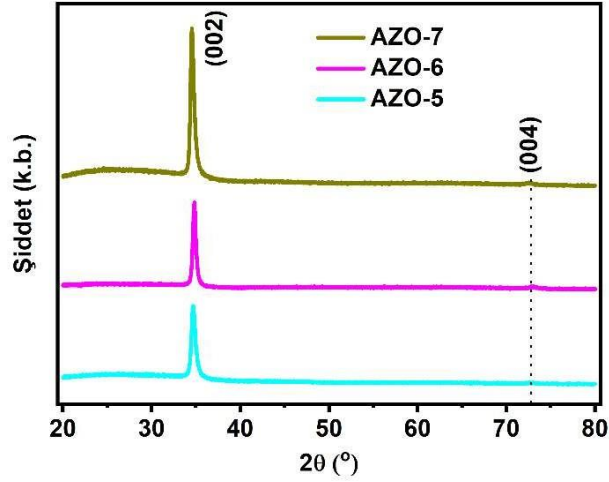
Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4,'de büyütülen AZO ince filmlerin XRD desenlerini göstermektedir. Tüm ince filmler ~34°'de güçlü (002) kırınım pikine sahiptir. Bu pik, ZnO'nun wurtzite altıgen fazına karşılık gelir (Nanto vd., 1984) ve JCPDS No. 36-1451 ile uyumludur. Bu sonuçlar, AZO ince filmlerin tercihen (002) düzlemi boyunca

yönlendirildiğini göstermektedir. RF magnetron saçtırmayla elde edilen AZO ince filmlere ilişkin çeşitli çalışmaların XRD analizlerinde de $\sim 34^\circ$ 'de gözlemlenen keskin difraksiyon piki gözlenmiştir ve bu pikin RF gücünün ve Ar akış hızının değişimi gibi değişikliklere rağmen devam ettiği tespit edilmiştir (J.-H. Lee, 2009; S.-S. Lin & Huang, 2004). Tez çalışmasında elde edilen örneklerde de (002) piki keskin bir şekilde görülmektedir.



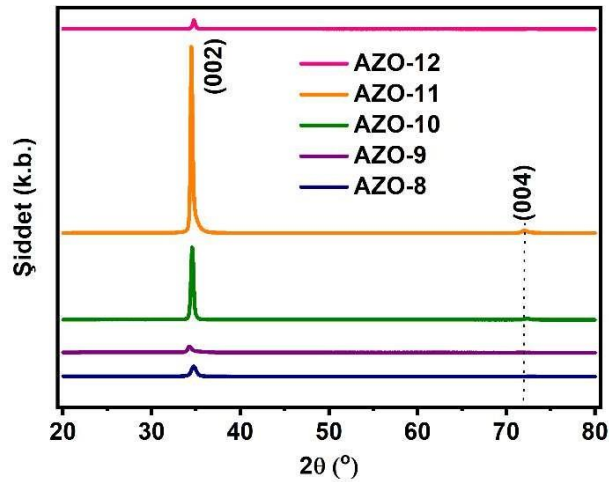
Şekil 4.1. Oda sıcaklığında 0.5 W/cm^2 (AZO-1), 1 W/cm^2 (AZO-2), 2 W/cm^2 (AZO-3) ve 4 W/cm^2 (AZO-4) RF güçlerinden büyütülen AZO ince filmlerin XRD desenleri.

Şekil 4.1'deki grafik incelendiğinde AZO hedefe uygulanan güç artışı ile (002) pikindeki şiddet de artmaktadır. RF güç değişimi esnasında güç artırıldıkça ince film kalınlığının aynı kalması için biriktirme süresi güce bağlı olarak azaltılmıştır. Dolayısı ile (002) pikindeki şiddet artışının ince film kalınlığı ile değil biriktirme gücü ile orantılı olduğu sonucuna varılmıştır. Biriktirme gücü arttıkça ince filmlerde tercihli büyüme artmaktadır. İnce filmlerdeki tercihli büyüme AZO hedef malzemesinden kaynaklanmamaktadır zira AZO hedef malzemesi polikristal olup tercihli yönelimden sorumlu değildir. Tercihli yönelim AZO ince filmlerin TCO özellikleri üzerinde etkilidir (Pust vd., 2011). Şekil 4.2'de oda sıcaklığında üretilen ince filmler sıcak plaka üzerinde 350 , 400 ve 450°C sıcaklıklarda tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Oluşan ince filmlerin XRD spektrumu incelendiğinde sıcaklık artışı ile karakteristik pik şiddetinde artış gözlenmişse de şiddeti oda sıcaklığında yüksek güçte üretilen ve tavlansız örneğe göre daha düşük kalmıştır. Genel olarak dış ortamda tavlamanın kristal yapıyı bozmadığı ancak yönelimi zayıflattığı söylenebilir. Bu dış ortamda tavlama süresince havadaki oksijen ile AZO ince film arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşüncesini oluşturmuştur.



Şekil 4.2. Oda sıcaklığında 4 W/cm^2 güçte büyütülen ince filmlerin dış ortamda $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-5), $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-6) ve $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-7) sıcaklıklarda tavlama işlemi sonrası oluşan AZO ince filmlerin XRD desenleri.

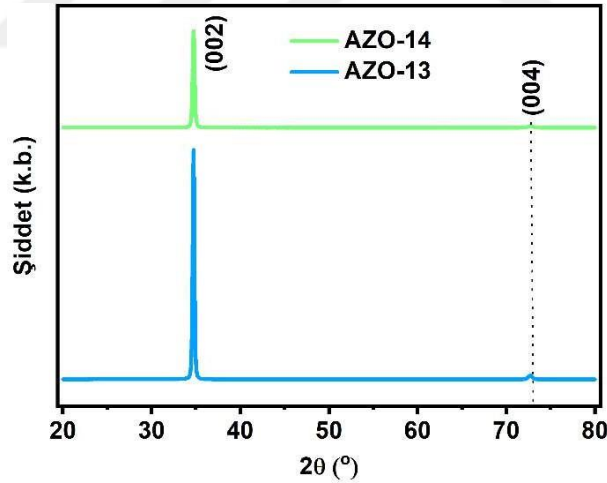
Şekil 4.3, yüksek güç, sabit biriktirme basıncı sabit Ar akış hızı altında farklı alttaş sıcaklıklarında oluşan AZO ince filmlerin XRD spektrumunu göstermektedir. Burada bariz bir şekilde sıcaklık artışı ile (002) pikindeki şiddet artışı tespit edilmiştir. En şiddetli pik $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de büyütülen ince filmlerde gözlenmiştir. $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de büyütülen ince film için (002) pikinde dramatik bir azalma tespit edilmiştir. Ancak bu ince filmde (002) piki için elde edilen şiddet oda sıcaklığında elde edilen en büyük şiddetin yaklaşık iki katı olarak gözlenmiştir. Bu durum alttaş sıcaklığının kristal kalitesine çok güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte $500 \text{ }^\circ\text{C}$ AZO ince filmin büyümesi için en uygun sıcaklık olduğu sonucunu da ortaya koymuştur.



Şekil 4.3. Farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin XRD desenleri. Alttaş sıcaklığı $200 \text{ }^\circ\text{C}$ için AZO-8, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ için AZO-9, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ için AZO-10, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ için AZO-11 ve $550 \text{ }^\circ\text{C}$ için AZO-11 isimlendirilmeleri yapılmıştır.

Şekil 4.4'te 500 °C alttaş sıcaklığında düşük güç (3 W/cm^2) ve uzun zamanda (180 dakika) büyütülen AZO ince filmin ve yüksek güç (6 W/cm^2) kısa zamanda (90 dakika) büyütülen AZO ince filmin XRD grafiklerini göstermektedir. Şekil 4.4, yüksek güç ile kısa zamanda büyütülen ince filmlerin daha iyi yönelime sahip olduğunu göstermektedir.

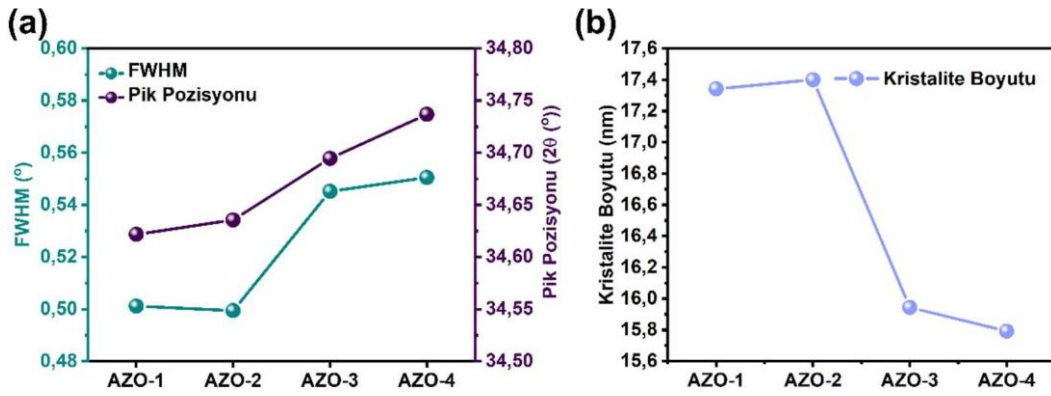
Bir ince filmdeki kristalitlerin tercihli yönelimi, yüzey enerjisinin en aza indirilmesi süreciyle belirlenir (Mohanty vd., 2011). İnce filmlerdeki bu tür büyüme, Van der Drift (Drift, 1967) tarafından önerilen -en hızlı olanın hayatta kalması- modeli ile açıklanabilir. Bu modele göre, bir kristalitin farklı kristal yüzleri arasında büyüme hızlarında fark vardır. Minimum yüzey enerjisine sahip düzlem en hızlı büyüme hızına sahiptir. Çökeltmenin ilk aşamasında çeşitli yönelimlere sahip çekirdekler oluşur (Mohanty vd., 2011). Minimum yüzey enerjisi düzlemine göre yönelen çekirdekler en hızlı büyüme oranına sahip olur ve ince filmlerin kristal yapısında baskın olur (Ri vd., 2011). ZnO, (001) düzlemi boyunca minimum yüzey serbest enerjisine sahiptir (Fujimura vd., 1993; S.-S. Lin & Huang, 2004). Bu nedenle, büyüme yönü (002) düzlemine (c eksenine) paraleldir ve bu düzlem boyunca alüminyum katkılı ZnO ince filmlerinde tercih edilen bir yönelim mevcuttur.



Şekil 4.4. 500 °C sıcaklıkta 6 W/cm^2 güç ve 90 dakika büyütülen ince film (AZO-13) ile 3 W/cm^2 güç ve 180 dakika büyütülen ince filmlerin (AZO-14) XRD desenleri.

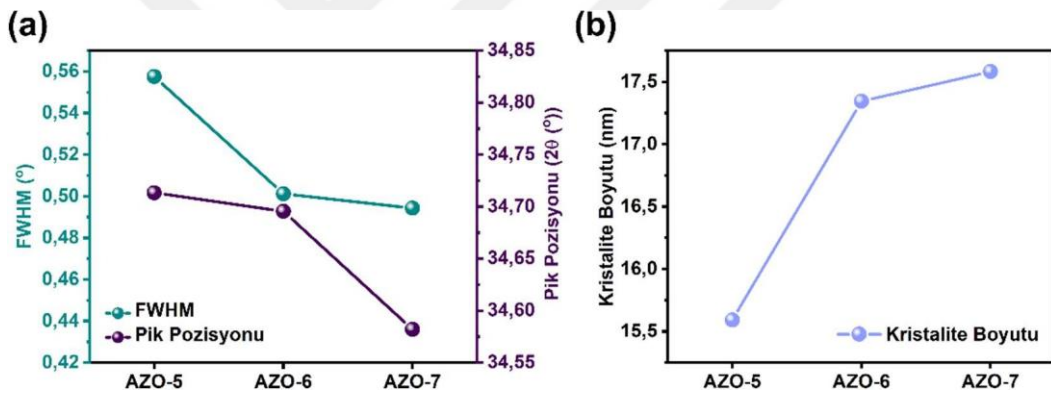
Bununla birlikte, bu tür tercihli yapıların büyümesi, özellikle ince filmlerde, biriken kristalitler ile alttaş yüzeyi arasındaki etkileşimden güçlü bir şekilde etkilendiğini belirtmek gerekir (Fujimura vd., 1993). İnce filmlerde tercihli büyüme, biriktirme sıcaklığı (Paraguay D. vd., 1999; Pung vd., 2008) ve biriktirme basıncı (Ting vd., 2002) tarafından da etkilenir. Bazı çalışmalar, alttaşın ince filmlerin kristal yapısı üzerinde hiçbir etkisi olmadığını doğrulamaktadır (Rodil vd., 2017; Wójcik vd., 2008). Lin ve

arkadaşları, cam alttaşlar üzerinde tercihli olarak yönlendirilmiş ZnO ince filmleri gözlemlemiştir. ZnO ince filmlerdeki tercihli büyümenin, çinko metal hedef kullanılarak reaktif saçırma veya ZnO seramik hedeflerle normal saçırma işlemlerine bağlı olmadığı da bildirilmiştir (S.-S. Lin & Huang, 2004). Bununla beraber çinko metal hedef için 33.66° ve ZnO seramik hedef için 34.16° 'de ZnO'nun (002) düzlemine karşılık gelen kırınım piki tespit edilmiştir. AZO ince filmler için metalik (ZnAl 2%) ve seramik (ZnAl₂O) saçırma hedefleri kullanıldığında AZO ince filmlerdeki (002) pik, metalik hedefler için 33.98° ve seramik hedefler için 34.08° olarak işaretlenmiştir. Bu, seramik hedef kullanılarak büyütülen ince filmlerin metal hedef kullanılarak büyütülen ince filmlere göre daha fazla sıkıştırma gerilimi altında olduğunu göstermektedir (Suchea vd., 2007). (002) pikine ek olarak, çok düşük yoğunlukta ek bir pik de gözlemlenmiştir. Bu tepe noktası (004) düzlemine karşılık gelmektedir. Biriktirme, oksit hedef kullanılarak herhangi bir reaktif gaz kullanılmadan yapıldığından, ince filmlerde alüminyum oksit fazları bulunabilir. XRD sonuçları, ince filmlerde Al₂O₃ bulunmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar ince filmlerde bulunan Al atomlarının altıgen örgüde çinkonun yerini aldığını veya ZnO'nun ara bölgelerini işgal ettiğini göstermektedir (W. Yang vd., 2009). Al⁺³'ün iyon yarıçapı (53 pm) Zn⁺²'nin (72 pm) iyon yarıçapından daha küçüktür. ZnO örgüsünde alüminyumun ikamesi, örgü düzlemlerinin büzülmesine neden olabilir ve bu da (002) difraksiyon açısında bir artış olarak gözlemlenir (K. H. Kim vd., 1997). Bu gerilme dışında, ince filmler genellikle tane yapısı ve yöneliminden dolayı tekdüze ve tekdüze olmayan gerilmeye maruz kalırlar ve bu da biriktirme süreci ve ilgili parametrelere bağlıdır. Bir malzemedeki tekdüze olmayan gerilme, Williamson-Hall yöntemi (Khorsand Zak vd., 2011) kullanılarak tahmin edilebilir. Ancak, pik sayısının az olması nedeniyle, tez çalışmasında üretilen filmlerin XRD sonuçları bu yöntemle değerlendirilememiştir. Filmlerdeki tekdüze gerilme, belirgin pik noktalarının pik kaymasından tahmin edilebilir. Üretilen filmlerin yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) ve pik pozisyonlarına ilişkin grafikler ile Scherrer denkleminde elde edilen tahmini kristalite boyutlarının değişimini gösteren grafikler Şekil 4.5-8'de gösterilmektedir.



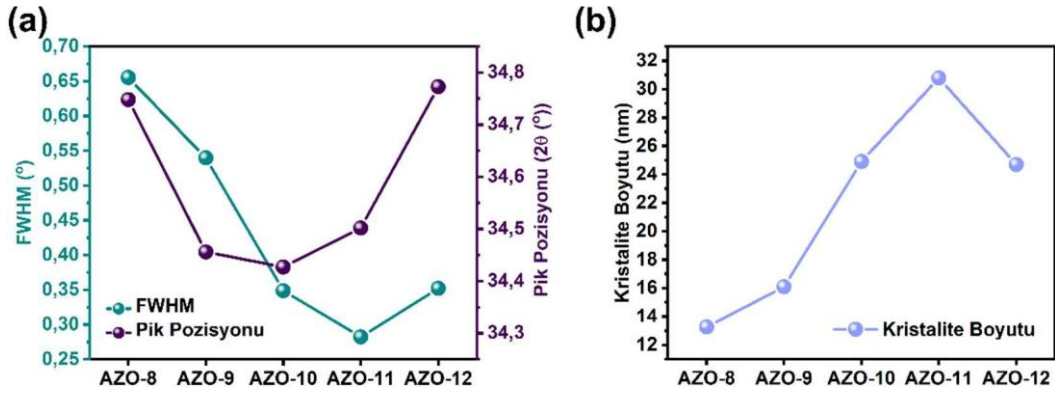
Şekil 4.5. Oda sıcaklığında 0.5 W/cm^2 (AZO-1), 1 W/cm^2 (AZO-2), 2 W/cm^2 (AZO-3) ve 4 W/cm^2 (AZO-4) RF güçlerinden büyütülen AZO ince filmlerin (a) (002) pik pozisyonu ve FWHM değeri (b) kristalite boyutu.

Şekil 4.5'te artan magnetron gücü ile XRD piklerinde genişleme ve yüksek açılara kayma gözlemlenmiştir. Bu durum magnetron gücünün artışı ile kristalite boyutlarında azalma olarak gözlemlenmiştir.



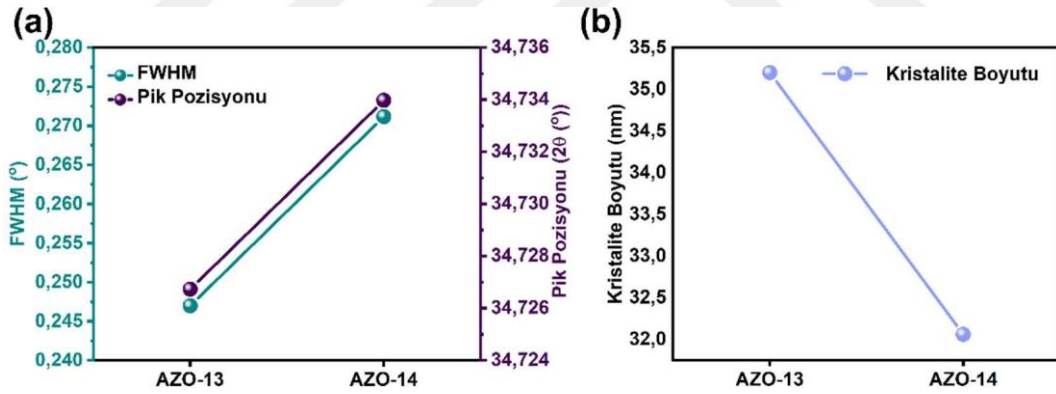
Şekil 4.6. Oda sıcaklığında 4 W/cm^2 güçle büyütülen ince filmlerin dış ortamda $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-5), $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-6) ve $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-7) sıcaklıklarda tavlama işlemi sonrası oluşan AZO ince filmlerin (a) (002) pik pozisyonu ve FWHM değeri (b) kristalite boyutu.

Şekil 4.6, AZO ince filmlerin dış ortamda tavlama sonucu artan sıcaklıkla (002) pikinin daraldığı ve sola doğru kaydığını buna bağlı olarak kristalite boyutunda artış meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin (a) (002) pik pozisyonu ve FWHM değeri (b) kristalite boyutu. Alttaş sıcaklığı 200 °C için AZO-8, 300 °C için AZO-9, 400 °C için AZO-10, 500 °C için AZO-11 ve 550 °C için AZO-11 isimlendirilmeleri yapılmıştır.

Şekil 4.7’de artan AZO ince film büyütme sıcaklığı ile (002) pikinde bariz bir sola kayma ve pikte daralma gözlemlenmiştir. Bu daralma ve sola kayma büyük olduğu için bunlara bağlı olarak hesaplanan kristalite boyutlarında da değişim büyük olmuştur. Ancak sıcaklık 500 °C’yi geçtiğinde tekrar (002) pikinde bir sağa kayma ve kristalite boyutunda azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen en büyük kristalite boyutu 500 °C’de büyütülen filme ait olup bu sıcaklık en ideal film büyütme sıcaklığı olarak gözlemlenmiştir.



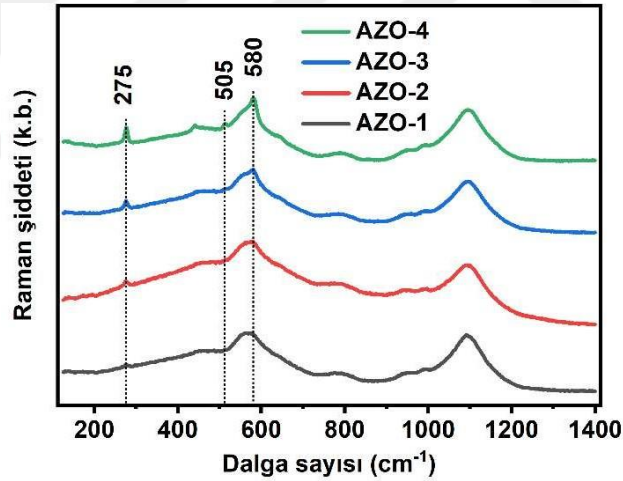
Şekil 4.8. 500 °C sıcaklıkta 6 W/cm² güç ve 90 dakika büyütülen ince film (AZO-13) ile 3 W/cm² güç ve 180 dakika büyütülen ince filmlerin (AZO-14) (a) (002) pik pozisyonu ve FWHM değeri (b) kristalite boyutu.

Şekil 4.8’e göre düşük güç ve daha uzun süre olacak şekilde büyütülen AZO ince filmlerin kristalite boyutunda azalma gözlemlenmiştir. Bununla birlikte yüksek güç ve daha kısa sürede büyütülen filmin (AZO-13) kristalite boyutu ~35 nm boyutuna kadar çıkmıştır. Bu aynı sıcaklıkta büyütülen AZO-11 örneğinin kristalite boyutundan daha büyüktür. Bunun nedeni AZO-13’ün büyütme süresinin dolayısı ile kalınlığının daha fazla olmasıdır. Kalınlığın artması ile kristalit sınırları birleşme sırasında hareket eder ve bu da kristalit boyutunun artmasına neden olur (Poddar & Mukherjee, 2019).

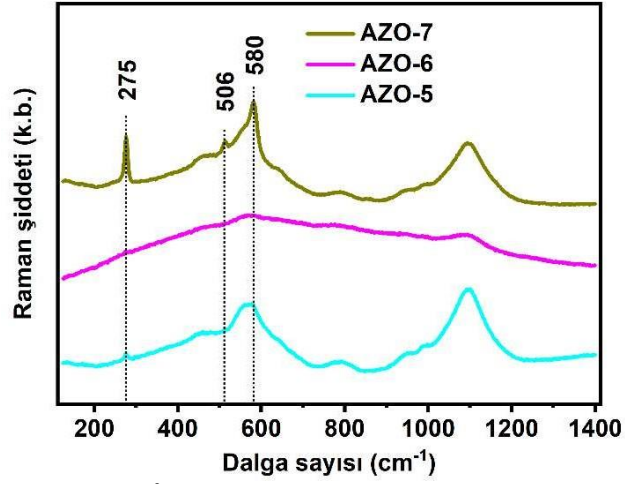
Sonuç olarak XRD sonuçları bütün üretimlerde sabit alınan düşük biriktirme basıncında ($\sim 2-2.5 \times 10^{-3}$ Torr) yüksek güç (6 W/cm^2), $500 \text{ }^\circ\text{C}$ alttaş sıcaklığında en iyi kristallenmenin olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Raman spektroskopisi analizleri

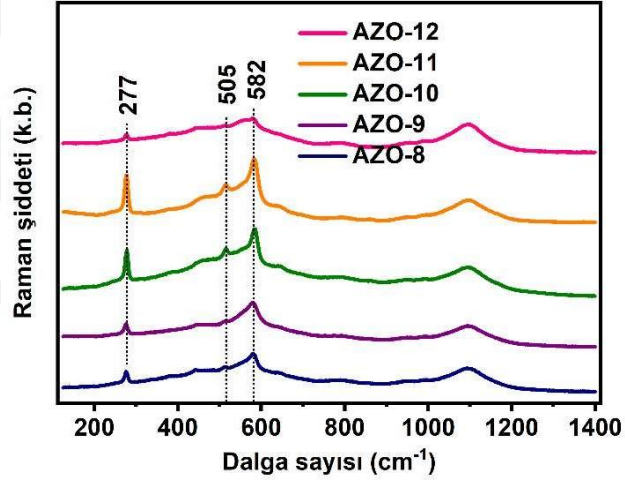
Şekil 4.9-12, AZO ince filmlerin Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman pikinin profili ve konumu, incelenen malzemelerin kristalleşmesi, kalıntı gerilimi ve yapısal düzensizliğine bağlıdır. Grup teorisi, wurtzite ZnO kristal yapısında 6 optik fononun varlığını öngörmektedir, yani $1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$ (Calleja & Cardona, 1977). A_1 ve E_1 modları polardır ve enine optik (TO) ve boyuna optik (LO) fononlara ayrılabilir ve her ikisi de kızılötesi ve Raman aktiftir. İki E_2 modu, E_2 (Düşük) ve E_2 (Yüksek) polar olmayan modlardır ve sadece Raman aktiftir. B_1 modları kızılötesi ve Raman inaktif olup, genellikle sessiz modlar olarak adlandırılır.



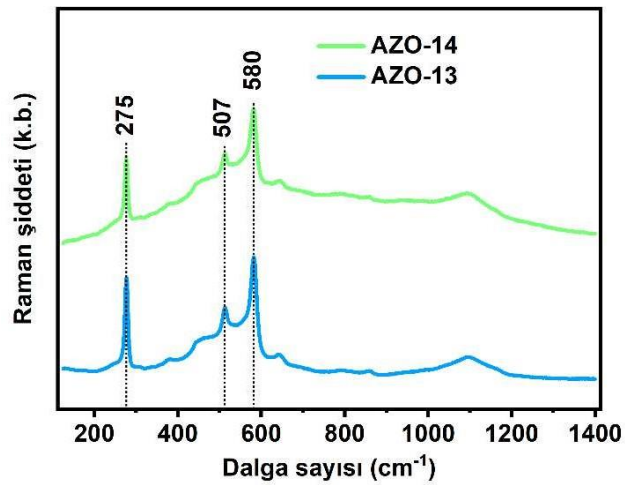
Şekil 4.9. Oda sıcaklığında 0.5 W/cm^2 (AZO-1), 1 W/cm^2 (AZO-2), 2 W/cm^2 (AZO-3) ve 4 W/cm^2 (AZO-4) RF güçlerinden büyütülen AZO ince filmlerin Raman spektrumları.



Şekil 4.10. Oda sıcaklığında 4 W/cm^2 güçle büyütülen ince filmlerin dış ortamda $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-5), $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-6) ve $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-7) sıcaklıklarda tavlama işlemi sonrası oluşan AZO ince filmlerin Raman spektrumları.



Şekil 4.11. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-8), $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-9), $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-10), $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-11) ve $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-12) alttaş sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin Raman spektrumları



Şekil 4.12. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 6 W/cm^2 güç ve 90 dakika büyütülen ince film (AZO-13) ile 3 W/cm^2 güç ve 180 dakika büyütülen ince filmlerin (AZO-14) Raman spektrumları.

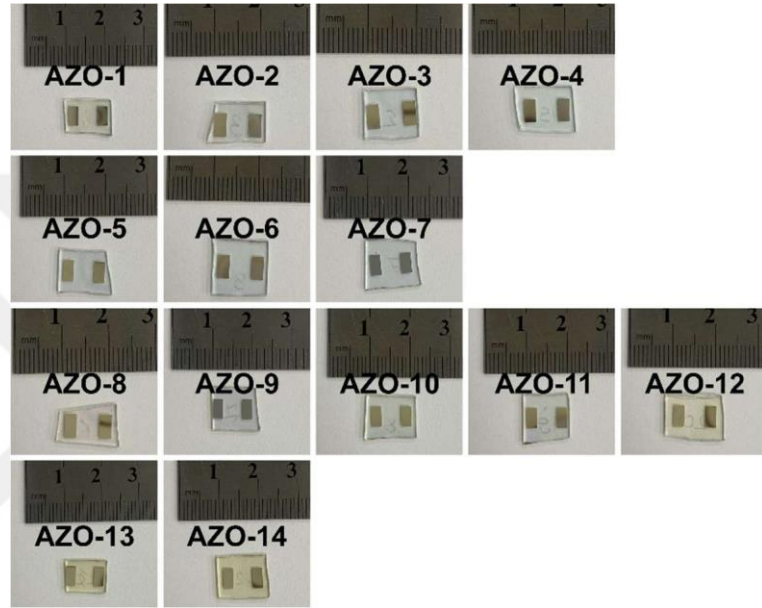
Magnetron saçırma sistemi ile farklı şartlar altında büyütülmüş AZO ince filmlerin Raman spektrumlarında ~ 275 ve ~ 580 cm^{-1} 'de yer alan karakteristik pikler gözlemlenmektedir. Ayrıca, ~ 505 cm^{-1} 'deki bir başka karakteristik pik ise AZO-4, AZO-7, AZO-8, AZO-9, AZO-10, AZO-11, AZO-13 ve AZO-14 örneklerinde gözlemlenmiştir. Şekil 4.9'da artan magnetron gücü ile ZnO'nun wurtzite yapısına gelen Raman pikleri belirgin hale gelmiş ve şiddeti artmıştır. Bununla beraber dış ortamda 450 $^{\circ}\text{C}$ 'deki tavlama işlemi ZnO'nun kristalite özelliklerini artırmıştır (Şekil 4.10). Alttaş sıcaklığının artması ile ZnO'nun wurtzite yapısı belirgin hale gelmiştir. Yine sıcaklık artışı ile ~ 275 cm^{-1} 'deki pikin şiddetindeki artış gözlemlenmiş ve 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de en büyük değerini almıştır (Şekil 4.11). Şekil 4.12'de yüksek sıcaklıklarda farklı güçlerde ve farklı sürelerde büyütülen AZO ince filmlerin Raman spektrumlarına bakıldığında her iki spektrumda da karakteristik piklerin keskin bir şekilde ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu üretilen AZO ince filmlerinin kalınlığının artmasına bağlı olarak elde edilen Raman sinyallerinin sayısındaki artış ile ilişkilendirilmiştir. Alüminyum katkılı ZnO ince filmlerinde ~ 275 , ~ 475 ve ~ 505 cm^{-1} 'de üç pikin varlığından bahsedilmektedir (Mohanty vd., 2011). Dolayısı ile ~ 475 ve ~ 505 cm^{-1} 'de gözlemlenen piklerin de AZO'ya ait olduğu tespit edilmiştir.

4.1.3. Elektriksel karakterizasyonlar

AZO ince filmlerdeki en önemli iki parametreden birisi şüphesiz yüksek elektriksel iletkenliktir. Elektriksel iletkenlik için örnek üzerinden ayrılan küçük parçalara aralarında 5 mm mesafe bulunan ve genişliği 5 mm olan iki paralel kontak alınmıştır. Alınan kontaklar Keithley 2450 sourcemeter'a bağlanmış ve Kickstart programının I - V modülü kullanılarak ölçüm alınmıştır. Elektriksel ölçüm için kesilen parçalar ve alınan kontaklar Şekil 4.13'te gösterilmektedir.

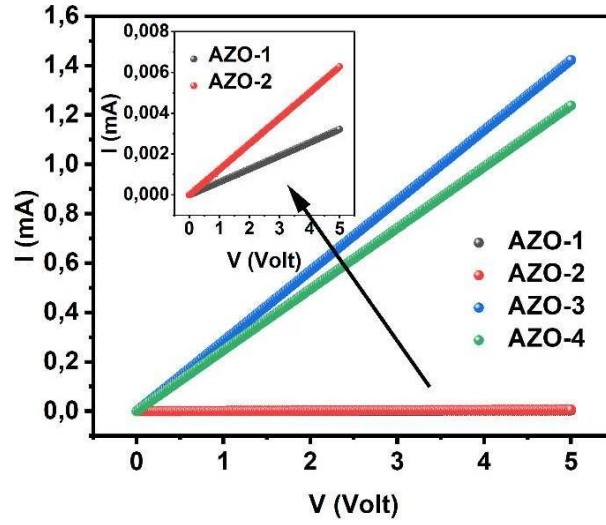
Bir malzemenin direnci, taşıyıcı konsantrasyonuna ve yük taşıyıcılarının hareketliliğine bağlıdır. AZO filmlerinde, ZnO örgüsüne alüminyumun etkili bir şekilde katkılanması, yani Al^{+3} iyonunun Zn^{+2} iyonunun yerini alması, bir yük taşıyıcısı oluşturur. Katkılama ne kadar yüksek olursa, yük taşıyıcıları da o kadar fazla olur. Ancak, tez çalışmalarında büyütülen filmlerin alüminyum içeriği sabittir ($\%2$). Bu nedenle, film kalınlığı ile daha fazla taşıyıcı üretimi olmamaktadır. XRD sonuçlarında 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de büyüyen filmlerin kristalite boyutu daha büyüktür. Bu daha az tane sınırı anlamına gelmektedir. Yük taşıyıcıları hareket ederken tane sınırlarından saçılmaya uğrarlar. Bu saçılma tane sınırlarının artmasıyla azalır. Bu durum yük taşıyıcıların hareketliliklerini

artırarak malzemenin direncinde bir azalma meydana getirir. Ayrıca, AZO'nun c-ekseni tercihli yönelimi ne kadar yüksekse, tane sınırlarında ve kristal kusurlarında taşıyıcıların saçılımının en aza indirilmesi nedeniyle tabaka direnci o kadar düşük olur (Musat vd., 2004). Tane sınırı saçılımının yanı sıra, safsızlık saçılımı da yoğun katkılı yarı iletkenlerde ($> 2\%$) önemli bir rol oynamaktadır (Nasr vd., 2010). Bu, tane sınırlarında daha fazla katkılama atomunun ayrışması nedeniyle ortaya çıkar. Safsızlık saçılımı, filmlerin direncinin artmasına neden olur. Mevcut durumda, filmler orta derecede katkılı olduğundan, tane sınırlarında Al ayrışması olasılığı daha düşüktür.

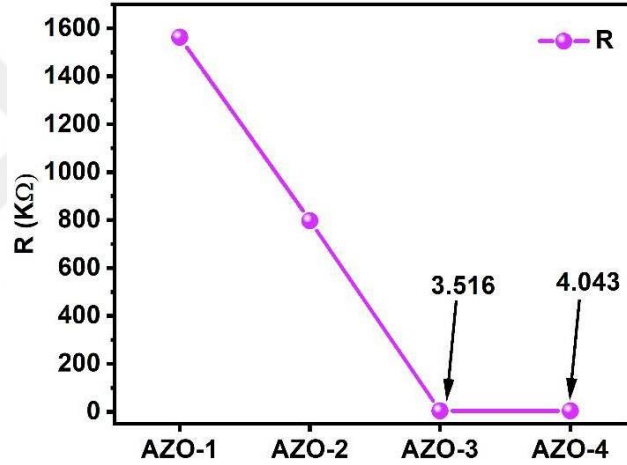


Şekil 4.13. Elektriksel ölçüm için örneklerden kesilen parçalar ve alınan Ag kontakların fotoğrafları.

Şekil 4.14 oda sıcaklığında farklı güçlerde büyütülen AZO ince filmlerin akım-gerilim grafiğini göstermektedir. $I-V$ grafiğinin doğrusal olması direncin sabit olduğunu ve omik özellik gösterdiğini doğrulamaktadır. $I-V$ grafiğinde eğimden elde edilen direnç değeri Şekil 4.15'te gösterilmektedir. Şekil 4.15'te oda sıcaklığında düşük güçlerde üretilen ince filmlerinin elektriksel direncinin $M\Omega$ mertebesinde olduğu, saçırma gücünün artmasıyla direncin azaldığı görülmektedir. Ancak yüksek güç değerlerinde bile oda sıcaklığında elde edilen direnç değerleri $k\Omega$ mertebesinde olup bu AZO için oldukça yüksek bir direnç değeridir.

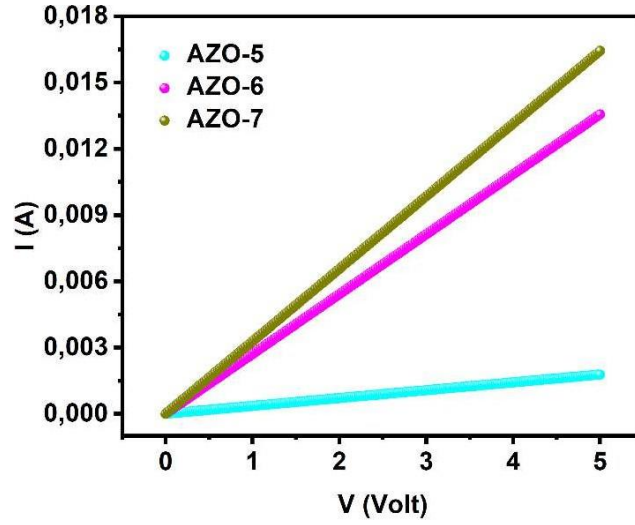


Şekil 4.14. Oda sıcaklığında 0.5 W/cm^2 (AZO-1), 1 W/cm^2 (AZO-2), 2 W/cm^2 (AZO-3) ve 4 W/cm^2 (AZO-4) RF güçlerinden büyütülen AZO ince filmlerin I - V grafikleri.

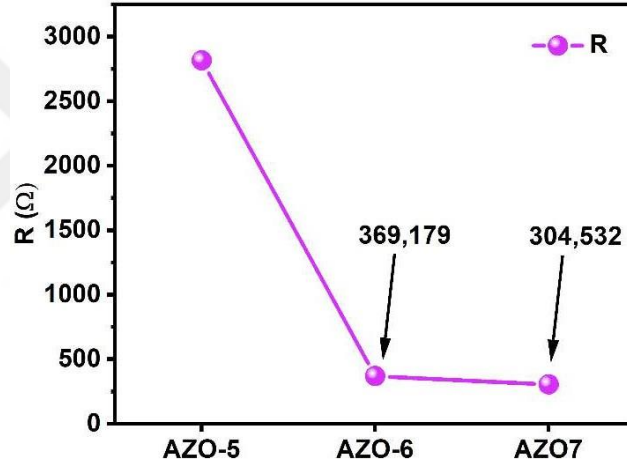


Şekil 4.15. Oda sıcaklığında 0.5 W/cm^2 (AZO-1), 1 W/cm^2 (AZO-2), 2 W/cm^2 (AZO-3) ve 4 W/cm^2 (AZO-4) RF güçlerinden büyütülen AZO ince filmlerin 0.5 cm aralığındaki direnç değerleri.

Şekil 4.16'da dış ortamda tavlanan AZO ince filmlerin akım-gerilim grafikleri görülmektedir. Dirençlerin dış ortamda tavlama ile azaldığı ve özellikle tavlama sıcaklığının $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkması ile önemli bir düşüş sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 4.17). Bunun rağmen ince filmlerin direnci $300 \text{ } \Omega$ üzerinde tespit edilmiştir.

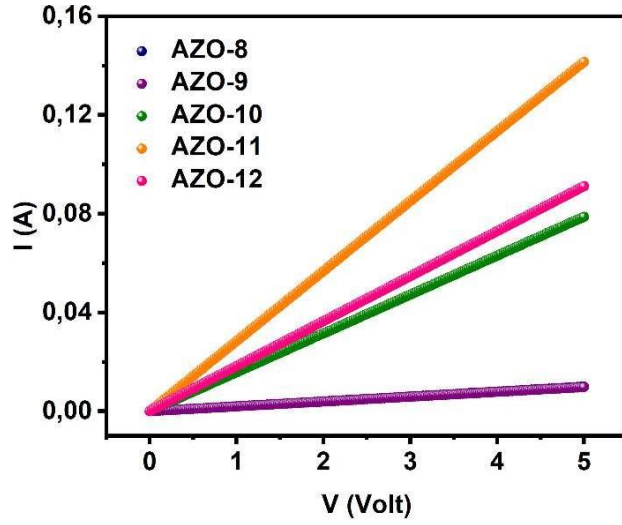


Şekil 4.16. Oda sıcaklığında büyütülen ve dış ortamda 350 °C (AZO-5), 400 °C (AZO-6) ve 450 °C (AZO-7) sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanan ince filmlerin *I-V* grafikleri.

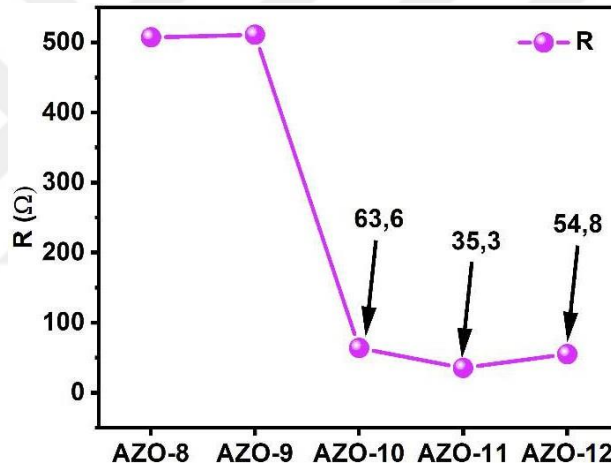


Şekil 4.17. Oda sıcaklığında büyütülen ve dış ortamda 350 °C (AZO-5), 400 °C (AZO-6) ve 450 °C (AZO-7) sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanan ince filmlerin 0.5 cm aralığındaki direnç değerleri.

Şekil 4.18 AZO büyütme esnasında altaşa uygulanan sıcaklık işleminin AZO ince filmlerin elektriksel özelliklerinde nasıl bir değişime sahip olduğunu göstermektedir. Altaş sıcaklığı arttıkça direnç değerleri azalmış en küçük direnç değeri 500 °C sıcaklıkta büyütülen AZO ince filmde $\sim 35.2 \Omega$ değeri ile tespit edilmiştir (Şekil 19). Bu değer FTO ve ITO gibi TCO'ların dirençlerden daha yüksek olmasına rağmen aynı mertebededir. Grafikler, AZO ince filmlerin TCO özelliklerinde büyümesi için en uygun sıcaklığın 500 °C olduğunu göstermektedir. AZO-11 kristalite boyutunun artmasına bağlı olarak yük taşıyıcı saçılımının tane sınırlarında azalması sonucu malzeme direncinin azalması düşüncesini de desteklemektedir.

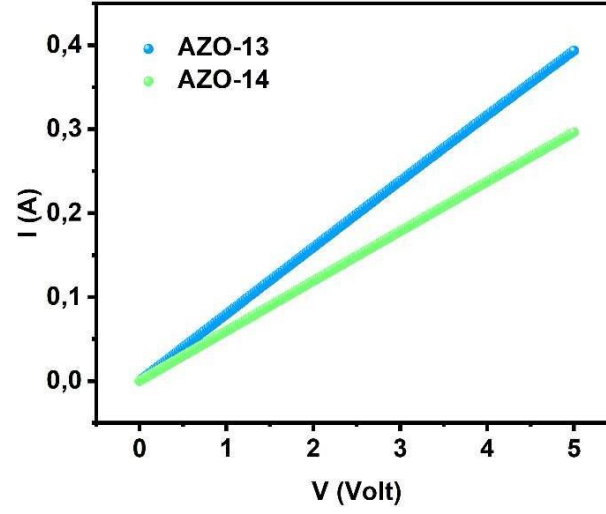


Şekil 4.18. 200 °C (AZO-8), 300 °C (AZO-9), 400 °C (AZO-10), 500 °C (AZO-11) ve 550 °C (AZO-12) alttaş sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin *I-V* grafikleri.

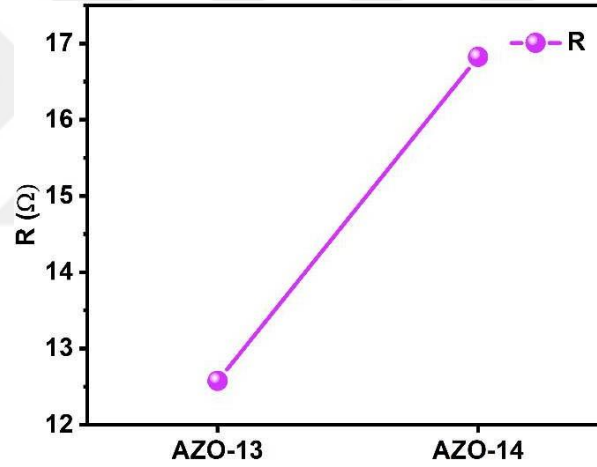


Şekil 4.19. 200 °C (AZO-8), 300 °C (AZO-9), 400 °C (AZO-10), 500 °C (AZO-11) ve 550 °C (AZO-12) alttaş sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin 0.5 cm aralığındaki direnç değerleri.

Şekil 4.20 düşük güç ve uzun zaman ile yüksek güç ile kısa zamanda büyütülen AZO ince filmlerin elektriksel özelliklerini göstermektedir. Her iki örnek için de dirençler arasında çok büyük farklar olmasa da yüksek güç ile yapılan üretimlerin daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.21).



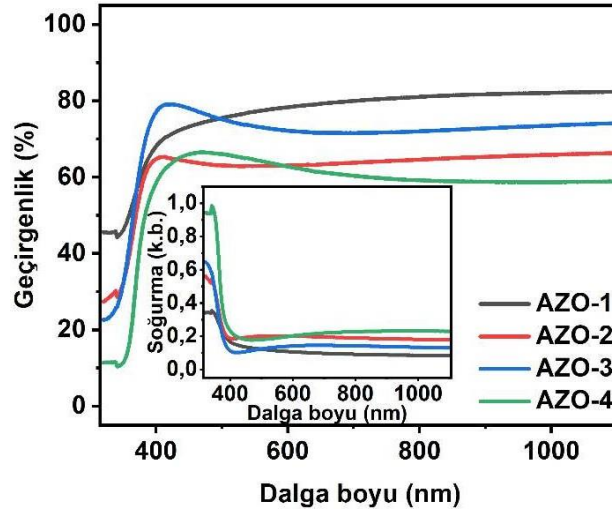
Şekil 4.20. 500 °C sıcaklıkta 6 W/cm² güç ve 90 dakika büyütülen ince film (AZO-13) ile 3 W/cm² güç ve 180 dakika büyütülen ince filmlerin (AZO-14) I-V grafikleri.



Şekil 4.21. 500 °C sıcaklıkta 6 W/cm² güç ve 90 dakika büyütülen ince film (AZO-13) ile 3 W/cm² güç ve 180 dakika büyütülen ince filmlerin (AZO-14) 0.5 cm aralığındaki direnç değerleri.

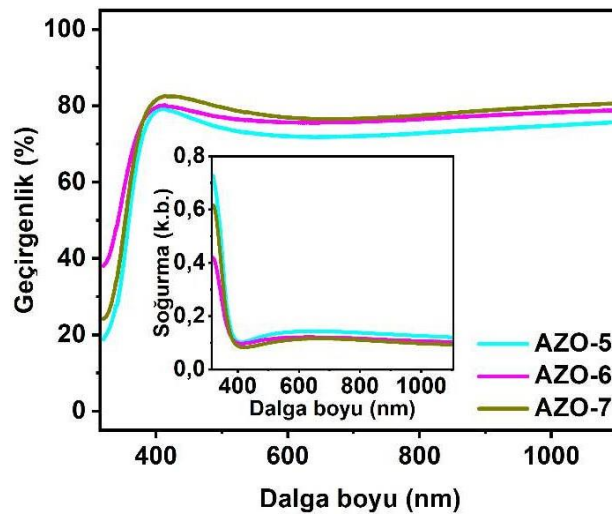
4.1.4. Optik karakterizasyonlar

AZO ince filmlerde istenen bir diğer özellik ise özellikle görünür bölgedeki yüksek optik geçirgenliktir. Büyütülen ince filmlerin optik geçirgenlikleri 320-1100 nm aralığında incelendiğinde Şekil 4.22-25 arasındaki spektrumlar elde edilmiştir.



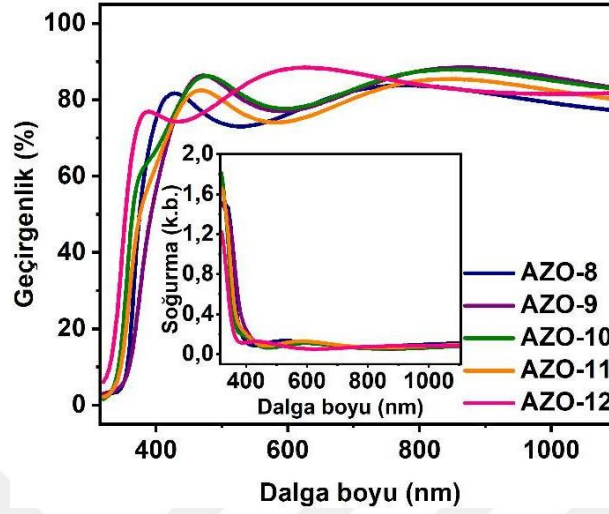
Şekil 4.22. Oda sıcaklığında 0.5 W/cm^2 (AZO-1), 1 W/cm^2 (AZO-2), 2 W/cm^2 (AZO-3) ve 4 W/cm^2 (AZO-4) RF güçlerinden büyütülen AZO ince filmlerin optik geçirgenlikleri.

Şekil 4.22 incelendiğinde düşük magnetron gücünün daha saydam ince filmler oluşturduğu görülmektedir. Magnetron gücünün artışı ile saydamlıkta $\sim\%25$ 'e varan bir azalma olmuştur. Şekil 4.23'te ise dış ortamda tavlanan AZO ince filmlerin optik geçirgenlik grafikleri görülmektedir. Dış ortamda tavlama işlemi optik geçirgenliği artırmaktadır. En yüksek geçirgenlik $\sim\%80$ 'e yakın olup $450 \text{ }^\circ\text{C}$ dış tavlama ile elde edilmiştir. AZO ince filmlerde üretim tekniklerine bağlı olarak farklı geçirgenlikler oluşabilmektedir. Bu geçirgenlikler $\%75$ - $\%85$ aralığında olup 400 ve $450 \text{ }^\circ\text{C}$ dış tavlama ile elde edilen örnekler bu sınırların içinde yer almaktadır.



Şekil 4.23. Oda sıcaklığında büyütülen ve dış ortamda $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-5), $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-6) ve $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (AZO-7) sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanan ince filmlerin optik geçirgenlikleri.

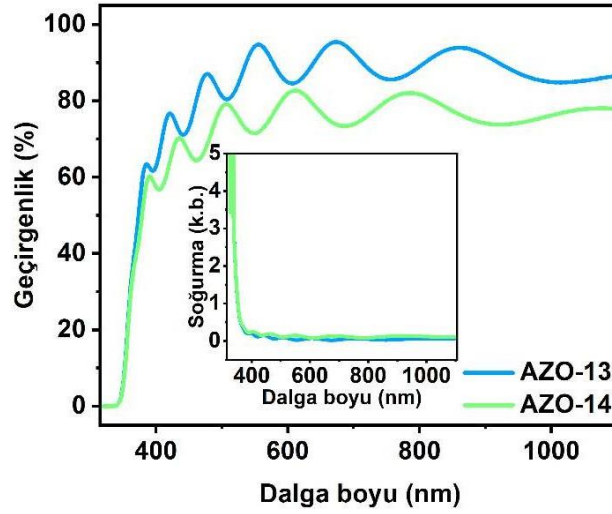
Şekil 4.24 AZO ince film büyütme sıcaklığı ile optik geçirgenlik arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 4.24. 200 °C (AZO-8), 300 °C (AZO-9), 400 °C (AZO-10), 500 °C (AZO-11) ve 550 °C (AZO-12) alttaş sıcaklıklarında büyütülen AZO ince filmlerin optik geçirgenlikleri.

Şekil 4.24 incelendiğinde 200 ve 300 °C alttaş sıcaklığında büyütülen ince filmlerin geçirgenliklerinin neredeyse aynı olduğu alttaş sıcaklığının artmasıyla beraber geçirgenlikte hafif bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Alttaş sıcaklığı 550 °C'ye çıktığında ise geçirgenlikte bir artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Grafikler incelendiğinde AZO-8, AZO-9, AZO-10 ve AZO-11 örneklerinin birbirine yakın davranış sergilemeleri ince film kalınlıklarının birbirine yakın olduğunu da göstermektedir. Ancak 550 °C'de büyütülen ince filmin spektrumundaki farklılığın ince filmin kalınlığındaki değişimden de kaynaklanabileceğini düşündürmüştür. Yapılan diğer analizlerle beraber değerlendirildiğinde 550 °C alttaş sıcaklığı AZO ince filmin büyümesini değiştirmektedir.

Şekil 4.25 ise düşük güç ve uzun sürede büyütülen AZO ince film ile yüksek güç kısa zamanda büyütülen AZO ince filmin optik geçirgenliklerini göstermektedir.



Şekil 4.25. 500 °C sıcaklıkta 6 W/cm² güç ve 90 dakika büyütülen ince film (AZO-13) ile 3 W/cm² güç ve 180 dakika büyütülen ince filmlerin (AZO-14) optik geçirgenlikleri.

Şekil 4.25 yüksek güçle büyütülen AZO ince filmlerin görünür bölge içinde %80 üzeri bir geçirgenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte düşük güç uzun sürede büyütülen ince filmlerin optik geçirgenliğinin daha düşük olduğunu göstermiştir. Bir filmin optik geçirgenliği, yüzey morfolojisine büyük ölçüde bağlıdır. Düşük güç üretimlerinin film yüzeyinde saçılmaları artıracak morfolojiye neden olacağı düşünülmüştür. Bu sonuçlar yüksek alttaş sıcaklığında düşük güçte yapılan üretimlerin uygun olmadığını göstermiştir.

AZO ince film optimizasyonuna ilişkin çalışmalar göstermiştir ki magnetron saçtırma sisteminde yapılan en iyi üretimler yüksek magnetron gücünde (6 W/cm² kullanılan sistem için en yüksek güç değeri), 500 °C alttaş sıcaklığında ve düşük biriktirme basıncında (<3x10⁻³ Torr) ticari FTO ve ITO'nun sahip olduğu özelliklere yakın özelliklerde TCO üretmek mümkündür.

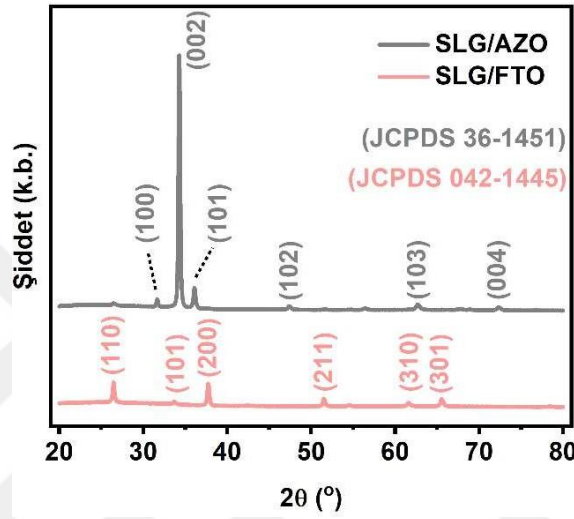
4.2. AZO İnce Filmlerin SLG Alttaş Üzerine Büyütülmesi ve Karakterizasyonları

Optimizasyonu yapılan AZO ince filmler TCO olarak kullanılmak üzere üzerindeki FTO tabakası aşındırılmış soda lime glass (SLG) üzerine büyütülmüştür. Bunun için Bölüm 3.2'deki süreç uygulanmıştır. Üzerine AZO büyütülecek SLG'ler magnetron saçtırma sistemine yerleştirilmeden önce 20 dakika UV-O₃'da bekletilmiştir. Bu sayede alttaş yüzeyinde malzeme tutunumunun artması sağlanmıştır. Magnetron saçtırma sistemine yerleştirilen alttaşlar en iyi AZO büyütme optimizasyonu olan 500 °C sıcaklığa çıkarılmış ve ~2-3x10⁻³ Torr biriktirme basınç aralığında 6 W/cm² magnetron

gücünde 90 dakika süresince kaplanmıştır. Büyütülen AZO filmlerin ve kontrol hücrelerinde kullanılacak FTO filmlerin karakterizasyonları yapılmıştır. SLG/AZO ve SLG/FTO için yapısal, morfolojik, topografik ve optik analizler yapılmıştır.

4.2.1. X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri

SLG üzerine büyütülen AZO filmin ve ticari FTO'nun XRD sonuçları Şekil 4.26'da gösterilmektedir.

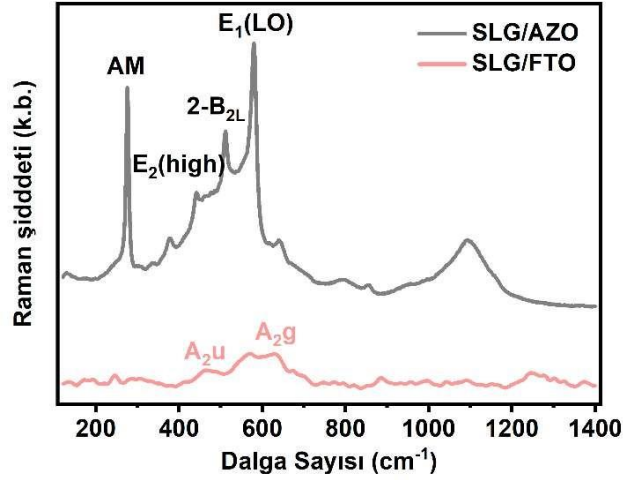


Şekil 4.26. SLG/AZO ve SLG/FTO örneklerinin XRD analizleri

Şekil 4.26'da büyütülen AZO ince filmin kristal yapısının wurtzite yapıda olduğu ve optimizasyon sürecinde elde edilen XRD piklerine benzediği görülmektedir. Bununla birlikte tercihli yönelim piki olan (002) pikinin her iki tarafında pikler gözlemlenmektedir. Bu pikler de yine wurtzite ZnO yapısına ait olup filmin kalınlığının artması sonucu ortaya çıkmışlardır. Elde edilen XRD desenindeki pikler JCPDS 36-1451 ile uyumludur. FTO pikleri ise JCPDS 042-1445 ile uyumlu olup pik şiddetleri AZO'nun pik şiddetlerinden daha düşük kalmıştır. Bu film kalınlığının ve kristalliğinin AZO'ya göre daha düşük olduğunu göstermektedir.

4.2.2. Raman spektroskopisi analizleri

Şekil 4.27, SLG üzerindeki AZO ve FTO filmlerin Raman spektroskopisi analizlerini göstermektedir. SLG/AZO'nun Raman spektrumu Şekil 4.12'deki örneklerin Raman spektrumu ile örtüşmektedir.

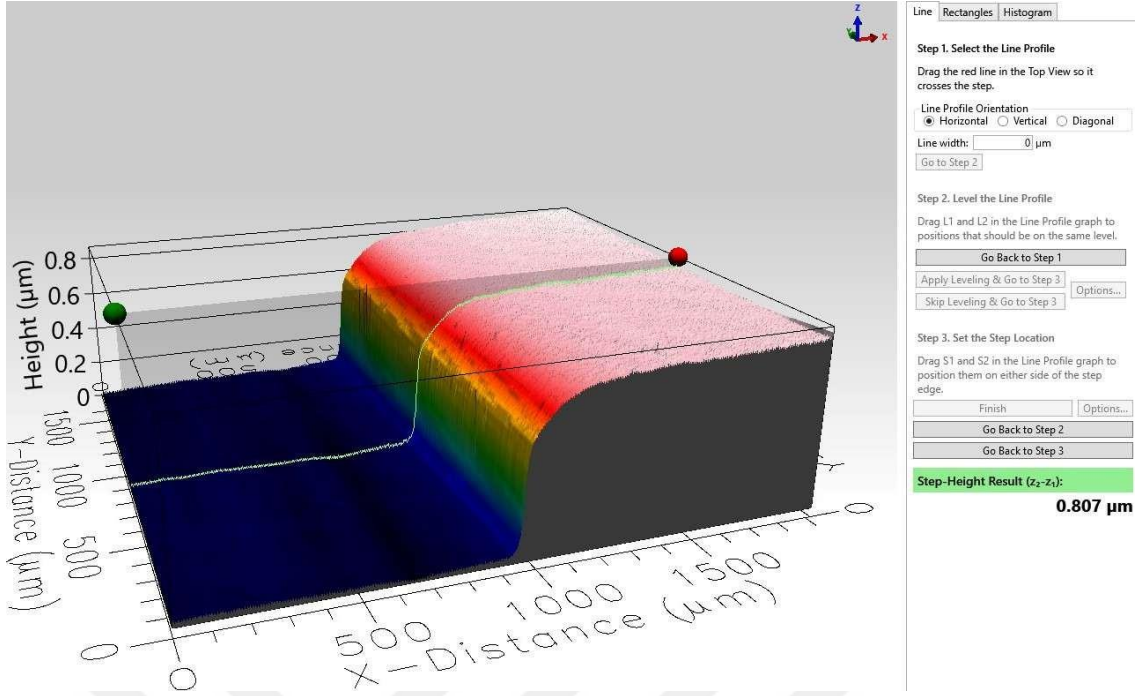


Şekil 4.27. SLG/AZO ve SLG/FTO örneklerinin XRD analizleri

Isıl işlem, $E_2(\text{high})$ pikinin yoğunluğunu azaltırken, $E_1(\text{LO})$ pikinin yoğunluğunu eş zamanlı olarak artırır. İki pik arasındaki oran, örgü içindeki oksijen boşluklarının miktarı ile ilişkilidir (Russo vd., 2014). AZO ince film malzemelerdeki sarı rengin kaynağı da bu oksijen eksikliğidir. ZnO normalde beyaz bir malzeme olup ısıl işlem veya Al katkısı ile meydana getirilen oksijen eksikliği sonucu açık sarı bir renk alır (Quang vd., 2006). AZO ince filmlerde altta sıcaklığı ile artan ve film kalınlığı ile daha da belirgin hale gelen anormal modun (AM) şiddetinde artış görülmektedir. Nokta kusurlarından birisi olan ara yer kusurları (interstiseller) bir veya iki atomlu bir alanda olsa da varlığı daha geniş olarak hissedilir. AM şiddetinin artışı çinko interstisellerinin miktarının arttığını göstermektedir. Ayrıca oksijen boşluklarındaki artış, n-tipi malzemede elektron tuzakları olan oksijen interstisellerine de yol açabilir. SLG/AZO örneğindeki alüminyumun varlığının bu modun sinyal gücünü etkilemiş olabileceği de düşünülebilir. SLG/FTO örneğinde ise literatürde de olduğu gibi belirgin bir Raman piki gözlemlenmemiş olup A_{2u} ve A_{2g} piklerin varlığı gözlemlenmiş olup FTO'yu meydana getiren SnO_2 'ye atfedilmiştir.

4.2.3. SLG/AZO için kalınlık analizi

SLG üzerine büyütülen AZO film için yaklaşık kalınlık değeri optik profilometre kullanılarak elde edilmiştir. Filmetrics Profilm 3D cihazı kullanılarak bir kenarı maskelenmiş altta üzerine büyüyen ince filmdeki optik girişim deseninin matematiksel analizi AZO ince filmin tahmini kalınlığı hesaplanmıştır. Şekil 4.28 optik profilometreden alınan görüntüyü ve ölçülen kalınlığı göstermektedir.

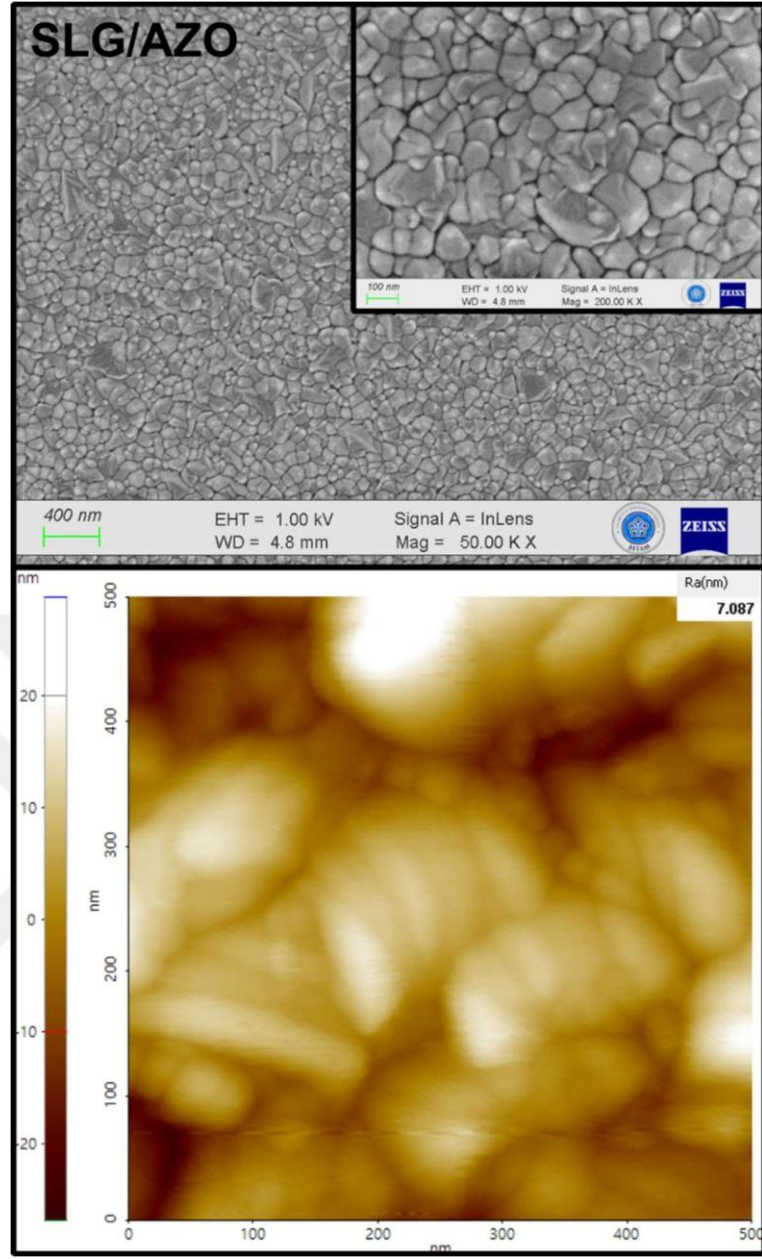


Şekil 4.28. Optik profilometre ile AZO ince filmin kalınlığının ölçümü.

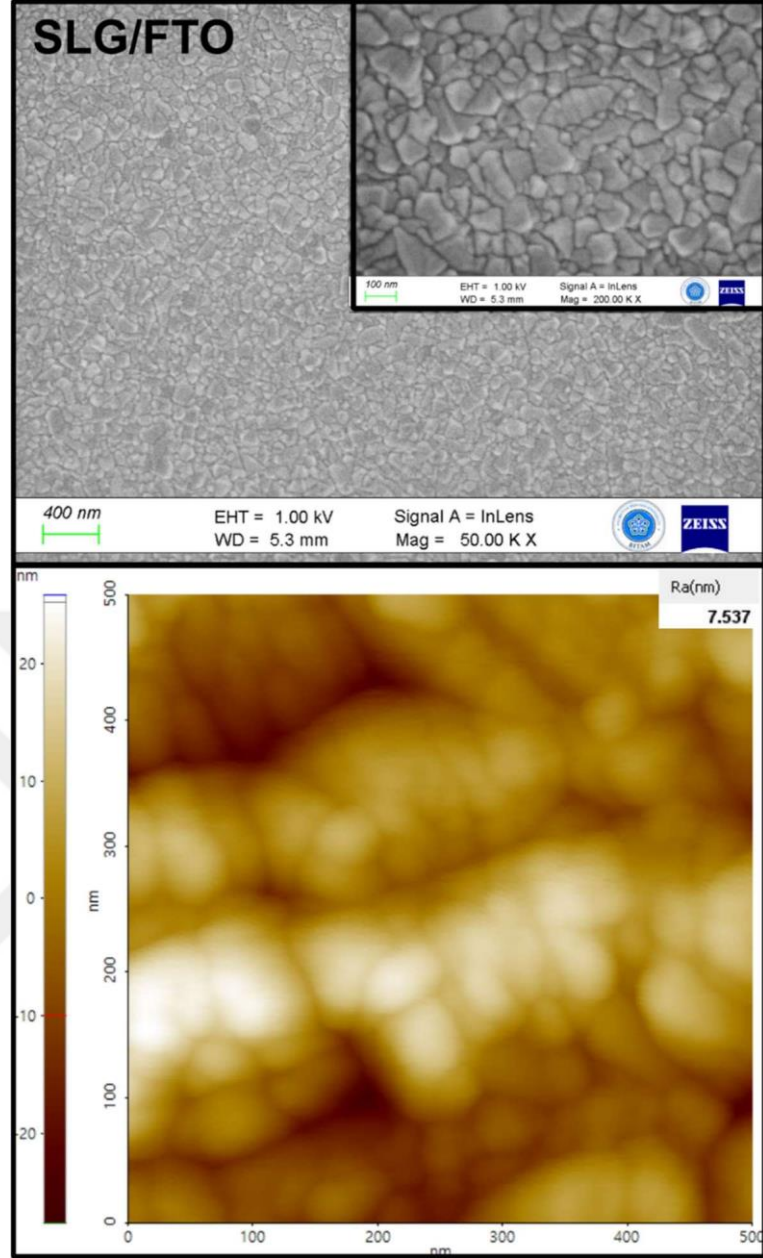
Şekil 4.28 referans alınarak büyütülen AZO filmlerin kalınlıklarının ~800 nm olduğu tespit edilmiştir. Ticari AZO filmlerin kalınlıkları ise ~1 µm kalınlığındadır.

4.2.4. FESEM ve AFM analizleri

AZO ve FTO ince filmin morfolojik karşılaştırmasını yapmak için FESEM analizleri yapılmıştır. Yine yüzeylerin topolojik haritalandırılması da AFM kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.29'da ve Şekil 4.30'da SLG/AZO ve SLF/FTO ince filmlerin yüzey morfolojileri ve topolojik görüntüleri sunulmuştur. 50K ve 200K ile alınan FESEM görüntülerinde her iki ince film de benzer morfolojiye sahiptir. Filmler homojen, sürekli, yoğun ve gözeneksiz bir yapıdadır. Film yüzeyi pürüzlü görünmekte olup, AZO ince filmdeki taneciklerin daha belirgin olmasına rağmen TCO özelliklerini olumsuz etkileyecek derin tane sınırlarına sahip olduğu göze çarpmaktadır. AFM görüntülerinde de her iki yapı da SEM görüntülerine benzer topografyalar sunmuştur. Bununla birlikte yüksek güç ile saçtırılan filmlerde ortalama pürüzlüğün daha fazla olduğu bilinmektedir (Chang vd., 2000). Yüksek güçlerde saçtırmada, parçacıklar büyüyen filmin yüzeyindeki denge bölgelerine yayılmak için yeterli kinetik enerjiye sahiptir ve bu da yoğun ve kusursuz filmlerin oluşmasına yol açar. Mohanty ve arkadaşları 200 W'lık RF magnetron saçtırma kullanılarak büyütülen 750 nm kalınlığındaki AZO ince filmin yüzeyinin piramidal görünümünü bildirmiştir (Mohanty vd., 2011).



Şekil 4.29. SLG/AZO örneğinin FESEM ve AFM görüntüleri.

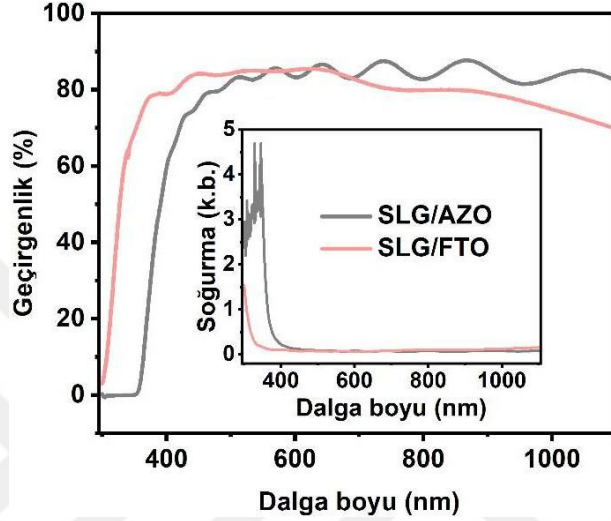


Şekil 4.30. SLG/FTO örneğinin FESEM ve AFM görüntüleri.

4.2.5. Optik karakterizasyonlar

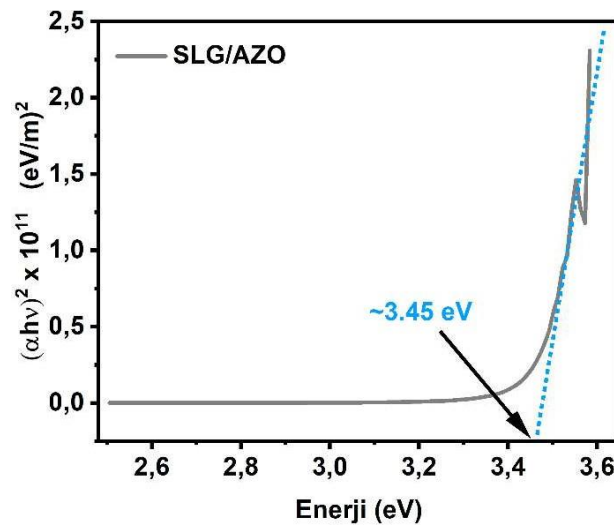
Şekil 4.31, SLG/AZO ve SLG/FTO ince filmlerin 300-1100 nm aralığındaki optik geçirgenliğini göstermektedir. Magnetron saçtırma yöntemi ile üretilen SLG/AZO filmin geçirgenlik değeri farklı biriktirme yöntemleri ile hazırlanan SLG/AZO ince filmlerin literatürdeki geçirgenlik değerleri (Caglar vd., 2008; Hou vd., 2013; Laghfour vd., 2015; Minami, 2000) ile benzerlik göstermekte olup görünür spektrum için ~%80'dir. SLG/AZO'nun optik geçirgenliği SLG/FTO ile karşılaştırıldığında ise UV bölgede (~350 nm altı) neredeyse opak davranış sergileyen SLG/AZO 400 nm'den sonra %70 ve 450 nm'den sonra %80'e varan geçirgenlik sergilemekte olup, bu değeri 1100 nm'ye kadar

korumaktadır. SLG/FTO'nun geçirgenliği 300 nm'den sonra hızla artmaya başlayarak ~400 nm'de %80 değerine kadar ulaşmıştır. Ancak, bu geçirgenlik değeri ~700 nm'den sonra neredeyse lineer bir azalış sergileyerek 1100 nm'de ~%70 değerinin altına kadar gerilemiştir. Bu durum AZO ince filmin yakın kızılötesi (NIR) bölgede daha geçirgen iken UV bölgede daha az geçirgen FTO'nun da UV bölgede daha geçirgen iken NIR bölgede daha az geçirgen olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.31. SLG/AZO ve SLG/FTO örneklerinin optik geçirgenlikleri.

SLG/AZO ince filmin doğrudan optik bant aralığı değeri, yüksek absorban bölgesinde $(\alpha h\nu)^2$ ile $h\nu$ (Tauc grafiği) arasında bir grafik çizilerek elde edilmiştir (Şekil 4.32). Grafiđin doğrusal kısmını x-eksenine ($h\nu$ eksenine) ekstrapole ederek, AZO ince filmin bant aralığı (E_g) hesaplanmıştır. Magnetron saçırma sisteminde büyütölmüş AZO ince filmin optik enerji bant aralığı değeri ~3.45 eV olup, literatürdeki değerlere (Chang vd., 2000; Hou vd., 2013; Kaur vd., 2015; K. H. Kim vd., 1997) oldukça yakındır.



Şekil 4.32. SLG/AZO örneğinin optik bant aralığının Tauc çizimi ile hesaplanması. (İnce film kalınlığı Şekil 4.28'den hareketle 807 nm olarak alınmıştır.)

4.3 SLG/AZO ve SLG/FTO Üzerine TiO₂ Tabakası Büyütülmesi ve Karakterizasyonları

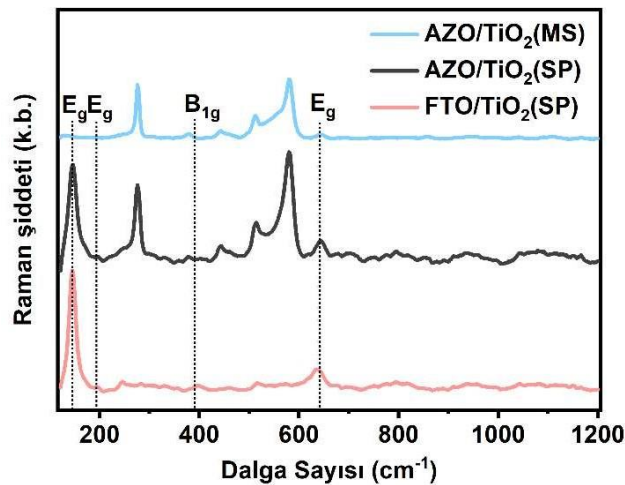
SLG/AZO üzerine n-i-p mimaride perovskit güneş hücresi inşa edebilmek için bir ETL tabakasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tabaka sıklıkla TiO₂ veya SnO₂'dir. Tez çalışmasında TiO₂ ETL tabakası AZO ince film üzerine iki farklı şekilde büyütülmüştür. Bunlardan ilki spre piroliz yöntemi diğeri ise magnetron saçtırma sistemi kullanılarak TiO₂ ince film büyütülmesidir. Büyütülen TiO₂ tabakaları c-TiO₂ olup üzerine mp-TiO₂ tabakası büyütülmemiştir. Bu şekilde AZO üzerinde kalınlığı ~15-30 nm aralığında iki farklı yöntemle hazırlanmış TiO₂ tabakası oluşturulmuştur. Tez çalışmasında kontrol hücresini oluşturacak olan FTO üzerinde de sadece spre piroliz yöntemi ile TiO₂ ince filmi büyütülmüştür. AZO ve FTO üzerinde büyüyen TiO₂ tabakalarının yapısal özellikleri Raman spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. XRD kullanılmamasının sebebi alta yüksek yönelime sahip bir kristal yapının bulunması ve TiO₂'ye ait çıkması olası pikleri baskılanmasıdır. AZO üzerinde büyüyen TiO₂ ETL tabakalarının optik geçirgenliğe etkisi yine UV-Vis spektrometresiyle incelenmiştir. Yine ince film morfolojik ve topolojik olarak FESEM ve AFM ile incelenmiştir.

4.3.1. Raman spektroskopisi analizleri

Şekil 4.33 FTO/TiO₂(SP), AZO/TiO₂(SP) ve AZO/TiO₂(MS) örneklerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Analiz için kullanılan Raman sistemi konfokal

mikroskoba sahip olup yüzey üzerindeki TiO₂ tabakasından daha hassas sinyal alabilmektedir.

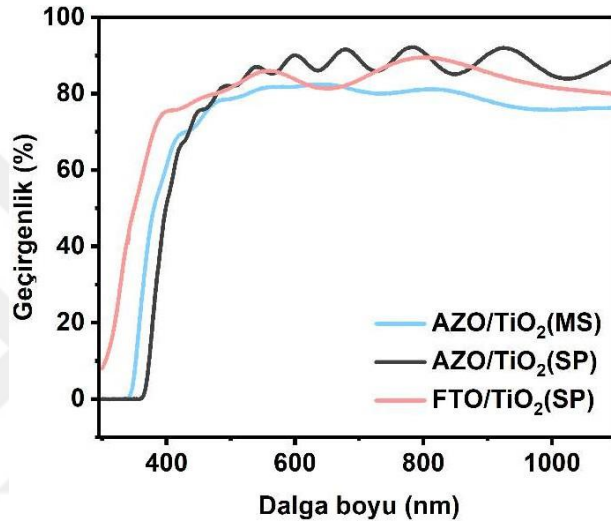
Yapılan çalışmalar anataz TiO₂'de 15 optik modun varlığının olduğunu ortaya koymuştur. Bu modlar arasında A_{1g}, B_{1g} ve E_g Raman aktiftir (Sekiya vd., 2001). Anataz faz için karakteristik pikler tipik olarak 144 cm⁻¹'de bulunan ana saçılma E_g bandı, 195 cm⁻¹'de bulunan E_g bandı, 396 cm⁻¹'de bulunan B_{1g} bandı ve 637 cm⁻¹'de bulunan E_g bandıdır. AZO ve FTO üzerine büyütülen TiO₂ ETL tabakasının Raman spektroskopisi göstermiştir ki spreylendirilme ile büyütülen TiO₂ ince filmler anataz faza sahiptir. Her ikisinde de özellikle 144 cm⁻¹ ve 637 cm⁻¹'de gözlemlenen E_g pikleri açıkça görülmektedir. Bununla birlikte magnetron saçtırma sistemi ile büyütülen TiO₂ tabakasından, anataz faza ait sadece 637 cm⁻¹'de gözlemlenen E_g pikinde şiddeti düşük bir belirginlik olup diğer pikler gözlemlenememiştir. Bu durum büyütülen TiO₂ ETL tabakalarından spreylendirilme ile büyütülen ince filmlerin anataz faza sahip olduğunu magnetron saçtırma sisteminde büyütülenince filmin ise hem kalınlığının çok az olduğunu hem de anataz fazın oluşmadığı tespit edilmiştir. Bunun temel nedeni olarak da magnetron saçtırma sisteminde büyütülen TiO₂ ince filminin düşük sıcaklıkta üretilmesi buna karşın spreylendirilme yönteminde büyütülen TiO₂ ince filmlerin büyütme sonrası dış ortamda 450 °C'de bir süre bekletilerek kristallenmesi olduğu düşünülmüştür. Bununla birlikte hem AZO/TiO₂(SP) hem de AZO/TiO₂(MS) örneklerinin her ikisinde de AZO filme ait Raman sinyalleri, TiO₂ tabakasının kalınlığının çok az olmasından dolayı spektrumda baskın şekilde görülmektedir.



Şekil 4.33. AZO ve FTO TCO'ların üzerine büyütülen TiO₂ ince filmlerinin Raman spektrumları.

4.3.2. Optik karakterizasyonlar

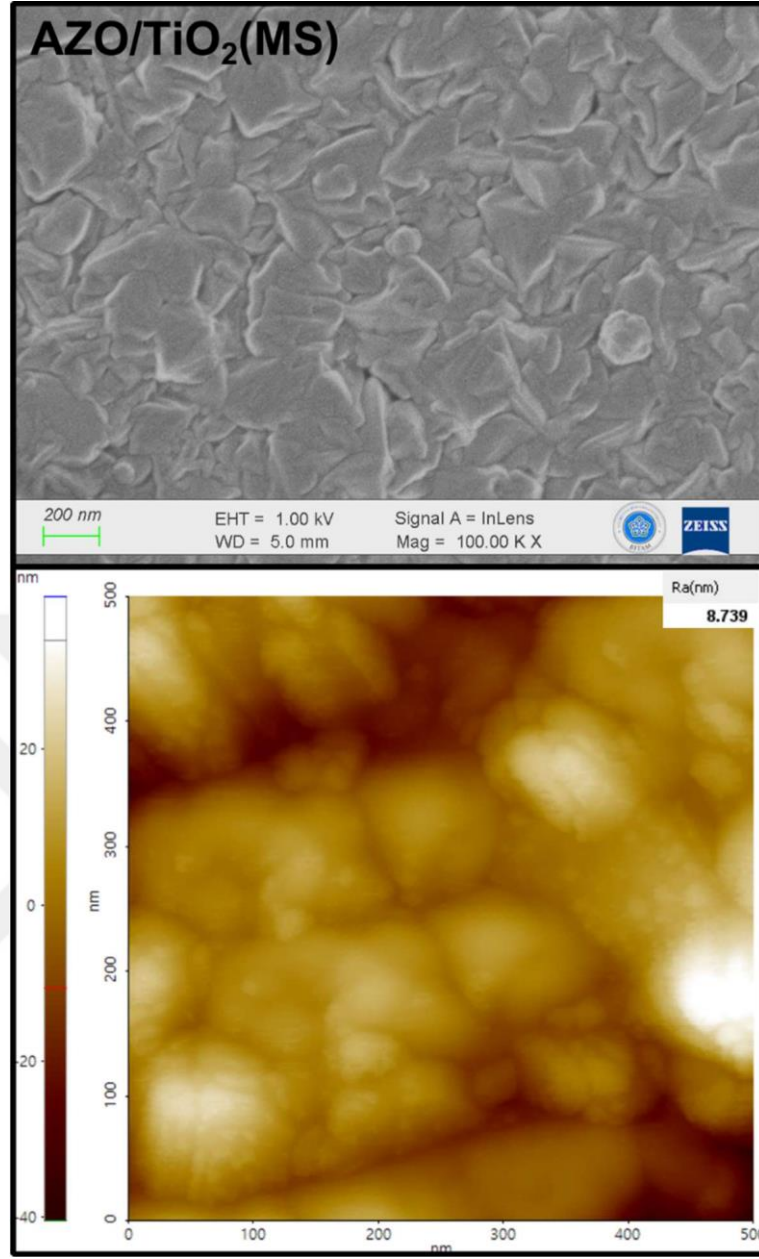
Şekil 4.34. FTO/TiO₂(SP), AZO/TiO₂(SP) ve AZO/TiO₂(MS) örneklerinin optik geçirgenlik grafiklerini göstermektedir. FTO filme TiO₂ kaplanması ile geçirgenliklerinde küçük bir artış meydana gelmiştir. Magnetron saçırma sisteminde TiO₂ ince filmin AZO film üzerinde büyütülmesi genel olarak geçirgenliğinde bir azalma meydana getirirse de daha geniş bir UV soğurum bölgesinin genişlemesine neden olmuştur. AZO üzerine spreylendirilme yöntemi ile TiO₂ büyütülmesi optik geçirgenliği artırarak %80 üzeri bir geçirgenliğe neden olmuştur.



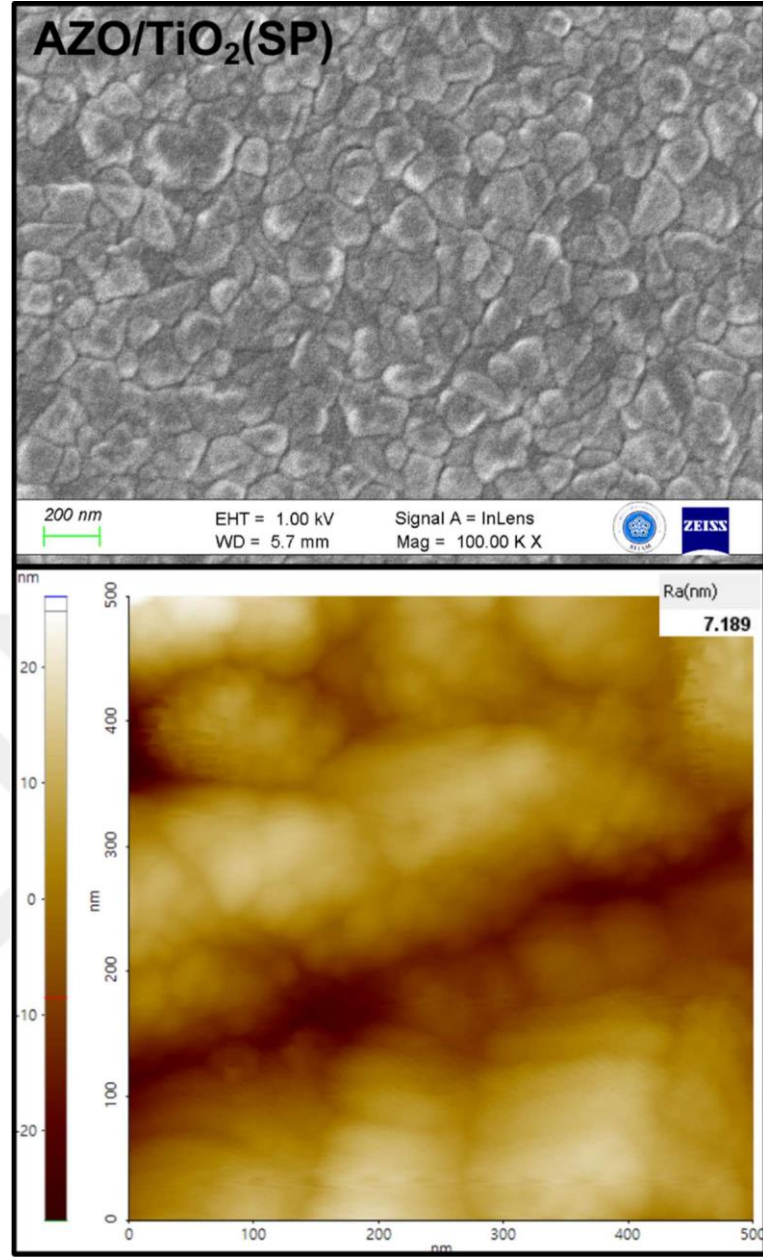
Şekil 4.34. AZO ve FTO TCO'ların üzerine büyütülen TiO₂ ince filmlerinin optik geçirgenlikleri.

4.3.3. FESEM ve AFM analizleri

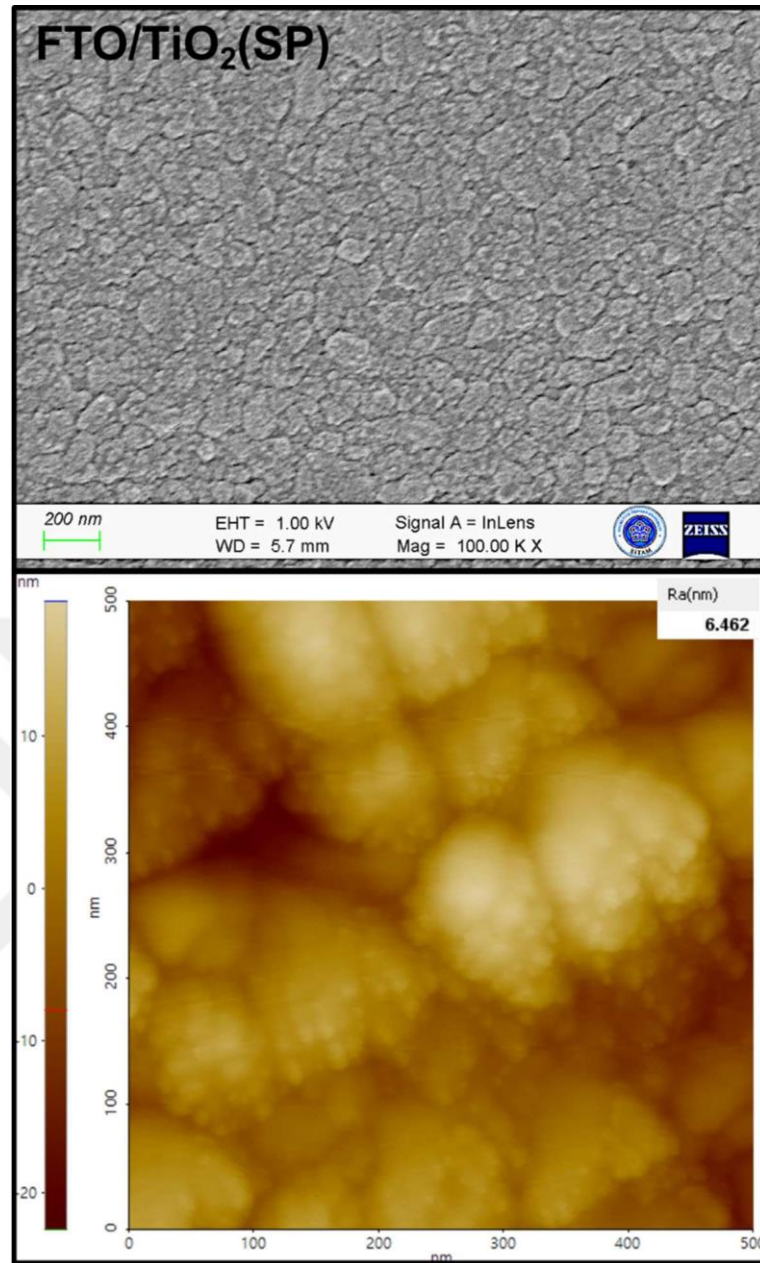
Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37 sırasıyla AZO/TiO₂(MS), AZO/TiO₂(SP) ve FTO/TiO₂(SP) örneklerinin 100K büyütme altında FESEM ve AFM görüntülerini göstermektedir. TiO₂ tabakası çok ince bir tabaka olduğundan FESEM analizlerinde AZO ve FTO ince film tabakalarının morfolojilerine yakın görüntüler elde edilmiştir. Ancak magnetron saçırma sistemi ile TiO₂ tabakası büyütüldüğünde AZO üzerindeki taneciklerin daha keskin uçlara sahip taneciklere dönüştüğü gözlemlenmiştir. Yine FESEM görüntülerinde çok küçük parçacıkların tanecik üzerine yerleştiği de gözlemlenmiştir. Bu durum AFM görüntüleri ile de desteklenmiştir.



Şekil 4.35. AZO/TiO₂(MS) örneğinin FESEM ve AFM görüntüleri.



Şekil 4.35. AZO/TiO₂(SP) örneğinin FESEM ve AFM görüntüleri.



Şekil 4.35. FTO/TiO₂(SP) örneğinin FESEM ve AFM görüntüleri.

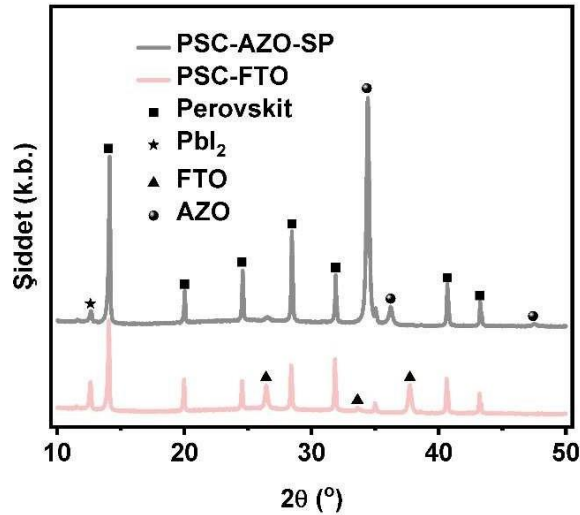
4.4. Güneş Hücresi Karakterizasyonları

Tez çalışmasının son aşamasında, iletken oksit tabakası olarak sentezlenen AZO filmlerin PSC mimarisinde kullanımı değerlendirilmiş ve bu yapıların TCO alternatifi olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda Bölüm 3.3, 3.4 ve 3.5'te detaylandırıldığı üzere TiO₂ ile kaplanmış TCO yapılarının üzerine aynı şartlarda sırasıyla perovskit tabakası, Spiro-OMeTAD HTL tabakası ve Ag metal kontaklar alınarak güneş hücreleri hazırlanmıştır. AZO filmler üzerine iki farklı TiO₂ kaplama yöntemi kullanılmasına rağmen magnetron saçırma yöntemi ile büyütülen TiO₂ ince filmin yapısal olarak anataz faz oluşturamaması ve optoelektronik özelliklerinin hücre

için yetersiz olmasından dolayı hücre üretimi kısmında sadece FTO ve AZO üzerine spreysel piroliz ile büyütülen TiO_2 ETL tabakaları kullanılarak devam edilmiştir.

4.4.1. Perovskit filmlerin yapısal analizi

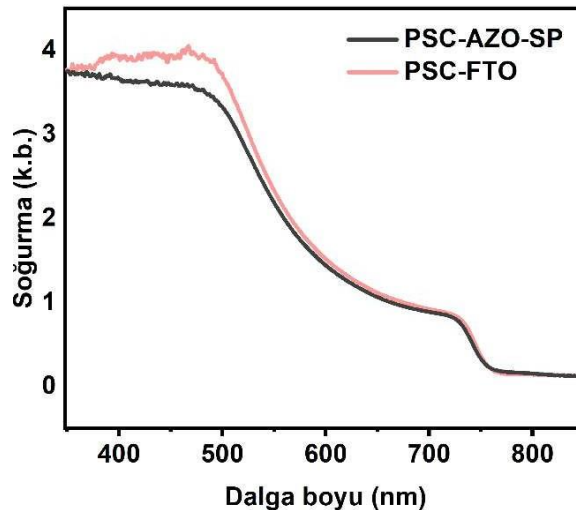
Perovskit aktif tabakaların kristal yapı kalitesini ve faz saflığını değerlendirmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiş olup, PSC-FTO ve PSC-AZO-SP yapılarına ait desenler Şekil 4.36'da sunulmuştur. PSC-FTO (SLG/FTO/c- TiO_2 /Perovskit) yapısına ait XRD deseninde tüm pikler üçlü katyon perovskitlerde beklenen kristal yapıyı doğrulamakta ve literatürde bildirilen değerlerle iyi bir örtüşme göstermektedir (Tien vd., 2023). Bu durum, yüksek kristallik ve saf perovskit faz oluşumunun başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer şekilde PSC-FTO ve PSC-AZO-SP örneklerinde alttaşa ait FTO ve AZO pikleri açıkça gözlemlenmiştir ve bu durum alttaşa ait fazların varlığını göstermektedir. Bu bulgu, büyütülen perovskit tabakanın alttaş kaynaklı fazlardan etkilenmediğini ve AZO yüzeyinde de uygun kristallenmenin sağlandığını göstermektedir. Bununla birlikte tüm örneklerde yaklaşık 12.6° 'de yapılan PbI_2 pik gözlemi perovskit filminin oluşumundan ölçüm aşamasına kadar geçen süre zarfında bozulma sonucu parçalanmasının bir göstergesi olarak yorumlanabilir ve benzer XRD sonuçlarında da PbI_2 pikleri perovskit bozulmasının bir işareti olarak ele alınmıştır (Barbé vd., 2019). Bu gözlem, perovskitlerin nem ve ortam koşullarına karşı olan duyarlılığına işaret etmektedir (Ebic vd., 2025; Semerci vd., 2025).



Şekil 4.36. PSC-FTO, PSC-AZO-SP örnekleri için perovskit tabakasının XRD desenleri.

4.4.2. Perovskit filmlerin spektroskopik analizleri

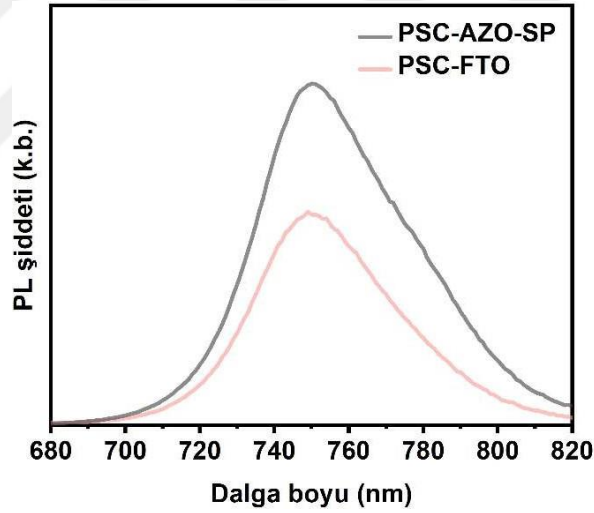
Perovskit tabakasının optik soğurum karakteristikleri, güneş hücresinin genel verimliliğini doğrudan etkileyen temel parametrelerden biridir. Bu nedenle, farklı TCO yüzeyleri üzerine büyütülen perovskit filmlerin soğurma davranışları UV-Vis spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Şekil 4.37’de verilen soğurma grafiği dikkate alındığında kısa dalga boyu değerlerinde (<550 nm) PSC-AZO-SP’nin kısmen daha düşük soğurma şiddeti sergilediği görülmektedir. Bu durum PSC-FTO filminin optik geçirgenliğinin AZO’ya kıyasla daha yüksek olması ile tutarlıdır. AZO tabanlı filmlerde uzun dalga boyu değerlerinde (>550 nm) benzer soğurma profilleri gözlemlenmiştir. Bu durum AZO’nun ve TiO₂ kaplama yönteminin perovskit soğurumu üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Yaklaşık 760 nm’de tüm örneklerde gözlemlenen keskin düşüş perovskite filmlerin bant aralığının yaklaşık 1.63 eV olduğuna işaret etmektedir. Bu değer, üçlü katyon yapıları perovskit kompozisyonları için literatürde belirtilen tipik bant aralığı ile oldukça uyumlu ve kıyaslanabilir düzeydedir (Nguyen vd., 2023). Sonuç olarak, optik analizler AZO tabanlı örneklerin kısa dalga boylarındaki geçirgenliğinin FTO’ya göre daha düşük olduğunu, bunun da hücre verimliliğini sınırlayan önemli bir faktör olabileceğini ortaya koymaktadır. Ancak, uzun dalga boylarındaki absorpsiyon davranışının benzerliği, AZO’nun perovskitlerle optik uyumluluğa sahip olduğunu ve potansiyel bir TCO adayı olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.37. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP örnekleri için perovskit tabakasının soğurma grafiği.

Perovskit film kalitesini ve taşıyıcı dinamiklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen PL ve TRPL analizleri yük transfer mekanizmaları hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Şekil 4.38’de verilen PL spektrumları dikkate alındığında, tüm

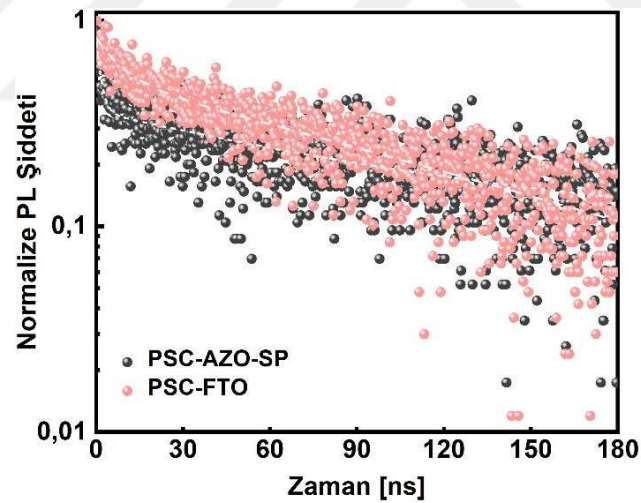
filmlerin 750-760 nm tepe noktasında karakteristik bir emisyon pikine sahip olduğu görülmektedir. Bu değer, optik soğurma analizinde belirlenen bant aralığı ile uyumlu olup (~ 1.63 eV), tüm filmlerde perovskit fazının başarıyla oluştuğunu doğrulamaktadır. PL şiddeti açısından örnekler karşılaştırıldığında PSC-FTO yapısı düşük PL şiddetine sahipken, PSC-AZO-SP kısmen daha yüksek PL şiddetine sahiptir. Bu farklılık, taşıyıcıların yük transfer yeteneğini doğrudan yansıtmaktadır. PL şiddetinin düşük olması, uyarılan yük taşıyıcılarının radyatif yolla yeniden birleşmeden önce ara tabakalara (özellikle ETL) etkili biçimde transfer edildiğini gösterir (Chavan vd., 2023; Ozkaya vd., 2023). Bu bağlamda, FTO tabanlı yapıdaki düşük PL şiddeti, yüksek taşıyıcı ayırma ve transfer etkinliğine işaret etmekte, bu da hücre verimliliğiyle doğrudan ilişkilidir. Öte yandan, PSC-AZO-SP örneğinde görülen yüksek PL şiddeti, taşıyıcıların yüzey veya hacimsel bölgelerde daha yoğun şekilde radyatif rekombinasyona uğradığını göstermektedir. Bu durum, elektron transferinin zayıf olduğunu ve hücrenin iç direncinin yüksek olabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 4.38. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP örnekleri için perovskit tabakasının PL grafiği.

PL analizini desteklemek amacıyla gerçekleştirilen TRPL ölçümleri Şekil 4.39'da ve Çizelge 4.1'de sunulmuştur. TRPL sonuçları, iki bileşenli bir bozulma modeli ile (bi-exponential) değerlendirilmiş olup, hızlı (τ_1) ve yavaş (τ_2) bozunma bileşenleri ile ortalama taşıyıcı ömürleri (τ_{av}) hesaplanmıştır. Hızlı bileşen τ_1 esas olarak yüzey kusurları, ara yüzey düzensizlikleri veya düşük kaliteli kristal bölgelerde oluşan hızlı yüzey rekombinasyonlarını temsil ederken yavaş bileşen τ_2 ise kristalin perovskit hacmi bimoleküler rekombinasyon tarafından belirlenirken, bu süreç taşıyıcı yoğunluğu yüksek olduğunda baskındır ve daha hızlı gerçekleşir. Uzun ömürlü bileşen olan τ_2 ise kusur

kaynaklı olup tuzak yardımcı rekombinasyon (Shockley-Read-Hall) ile ilişkilidir. Bu süreç daha yavaştır çünkü taşıyıcıların tuzaklanma ve yeniden birleşme süreçlerini içerir. Bu iki zaman sabiti birlikte değerlendirildiğinde, taşıyıcıların sistemde ne kadar süre yaşadığı ve ne kadar verimli şekilde ETL tabakasına transfer edilebildiği anlaşılır. TRPL analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, FTO tabanlı filmler daha düşük τ_1 ve daha yüksek τ_2 ömür bileşenleri sergilemiştir. Bu bağlamda FTO'nun daha düşük τ_1 değeri sunması, serbest taşıyıcılar arasında daha hızlı bir rekombinasyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu durum, daha yüksek taşıyıcı yoğunluğu veya iletim kanallarının daha etkin olması gibi nedenlerden kaynaklanabilir. FTO tabanlı filmlerin AZO'ya kıyasla daha büyük τ_2 değerine sahip olması, bu yapılarda tuzak kaynaklı rekombinasyonun daha yavaş gerçekleştiğini ve dolayısıyla daha az kusur içerdiğini göstermektedir. Bu bulgular, FTO altlığının perovskit katman ile oluşturduğu arayüzün daha düşük kusur yoğunluğuna sahip olduğunu ve film kalitesinin AZO'ya göre daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, FTO tabanlı hücrelerin taşıyıcı dinamikleri açısından daha avantajlı bir yapı sunduğu değerlendirilebilir.



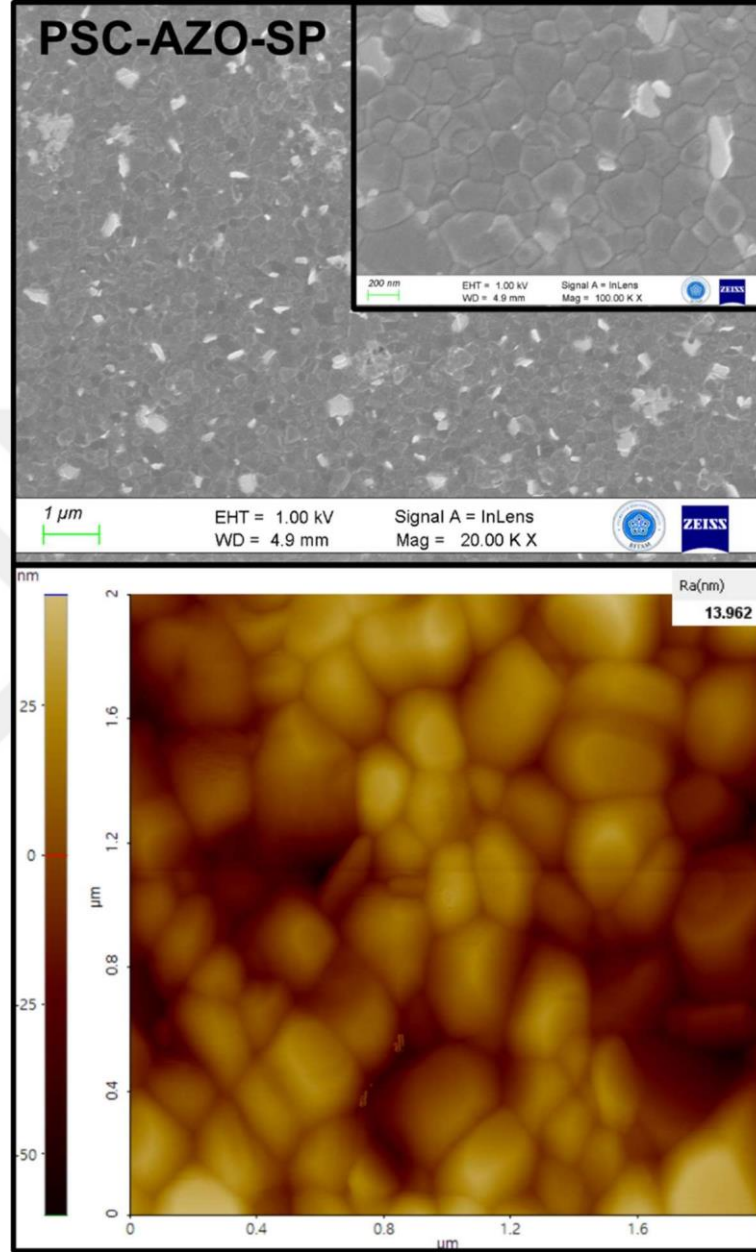
Şekil 4.39. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP örnekleri için perovskit tabakasının TRPL grafikleri.

Çizelge 4.1. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP örnekleri için perovskit tabakasının TRPL analizinden elde edilen parametreler.

Örnek	A ₁ (%)	τ_1 (ns)	A ₂ (%)	τ_2 (ns)	τ_{av} (ns)	χ^2
PSC-FTO	0.30	2.09	99.70	200	199	1.03
PSC-AZO-SP	2.63	2.70	97.37	131	128	0.98

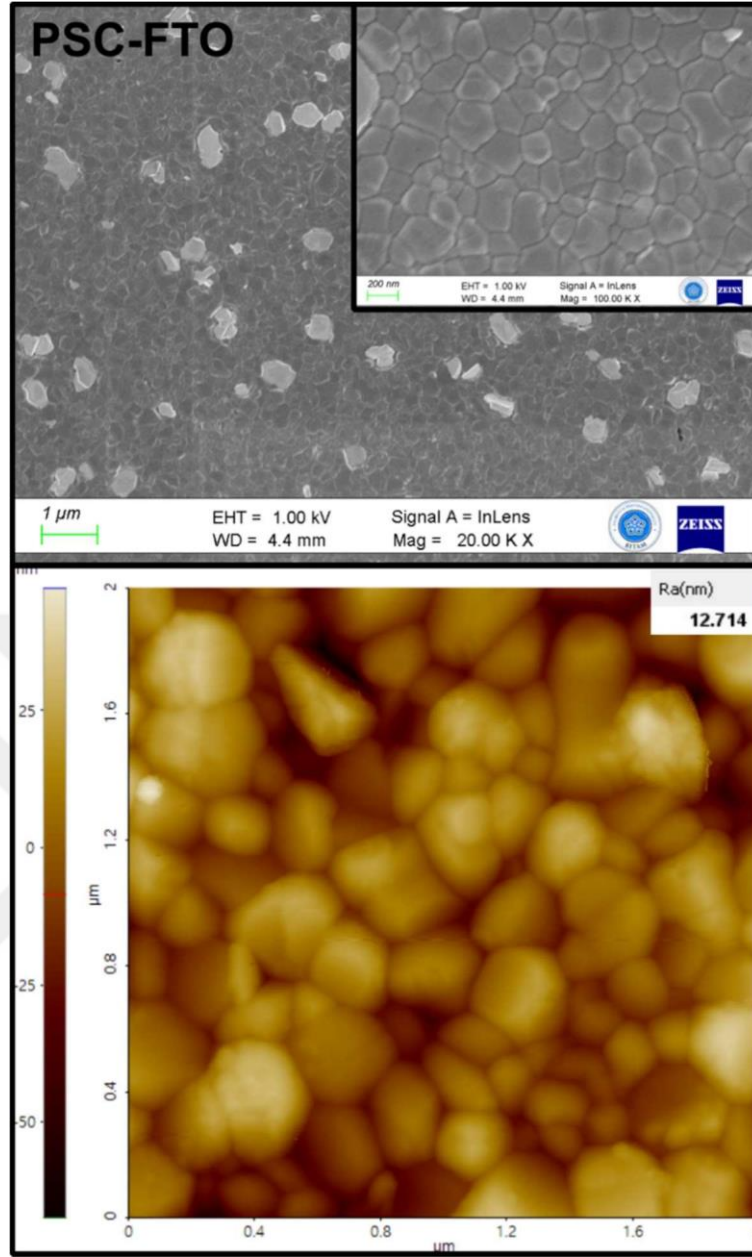
4.4.3. Perovskit filmlerin morfolojik analizleri

Şekil 4.40 ve 4.41 sırasıyla FTO ve AZO alttaşlar üzerine büyütülen perovskit filmlerin morfolojik ve topolojik görüntülerini sunmaktadır.



Şekil 4.40. PSC-AZO-SP örneğinin FESEM ve AFM görüntüleri.

Şekil 4.40’da PSC-AZO-SP örneğinin 20K ve 100K büyütmelemlerle verilen FESEM görüntülerinde taneler ve yer yer tanelerin üzerinde ve tane aralarında yer alan parlak renkli PbI_2 yapıları görülmektedir. Tane büyüklükleri değişkenlik göstermekte olup homojen bir görüntü sergilememektedir. Bu durum AFM görüntüsü ile desteklenmektedir. Yaklaşık olarak bütün taneler 500 nm altında boyutlara sahip olup tanecikler arası boşluklar gözlemlenmemiştir.

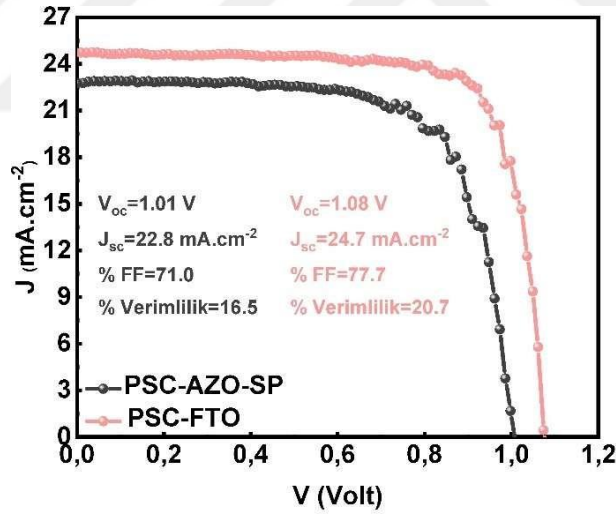


Şekil 4.41. PSC-FTO örneğinin FESEM ve AFM görüntüleri.

Şekil 4.41’de PSC-FTO örneğinin 20K ve 100K büyütmeyle verilen FESEM görüntülerinde PSC-AZO-SP örneğinde olduğu gibi taneler ve tanelerin üzerinde ve tane aralarında yer alan parlak rekli PbI_2 yapıları görülmektedir. Ancak burada PbI_2 yapıları daha büyük ama daha az olarak gözlemlenmiştir. Bu FTO üzerinde büyüyen perovskit filmlerin morfolojisinin AZO üzerinde büyüyen perovskit tabakasından bir miktar farklılık gösterdiğini ifade etmektedir. Tane büyüklükleri arasında kayda değer farklılıklar olmayıp tane dağılımları homojen bir özellik göstermektedir. Bu durum AFM görüntüsü ile de desteklenmektedir. Tane boyutları değişkenlik göstermesine rağmen yaklaşık olarak 50-300 nm aralığındadır. Tanecikler arasında ise boşluk gözlemlenmemiştir.

4.4.4. PSC'lerin fotovoltaik analizleri

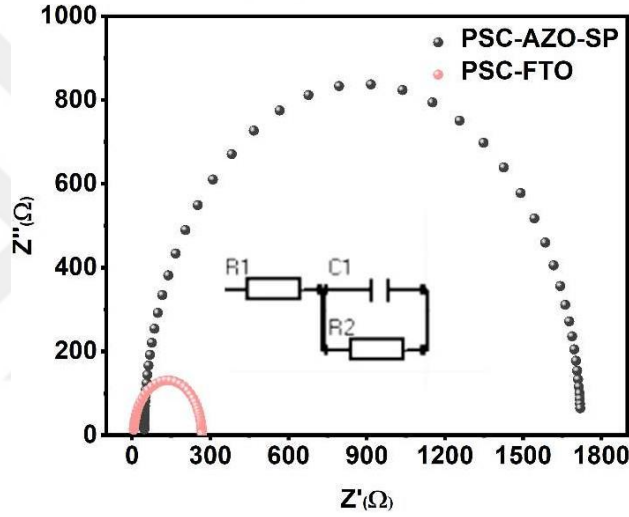
Gerekli optimizasyon süreçlerinin tamamlanmasının ardından, PSC-FTO ve PSC-AZO-SP yapılarına sahip hücre mimarileri başarıyla oluşturulmuş ve bu yapıların fotovoltaik performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tez kapsamında üretilen güneş hücrelerinden en yüksek verime sahip hücrelerin J - V eğrileri Şekil 4.42'de verilmiştir. Üretilen hücrelerde en iyi fotovoltaik performansa sahip PSC-FTO hücre için V_{oc} değeri 1.08 V, J_{sc} değeri 24.7 mA.cm^{-2} ve FF değeri %77.7 olarak ölçülmüş ve %20.7 verim değeri elde edilmiştir. Benzer şekilde, en iyi fotovoltaik performansa sahip PSC-AZO-SP hücre için bu değerler $V_{oc} = 1.01 \text{ V}$, $J_{sc} = 22.8 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $FF = \%72.0$ olarak ölçülmüş ve %16.5 verim değeri elde edilmiştir. Bu durum FTO'nun taşıyıcı toplama, bant hizalaması ve optik geçirgenlik açısından AZO'ya kıyasla daha avantajlı olması ile açıklanabilir. Düşük J_{sc} değerinin optik kayıplardan kaynaklandığı; buna karşılık V_{oc} ve FF farkları AZO/c-TiO₂/perovskit ara yüzeyinde artan yeniden birleşme kayıpları ile taşıyıcı iletiminde karşılaşılan direnç kaynaklı kayıplara işaret ettiği değerlendirilmektedir (Y. Lin vd., 2025; C. Wang vd., 2025).



Şekil 4.42. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP güneş hücreleri için J - V eğrileri.

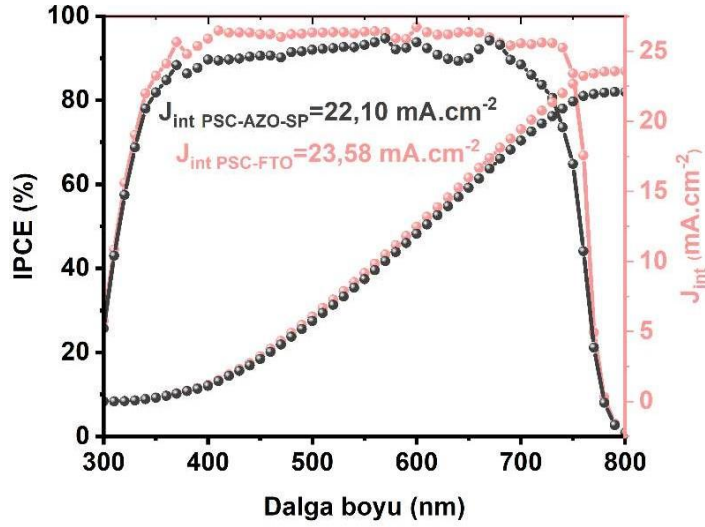
Rekombinasyon süreçleri ve yük difüzyon kinetiğini daha iyi anlamak amacıyla, hücre içindeki yük taşıma özellikleri empedans spektroskopisi (EIS) ile 0.5 MHz-10 Hz aralığında analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.43'te sunulmuştur. PSC-FTO yapısına ait Nyquist eğrisi oldukça küçük yarıçaplı bir yarım daire (262Ω) sergilemektedir. Bu durum, FTO kullanılan örneğin çok daha düşük bir yük transfer direncine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu eğrinin daha düşük Z' değerlerinde (5.7Ω) başlaması sistemin daha düşük bir seri dirence sahip olduğunu ve iletkenliğinin

daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Buna karşılık, PSC-AZO-SP yapısı oldukça geniş yarıçaplı bir yarım daire profili sergilemekte olup bu durum, yüksek yük transfer direncine (1675 ohm) işaret etmektedir. Bu yüksek empedans özellikle ara yüzeyde yük taşıyıcılarının geçişini sınırlayan bir bariyerin varlığına veya daha düşük bir iletkenliğe işaret etmektedir (Abdulrahim vd., 2020). Dolayısıyla bu yapıdaki yük transfer mekanizmasının daha yavaş olduğu ve hücre performansını olumsuz etkileyebileceği söylenebilir. Sonuç olarak, EIS analizi FTO tabanlı hücrelerin AZO tabanlı hücrelere kıyasla daha düşük iç direnç ve daha iyi yük transfer özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum FTO içeren yapıların potansiyel olarak daha yüksek hücre verimliliği sağlayabileceğini göstermektedir.



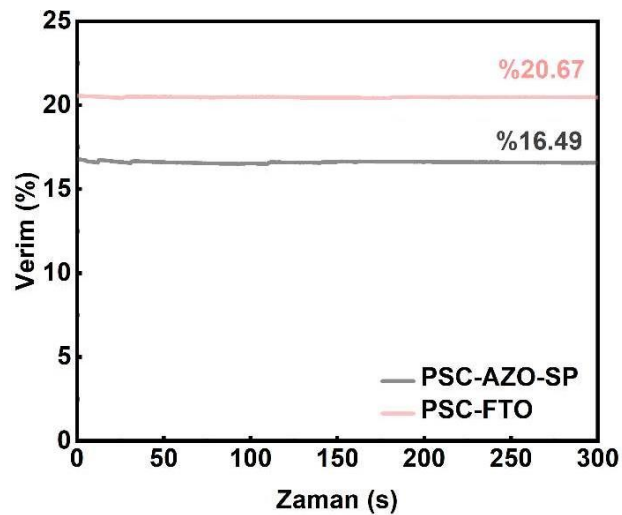
Şekil 4.43. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP güneş hücrelerinin empedans grafikleri.

Güneş hücrelerinin farklı dalga boylarındaki performansını değerlendirmek ve foton-elektron dönüşüm etkinliğini belirlemek açısından gelen fotonlardan akıma dönüşüm verimliliği (IPCE) analizi oldukça kritik bir karakterizasyon yöntemidir. Şekil 4.44'te sunulan IPCE spektrumları tüm hücrelerin geniş bir dalga boyu aralığında etkili bir foton-elektron dönüşüm verimliliğine sahip olduğunu göstermektedir. Yaklaşık 780 nm'de gözlenen IPCE düşüşü hem absorpsiyon hem de PL analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir. Şekil 4.44'te yer alan integre J_{sc} hesaplamalarına göre, FTO ve AZO tabanlı PSC'ler 23.58 ve 22.10 mA.cm^{-2} J_{sc} değeri sergilemiştir. Bu değerler $J-V$ karakteristiklerinden elde edilen J_{sc} verileriyle de uyum içindedir. Bu değerlerdeki yaklaşık %5 oranındaki ihmal edilebilecek sapmalar ölçüm sisteminde kullanılan ışık kaynaklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.44. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP güneş hücrelerinin IPCE spektrumları ve integre J_{sc} değerleri

Bir güneş hücresinin maksimum güç üretebildiği çalışma noktasında zamanla gösterdiği kararlılığı da oldukça önemlidir (H.-S. Kim vd., 2019; Rodriguez-Perez vd., 2025). Şekil 4.45'te maksimum güç noktasında (MPP) 300 saniye boyunca kaydedilen verim değerleri PSC-FTO ve PSC-AZO-SP tabanlı hücreler için sırasıyla %20.67 ve %16.49 olarak ölçülmüştür. MPP verim eğrilerinin sabit bir düzlemde seyretmesi, her iki yapının da kısa vadede fotostatik kararlılık gösterdiğini ortaya koymaktadır. Kısa süreli bu ölçümler sınırlı bir zaman aralığını temsil etse de hücrelerin ilk stabilizasyon davranışı ve performans kararlılığı hakkında önemli ipuçları sunmaktadır. Her iki hücre yapısı da ölçüm süresi boyunca anlamlı bir verim kaybı göstermemiş, dolayısıyla kısa vadeli operasyonel kararlılık açısından tatmin edici bir performans ortaya koymuştur.

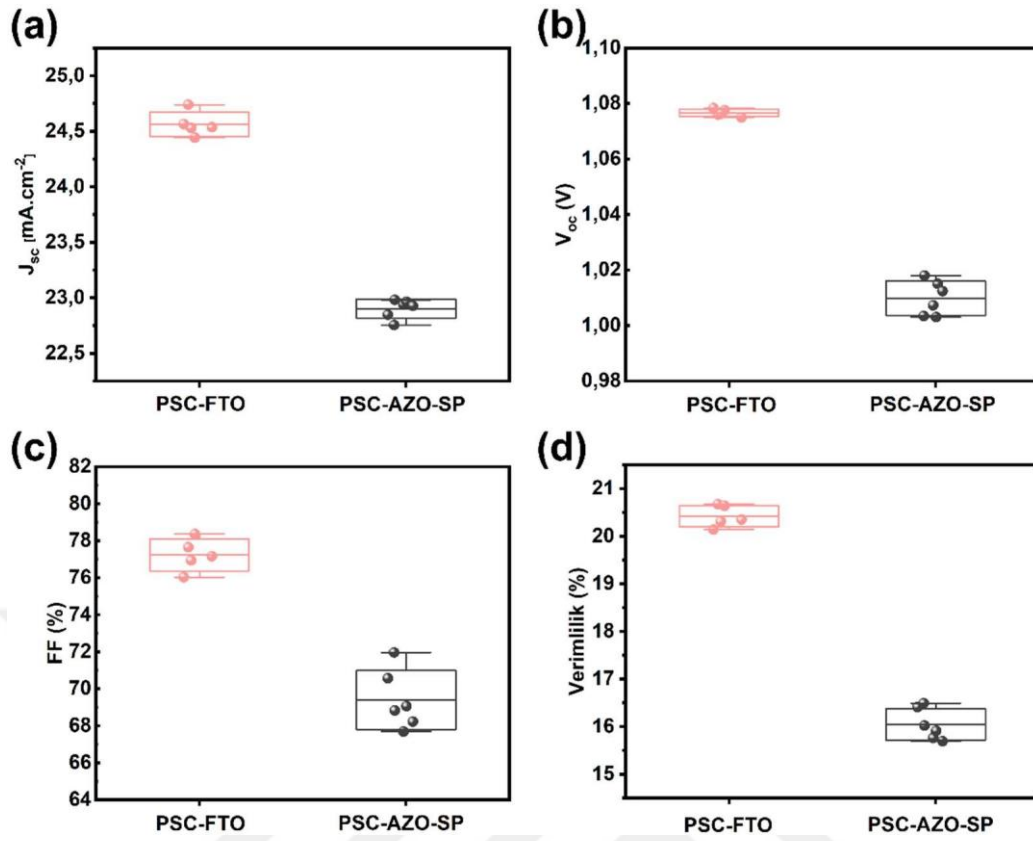


Şekil 4.45. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP güneş hücrelerinin 300 sn süre ile MPP noktasında ölçülen kararlı verimleri.

Kararlı verime ek olarak tekrarlanabilirlik de PSC'lerde uygulama potansiyeli bakımından önemli faktörlerden biridir. PSC'lerin performans parametrelerine ait tekrarlanabilirlik değerlendirilmeleri Şekil 4.46'da sunulmuştur. Ortalama değerler için PSC-FTO örneği için 5, PSC-AZO-SP örneği için 6 hücre üzerinden ölçüm elde edilmiştir. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP yapılarına ait hücrelerde J_{sc} , V_{oc} , FF ve verimlilik parametreleri karşılaştırılmıştır. Bu parametrelere ilişkin sayısal değerler Çizelge 4.2'de sunulmuştur. PSC-FTO yapısı tüm parametrelerde daha dar bir dağılım sergileyerek yüksek tekrarlanabilirlik sunmuştur. PSC-AZO-SP yapısında daha geniş dağılımlar dikkati çekse de her iki hücre türünde de performans tekrarlanabilirliğinin kabul edilebilir seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgular AZO tabanlı hücrelerin verimliliğinin optimize edilmesi için üretim parametrelerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 4.2. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP hücrelere ait şampiyon ve ortalama fotovoltaik performans değerleri

Hücre		J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Verimlilik (%)
PSC-FTO	Şampiyon	24.7	78.4	1.08	20.7
	Ortalama	24.6 ± 0.1	77.2 ± 0.9	1.07 ± 0.2	20.6 ± 0.1
PSC-AZO-SP	Şampiyon	22.8	72.0	1.01	16.5
	Ortalama	22.9 ± 0.1	69.4 ± 1.6	1.01 ± 0.1	16.1 ± 0.3



Şekil 4.46. PSC-FTO ve PSC-AZO-SP hücrelerinin (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF ve (d) verimlilik değerlerine ilişkin fotovoltaik histogramları.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Tez çalışmasının amacı günümüzde kullanılan ITO, FTO, IZO ve GZO gibi maliyetli ve uzun vadeli kullanımı konusunda sıkıntılar içeren TCO'lar yerine alternatif ve maliyeti düşük AZO geliştirilmesi ve bunun PSC'lerde kullanımı araştırılmasıdır. AZO bilinen bir malzeme olmasına rağmen hala geliştirilme süreci devam eden bir malzemedir. Tez çalışmasında AZO üretimi için magnetron saçtırma sistemi kullanılmış ve RF saçtırma gücü, tavlama sıcaklığı, üretim sıcaklığı için optimizasyonları yapılmıştır. Altaş sıcaklığının 500 °C olduğu durumda yüksek magnetron gücü (6 W/cm²) ile büyütülen ince filmin optik geçirgenliğinin % 80'nin üzerinde ve elektriksel direncinin FTO ile aynı mertebelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu aşamadan sonra bu üretim şartları sabit tutularak SLG üzerine ~800 nm kalınlığında AZO film kaplanmıştır. Elde edilen filmin karakterizasyonu yapılarak FTO film ile kıyaslanmıştır. Daha sonra AZO film üzerine TiO₂ ETL tabakası büyütülmüştür. Bu işlem, spreylendirme ve magnetron saçtırma olarak iki farklı şekilde yapılmıştır. AZO üzerindeki TiO₂ tabakalarının analizleri yapılmış ve bu FTO üzerinde spreylendirme ile büyütülen TiO₂ tabakası ile karşılaştırılmıştır. Bu aşamada magnetron saçtırma ile büyütülen TiO₂ tabakasında anataz faz gözlemlenmemiştir. Dolayısı ile PSC yapımında sadece spreylendirme ile büyütülen TiO₂ tabakalarının olduğu yapılarla devam edilmiştir. Hem SLG/AZO/TiO₂ hem de SLG/FTO/TiO₂ üzerine aynı şartlarda ve aynı özelliklerde perovskit tabakaları büyütülmüştür. Perovskit ile TiO₂ arasındaki mekanizmayı açıklamak için soğurma, PL ve TRPL analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizler perovskit ile FTO arasındaki yük transfer sürecinin perovskit ile AZO arasındaki yük transfer sürecinden daha iyi olduğunu göstermiştir. Yapılan güneş hücresi analizlerinde ise AZO üzerine inşa edilen PSC'nin %16.5 verim sergilerken kontrol amaçlı FTO üzerine inşa edilen PSC'nin %20.7 verimlilik sergilediğini göstermiştir. Bunun temel nedeni AZO'nun tabaka direncinin FTO'da büyük olması olarak değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar AZO'nun optimizasyon sürecinin daha da geliştirilmesi gerektiğini göstermiştir. Ancak AZO, FTO ve ITO yerine kullanılacak güçlü bir alternatif TCO olma özelliğini korumuştur.

5.2 Öneriler

AZO ince film büyütme için pek çok farklı yöntem bulunmasına rağmen magnetron saçtırma sistemi etkili ve homojen yüksek kaliteli AZO film oluşturmak için

oldukça uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde AZO'nun kalitesini etkileyebilecek pek çok parametre bulunmaktadır. Tez çalışmasında bunlardan sadece alıtış sıcaklığı, saçtırma gücü ve saçtırma süresi ile gücü arasındaki dengelerin optimizasyonu yapılmıştır. Bununla birlikte argon akış hızı, biriktirme basıncı, hedef ile alıtış arası açısı ve mesafesi, alıtış dönme hızı gibi parametreler değerlendirilmemiştir. Bunlarında da dahil edilebileceği daha kapsamlı optimizasyon AZO ince filmin kalitesini artıracaktır. Diğer bir önemli nokta ise AZO filmin direkt olacak SLG üzerine değil de AZO büyümesinden önce çekirdeklenme etkisi sağlanması amacıyla kısa bir süre magnetron saçtırma ile ZnO büyütülmesi ve literatürde de kendine yer bulmaya başlayan AZO-metal-AZO tabakalarının oluşturulması özellikle elektriksel iletkenlik anlamında AZO'nun daha da iyi hale gelmesine yardımcı olacaktır. PSC'lerin performansının artırılması amacıyla sprey piroliz yerine magnetron saçtırma ile daha farklı şartlarda TiO₂ veya TiO₂'ye alternatif SnO₂ ETL'nin büyütülmesi ve bunların optimizasyonların yapılması uygun olacaktır. Son olarak, AZO'nun NIR bölgede daha saydam davranış sergilemesi özellikle güneş hücrelerinin geleceği olarak kabul edilen tandem güneş hücrelerinde etkili bir rekombinasyon tabakası olma potansiyelini de göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdulrahim, S. M., Ahmad, Z., Bhadra, J., & Al-Thani, N. J. (2020). Long-Term Stability Analysis of 3D and 2D/3D Hybrid Perovskite Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Molecules*, 25(24). <https://doi.org/10.3390/molecules25245794>
- Adjimi, A., Lamri Zeggar, M., Attaf, N., & Aida, M. s. (2018). Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films Deposition by Sol-Gel Technique. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 08, 89-106. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2018.84006>
- Afre, R. A., Sharma, N., Sharon, M., & Sharon, M. (2018). *Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review*. 53(1), 79-89. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0006>
- Agashe, C., Kluth, O., Hüpkes, J., Zastrow, U., Rech, B., & Wuttig, M. (2004). Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films. *Journal of Applied Physics*, 95(4), 1911-1917. <https://doi.org/10.1063/1.1641524>
- Aharon, S., Gamliel, S., Cohen, B. E., & Etgar, L. (2014). Depletion region effect of highly efficient hole conductor free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22), 10512-10518. <https://doi.org/10.1039/C4CP00460D>
- AitDads, H., Bouzit, S., Nkhaili, L., Elkissani, A., & Outzourhit, A. (2016). Structural, optical and electrical properties of planar mixed perovskite halides/Al-doped Zinc oxide solar cells. *Solar Cells and Storage*, 148, 30-33. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.063>
- Akgayev, B., Sezgin, A., Yilmaz, M., & Unsur, V. (2023). Screen printable fire through nickel contacts for silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 261, 112528. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112528>
- Akin, N., Kinaci, B., Ozen, Y., & Ozcelik, S. (2017). Influence of RF power on the optoelectrical and structural properties of gallium-doped zinc oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(10), 7376-7384. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6426-4>
- Allen, T. G., Bullock, J., Yang, X., Javey, A., & De Wolf, S. (2019). Passivating contacts for crystalline silicon solar cells. *Nature Energy*, 4(11), 914-928. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0463-6>
- Alyousef, H. A., Hassan, A. M., & Zakaly, H. M. H. (2023). Exploring the impact of substrate placement on Cu_3N thin films as a solar cell window layer: Structural and optical attributes. *Materials Today Communications*, 35, 106183. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106183>

- Assunção, V., Fortunato, E., Marques, A., Gonçalves, A., Ferreira, I., Águas, H., & Martins, R. (2003). New challenges on gallium-doped zinc oxide films prepared by r.f. Magnetron sputtering. *Selected papers from the 4th International Conference on Coatings on Glass*, 442(1), 102-106. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00955-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00955-6)
- Bädeker, K. (1907). Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Annalen der Physik*, 327(4), 749-766. <https://doi.org/10.1002/andp.19073270409>
- Bae, J. W., Lee, S. W., & Yeom, G. Y. (2006). Doped-Fluorine on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films Grown by Ozone-Assisted Thermal CVD. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(1), D34. <https://doi.org/10.1149/1.2382346>
- Baltakesmez, A., Biber, M., & Tüzemen, S. (2018). Inverted planar perovskite solar cells based on Al doped ZnO substrate. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 11(2), 124-129. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2017.11.002>
- Banerjee, A. N., & Chattopadhyay, K. K. (2005). Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 50(1), 52-105. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.001>
- Barbé, J., Hughes, D., Wei, Z., Pockett, A., Lee, H. K. H., Heasman, K. C., Carnie, M. J., Watson, T. M., & Tsoi, W. C. (2019). Radiation Hardness of Perovskite Solar Cells Based on Aluminum-Doped Zinc Oxide Electrode Under Proton Irradiation. *Solar RRL*, 3(12), 1900219. <https://doi.org/10.1002/solr.201900219>
- Beckford, J., Behera, M. K., Yarbrough, K., Obasogie, B., Pradhan, S. K., & Bahoura, M. (2021). Gallium doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxide for thin-film heaters. *AIP Advances*, 11(7), 075208. <https://doi.org/10.1063/5.0016367>
- Bel hadj tahar, R., & Mohamed, A. (2014). Sol-Gel Processed Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films and Their Electrical and Optical Properties. *New Journal of Glass and Ceramics*, 4, 55-65. <https://doi.org/10.4236/njgc.2014.44008>
- Bhandari, K. P., & Ellingson, R. J. (2018). 11—An Overview of Hybrid Organic–Inorganic Metal Halide Perovskite Solar Cells. İçinde T. M. Letcher & V. M. Fthenakis (Ed.), *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems* (ss. 233-254). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811479-7.00011-7>
- Bissig, B., Jäger, T., Ding, L., Tiwari, A. N., & Romanyuk, Y. E. (2015). Limits of carrier mobility in Sb-doped SnO₂ conducting films deposited by reactive sputtering. *APL Materials*, 3(6), 062802. <https://doi.org/10.1063/1.4916586>
- Borisov, S. V., Magarill, S. A., & Pervukhina, N. V. (2019). Crystallographic Analysis of TiO₂ Polymorphism (Brookite, Anatase, Rutile). *Journal of Structural Chemistry*, 60(11), 1783-1789. <https://doi.org/10.1134/S0022476619110118>

- Borysiewicz, M. A. (2019). ZnO as a Functional Material, a Review. *Crystals*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
- Borysiewicz, M. A., Dynowska, E., Kolkovsky, V., Dyczewski, J., Wielgus, M., Kamińska, E., & Piotrowska, A. (2012). From porous to dense thin ZnO films through reactive DC sputter deposition onto Si (100) substrates. *physica status solidi (a)*, 209(12), 2463-2469. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228041>
- Bose, S., Mandal, S., Barua, A. K., & Mukhopadhyay, S. (2020). Properties of boron doped ZnO films prepared by reactive sputtering method: Application to amorphous silicon thin film solar cells. *SI: Energy Conversion & Storage Materials Design, Fabrication and Functionality*, 55, 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.12.004>
- Brayner, R., Dahoumane, S. A., Yéprémian, C., Djediat, C., Meyer, M., Couté, A., & Fiévet, F. (2010). ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Ecotoxicological Studies. *Langmuir*, 26(9), 6522-6528. <https://doi.org/10.1021/la100293s>
- Brunin, G., Ricci, F., Ha, V.-A., Rignanese, G.-M., & Hautier, G. (2019). Transparent conducting materials discovery using high-throughput computing. *npj Computational Materials*, 5(1), 63. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0200-5>
- Cachet, H. (2005). Chapter 22—Films and powders of fluorine-doped tin dioxide. İçinde T. Nakajima & H. Groult (Ed.), *Fluorinated Materials for Energy Conversion* (ss. 513-534). Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044472-7/50050-3>
- Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., & Yakuphanoglu, F. (2008). The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(8), 704-708. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9386-2>
- Calleja, J. M., & Cardona, M. (1977). Resonant Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B*, 16(8), 3753-3761. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3753>
- Chang, J. F., Wang, H. L., & Hon, M. H. (2000). Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 211(1), 93-97. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00779-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00779-4)
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (2004). A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676-677. <https://doi.org/10.1063/1.1721711>
- Chatterjee, S., & Pal, A. J. (2016). Introducing Cu₂O Thin Films as a Hole-Transport Layer in Efficient Planar Perovskite Solar Cell Structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(3), 1428-1437. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11540>

- Chauhan, R. N., Singh, C., Anand, R. S., & Kumar, J. (2012). Effect of Sheet Resistance and Morphology of ITO Thin Films on Polymer Solar Cell Characteristics. *International Journal of Photoenergy*, 2012(1), 879261. <https://doi.org/10.1155/2012/879261>
- Chavan, R. D., Bończak, B., Kruszyńska, J., Mahapatra, A., Ans, M., Nawrocki, J., Nikiforow, K., Yadav, P., Paczesny, J., Sadegh, F., Unal, M., Akin, S., & Prochowicz, D. (2023). Molecular Engineering of Azahomofullerene-based Electron Transporting Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 35(19), 8309-8320. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01995>
- Chen, B., Rudd, P. N., Yang, S., Yuan, Y., & Huang, J. (2019). Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. *Chemical Society Reviews*, 48(14), 3842-3867. <https://doi.org/10.1039/C8CS00853A>
- Chen, C., Li, K., & Tang, J. (2022). Ten Years of Sb₂Se₃ Thin Film Solar Cells. *Solar RRL*, 6(7), 2200094. <https://doi.org/10.1002/solr.202200094>
- Chen, C., Lu, Y., He, H., Wu, K., & Ye, Z. (2013). One-step synthesis of flower-like Au-ZnO microstructures at room temperature and their photocatalytic properties. *Applied Physics A*, 110(1), 47-53. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7441-1>
- Chen, L.-C. (2013). Review of preparation and optoelectronic characteristics of Cu₂O-based solar cells with nanostructure. *Advanced Oxides for Electronics*, 16(5), 1172-1185. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.12.028>
- Chiang, C.-H., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., & Wu, C.-G. (2017). The synergistic effect of H₂O and DMF towards stable and 20% efficiency inverted perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 10(3), 808-817. <https://doi.org/10.1039/C6EE03586H>
- Ching-Prado, E., Watson, A., & Miranda, H. (2018). Optical and electrical properties of fluorine doped tin oxide thin film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15299-15306. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8795-8>
- Chivukula, V., Ciplys, D., Shur, M., & Dutta, P. (2010). ZnO nanoparticle surface acoustic wave UV sensor. *Applied Physics Letters*, 96(23), 233512. <https://doi.org/10.1063/1.3447932>
- Chu, S., Olmedo, M., Yang, Z., Kong, J., & Liu, J. (2008). Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si. *Applied Physics Letters*, 93(18), 181106. <https://doi.org/10.1063/1.3012579>
- Chu, Z., Yang, M., Schulz, P., Wu, D., Ma, X., Seifert, E., Sun, L., Li, X., Zhu, K., & Lai, K. (2017). Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites. *Nature Communications*, 8(1), 2230. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02331-4>

- Chun, D. H., Kim, S., Chai, S. U., Kim, W., Kim, W., Lee, J. H., Rhee, R., Choi, D., Kim, J. K., Shin, H., & Park, J. H. (2019). Grain Boundary Healing of Organic–Inorganic Halide Perovskites for Moisture Stability. *Nano Letters*, *19*(9), 6498–6505. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02721>
- Čížek, J., Valenta, J., Hruška, P., Melikhova, O., Procházka, I., Novotný, M., & Bulř, J. (2015). Origin of green luminescence in hydrothermally grown ZnO single crystals. *Applied Physics Letters*, *106*(25), 251902. <https://doi.org/10.1063/1.4922944>
- Cui, Y., Tong, J., Shao, H., Wang, G., & Pan, D. (2019). Novel Cu₂BaSn(S,Se)₄ thin film fabricated by solution process and its application in solar cells. *Superlattices and Microstructures*, *135*, 106243. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106243>
- Derbali, L., Bouhjar, F., Derbali, A., & Soucase, B. M. (2023). Enhanced ZnO-based ETL and nanostructured interface modification for improved perovskite solar cells efficiency. *Optical Materials*, *145*, 114440. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114440>
- Doherty, R. P., Sun, Y., Sun, Y., Warren, J. L., Fox, N. A., Cherns, D., & Ashfold, M. N. R. (2007). Growth of nanostructured ZnO thin films on sapphire. *Applied Physics A*, *89*(1), 49–55. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4075-9>
- Dou, B., Miller, E. M., Christians, J. A., Sanehira, E. M., Klein, T. R., Barnes, F. S., Shaheen, S. E., Garner, S. M., Ghosh, S., Mallick, A., Basak, D., & van Hest, M. F. A. M. (2017). High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells on Ultrathin Glass: Implications of the TCO. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *8*(19), 4960–4966. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02128>
- Drift, A. V. der. (1967). Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. *Philips Res. Rep.*, *22*(267). https://projects.iq.harvard.edu/files/taolab/files/evolutionary_selection_ref.pdf
- E. S. P. Leong, S. F. Yu, M. K. Chong, O. K. Tan, & K. Pita. (2005). Metal-oxide-SiO₂ composite ZnO lasers. *IEEE Photonics Technology Letters*, *17*(9), 1815–1817. <https://doi.org/10.1109/LPT.2005.853010>
- Ebic, M., Sadegh, F., Ans, M., Yadav, P., Prochowicz, D., & Akin, S. (2025). Molecularly tailored quaternary pyridinium salt for post-treatment to enhance defect passivation and charge carrier dynamics in perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, *109*, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2025.05.035>
- Edwards, P. P., Porch, A., Jones, M. O., Morgan, D. V., & Perks, R. M. (2004). Basic materials physics of transparent conducting oxides. *Dalton Transactions*, *19*, 2995–3002. <https://doi.org/10.1039/B408864F>
- Efaz, E. T., Rhaman, M. M., Imam, S. A., Bashar, K. L., Kabir, F., Mourtaza, M. E., Sakib, S. N., & Mozahid, F. A. (2021). A review of primary technologies of thin-film solar cells. *Engineering Research Express*, *3*(3), 032001. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ac2353>

- El Chaar, L., Lamont, L. A., & El Zein, N. (2011). Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2165-2175. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.004>
- Elangovan, E., & Ramamurthi, K. (2005). Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor. *Thin Solid Films*, 476(2), 231-236. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.09.022>
- Elangovan, N. K., Kannadasan, R., Beenarani, B. B., Alsharif, M. H., Kim, M.-K., & Hasan Inamul, Z. (2024). Recent developments in perovskite materials, fabrication techniques, band gap engineering, and the stability of perovskite solar cells. *Energy Reports*, 11, 1171-1190. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.12.068>
- Eliwi, A. A., Malekshahi Byranvand, M., Fassi, P., Khan, M. R., Hossain, I. M., Frericks, M., Ternes, S., Abzieher, T., Schwenzer, J. A., Mayer, T., Hofmann, J. P., Richards, B. S., Lemmer, U., Saliba, M., & Paetzold, U. W. (2022). Optimization of SnO₂ electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells with very low hysteresis. *Materials Advances*, 3(1), 456-466. <https://doi.org/10.1039/D1MA00585E>
- Ellmer, K. (2012). Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6(12), 809-817. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282>
- Elsherif, O. S., Muftah, G. E. A., Abubaker, O., & Dharmadasa, I. M. (2016). Structural, optical and electrical properties of SnO₂:F thin films deposited by spray pyrolysis for application in thin film solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(12), 12280-12286. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5206-x>
- Eperon, G. E., Stranks, S. D., Menelaou, C., Johnston, M. B., Herz, L. M., & Snaith, H. J. (2014). Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(3), 982-988. <https://doi.org/10.1039/C3EE43822H>
- Erkan, S., Altuntepe, A., Yazici, D., Olgar, M. A., & Zan, R. (2023). Enhanced photovoltaic performance of silicon-based solar cell through optimization of Ga-doped ZnO layer. *Physica Scripta*, 98(10), 105928. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acf68f>
- Fatima, Q., Haidry, A. A., Zhang, H., El Jery, A., & Aldrery, M. (2024). A critical review on advancement and challenges in using TiO₂ as electron transport layer for perovskite solar cell. *Materials Today Sustainability*, 27, 100857. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100857>
- Fernández, S., & Naranjo, F. B. (2010). Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2), 157-163. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.08.012>

- Feurer, T., Reinhard, P., Avancini, E., Bissig, B., Löckinger, J., Fuchs, P., Carron, R., Weiss, T. P., Perrenoud, J., Stutterheim, S., Buecheler, S., & Tiwari, A. N. (2017). Progress in thin film CIGS photovoltaics – Research and development, manufacturing, and applications. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(7), 645-667. <https://doi.org/10.1002/pip.2811>
- Filipič, M., Löper, P., Niesen, B., Wolf, S. D., Krč, J., Ballif, C., & Topič, M. (2015). CH₃NH₃PbI₃ perovskite / silicon tandem solar cells: Characterization based optical simulations. *Opt. Express*, 23(7), A263-A278. <https://doi.org/10.1364/OE.23.00A263>
- Fortunato, E., Assunção, V., Gonçalves, A., Marques, A., Águas, H., Pereira, L., Ferreira, I., Vilarinho, P., & Martins, R. (2004). High quality conductive gallium-doped zinc oxide films deposited at room temperature. *Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference*, 451-452, 443-447. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.139>
- Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., & Paine, D. C. (2007). Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32(3), 242-247. Cambridge Core. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.29>
- Frederickson, C. J., Koh, J.-Y., & Bush, A. I. (2005). The neurobiology of zinc in health and disease. *Nature Reviews Neuroscience*, 6(6), 449-462. <https://doi.org/10.1038/nrn1671>
- Fujimura, N., Nishihara, T., Goto, S., Xu, J., & Ito, T. (1993). Control of preferred orientation for ZnOx films: Control of self-texture. *Journal of Crystal Growth*, 130(1), 269-279. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90861-P](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90861-P)
- Gallegos, M. V., Gil-Escrig, L., Zanoni, K. P. S., Bolink, H. J., & Damonte, L. C. (2024). Recycling and reusing ITO substrates from perovskite solar cells: A sustainable perspective. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 277, 113117. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.113117>
- Ghosh, S., Saha, M., & De, S. K. (2014). Tunable surface plasmon resonance and enhanced electrical conductivity of In doped ZnO colloidal nanocrystals. *Nanoscale*, 6(12), 7039-7051. <https://doi.org/10.1039/C3NR05608B>
- Gil, B., Yun, A. J., Lim, J., Cho, J., Kim, B., Ryu, S., Kim, J., & Park, B. (2023). Design of SnO₂ Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells to Achieve 2000 h Stability Under 1 Sun Illumination and 85 °C. *Advanced Materials Interfaces*, 10(11), 2202148. <https://doi.org/10.1002/admi.202202148>
- Goldschmidt, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>
- Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848-5860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>

- Granqvist, C. G. (2007). Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17), 1529-1598. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031>
- Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7), 506-514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
- Grundmann, M. (2015). Karl Bädeker (1877–1914) and the discovery of transparent conductive materials. *physica status solidi (a)*, 212(7), 1409-1426. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431921>
- Gu, W.-M., Jiang, K.-J., Jiao, X., Wu, L., Gao, C.-Y., Fan, X.-H., Yang, L.-M., Wang, Q., & Song, Y. (2024). Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) as a Hole-Transport Layer for Highly Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells. *Chemical Engineering Journal*, 485, 149512. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149512>
- Gullu, H. H., Isik, M., Gasanly, N. M., & Parlak, M. (2021). Temperature-dependent optical characteristics of sputtered Ga-doped ZnO thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 263, 114834. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114834>
- Guo, H., Xiang, W., Fang, Y., Li, J., & Lin, Y. (2023). Molecular Bridge on Buried Interface for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(34), e202304568. <https://doi.org/10.1002/anie.202304568>
- Gwamuri, J., Vora, A., Khanal, R. R., Phillips, A. B., Heben, M. J., Guney, D. O., Bergstrom, P., Kulkarni, A., & Pearce, J. M. (2015). Limitations of ultra-thin transparent conducting oxides for integration into plasmonic-enhanced thin-film solar photovoltaic devices. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 4(3), 12. <https://doi.org/10.1007/s40243-015-0055-8>
- Habashi, F. (2002). Zinc, the metal from the east. *Metall (Berlin, West)*.
- Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Al-Hussaini, I. H. M. (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability (TMREES)*, 157, 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>
- Han, J., Fan, F., Xu, C., Lin, S., Wei, M., Duan, X., & Wang, Z. L. (2010). ZnO nanotube-based dye-sensitized solar cell and its application in self-powered devices. *Nanotechnology*, 21(40), 405203. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/40/405203>
- Ho, T.-T., Jokar, E., Quadir, S., Chen, R.-S., Liu, F.-C., Chen, C.-Y., Chen, K.-H., & Chen, L.-C. (2022). Enhancing the photovoltaic properties of SnS-Based solar cells by crystallographic orientation engineering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 236, 111499. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111499>

- Hong, S., & Lee, J. (2023). Recent Advances and Challenges toward Efficient Perovskite/Organic Integrated Solar Cells. *Energies*, 16(1). <https://doi.org/10.3390/en16010266>
- Honsberg, C., & Bowden, S. (1999). *Photovoltaics: [Devices, systems & applications]. Part 1, Photovoltaic devices* (Version 1). The University of New South Wales Photovoltaics Centre [S.I.].
- Hotovy, J., Hüpkens, J., Böttler, W., Marins, E., Spiess, L., Kups, T., Smirnov, V., Hotovy, I., & Kováč, J. (2013). Sputtered ITO for application in thin-film silicon solar cells: Relationship between structural and electrical properties. *SURFINT-SREN III*, 269, 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.180>
- Hou, Q., Meng, F., & Sun, J. (2013). Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl₂O₄ films prepared by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 144. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-144>
- Howard, C. J., Sabine, T. M., & Dickson, F. (1991). Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallographica Section B*, 47(4), 462-468. <https://doi.org/10.1107/S010876819100335X>
- Hu, J., & Gordon, R. G. (1992). Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 71(2), 880-890. <https://doi.org/10.1063/1.351309>
- Hu, W., Yang, S., & Yang, S. (2020). Surface Modification of TiO₂ for Perovskite Solar Cells. *Trends in Chemistry*, 2(2), 148-162. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.11.002>
- Huang, H., Cui, P., Chen, Y., Yan, L., Yue, X., Qu, S., Wang, X., Du, S., Liu, B., Zhang, Q., Lan, Z., Yang, Y., Ji, J., Zhao, X., Li, Y., Wang, X., Ding, X., & Li, M. (2022). 24.8%-efficient planar perovskite solar cells via ligand-engineered TiO₂ deposition. *Joule*, 6(9), 2186-2202. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.07.004>
- Huang, L., & Zhu, Y. (2021). Enhanced Selective Charge Collection with Metal–Insulator–Semiconductor Junction in Electron Transport Layer-Free Perovskite Solar Cells. *Advanced Electronic Materials*, 7(4), 2100006. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100006>
- Huangfu, M., Shen, Y., Zhu, G., Xu, K., Cao, M., Gu, F., & Wang, L. (2015). Copper iodide as inorganic hole conductor for perovskite solar cells with different thickness of mesoporous layer and hole transport layer. *Applied Surface Science*, 357, 2234-2240. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.215>
- Islam, Md. B., Yanagida, M., Shirai, Y., Nabetani, Y., & Miyano, K. (2017). NiO_x Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility. *ACS Omega*, 2(5), 2291-2299. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00538>

- J. Bae & H. Choi. (2023). Failure Mechanisms of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films in Glass and Reliability Tests. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 23(4), 461-467. <https://doi.org/10.1109/TDMR.2023.3316774>
- Jamal, S., Khan, A. D., & Khan, A. D. (2020). High performance perovskite solar cell based on efficient materials for electron and hole transport layers. *Optik*, 218, 164787. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164787>
- Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2006). New insights into the role of native point defects in ZnO. *Proceedings of the International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005) Symposium N*, 287(1), 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.043>
- Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2007). Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 76(16), 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>
- Jiang, Q., Zhang, X., & You, J. (2018). SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells. *Small*, 14(31), 1801154. <https://doi.org/10.1002/sml.201801154>
- Jiang, Z., Soltanian, S., Gholamkhash, B., Aljaafari, A., & Servati, P. (2018). Light-soaking free organic photovoltaic devices with sol-gel deposited ZnO and AZO electron transport layers. *RSC Advances*, 8(64), 36542-36548. <https://doi.org/10.1039/C8RA07071G>
- Jin, Y., Sun, Y., Wang, K., Chen, Y., Liang, Z., Xu, Y., & Xiao, F. (2018). Long-term stable silver nanowire transparent composite as bottom electrode for perovskite solar cells. *Nano Research*, 11(4), 1998-2011. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1816-8>
- Jo, E., Gang, M. G., Shim, H., Suryawanshi, M. P., Ghorpade, U. V., & Kim, J. H. (2019). 8% Efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) Thin Film Solar Cells on Flexible and Lightweight Molybdenum Foil Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(26), 23118-23124. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03195>
- Jung, H. S., & Park, N.-G. (2015). Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Small*, 11(1), 10-25. <https://doi.org/10.1002/sml.201402767>
- Kanda, H., Uzum, A., Nishino, H., Umeyama, T., Imahori, H., Ishikawa, Y., Uraoka, Y., & Ito, S. (2016). Interface Optoelectronics Engineering for Mechanically Stacked Tandem Solar Cells Based on Perovskite and Silicon. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(49), 33553-33561. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07781>
- Karthick, S. N., Hemalatha, K. V., Suresh Kannan Balasingam, Manik Clinton, F., Akshaya, S., & Kim, H.-J. (2019). Dye-Sensitized Solar Cells: History, Components, Configuration, and Working Principle. İçinde *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells* (ss. 1-16). <https://doi.org/10.1002/9781119557401.ch1>

- Kaur, G., Mitra, A., & Yadav, K. L. (2015). Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(1), 12-21. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.01.012>
- Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H., & Hosono, H. (1997). P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. *Nature*, 389(6654), 939-942. <https://doi.org/10.1038/40087>
- Khan, S., & Stamate, E. (2022). Comparative Study of Aluminum-Doped Zinc Oxide, Gallium-Doped Zinc Oxide and Indium-Doped Tin Oxide Thin Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Nanomaterials*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/nano12091539>
- Khorasani, A., Mohamadkhani, F., Marandi, M., Luo, H., & Abdi-Jalebi, M. (2024). Opportunities, Challenges, and Strategies for Scalable Deposition of Metal Halide Perovskite Solar Cells and Modules. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 5(7), 2300275. <https://doi.org/10.1002/aesr.202300275>
- Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1), 251-256. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>
- Kim, H., Auyeung, R. C. Y., & Piqué, A. (2008). Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 516(15), 5052-5056. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.11.079>
- Kim, H.-S., Seo, J.-Y., Akin, S., Simon, E., Fleischer, M., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., & Hagfeldt, A. (2019). Power output stabilizing feature in perovskite solar cells at operating condition: Selective contact-dependent charge recombination dynamics. *Nano Energy*, 61, 126-131. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.051>
- Kim, J.-H., Seok, H.-J., Seo, H.-J., Seong, T.-Y., Heo, J. H., Lim, S.-H., Ahn, K.-J., & Kim, H.-K. (2018). Flexible ITO films with atomically flat surfaces for high performance flexible perovskite solar cells. *Nanoscale*, 10(44), 20587-20598. <https://doi.org/10.1039/C8NR06586A>
- Kim, K. H., Park, K. C., & Ma, D. Y. (1997). Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 81(12), 7764-7772. <https://doi.org/10.1063/1.365556>
- Kim, T., Chae, M., Lee, D., & Kim, H.-D. (2024). Enhanced optical and electrical properties of indium tin oxide for solar cell applications via post-microwave treatment. *Optical Materials*, 149, 115093. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115093>

- Kim, Y. C., Lee, S. J., Oh, I.-K., Seo, S., Kim, H., & Myoung, J.-M. (2016). Bending stability of flexible amorphous IGZO thin film transistors with transparent IZO/Ag/IZO oxide–metal–oxide electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 1108-1114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.169>
- Kim, Y. S., Jin, H.-J., Jung, H. R., Kim, J., Nguyen, B. P., Kim, J., & Jo, W. (2021). Reduced extrinsic recombination process in anatase and rutile TiO₂ epitaxial thin films for efficient electron transport layers. *Scientific Reports*, 11(1), 6810. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86422-9>
- Kirchartz, T., & Rau, U. (2011). Introduction to Thin-Film Photovoltaics. İçinde *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* (ss. 1-32). <https://doi.org/10.1002/9783527636280.ch1>
- Ko, H. J., Chen, Y. F., Hong, S. K., Wensch, H., Yao, T., & Look, D. C. (2000). Gapped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 77(23), 3761-3763. <https://doi.org/10.1063/1.1331089>
- Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D., & Van de Walle, C. G. (2000). First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 61(22), 15019-15027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15019>
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- Kotlyarchuk, B., Savchuk, V., & Oszwaldowski, M. (2005). Preparation of undoped and indium doped ZnO thin films by pulsed laser deposition method. *Crystal Research and Technology*, 40(12), 1118-1123. <https://doi.org/10.1002/crat.200410502>
- Kruszyńska, J., Ostapko, J., Ozkaya, V., Surucu, B., Szawcow, O., Nikiforow, K., Hołdyński, M., Tavakoli, M. M., Yadav, P., Kot, M., Kołodziej, G. P., Wlazło, M., Satapathi, S., Akin, S., & Prochowicz, D. (2022). Atomic Layer Engineering of Aluminum-Doped Zinc Oxide Films for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, 9(17), 2200575. <https://doi.org/10.1002/admi.202200575>
- Kuo, C.-L., Kuo, T.-J., & Huang, M. H. (2005). Hydrothermal Synthesis of ZnO Microspheres and Hexagonal Microrods with Sheetlike and Platelike Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(43), 20115-20121. <https://doi.org/10.1021/jp0528919>
- Laghfour, Z., Ajjammouri, T., Aazou, S., Refki, S., Nesterenko, D. V., Rahmouni, A., Abd-Lefdil, M., Ulyashin, A., Slaoui, A., & Sekkat, Z. (2015). Structural and opto-electrical properties of Al doped ZnO sputtered thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(9), 6730-6735. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3277-8>

- Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(19), 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
- Langford, J. I., & Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102-113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- Lany, S., & Zunger, A. (2005). Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 72(3), 035215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035215>
- Lany, S., & Zunger, A. (2007). Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 98(4), 045501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.045501>
- Latif, H., Liu, J., Mo, D., Wang, R., Zeng, J., Zhai, P. F., & Sattar, A. (2021). Effect of Target Morphology on Morphological, Optical and Electrical Properties of FTO Thin Film Deposited by Pulsed Laser Deposition for MAPbBr₃ Perovskite Solar Cell. *Surfaces and Interfaces*, 24, 101117. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101117>
- Lau, C. F. J., Wang, Z., Sakai, N., Zheng, J., Liao, C. H., Green, M., Huang, S., Snaith, H. J., & Ho-Baillie, A. (2019). Fabrication of Efficient and Stable CsPbI₃ Perovskite Solar Cells through Cation Exchange Process. *Advanced Energy Materials*, 9(36), 1901685. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901685>
- Le Khac, D., Chowdhury, S., Soheil Najm, A., Luengchavanon, M., mebdir Holi, A., Shah Jamal, M., Hua Chia, C., Techato, K., & Selvanathan, V. (2024). Efficient laboratory perovskite solar cell recycling with a one-step chemical treatment and recovery of ITO-coated glass substrates. *Solar Energy*, 267, 112214. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.112214>
- Lee, J. W., Yu, H., Lee, K., Bae, S., Kim, J., Han, G. R., Hwang, D., Kim, S. K., & Jang, J. (2019). Highly Crystalline Perovskite-Based Photovoltaics via Two-Dimensional Liquid Cage Annealing Strategy. *Journal of the American Chemical Society*, 141(14), 5808-5814. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13423>
- Lee, J.-H. (2009). Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates. *Journal of Electroceramics*, 23(2), 512-518. <https://doi.org/10.1007/s10832-008-9523-1>
- Leijtens, T., Eperon, G. E., Noel, N. K., Habisreutinger, S. N., Petrozza, A., & Snaith, H. J. (2015). Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(20), 1500963. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500963>
- Lewis, N. S. (2007). Toward Cost-Effective Solar Energy Use. *Science*, 315(5813), 798-801. <https://doi.org/10.1126/science.1137014>

- Li, C., Lu, X., Ding, W., Feng, L., Gao, Y., & Guo, Z. (2008). Formability of ABX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, *64*(6), 702-707. <https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>
- Li, F., Wang, C., Liu, P., Xiao, Y., Bai, L., Qi, F., Hou, X., Zhang, H., Wang, Y., Wang, S., & Zhao, X.-Z. (2019). Fully Air-Processed Carbon-Based Efficient Hole Conductor Free Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells With High Reproducibility and Stability. *Solar RRL*, *3*(2), 1800297. <https://doi.org/10.1002/solr.201800297>
- Li, N., Meng, F., Huang, F., Yu, G., Wang, Z., Yan, J., Zhang, Y., Ai, Y., Shou, C., Zeng, Y., Sheng, J., Yan, B., & Ye, J. (2020). Room-Temperature Sputtered Aluminum-Doped Zinc Oxide for Semitransparent Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, *3*(10), 9610-9617. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01081>
- Li, S., Lu, S., Lu, Y., Xue, J., Li, K., Chen, C., & Tang, J. (2022). Efficient $Sb_2(S,Se)_3$ solar cells via monitorable chemical bath deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, *10*(21), 11625-11635. <https://doi.org/10.1039/D2TA01465C>
- Li, W., Zhang, W., Van Reenen, S., Sutton, R. J., Fan, J., Haghighirad, A. A., Johnston, M. B., Wang, L., & Snaith, H. J. (2016). Enhanced UV-light stability of planar heterojunction perovskite solar cells with caesium bromide interface modification. *Energy & Environmental Science*, *9*(2), 490-498. <https://doi.org/10.1039/C5EE03522H>
- Liang, J.-W., Firdaus, Y., Azmi, R., Faber, H., Kaltsas, D., Kang, C. H., Nugraha, M. I., Yengel, E., Ng, T. K., De Wolf, S., Tsetseris, L., Ooi, B. S., & Anthopoulos, T. D. (2022). C_{12} -Doped CuSCN Hole Transport Layer for Organic and Perovskite Solar Cells with Improved Stability. *ACS Energy Letters*, *7*(9), 3139-3148. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.2c01545>
- Lin, S.-S., & Huang, J.-L. (2004). Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. Magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, *185*(2), 222-227. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.014>
- Lin, Y., Ma, Z., & Tang, Z. (2025). Charge carrier recombination and voltage losses in organic solar cells. *Mater. Horiz.* <https://doi.org/10.1039/D5MH00445D>
- Liu, C., Yun, F., & Morkoç, H. (2005). Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *16*(9), 555-597. <https://doi.org/10.1007/s10854-005-3232-1>
- Liu, H., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Özgür, Ü., & Morkoç, H. (2010). Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. *Superlattices and Microstructures*, *48*(5), 458-484. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.08.011>

- Liu, X., Tan, X., Liu, Z., Ye, H., Sun, B., Shi, T., Tang, Z., & Liao, G. (2019). Boosting the efficiency of carbon-based planar CsPbBr₃ perovskite solar cells by a modified multistep spin-coating technique and interface engineering. *Nano Energy*, *56*, 184-195. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.053>
- Liu, Z., Chang, J., Lin, Z., Zhou, L., Yang, Z., Chen, D., Zhang, C., Liu, S. (Frank), & Hao, Y. (2018). High-Performance Planar Perovskite Solar Cells Using Low Temperature, Solution-Combustion-Based Nickel Oxide Hole Transporting Layer with Efficiency Exceeding 20%. *Advanced Energy Materials*, *8*(19), 1703432. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703432>
- Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B*, *80*(1), 383-387. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00604-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00604-8)
- Look, D. C., Hemsley, J. W., & Szelove, J. R. (1999). Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, *82*(12), 2552-2555. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2552>
- Madbouly, L. A., Nasser, H., Borra, M. Z., Ciftpinar, E. H., Altiner, G., Aliefendioglu, A., Canar, H. H., Turan, R., & Unalan, H. E. (2024). Annealing-free, electron-selective ohmic contacts using zirconium oxide and aluminum for n-type crystalline silicon solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *176*, 108310. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108310>
- Mahapatra, B., & Sarkar, S. (2022). Understanding of mobility limiting factors in solution grown Al doped ZnO thin film and its low temperature remedy. *Heliyon*, *8*(10). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10961>
- Mahmood, K., Sarwar, S., & Mehran, M. T. (2017). Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: Materials and properties. *Rsc Advances*, *7*(28), 17044-17062.
- Mailoa, J. P., Bailie, C. D., Johlin, E. C., Hoke, E. T., Akey, A. J., Nguyen, W. H., McGehee, M. D., & Buonassisi, T. (2015). A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction. *Applied Physics Letters*, *106*(12), 121105. <https://doi.org/10.1063/1.4914179>
- Major, S., & Chopra, K. L. (1988). Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells. *Solar Energy Materials*, *17*(5), 319-327. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(88\)90014-7](https://doi.org/10.1016/0165-1633(88)90014-7)
- Mali, S. S., Betty, C. A., Patil, P. S., & Hong, C. K. (2017). Synthesis of a nanostructured rutile TiO₂ electron transporting layer via an etching process for efficient perovskite solar cells: Impact of the structural and crystalline properties of TiO₂. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(24), 12340-12353. <https://doi.org/10.1039/C7TA02822A>

- Mali, S. S., & Hong, C. K. (2016). p-i-n/n-i-p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: Synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal oxides. *Nanoscale*, 8(20), 10528-10540. <https://doi.org/10.1039/C6NR02276F>
- Manjakkal, L., Packia Selvam, I., Potty, S. N., & Shinde, R. S. (2017). Electrical and optical properties of aluminium doped zinc oxide transparent conducting oxide films prepared by dip coating technique. *Microelectronics International*, 34(1), 1-8. <https://doi.org/10.1108/MI-06-2015-0058>
- Matsuyama, K., Mishima, K., Kato, T., Irie, K., & Mishima, K. (2012). Transparent polymeric hybrid film of ZnO nanoparticle quantum dots and PMMA with high luminescence and tunable emission color. *Journal of Colloid and Interface Science*, 367(1), 171-177. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.003>
- Mavlonov, A., Razykov, T., Raziq, F., Gan, J., Chantana, J., Kawano, Y., Nishimura, T., Wei, H., Zakutayev, A., Minemoto, T., Zu, X., Li, S., & Qiao, L. (2020). A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells. *Solar Energy*, 201, 227-246. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.009>
- Medjaldi, M., Touil, O., Boudine, B., Zaabat, M., Halimi, O., Sebais, M., & Ozyuzer, L. (2018). Study of Undoped and Indium Doped ZnO Thin Films Deposited by Sol Gel Method. *Silicon*, 10(6), 2577-2584. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9793-4>
- Minami, T. (2000). New n-Type Transparent Conducting Oxides. *MRS Bulletin*, 25(8), 38-44. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.149>
- Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S35. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>
- Minami, T. (2008). Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *5th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics*, 516(17), 5822-5828. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.063>
- Ming Cheng, Chuantian Zuo, Yongzhen Wu, Zhongan Li, Baomin Xu, Yong Hua, & Liming Ding. (2020). Charge-transport layer engineering in perovskite solar cells. *Science Bulletin*, 65(15), 1237-1241. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.04.021>
- Mitzi, D. B., Wang, S., Feild, C. A., Chess, C. A., & Guloy, A. M. (1995). Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing <110> -Oriented Perovskite Sheets. *Science*, 267(5203), 1473-1476. <https://doi.org/10.1126/science.267.5203.1473>
- Moellmann, J., Ehrlich, S., Tonner, R., & Grimme, S. (2012). A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(42), 424206. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/42/424206>

- Mohanty, B. C., Kim, B. K., Yeon, D. H., Jo, Y. H., Choi, I. J., Lee, S. M., & Cho, Y. S. (2011). Structural and Raman Scattering Properties of ZnO:Al Thin Films Sputter-Deposited at Room Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(2), H96. <https://doi.org/10.1149/2.027202jes>
- Mora-Seró, I. (2018). How Do Perovskite Solar Cells Work? *Joule*, 2(4), 585-587. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.020>
- Morgunov, V., Lytovchenko, S., Chyshkala, V., Riabchykov, D., & Matviienko, D. (2021). Comparison of Anatase and Rutile for Photocatalytic Application: The Short Review. *East European Journal of Physics*, 4, 18-30. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-02>
- Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2008). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley. https://books.google.com.tr/books?id=6XZXbmze_okC
- Mousavi, S. M., Alidaei, M., Arabpour Roghabadi, F., Ahmadi, V., Sadrameli, S. M., & Vapaavuori, J. (2022). Stability improvement of MAPbI₃-based perovskite solar cells using a photoactive solid-solid phase change material. *Journal of Alloys and Compounds*, 897, 163142. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163142>
- Moussa Tankari, A., Medjnoun, K., Nouri, M., Briot, O., Juillaguet, S., Peyre, H., Belaqziz, M., & Djessas, K. (2023). Synthesis and characterization of aluminum doped zinc oxide nanoparticles via a novel and low cost aqueous chemical process. *Materials Letters*, 353, 135230. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135230>
- Mridha, S., & Basak, D. (2007). Aluminium doped ZnO films: Electrical, optical and photoresponse studies. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(22), 6902. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/008>
- Mu, C., Pan, J., Feng, S., Li, Q., & Xu, D. (2017). Quantitative Doping of Chlorine in Formamidinium Lead Trihalide (FAPbI₃-Cl) for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 7(6), 1601297. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601297>
- Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R. C. C., & Vilarinho, P. (2004). Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Proceedings of Symposium G on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference, 180-181*, 659-662. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.112>
- Nagarani, S., Jayachandran, M., & Sanjeeviraja, C. (2011). Review on Gallium Zinc Oxide Films: Material Properties and Preparation Techniques. *Materials Science Forum*, 671, 47-68. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.671.47>
- Nandi, P., Park, H., Shin, S., Lee, J.-W., Kim, J. Y., Ko, M. J., Jung, H. S., Park, N.-G., & Shin, H. (2024). NiO as Hole Transporting Layer for Inverted Perovskite Solar Cells: A Study of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Advanced Materials Interfaces*, 11(8), 2300751. <https://doi.org/10.1002/admi.202300751>

- Nanto, H., Minami, T., Shooji, S., & Takata, S. (1984). Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications. *Journal of Applied Physics*, *55*(4), 1029-1034. <https://doi.org/10.1063/1.333196>
- Nasr, B., Dasgupta, S., Wang, D., Mechau, N., Kruk, R., & Hahn, H. (2010). Electrical resistivity of nanocrystalline Al-doped zinc oxide films as a function of Al content and the degree of its segregation at the grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, *108*(10), 103721. <https://doi.org/10.1063/1.3511346>
- Nguyen, T. T. T., Nguyen, M.-H., Nguyen, P.-H., Nguyen, T. T. D., Nguyen, T. H., & Nguyen, P. T. (2023). A novel, eco-friendly film preparation process for improving the stability of organometal halide perovskite in solar cells. *Vietnam Journal of Chemistry*, *61*(S2), 81-87. <https://doi.org/10.1002/vjch.202300071>
- Nie, W., Blancon, J.-C., Neukirch, A. J., Appavoo, K., Tsai, H., Chhowalla, M., Alam, M. A., Sfeir, M. Y., Katan, C., Even, J., Tretiak, S., Crochet, J. J., Gupta, G., & Mohite, A. D. (2016). Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells. *Nature Communications*, *7*(1), 11574. <https://doi.org/10.1038/ncomms11574>
- Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *24*, 16-42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, *353*(6346), 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Ozkaya, V., Sadegh, F., Unal, M., Alkan, B., Ebic, M., Ozturk, T., Yilmaz, M., & Akin, S. (2023). Eco-Friendly Boost for Perovskite Photovoltaics: Harnessing Cellulose-Modified SnO₂ as a High-Performance Electron Transporting Material. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *15*(49), 57338-57349. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c12698>
- Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., & Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, *98*(4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Paik, M. J., Kim, Y. Y., Kim, J., Park, J., & Seok, S. I. (2024). Ultrafine SnO₂ colloids with enhanced interface quality for high-efficiency perovskite solar cells. *Joule*, *8*(7), 2073-2086. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.04.010>
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(3), 1513-1524. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>

- Paraguay D., F., Estrada L., W., Acosta N., D. R., Andrade, E., & Miki-Yoshida, M. (1999). Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 350(1), 192-202. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00050-4)
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.*, 56(10), 978-982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- Paul, R., Shukla, S., Lenka, T. R., Talukdar, F. A., Goyal, V., Boukourt, N. E. I., & Menon, P. S. (2024). Recent progress in CZTS (CuZnSn sulfide) thin-film solar cells: A review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(3), 226. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-11983-0>
- Pellet, N., Gao, P., Gregori, G., Yang, T.-Y., Nazeeruddin, M. K., Maier, J., & Grätzel, M. (2014). Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(12), 3151-3157. <https://doi.org/10.1002/anie.201309361>
- Phan, D.-T., & Chung, G.-S. (2012). Surface acoustic wave hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles incorporated with a Pt catalyst. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 341-348. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.042>
- Philipps, S., & Warmuth, W. (2023). Photovoltaics report fraunhofer institute for solar energy systems. *ISE with Support of PSE GmbH November 21th February; Fraunhofer ISE: Freiburg, Germany.* <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
- Poddar, N. P., & Mukherjee, S. K. (2019). Investigations on preferentially oriented Al-doped ZnO films developed using rf magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(1), 537-548. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0320-6>
- Ponseca, C. S. Jr., Savenije, T. J., Abdellah, M., Zheng, K., Yartsev, A., Pascher, T., Harlang, T., Chabera, P., Pullerits, T., Stepanov, A., Wolf, J.-P., & Sundström, V. (2014). Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14), 5189-5192. <https://doi.org/10.1021/ja412583t>
- Prakash, K., Valeti, N. J., Indrajya, B., & Singha, M. K. (2024). Modeling and optimization of numerical studies on CuSbS₂ thin film solar cell with ~ 15% efficiency. *Optik*, 300, 171632. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2024.171632>
- Prasada Rao, T., Santhosh Kumar, M. C., & Sooraj Hussain, N. (2012). Effects of thickness and atmospheric annealing on structural, electrical and optical properties of GZO thin films by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 541, 495-504. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.128>

- Pung, S.-Y., Choy, K.-L., Hou, X., & Shan, C. (2008). Preferential growth of ZnO thin films by the atomic layer deposition technique. *Nanotechnology*, 19(43), 435609. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/43/435609>
- Pust, S. E., Worbs, J., Hüpkes, J., Klemm, S. O., & Mayrhofer, K. J. (2011). Electrochemical Etching of Zinc Oxide for Silicon Thin Film Solar Cell Applications. *ECS Transactions*, 33(17), 41. <https://doi.org/10.1149/1.3553346>
- Qiu, C., Wu, Y., Song, J., Wang, W., & Li, Z. (2022). Efficient Planar Perovskite Solar Cells with ZnO Electron Transport Layer. *Coatings*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/coatings12121981>
- Quang, L. H., Chua, S. J., Ping Loh, K., & Fitzgerald, E. (2006). The effect of post-annealing treatment on photoluminescence of ZnO nanorods prepared by hydrothermal synthesis. *Proceedings of the International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005) Symposium N*, 287(1), 157-161. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.10.060>
- Raj, A., Kumar, M., Kumar, A., Laref, A., Singh, K., Sharma, S., & Anshul, A. (2022). Effect of doping engineering in TiO₂ electron transport layer on photovoltaic performance of perovskite solar cells. *Materials Letters*, 313, 131692. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131692>
- Ramanujam, J., Bishop, D. M., Todorov, T. K., Gunawan, O., Rath, J., Nekovei, R., Artegiani, E., & Romeo, A. (2020). Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review. *Progress in Materials Science*, 110, 100619. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619>
- Ri, K. H., Wang, Y., Zhou, W. L., Gao, J. X., Wang, X. J., & Yu, J. (2011). The structural properties of Al doped ZnO films depending on the thickness and their effect on the electrical properties. *Applied Surface Science*, 258(4), 1283-1289. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.022>
- Rodil, S. E., Garcia-Zarco, O., Camps, E., Estrada, H., Lejeune, M., Bourja, L., & Zeinert, A. (2017). Preferential orientation in bismuth thin films as a function of growth conditions. *Thin Solid Films*, 636, 384-391. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.048>
- Rodriguez-Perez, J. J., Esparza, D., Ans, M., Contreras-Solorio, D. A., Diaz Perez, T., Rodriguez-Pereira, J., Barea, E. M., Zarazua, I., Prochowicz, D., Akin, S., P Martinez-Pastor, J., Pascual, J., Mora-Seró, I., & Turren-Cruz, S.-H. (2025). Dual Interface Modification for Reduced Nonradiative Recombination in n-i-p Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17(5), 8610-8618. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c20462>
- Ru, P., Bi, E., Zhang, Y., Wang, Y., Kong, W., Sha, Y., Tang, W., Zhang, P., Wu, Y., Chen, W., Yang, X., Chen, H., & Han, L. (2020). High Electron Affinity Enables Fast Hole Extraction for Efficient Flexible Inverted Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 10(12), 1903487. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903487>

- Russo, V., Ghidelli, M., Gondoni, P., Casari, C. S., & Li Bassi, A. (2014). Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, *115*(7), 073508. <https://doi.org/10.1063/1.4866322>
- Rüzgar, Ş. (2020). The Improvement Photoresponsivity of ZnO Based Photodiode with Indium Doping. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *24*(1), 178-187. <https://doi.org/10.19113/sdufenbed.661078>
- Sachs, M., Pastor, E., Kafizas, A., & Durrant, J. R. (2016). Evaluation of Surface State Mediated Charge Recombination in Anatase and Rutile TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *7*(19), 3742-3746. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01501>
- Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.-Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science*, *9*(6), 1989-1997. <https://doi.org/10.1039/C5EE03874J>
- Santhosh Kumar, M. C., & Prasada Rao, T. (2012). Resistivity Stability of Ga Doped ZnO Thin Films with Heat Treatment in Air and Oxygen Atmospheres. *Journal of Crystallization Process and Technology*, *2*, 72-79. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2012.22010>
- Sanz-Navarro, C. F., Lee, S. F., Yap, S. S., Nee, C. H., & Yap, S. L. (2023). Electrochemical stability and corrosion mechanism of fluorine-doped tin oxide film under cathodic polarization in near neutral electrolyte. *Thin Solid Films*, *768*, 139697. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139697>
- Sato, H., Minami, T., Takata, S., & Yamada, T. (1993). Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, *236*(1), 27-31. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90636-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90636-4)
- Saw, K. G., Aznan, N. M., Yam, F. K., Ng, S. S., & Pung, S. Y. (2015). New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films. *PLOS ONE*, *10*(10), e0141180. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0141180>
- Scarpulla, M. A., McCandless, B., Phillips, A. B., Yan, Y., Heben, M. J., Wolden, C., Xiong, G., Metzger, W. K., Mao, D., Krasikov, D., Sankin, I., Grover, S., Munshi, A., Sampath, W., Sites, J. R., Bothwell, A., Albin, D., Reese, M. O., Romeo, A., ... Hayes, S. M. (2023). CdTe-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *255*, 112289. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112289>
- Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nach Ges Wiss Gottingen*, *2*, 8-100.

- Schlamadinger, B., Apps, M., Bohlin, F., Gustavsson, L., Jungmeier, G., Marland, G., Pingoud, K., & Savolainen, I. (1997). Towards a standard methodology for greenhouse gas balances of bioenergy systems in comparison with fossil energy systems. *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy from Forestry and Wood Industry*, 13(6), 359-375. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)10032-0](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10032-0)
- Schutt, K., Nayak, P. K., Ramadan, A. J., Wenger, B., Lin, Y.-H., & Snaith, H. J. (2019). Overcoming Zinc Oxide Interface Instability with a Methylammonium-Free Perovskite for High-Performance Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 29(47), 1900466. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900466>
- Sekiya, T., Ohta, S., Kamei, S., Hanakawa, M., & Kurita, S. (2001). Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(4), 717-721. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00229-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00229-8)
- Semerci, A., Urieta-Mora, J., Driessen, S., Buyruk, A., Hooijer, R., Molina-Ontoria, A., Alkan, B., Akin, S., Fanetti, M., Balakrishnan, H., Hartschuh, A., Tao, S., Martín, N., Müller-Buschbaum, P., Emin, S., & Ameri, T. (2025). The Role of Fluorine-Functionalized Organic Spacers for Defect Passivation and Low-Dimensional Phase Formation in 3D MAPI Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, n/a(n/a), 2423109. <https://doi.org/10.1002/adfm.202423109>
- Sengupta, S., Aggarwal, R., & Raula, M. (2023). A review on chemical bath deposition of metal chalcogenide thin films for heterojunction solar cells. *Journal of Materials Research*, 38(1), 142-153. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00539-9>
- Shah, N., Shah, A. A., Leung, P. K., Khan, S., Sun, K., Zhu, X., & Liao, Q. (2023). A Review of Third Generation Solar Cells. *Processes*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/pr11061852>
- Shahvaranfard, F., Li, N., Hosseinpour, S., Hejazi, S., Zhang, K., Altomare, M., Schmuki, P., & Brabec, C. J. (2022). Comparison of the sputtered TiO₂ anatase and rutile thin films as electron transporting layers in perovskite solar cells. *Nano Select*, 3(5), 990-997. <https://doi.org/10.1002/nano.202100306>
- Shaikh, S. F., Ghule, B. G., Nakate, U. T., Shinde, P. V., Ekar, S. U., O'Dwyer, C., Kim, K. H., & Mane, R. S. (2018). Low-Temperature Ionic Layer Adsorption and Reaction Grown Anatase TiO₂ Nanocrystalline Films for Efficient Perovskite Solar Cell and Gas Sensor Applications. *Scientific Reports*, 8(1), 11016. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29363-0>
- Shanthi, S., Subramanian, C., & Ramasamy, P. (1999). Preparation and properties of sprayed undoped and fluorine doped tin oxide films. *Materials Science and Engineering: B*, 57(2), 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00314-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00314-6)
- Shao, S., & Loi, M. A. (2020). The Role of the Interfaces in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, 7(1), 1901469. <https://doi.org/10.1002/admi.201901469>

- Sharif, R., Khalid, A., Ahmad, S. W., Rehman, A., Qutab, H. G., Akhtar, H. H., Mahmood, K., Afzal, S., & Saleem, F. (2023). A comprehensive review of the current progresses and material advances in perovskite solar cells. *Nanoscale Advances*, 5(15), 3803-3833. <https://doi.org/10.1039/D3NA00319A>
- Shi, S., Li, Y., Li, X., & Wang, H. (2015). Advancements in all-solid-state hybrid solar cells based on organometal halide perovskites. *Materials Horizons*, 2(4), 378-405. <https://doi.org/10.1039/C4MH00236A>
- Shinde, S. S., Shinde, P. S., Pawar, S. M., Moholkar, A. V., Bhosale, C. H., & Rajpure, K. Y. (2008). Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films. *Solid State Sciences*, 10(9), 1209-1214. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.031>
- Singh, J., Bhardwaj, P., Kumar, R., & Verma, V. (2024). Progress in Developing Highly Efficient p-type TCOs for Transparent Electronics: A Comprehensive Review. *Journal of Electronic Materials*, 53(12), 7179-7210. <https://doi.org/10.1007/s11664-024-11445-7>
- Snaith, H. J., Abate, A., Ball, J. M., Eperon, G. E., Leijtens, T., Noel, N. K., Stranks, S. D., Wang, J. T.-W., Wojciechowski, K., & Zhang, W. (2014). Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(9), 1511-1515. <https://doi.org/10.1021/jz500113x>
- Song, Y., Bi, W., Wang, A., Liu, X., Kang, Y., & Dong, Q. (2020). Efficient lateral-structure perovskite single crystal solar cells with high operational stability. *Nature Communications*, 11(1), 274. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13998-2>
- Srikanth, K. S., Wazeer, A., Mathiyalagan, P., Vidya, S., Rajput, K., & Kushwaha, H. S. (2021). 25—Piezoelectric properties of ZnO. İçinde K. Awasthi (Ed.), *Nanostructured Zinc Oxide* (ss. 717-736). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818900-9.00024-3>
- Stadler, A. (2012). Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. *Materials*, 5(4), 661-683. <https://doi.org/10.3390/ma5040661>
- Subba Ramaiah, K., & Sundara Raja, V. (2006). Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 253(3), 1451-1458. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.019>
- Suhea, M., Christoulakis, S., Katsarakis, N., Kitsopoulos, T., & Kiriakidis, G. (2007). Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering. *Proceedings of Symposium J on Synthesis Processing and Characterization of Nanoscale Functional Oxide Films - EMRS 2006*, 515(16), 6562-6566. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.151>

- Sun, H., Zhou, Y., Xin, Y., Deng, K., Meng, L., Xiong, J., & Li, L. (2019). Composition and Energy Band–Modified Commercial FTO Substrate for In Situ Formed Highly Efficient Electron Transport Layer in Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 29(11), 1808667. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808667>
- Sun, W., Li, Y., Ye, S., Rao, H., Yan, W., Peng, H., Li, Y., Liu, Z., Wang, S., Chen, Z., Xiao, L., Bian, Z., & Huang, C. (2016). High-performance inverted planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed CuOx hole transport layer. *Nanoscale*, 8(20), 10806-10813. <https://doi.org/10.1039/C6NR01927G>
- Tauc, J. (1970). Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Materials Research Bulletin*, 5(8), 721-729. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90112-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90112-1)
- Tesfamichael, T., Will, G., Colella, M., & Bell, J. (2003). Optical and electrical properties of nitrogen ion implanted fluorine doped tin oxide films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 201(4), 581-588. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)02226-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)02226-7)
- Thomas, D. G. (1960). The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1), 86-96. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90104-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90104-9)
- Tien, C.-H., Lai, H.-Y., & Chen, L.-C. (2023). Methylammonium halide salt interfacial modification of perovskite quantum dots/triple-cation perovskites enable efficient solar cells. *Scientific Reports*, 13(1), 5387. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32697-z>
- Ting, C.-C., Chen, S.-Y., & Liu, D.-M. (2002). Preferential growth of thin rutile TiO₂ films upon thermal oxidation of sputtered Ti films. *Thin Solid Films*, 402(1), 290-295. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01675-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01675-3)
- Travina, T. S., & Mukhin, Yu. A. (1966). Electrical and optical properties of titanium dioxide films. *Soviet Physics Journal*, 9(6), 40-43. <https://doi.org/10.1007/BF01103185>
- Tsay, C.-Y., Fan, K.-S., & Lei, C.-M. (2012). Synthesis and characterization of sol–gel derived gallium-doped zinc oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 512(1), 216-222. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.066>
- Tseng, Z.-L., Chiang, C.-H., & Wu, C.-G. (2015). Surface Engineering of ZnO Thin Film for High Efficiency Planar Perovskite Solar Cells. *Scientific Reports*, 5(1), 13211. <https://doi.org/10.1038/srep13211>

- Tsvetkov, N., Moon, B. C., Lee, J., & Kang, J. K. (2020). Controlled Synthesis of Nanocrystalline Nb:SrTiO₃ Electron Transport Layers for Robust Interfaces and Stable High Photovoltaic Energy Conversion Efficiency in Perovskite Halide Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1), 344-351. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01592>
- Tuyen, L. T., Jian, S.-R., Tien, N. T., & Le, P. H. (2019). Nanomechanical and Material Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effects of F-Doping. *Materials*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/ma12101665>
- V. Subramanian, T. Bakhishev, D. Redinger, & S. K. Volkman. (2009). Solution-Processed Zinc Oxide Transistors for Low-Cost Electronics Applications. *Journal of Display Technology*, 5(12), 525-530. <https://doi.org/10.1109/JDT.2009.2029124>
- Van de Walle, C. G. (2000). Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 85(5), 1012-1015. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1012>
- Vayssieres, L. (2003). Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. *Advanced Materials*, 15(5), 464-466. <https://doi.org/10.1002/adma.200390108>
- Vigué, F., Vennéguès, P., Deparis, C., Vézian, S., Lüigt, M., & Faurie, J.-P. (2001). Growth modes and microstructures of ZnO layers deposited by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire. *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5115-5119. <https://doi.org/10.1063/1.1412572>
- VijayaVenkataRaman, S., Iniyar, S., & Goic, R. (2012). A review of climate change, mitigation and adaptation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 878-897. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.009>
- Voigt, B., Moore, W., Maiti, M., Walter, J., Das, B., Manno, M., Leighton, C., & Aydil, E. S. (2020). Observation of an Internal p-n Junction in Pyrite FeS₂ Single Crystals: Potential Origin of the Low Open Circuit Voltage in Pyrite Solar Cells. *ACS Materials Letters*, 2(7), 861-868. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00207>
- Waghadkar, Y. B., Umarji, G., Kekade, S. S., Rane, S., chauhan, R., Ashokkumar, M., & Gosavi, S. W. (2024). Synthesis and characterization of indium-doped ZnO nanoparticles by coprecipitation method for highly photo-responsive UV light sensors. *Sensors International*, 5, 100271. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2023.100271>
- Wang, C., MacKenzie, R. C. I., Würfel, U., Neher, D., Kirchartz, T., Deibel, C., & Saladina, M. (2025). Transport Resistance Dominates the Fill Factor Losses in Record Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, n/a(n/a), 2405889. <https://doi.org/10.1002/aenm.202405889>

- Wang, H., Wang, Z., Yang, Z., Xu, Y., Ding, Y., Tan, L., Yi, C., Zhang, Z., Meng, K., Chen, G., Zhao, Y., Luo, Y., Zhang, X., Hagfeldt, A., & Luo, J. (2020). Ligand-Modulated Excess PbI_2 Nanosheets for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 32(21), 2000865. <https://doi.org/10.1002/adma.202000865>
- Wang, H., Zhang, Z., Milić, J. V., Tan, L., Wang, Z., Chen, R., Jing, X., Yi, C., Ding, Y., Li, Y., Zhao, Y., Zhang, X., Hagfeldt, A., Grätzel, M., & Luo, J. (2021). Water Stable Haloplumbate Modulation for Efficient and Stable Hybrid Perovskite Photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 11(25), 2101082. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101082>
- Wang, K.-C., Shen, P.-S., Li, M.-H., Chen, S., Lin, M.-W., Chen, P., & Guo, T.-F. (2014). Low-Temperature Sputtered Nickel Oxide Compact Thin Film as Effective Electron Blocking Layer for Mesoscopic $\text{NiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Heterojunction Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(15), 11851-11858. <https://doi.org/10.1021/am503610u>
- Wang, Y., Wan, J., Ding, J., Hu, J.-S., & Wang, D. (2019). A Rutile TiO_2 Electron Transport Layer for the Enhancement of Charge Collection for Efficient Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(28), 9414-9418. <https://doi.org/10.1002/anie.201902984>
- Way, A., Luke, J., Evans, A. D., Li, Z., Kim, J.-S., Durrant, J. R., Hin Lee, H. K., & Tsoi, W. C. (2019). Fluorine doped tin oxide as an alternative of indium tin oxide for bottom electrode of semi-transparent organic photovoltaic devices. *AIP Advances*, 9(8), 085220. <https://doi.org/10.1063/1.5104333>
- Weber, D. (1978). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II) -System mit kubischer Perowskitstruktur / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II) -System with Cubic Perovskite Structure. 33(12), 1443-1445. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>
- Wójcik, A., Godlewski, M., Guziewicz, E., Minikayev, R., & Paszkowicz, W. (2008). Controlling of preferential growth mode of ZnO thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of Crystal Growth*, 310(2), 284-289. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.010>
- Wolff, C. M., Caprioglio, P., Stolterfoht, M., & Neher, D. (2019). Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces. *Advanced Materials*, 31(52), 1902762. <https://doi.org/10.1002/adma.201902762>
- Wu, Y., Hermkens, P. M., van de Loo, B. W. H., Knoops, H. C. M., Potts, S. E., Verheijen, M. A., Roozeboom, F., & Kessels, W. M. M. (2013). Electrical transport and Al doping efficiency in nanoscale ZnO films prepared by atomic layer deposition. *Journal of Applied Physics*, 114(2), 024308. <https://doi.org/10.1063/1.4813136>
- Xu, L., Chen, X., Jin, J., Liu, W., Dong, B., Bai, X., Song, H., & Reiss, P. (2019). Inverted perovskite solar cells employing doped NiO hole transport layers: A review. *Nano Energy*, 63, 103860. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103860>

- Yadav, R. K., Pawar, P. S., Nandi, R., Neerugatti, K. E., Kim, Y. T., Cho, J. Y., & Heo, J. (2022). A qualitative study of SnSe thin film solar cells using SCAPS 1D and comparison with experimental results: A pathway towards 22.69% efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 244, 111835. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111835>
- Yan, N., Zhao, C., You, S., Zhang, Y., & Li, W. (2020). Recent progress of thin-film photovoltaics for indoor application. *Chinese Chemical Letters*, 31(3), 643-653. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.022>
- Yang, C., Yu, M., Chen, D., Zhou, Y., Wang, W., Li, Y., Lee, T.-C., & Yun, D. (2017). An annealing-free aqueous-processed anatase TiO₂ compact layer for efficient planar heterojunction perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 53(79), 10882-10885. <https://doi.org/10.1039/C7CC01104K>
- Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W., & Fang, G. (2016). Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(11), 3970-3990.
- Yang, W., Liu, Z., Peng, D.-L., Zhang, F., Huang, H., Xie, Y., & Wu, Z. (2009). Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method. *Applied Surface Science*, 255(11), 5669-5673. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.021>
- Yang, Y., Wu, J., Wang, X., Guo, Q., Liu, X., Sun, W., Wei, Y., Huang, Y., Lan, Z., Huang, M., Lin, J., Chen, H., & Wei, Z. (2020). Suppressing Vacancy Defects and Grain Boundaries via Ostwald Ripening for High-Performance and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 32(7), 1904347. <https://doi.org/10.1002/adma.201904347>
- Yi, A., Chae, S., Lee, H., & Kim, H. J. (2019). The synergistic effect of cooperating solvent vapor annealing for high-efficiency planar inverted perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(48), 27267-27277. <https://doi.org/10.1039/C9TA08791E>
- Zainal Abidin, N. A., Arith, F., Noorasid, N. S., Sarkawi, H., Mustafa, A. N., Safie, N. E., Shah, A. S. M., Azam, M. A., Chelvanathan, P., & Amin, N. (2023). Dopant engineering for ZnO electron transport layer towards efficient perovskite solar cells. *RSC Advances*, 13(48), 33797-33819. <https://doi.org/10.1039/D3RA04823C>
- Zhang, H., Wu, R., Chen, Z., Liu, G., Zhang, Z., & Jiao, Z. (2012). Self-assembly fabrication of 3D flower-like ZnO hierarchical nanostructures and their gas sensing properties. *CrystEngComm*, 14(5), 1775-1782. <https://doi.org/10.1039/C1CE06163A>
- Zhang, J., Barboux, P., & Pauporté, T. (2014). Electrochemical Design of Nanostructured ZnO Charge Carrier Layers for Efficient Solid-State Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(18), 1400932. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400932>

- Zhang, L., Zhou, Y., Guo, L., Zhao, W., Barnes, A., Zhang, H.-T., Eaton, C., Zheng, Y., Brahlek, M., Haneef, H. F., Podraza, N. J., Chan, M. H. W., Gopalan, V., Rabe, K. M., & Engel-Herbert, R. (2016). Correlated metals as transparent conductors. *Nature Materials*, *15*(2), 204-210. <https://doi.org/10.1038/nmat4493>
- Zhang, P., Wu, J., Zhang, T., Wang, Y., Liu, D., Chen, H., Ji, L., Liu, C., Ahmad, W., Chen, Z. D., & Li, S. (2018). Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials. *Advanced Materials*, *30*(3), 1703737. <https://doi.org/10.1002/adma.201703737>
- Zhang, W., Zhu, R., Liu, X., Liu, B., & Ramakrishna, S. (2009). Facile construction of nanofibrous ZnO photoelectrode for dye-sensitized solar cell applications. *Applied Physics Letters*, *95*(4), 043304. <https://doi.org/10.1063/1.3193661>
- Zhang, Y., Zhao, W., Qiuchen, W., Lin, X., Zhu, Z., Li, R., Liu, Y., Huang, K., & Liu, X. (2023). The impact of oxygen on Ga doped ZnO film. *RSC Advances*, *13*, 9503-9510. <https://doi.org/10.1039/D2RA08263B>
- Zhao, M., Yu, J., Fu, L., Guan, Y., Tang, H., Li, L., & Cheng, J. (2021). Thin-Film Solar Cells Based on Selenized CuSbS₂ Absorber. *Nanomaterials*, *11*(11). <https://doi.org/10.3390/nano11113005>
- Zheng, X., Liu, Y., Sun, Y., Li, Q., Zhang, R., Hou, J., Zhang, N., Zhao, G., Fang, Y., & Dai, N. (2017). Bandgap engineering of Cu₂Sn(S,Se)₃ semiconductor nanocrystals and their applications in thin film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, *728*, 322-327. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.029>
- Zhou, H., Yi, D., Yu, Z., Xiao, L., & Li, J. (2007). Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties. *Thin Solid Films*, *515*(17), 6909-6914. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.01.041>
- Zhou, J., Li, S., Lv, X., Li, X., Li, Y., Zheng, Y.-Z., & Tao, X. (2020). Ultra-low-cost all-air processed carbon-based perovskite solar cells from bottom electrode to counter electrode. *Journal of Power Sources*, *478*, 228764. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228764>
- Zhu, B. L., Liu, F., Li, K., Lv, K., Wu, J., Gan, Z. H., Liu, J., Zeng, D. W., & Xie, C. S. (2017). Sputtering deposition of transparent conductive F-doped SnO₂ (FTO) thin films in hydrogen-containing atmosphere. *Ceramics International*, *43*(13), 10288-10298. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.058>
- Zhu, K., Lu, Z., Cong, S., Cheng, G., Ma, P., Lou, Y., Ding, J., Yuan, N., Rummeli, M. H., & Zou, G. (2019). Ultraflexible and Lightweight Bamboo-Derived Transparent Electrodes for Perovskite Solar Cells. *Small*, *15*(33), 1902878. <https://doi.org/10.1002/sml.201902878>