

Atf İçin: EBİÇ, M. (2023). Perovskite Güneş Hücreleri İçin EMIMBF₄ İyonik Sıvı Katkılı SnO₂ Elektron Transfer Tabakasının Düşük Sıcaklıkta Üretimi ve Optimizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 2130-2142.

To Cite: EBİÇ, M. (2023). Low Temperature Production and Optimization of EMIMBF₄ Ionic Liquid Doped SnO₂ Electron Transfer Layer for Perovskite Solar Cells. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 2130-2142.

Perovskite Güneş Hücreleri İçin EMIMBF₄ İyonik Sıvı Katkılı SnO₂ Elektron Transfer Tabakasının Düşük Sıcaklıkta Üretimi ve Optimizasyonu

Murat EBİÇ*

Öne Çıkanlar:

- Perovskite güneş hücrelerinde elektron transfer tabakası
- Düşük sıcaklıkta elektron transfer tabakası üretimi

Anahtar Kelimeler:

- Düşük sıcaklıkta üretim
- SnO₂
- Elektron transfer tabakası
- İyonik sıvılar
- EMIMBF₄

ÖZET:

Yüksek performansa sahip perovskite güneş hücreleri (PSC)'nin elde edilebilmesi için elektron transfer tabakası (ETL) oldukça hayati öneme sahiptir. Bu durum yüksek sıcaklıkta üretilen, uygun enerji bandı hizalamasına ve yüksek optik geçirgenlik ile yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahip kalay oksit (SnO₂) ETL'nin üretilmesiyle mümkün olabilmektedir. Düşük sıcaklıkta üretilen ETL'nda genellikle düşük kristalleşme, zayıf elektron hareketliliği ve tane sınırlarında bol miktarda kusur meydana gelmektedir. Bu da verimli yük taşınmasını engelleyerek, rekombinasyon oluşturmakta ve ciddi enerji kayıplarına sebep olmaktadır. Bu çalışmada düşük sıcaklıkta SnO₂ ETL üretiminden kaynaklanan bu olumsuz özellikleri iyileştirmek amacıyla SnO₂ ETL içerisine 1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (EMIMBF₄) iyonik sıvı (IL)'sı farklı konsantrasyonlarda katılarak döndürerek kaplama (spin-coater) tekniği ile düşük sıcaklıkta (100 °C) hazırlanmıştır. EMIMBF₄ IL katkılı SnO₂ ETL ve perovskite filmlerin optik özellikleri UV-vis-NIR spektrometresi ve fotoluminesans spektrofotometresi (PL) ölçümü kullanılarak araştırılmıştır. Üretilen filmlerin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey morfolojisi incelenmiştir. Filmlerin kristal yapı analizi ise X-ışını kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümü kullanılarak yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik davranışları değerlendirilmiştir. EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin saf SnO₂ ETL filme göre yüzey kusurlarının pasivize edilerek daha az yüzey kusurlarına sahip oldukları ve nispeten daha düşük ve ekonomik bir sıcaklık da (100°C) kristalleştikleri görülmüştür. %0.5 EMIMBF₄ katkılı filmlerin düşük de olsa diğer katkılı ve saf ETL filmlere göre daha iyi optik ve yapısal sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Low Temperature Production and Optimization of EMIMBF₄ Ionic Liquid Doped SnO₂ Electron Transfer Layer for Perovskite Solar Cells

Highlights:

- Elektron transport layer in perovskite solar cells
- Low temperature electron transport layer production

Keywords:

- Low temperature production
- SnO₂
- Electron transport layer
- Ionic liquids
- EMIMBF₄

ABSTRACT:

Electron transfer layer (ETL) is vital importance for obtaining high performance perovskite solar cells (PSC). This can be achieved by producing tin oxide (SnO₂) ETL, which is produced at high temperature, has appropriate energy band alignment, high optical transmittance and high carrier mobility. ETL produced at low temperature generally has low crystallization, poor electron mobility, and abundant defects at grain boundaries. This prevents efficient load transport, creates recombination and causes serious energy losses. In this paper, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF₄) ionic liquid (IL) was added into SnO₂ ETL in different concentrations to improve these negative properties caused by the production of SnO₂ ETL at low temperature, using spin-coater technique at low temperature (100 °C) was prepared. Optical properties of EMIMBF₄ IL doped SnO₂ ETL and perovskite films were investigated using UV-vis-NIR spectrometry and photoluminescence spectrophotometer (PL) measurement. The surface morphology of the produced films was investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and atomic force microscopy (AFM). The crystal structure analysis of the films was carried out by X-ray diffraction (XRD). The hydrophilic/hydrophobic behavior of the surfaces was evaluated using contact angle measurement. It has been observed that EMIMBF₄ doped SnO₂ ETL films have fewer surface defects by passivation of surface defects compared to pure SnO₂ ETL film and they crystallize at a relatively low and economical temperature (100°C). It has been determined that 0.5% EMIMBF₄ doped films give better optical and structural results than other doped and pure ETL films, albeit low.

Murat EBİÇ (Orcid ID:0000-0002-1280-4052), Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat EBİÇ, e-mail: muratebic@kmu.edu.tr

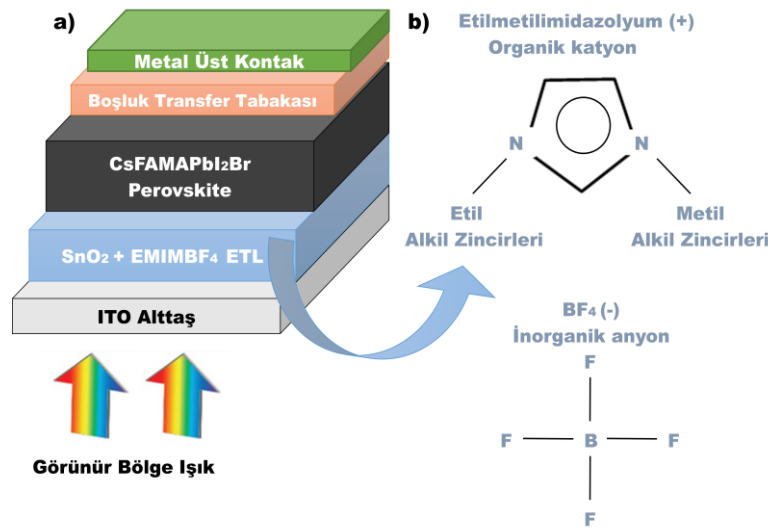
GİRİŞ

Optoelektronik ve nano malzeme endüstrisinin temelini oluşturan yarıiletken metal oksit malzemeler, (Sharma ve ark., 2020; Sakata ve ark., 2021; Jeon ve ark., 2022) üstün optik, elektriksel ve elektrokimyasal (Razeghizadeh ve ark., 2018; Wang ve ark., 2018) özellikleri nedeniyle başta güneş hücreleri (Akin ve ark., 2018; Kim ve ark., 2022) olmak üzere ışık yayan diyotlar (Colella ve ark., 2019), transistörler (Ozer ve ark., 2020), gaz algılama sensörleri (Bhatnagar ve ark., 2017), kapasitörler (Kang ve ark., 2019), lityum-iyon piller (Li ve ark., 2018) gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Son yıllarda metal oksitler yüksek şeffaflık ve iletkenlik, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, soğurucu tabaka ile elverişli bir enerji bandı hizalaması ve geniş bir optik bant aralığına sahip olması gibi mükemmel optoelektronik özellikleri nedeniyle PSC’nde ETL olarak kullanılmaktadır (Akin, 2020; Shalan ve ark., 2020; Zaki ve ark., 2020).

Perovskite hücre mimarisinde yer alan ETL, perovskite soğurucu tabakadan katot tabakasına elektron aktarılmasını sağlayarak, soğurucu tabaka ile elektrot malzemesi arasında daha iyi bir enerji bantı hizalaması ile potansiyel enerji bariyerini azaltır ve boşlukların katot tabakasına ulaşımını engellemektedir (Valadi ve ark., 2020). Bugüne kadar PSC’nde ETL olarak başta titanyum oksit (TiO₂) (Atabaev, 2017), olmak üzere çinko oksit (ZnO) (Mahmood ve ark., 2017), tungsten oksit (WO₃) (Gheno ve ark., 2017), indiyum oksit (In₂O₃) (Qin ve ark., 2016), niyobyum oksit (Nb₂O₅) (Feng ve ark., 2017), seryum oksit (CeO_x) (Pandey ve ark., 2019), çinko sülfat (Zn₂SO₄) (Elseman ve ark., 2019), baryum stannat (BaSnO₃) (Zhu ve ark., 2017), stronsiyum titanat (SrTiO₃) (Guo ve ark., 2019), ve kadmiyum sülfür (CdS) (Abulikemu ve ark., 2017) gibi şeffaf iletken oksitler (TCO) ile birçok çalışma yapılmıştır. Ancak TiO₂’in nispeten düşük elektron hareketliliği (0.1-1 cm² V⁻¹s⁻¹), fotokatalitik özelliği, yüksek kristalleşme sıcaklığından (450 °C) dolayı düşük sıcaklık gereksinimi duyulan esnek şeffaf alttaşlar üzerine kaplanamaması ve üretim maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajlarından dolayı farklı ETL arayışlarına yönlendirmiştir (Leijtens ve ark., 2013) ZnO’ın ise asidik özelliği nedeniyle perovskite soğuru tabaka ile etkileşime girerek bozulması nedeniyle ilave bir tabakaya ihtiyaç duyulması (Mahmood ve ark., 2017; Yang ve ark., 2015) WO₃’in nispeten dar bir optik bant aralığına sahip olması (Gheno ve ark., 2017), In₂O₃’in kararsızlık problemleri (Qin ve ark., 2016) nedeniyle PSC için alternatif ETL arayışları devam etmiştir.

Bu ETL malzemeleri dışında SnO₂, mükemmel kimyasal ve termal kararlılıkları, yüksek elektron hareketliliği (100-200 cm² V⁻¹ s⁻¹), kolay ve nispeten düşük sıcaklıkta (150-200 °C) üretimi nedeniyle maliyetinin düşük olması, geniş bir optik bant aralığına (3.6 eV) ve perovskite soğurucu tabaka ile iyi bir bant hizalamasına sahip olması, çevre dostu olması nedeniyle PSC’nde ETL malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür (Ebiç ve ark., 2022; Lin, ve ark., 2018). Ancak SnO₂ ETL malzemesinin bu üstün özelliklerine rağmen yüzeyinde absorbe edilmiş hidroksil grupları, koordine olmayan kalay (Sn⁴⁺) ve oksijen boşlukları gibi elektronları yakalayan ve elektronik özellikleri olumsuz etkileyen yığın ve yüzey kusurları bulunması PSC’lerinin daha uzun ömürlü ve yüksek verimli olmasına engel teşkil etmektedir (Park, 2022). Ayrıca düşük sıcaklık gereksinimi duyulan diğer esnek şeffaf (PET, PEN, PI, v.b) iletken alttaşların çalışma sıcaklığının, SnO₂ ETL’nın kristalleşme sıcaklığından (150-200 °C) düşük olması bu alttaşlar üzerine kaplama yapılmasını kısıtlamaktadır (Maniarasu ve ark., 2018). SnO₂ ETL’nın bu olumsuz özelliklerini iyileştirmek amacıyla günümüze kadar üretim prosesi, kompozisyon mühendisliği, katkılama mühendisliği, arayüzey modifikasyonu gibi muazzam çalışmalar yapılmıştır (Ansari ve ark., 2018). Özellikle katkılama mühendisliği ile Ta, Co, F, Zn, Cd, Li, Nb, Y, Sb, Ga, Mg, Al, Fe, CoCl₂, KCl, CsF, NH₄Cl gibi uygun malzemelerle birçok katkılama yapılarak optik, elektriksel ve morfolojik özellikleri geliştirilmiştir (Park, 2022).

Son birkaç yılda ise düşük buharlaşma sıcaklıkları (<100 °C) düşük toksisiteleri, iyi iyonik iletkenlikleri, düşük buhar basınçları, mükemmel elektrokimyasal özellikleri ve yüksek termal/kimyasal kararlılıkları sayesinde iyonik sıvılar (IL)'lar, umut verici adaylar haline gelmiştir (Deng ve ark., 2018). IL'ların malzeme mühendisliği, kimya, elektrokimya, ilaç endüstrisi ve kimya mühendisliği gibi çeşitli alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir (Fan ve ark., 2016). Yapılan son çalışmalarda IL'ların ETL ve/veya perovskite soğurucu tabakaların kusur yoğunluğunu azalttığı, ara tabakadaki enerji kaybını düşürdüğü, hidrofobikliği artırdığı, kristalleşme sıcaklığını düşürdüğü ve perovskite yapısındaki katyon ve anyonlar ile kimyasal etkileşimde bulunarak faz kararlılıklarını geliştirdikleri rapor edilmiştir (Deng ve ark., 2018; Cheng ve ark., 2020; Abate ve ark., 2013; Xia ve ark., 2019). IL asimetrik yapıdaki imidazolyum, fosfonyum, piridinyum gibi büyük organik katyonlar ile BF₄⁻, COOH⁻, Cl⁻, I⁻, CF₃COO⁻ gibi organik veya inorganik anyonlardan oluşmaktadır. IL'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri, uygun anyonlar ve katyonlar seçilerek verimli bir şekilde manipüle edilebilmektedir (Deng ve ark., 2018). Bu IL'lar içerisinde EMIMBF₄, elektron bakımından zengin nitrojen atomları ve elektron veren alkil zincirleri içermesi (Şekil 1 (b)) nedeniyle iyi iletkenliğe, üstün yük hareketliliğine, yüksek optik şeffaflığa ve düşük viskoziteye sahiptir (Fan ve ark., 2016; Foelske ve ark., 2011).



Şekil 1. a) Düzlemsel hücre mimarisinde PSC'nin, b) EMIMBF₄'ün şematik görünümü (Akin, 2020; Wilkes ve ark., 1992)

Bu çalışmada EMIMBF₄ IL'sının bu mükemmel özelliklerinden faydalanarak SnO₂'in kusur yoğunluğunu azaltmak, kristalleşme sıcaklığını düşürmek ve faz kararlılığını artırmak amacıyla SnO₂ içerisine farklı konsantrasyonlarda katkılama yapılarak döndürerek kaplama tekniği ile indiyum katkı kalay oksit (ITO) camlar üzerine büyütülmüş ve 100 °C'de tavlama yapılarak kristalleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen filmlerin optik ve morfolojik analizleri yapılarak optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Saf ve EMIMBF₄ IL katkılı SnO₂ ETL filmler üzerine büyüme kinetiklerini etkileyen olumsuz yönde etkileyecek herhangi bir durum olup/olmadığını görmek amacıyla CsFAMAPbI₂Br perovskite kaplanarak optik, yapısal ve morfolojik analizleri gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

ETL ve Perovskite Filmlerin Üretimi

Üretim aşamasında kullanılan ITO cam alttaşlar sırasıyla deterjan/deiyonize su, aseton, etanol içinde 15 dakika boyunca ultrasonik olarak temizlenmiş ve daha sonra azot gazı ile kurutulmuş kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kaplama öncesinde tüm alttaşlar 15 dakika ultraviyole ozon (UV-

O₃) işlemine maruz bırakılmıştır. ETL olarak kullanılacak kolloidal SnO₂ öncü çözeltisi deiyonize su (DIW) ile 1:6 (SnO₂:DIW) hacim oranlarında seyreltilmiş ve içerisine farklı oranlarda EMIMBF₄ IL'sı katkılanarak 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler alıtışlar üzerine döndürerek kaplama tekniği ile 30 sn 4000 rpm hızında kaplanmıştır. Daha sonra saf SnO₂ film 150°C' de diğer katkılı filmler 100°C' de 30 dakika boyunca tavlansmıştır. Tavlanan filmler kristalleştikten sonra yeniden 15 dakika ultraviyole (UV-O₃) ozon işlemine maruz bırakılmıştır. Daha sonra, stokiometrik oranlarda alınan (18.2 mg CsI, 23.5 mg CH₃NH₃Br (MABr), 77.1 mg PbBr₂, 204.6 mg HC(NH₂)₂I (FAI) ve 606.7 mg PbI₂) perovskite öncülleri DMSO (dimetil sülfoksit) DMF (N,Ndimetilformamid) (1:4, hacim oranı) ile hazırlanan 1 ml karışık çözücü içinde çözülerek oda sıcaklığında ve karanlıkta 1 saatten fazla karıştırılmıştır. Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ üçlü katyon karışımı perovskite çözeltisi anti-solvent destekli tek adımlı döndürerek kaplama işlemiyle EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmler üzerine 10 sn 1000 rpm ve ardından 30 sn 4000 rpm hızında, son 10 sn 150 µl anti-solvent klorobenzen damlatılarak kaplanmıştır. Kaplamadan sonra, 40 dakika boyunca 85°C'de termal tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon Çalışmaları

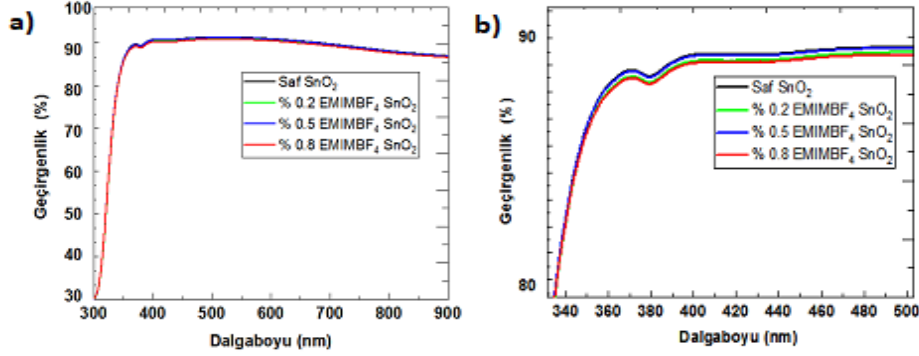
ITO camlar üzerinde EMIMBF₄ IL katkılı ve saf SnO₂ ETL filmlerin optik geçirgenlik spektrumları ile perovskite filmlerin soğurum spektrumları UV-vis-NIR spektrometresi (LAMBDA 1050, Perkin Elmer) ile kaydedilmiştir. Temas açısı ölçümü kullanılarak ETL filmlerin yüzeylerinin hidrofiliği (DSA100, KRÜSS) değerlendirilmiştir. Perovskite filmlerin yapısal özelliklerini incelemek ve mevcut kristal fazlarını belirlemek için XRD (Bruker D8 ADVANCE) sistemi kullanılmıştır. Fotoluminesans özellikleri ise PL spektrofotometresi (HITACHI F-7100) ile araştırılmıştır. FE-SEM (S5500, Hitachi) ve AFM (Park System XE7-Nanoindentasyon) ile tüm filmlerin yüzey morfolojisi karakterize edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Başta PSC olmak üzere birçok optik ve elektronik malzeme endüstrisinde ETL olarak kullanılan SnO₂ çözeltisi yaygın olarak kolloidal SnO₂'in DIW içerisinde hacimsel olarak 1:6 (SnO₂:DIW) oranında seyreltilerek kullanılması nedeniyle bu çalışmada da aynı oran tercih edilmiştir (Gao ve ark., 2020; Kim ve ark., 2018). Hazırlanan SnO₂ çözeltilerinin içerisine hacimsel olarak % 0, %0.2, %0.5 ve %0.8 oranlarında EMIMBF₄ IL'sı katkılanmıştır. Katkılama yapılan çözeltiler ITO alıtışlar üzerine yaygın olarak kullanılan döndürerek kaplama tekniği ile büyütülmüştür. Bhatnagar ve ark., 2017; Guo ve ark., 2019). SnO₂ ETL'nın literatürde kristalleşmesi için gerekli olan tavlama sıcaklığının 150-200 °C aralığında olduğu bilinmektedir (Hassanien ve ark., 2016; Lin, ve ark., 2018). EMIMBF₄ IL'sı düşük buharlaşma sıcaklığına (<100 °C) sahiptir (Deng ve ark., 2018). IL'nın bu özelliğinden faydalanarak SnO₂ ETL tabakasının nispeten yüksek olan tavlama sıcaklığını düşürmek, ayrıca düşük sıcaklık gereksinimi duyulan diğer esnek şeffaf (PET, PEN, PI, v.b) iletken alıtışların da başta PSC olmak üzere birçok optoelektronik aygıt teknolojisinde yaygınlaştırılmasının önünün açılması amaçlanmıştır (Jung ve ark., 2019). Bu amaçla elde edilen filmlerin 100 °C'de kristalleşmesinin gerçekleşeceği öngörülerek bu sıcaklık değerinde tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

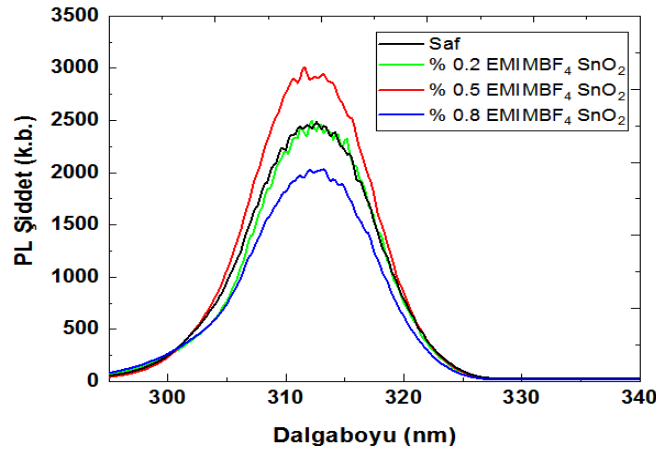
Tavlama işlemi tamamlanan ETL filmlerin ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektroskopisi ile ışın geçirgenlik düzeyleri analiz edilmiştir. Şekil 2 (a)'da görüleceği üzere 300-900 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilen tarama sonucunda saf ve katkılı ETL filmlerin üzerine gönderilen ışığı 360-900 nm dalga boyu aralığında ~ %90 değerinde geçirdiği görülmektedir. Şekil 2 (b)'de geçirgenlik spektrumları büyütülmüş olarak incelendiğinde %0.5 EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmin çok azda olsa

nispeten saf ve %0.2, %0.8 katkılı ETL filmlere göre daha yüksek bir ışık geçirgenlik şiddetine sahip oldukları ayrıca tüm filmlerin PSC’nde perovskite soğurucu tabakanın çalışması için pek de uygun olmayan UV bölgede yani ~360 nm dalga boyundan düşük değerlerde ışık geçirgenliğinin olmadığı görülmektedir (Ye ve ark., 2020; Domanski ve ark., 2018).



Şekil 2. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin (UV-Vis) geçirgenlik spektrumları a) normal görünüm b) yakınlaştırılmış görünüm

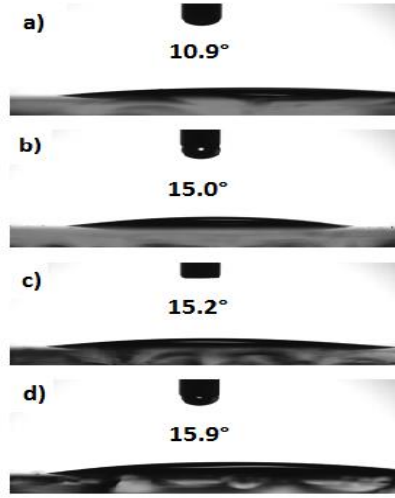
Şekil 2 (b)’de UV-Vis geçirgenlik spektrumlarından elde edilen kısmi farklılığın saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin eksitonik kalitesi ile olan ilişkisi PL spektrofotometresi analizi ile incelenmiştir. Şekil 3’de sunulan verilere göre tüm ETL filmlerin ~310 nm dalga boyunda pik verdikleri ve geçirgenlik spektrum verilerini destekleyecek şekilde %0.5 EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmin PL şiddetinin saf, %0.2 ve %0.8 EMIMBF₄ katkılı filmlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum PSC’lerinde hücre mimarisinde soğurucu perovskite tabakasından, %0.5 katkılı ETL’na daha fazla yük transferi gerçekleşeceğini yani daha düşük rekombinasyon oluşacağını göstermektedir.



Şekil 3. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin PL spektrumları

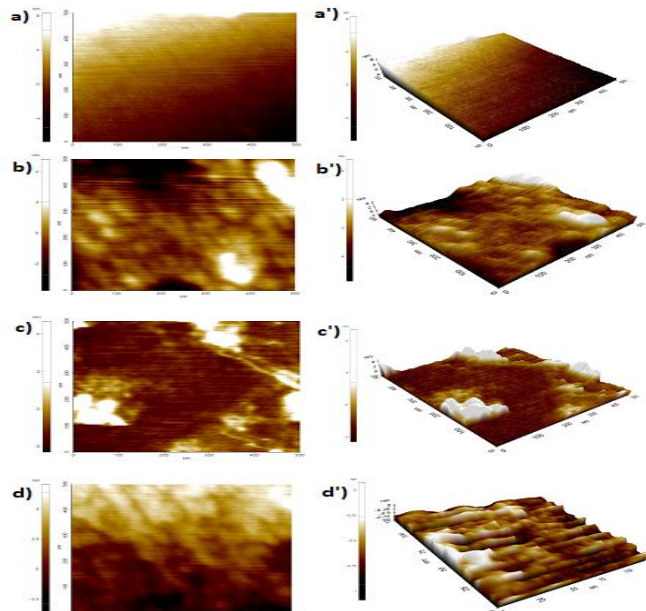
EMIMBF₄ IL katkısından beklenen bir diğer etki de her ne kadar IL’ların hidrofobik özellik gösterdiği bilinse de ITO/SnO₂ ETL filmlerin yüzeyinde morfolojik değişiklikler yaparak üzerine büyütülecek soğurucu perovskite tabakanın ve dolayısıyla tüm hücrenin kararlılığını olumlu yönde etkilemesi beklenmektedir. Bu amaçla üretilen saf ve EMIMBF₄ IL katkılı ETL filmlerin üzerine büyütülecek perovskite filmlerin, büyüme kinetiklerine etkisini görmek amacıyla temas açısı ölçümleri ile yüzey ıslanabilirlik davranışları incelenmiştir. Şekil 4’de verilen temas açısı analiz görüntüleri ve ölçümlerinden, (a)’da saf SnO₂ ETL filmin 10.9° açı ile ITO yüzeyine yayıldığı görülürken (b-d)’de EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerde ~5° artış ile 15.0°-15.9° arasında yayıldığı görülmektedir. Bu durumun EMIMBF₄ IL’nın hidrofobik özelliğinden kaynaklanmasına rağmen elde edilen açı

değerlerinin ETL filmlerin yüzey ıslanabilirliği için oldukça elverişli olduğu ve üzerine kaplanacak perovskite tabakanın homojen olarak büyümesini olumsuz yönde etkileyecek herhangi bir durum olmadığı tespit edilmiştir.



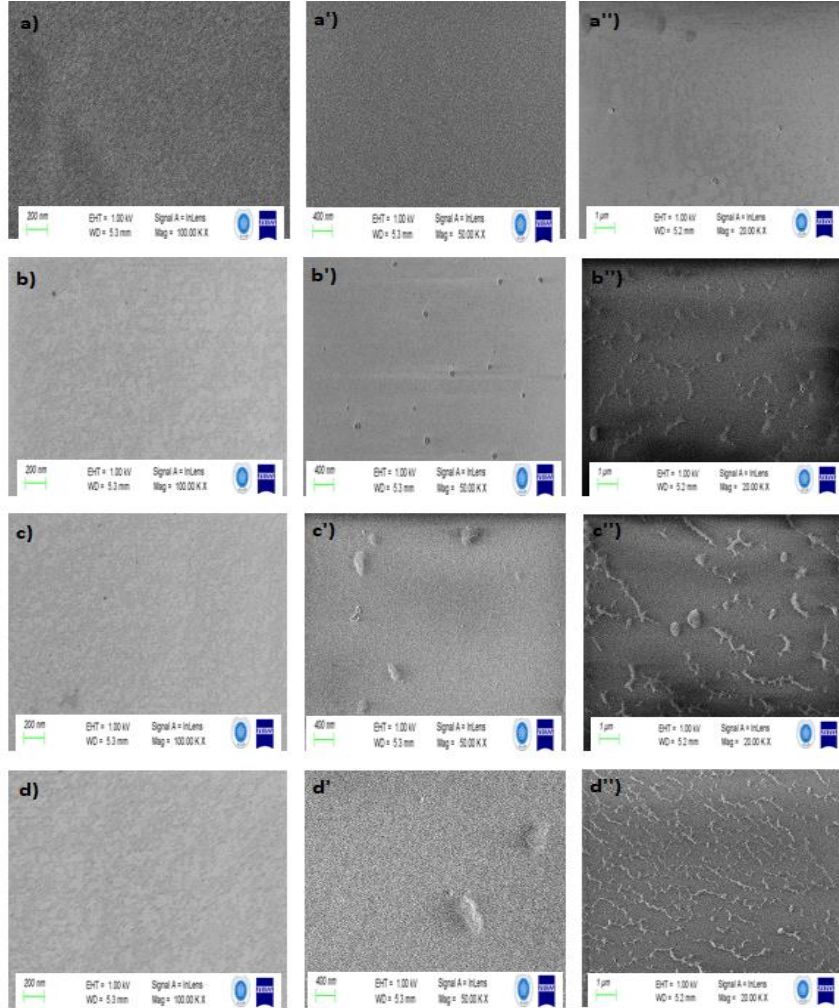
Şekil 4. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin temas açısı analizleri; a) saf b) %0.2 katkılı c) %0.5 katkılı d) %0.8 katkılı

ETL filmlerin, üzerine büyütülecek perovskite filmler ile uygun şekilde etkileşebileceğini görmek amacıyla yüzey morfolojileri 2-boyutlu (2D) ve 3-boyutlu (3D) olarak yüksek çözünürlükte AFM ile görüntülenmiştir. Saf ve EMIMBF₄ katkılı filmlere ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan AFM görüntüleri Şekil 5’de sunulmuştur. Saf ETL filmlerin AFM görüntülerinden (a - a’) daha küçük tane yapılı ve daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülürken, katkılı ETL filmlerin (b - d, b’ - d’) daha büyük tane dağılımı ve daha pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir. Pürüzlü yüzeylerin EMIMBF₄ katkısından kaynaklı lifli yapılardan olduğu Şekil 6’da (b’’ - d’’) elde edilen SEM görüntüleriyle de desteklenmiştir. Ayrıca katkılı ETL filmlerin yüzeyinde beyaz renkte topaklanmalar olduğu görülmektedir. ETL filmlerin yüzeylerinin pürüzlü olması üzerine büyütülecek perovskite filmlerin kalitesini ve dolayısıyla tüm hücre performansını etkileme potansiyeli vardır (Peng ve ark., 2018; Li ve ark., 2020).



Şekil 5. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin 2D ve 3D yüzey görüntüleri; (a-a’-) saf (b-b’) %0.2 katkılı (c-c’) %0.5 katkılı (d-d’) %0.8 katkılı

Perovskite soğurucu filmin yüzeyde büyümesine engel teşkil edip/etmeyeceğinin daha detaylı incelenmesi amacıyla saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri 200, 400 ve 1000 nm büyütme oranlarında alınmış ve Şekil 6'da sunulmuştur. Katkılı SnO₂ ETL filmlerde 400 nm ve 1 µm büyütme oranlarında (b'- d' ve b''- d'') EMIMBF₄ katkısı ile pürüzlü bir yüzey görülmekle birlikte saf SnO₂ ETL film yüzeyinde (a'- a'') daha düzgün bir yüzey görülmektedir. 200 nm büyütme oranında ise tüm filmlerde (a-d) daha pürüzsüz bir yüzey elde edildiği görülmektedir. Perovskite hücre mimarisinde kullanılan ETL filmlerin yüzey morfolojisi, üzerine büyütülecek perovskite filmlerin büyüme kinetiklerini etkileyebilmektedir.



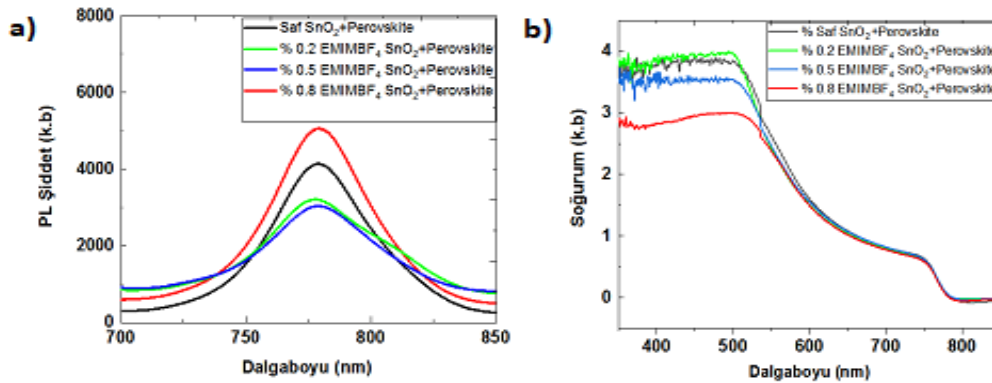
Şekil 6. Farklı büyütme oranlarında saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin SEM yüzey görüntüleri (a-a'-a'') saf (b'-b'') %0.2 katkılı (c-c'-c'') %0.5 katkılı (d-d'-d'') %0.8 katkılı

Üretilen saf ve EMIMBF₄ katkılı ETL filmlerin, üzerine büyütülecek perovskite filmlerin büyüme dinamikleri ve film kalitesinde olumsuz bir etki olup/olmadığını görmek amacıyla CsFAMAPbI₂Br perovskite soğurucu tabakası büyütülmüştür. ITO/SnO₂ ETL filmlerin üzerine glove-box ortamında üçlü katyon olarak CsFAMAPbI₂Br perovskite çözeltisi hazırlanarak standart şartlarda döndürerek kaplama tekniği ile kaplama yapılmış ve üretilen filmlere ait dijital görüntüler Şekil 7'de paylaşılmıştır. Görüleceği üzere CsFAMAPbI₂Br perovskite soğurucu tabakası, ITO/saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL üzerinde renk/ton kalitesinde gözle görülür bir fark oluşmadan homojen ve başarılı bir şekilde büyütülmüştür.



Şekil 7. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br filmlerin dijital görüntüleri; yakın görünüm b) genel görünüm

ITO/saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin yük transfer kinetikleri PL spektrofotometresi analizi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8 (a)'da sunulmuştur. Tüm perovskite filmlerin ~780 nm dalga boyunda literatür ile uyumlu emisyon piki verdiği görülmektedir. Maksimum PL pik şiddeti %0.8 IL katkılı perovskite film için elde edilirken, minimum değere sahip pik şiddeti ise %0.5 IL katkı oranındaki perovskite film için elde edildiği görülmektedir. Düşük PL pik şiddetine sahip %0.5 IL katkı oranına sahip perovskite filmin hücre mimarisinde daha etkin bir yük transferi ve daha düşük bir ışımaz rekombinasyon sunacağı ön görülmektedir (Baumeler ve ark., 2020).

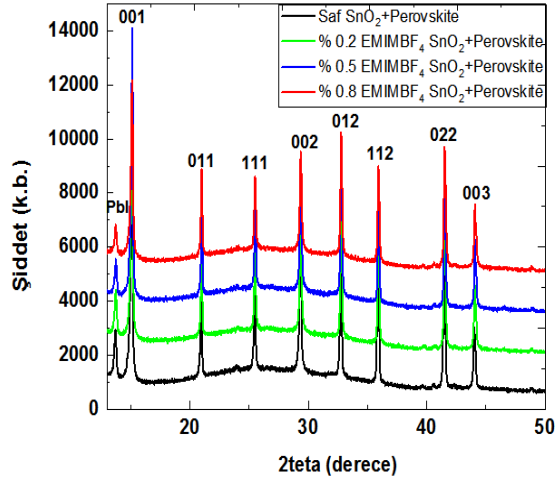


Şekil 8. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br filmlerin a) PL spektrumları b) UV-soğurum spektrumları

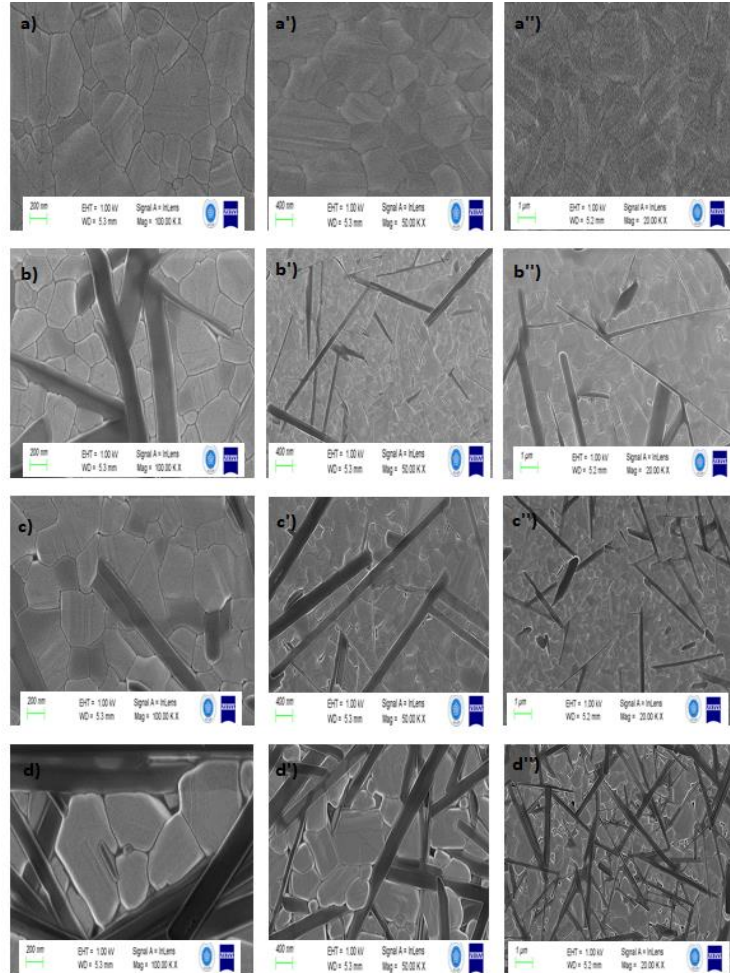
Daha sonra ITO/saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin 300-900 nm dalgaboyu aralığında UV-soğurum taramaları gerçekleştirilmiştir. Her film için 3-4 farklı noktadan ölçüm alınarak elde edilen ortalama soğurum spektrumları Şekil 8 (b)'de verilmiştir. Tüm perovskite filmlerin literatür ile uyumlu ve PL spektrumlarını destekleyecek şekilde ışık hasadı için daha verimli bölge olan 500-800 nm dalga boyunda bir soğurum elde edildiği görülmektedir. UV bölge soğurumu perovskite hücre mimarisinde görünür bölge ile kıyaslandığında ışık hasadı için daha az etkili bir bölge olduğu ve aktif soğurucu perovskite tabakanın UV kararlılığını olumsuz etkilediği bilinmektedir (Ye ve ark., 2020; Domanski ve ark., 2018).

Daha iyi bir kristal yapıya sahip perovskite soğurucu tabaka yük transferi üzerinde önemli bir etki yaratma potansiyeli taşımaktadır (Ponseca ve ark., 2015). ITO/saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL üzerine kaplanan CsFAMAPbI₂Br perovskite soğurucu tabakanın kristalleşmesinde olumlu/olumsuz bir etki olup/olmadığını incelemek amacıyla tüm perovskite filmlerin kristal yapısı x-ışını difraktometresi ile incelenmiştir. Şekil 9'dan görüleceği üzere XRD desenlerinden tüm filmlerin literatür ile uyumlu olarak 2θ: 14.6°, 20.8°, 26.1°, 29.5°, 33°, 36.7°, 41.5° ve 43.4° değerlerinde sırasıyla (001), (011), (111), (002), (012), (112), (022), (003) yönelimlerinde pik verdiği görülmektedir

(Hu ve ark., 2017; Alanazi ve ark., 2020). 2θ: 12.7° değerinde görüleceği üzere başlangıç malzemesi olarak kullanılan ve kimyasal tepkimeye girmeyen bir miktar PbI pikleri bulunmaktadır. Ayrıca kübik perovskite fazına ait karakteristik (001) yönelimlerindeki pik şiddetleri %0.5 EMIMBF₄ katkılı filmde daha baskın olduğu görülmektedir. Kristal yapı analizi ile görüleceği üzere ETL üzerine kaplanan CsFAMAPbI₂Br perovskite soğurucu tabakanın kristalleşmesinde olumsuz bir etki tespit edilmemiştir.



Şekil 9. Saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br filmlerin XRD desenleri



Şekil 10. Farklı büyütme oranlarında saf ve EMIMBF₄ katkılı SnO₂/CsFAMAPbI₂Br filmlerin SEM yüzey görüntüleri (a'-a'') saf (b'-b'-b'') %0.2 katkılı (c'-c'-c'') %0.5 katkılı (d'-d'-d'') %0.8 katkılı

SnO₂/CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin yüzey morfolojilerini analiz edebilmek amacıyla 200, 400 ve 1000 nm büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 10'da sunulmuştur. Katkılı SnO₂ ETL filmler üzerine büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin tüm büyütme oranlarında (b-d, b'-d' ve b''- d'') EMIMBF₄ IL katkısından kaynaklanan lifsi yapılar görülmektedir. CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlere herhangi bir katkılama yapılmamasına rağmen SnO₂ ETL filmlerin yapısında bulunan EMIMBF₄ IL'sı perovskite filmlerin yapısında da görülmekteyken saf SnO₂ ETL filmler üzerine büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerde (a-a'-a'') bu lifsi yapılar görülmemektedir. Yine EMIMBF₄ IL katkılı filmlerde (b-d, b'-d' ve b''- d'') artan katkı oranıyla doğru orantılı olarak lifsi yapı yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Ayrıca tüm filmlerin SEM görüntülerinden tane sınırlarında ve yüzeylerde kusurların bulunmadığı ve kristal yapının sıkı paket şeklinde olduğu değerlendirilmektedir. Katkılı SnO₂ ETL filmler üzerine büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerin (b-d, b'-d' ve b''- d'') ortalama tane boyutlarının nispeten çok az da olsa saf SnO₂ ETL filmler üzerine (a-a'-a'') büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskite filmlerden büyük olduğu belirlenmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde ETL filmlerin yüzey morfolojisi, üzerine büyütülen perovskite filmlerin büyüme dinamikleri ve film kalitesinde olumlu bir etki sunduğu kabul edilmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada başta PSC'lerinde olmak üzere birçok optoelektronik aygıt teknolojisinde ETL olarak kullanılan SnO₂ içerisine EMIMBF₄ IL'sının üstün özelliklerinden faydalanmak amacıyla farklı konsantrasyonlarda katkılanmıştır. Saf ve katkılı SnO₂ çözeltileri, ITO alttaşlar üzerine döndürerek kaplama tekniği kullanılarak kaplanmış ve sırasıyla 150°C (saf) ve 100°C'de (katkılı) sıcaklıkta tavlanarak ETL filmler üretilmiştir. EMIMBF₄ IL katkısının SnO₂ ETL filmlerin optik, morfolojik ve eksitonik kaliteleri üzerindeki etkisi UV-vis geçirgenlik, PL, SEM, AFM ve temas açısı ölçüm analizleri ile incelenmiştir. EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL filmlerin saf SnO₂ ETL filme göre yüzey kusurlarının pasivize edilerek daha az yüzey kusurlarına sahip oldukları ve nispeten daha düşük ve ekonomik bir sıcaklık da (100°C) kristalleştikleri görülmüştür. %0.5 EMIMBF₄ katkılı filmlerin düşük de olsa diğer katkılı ve saf ETL filmlere göre daha iyi optik ve yapısal sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca saf ve EMIMBF₄ katkılı ETL filmlerin üzerine soğurucu perovskite tabakanın homojen, uygun optik, morfolojik ve yapısal özelliklerde büyütülebileceği yapılan UV-vis soğurum, PL, AFM, SEM, XRD analizleri ve dijital görüntülerle de desteklenmiştir. Bu çalışma son yıllarda PSC'lerinde kullanılmaya başlayan ancak düşük sıcaklık gereksinimi duyulan esnek şeffaf iletken alttaşların da (PET, PEN, PI, v.b) PSC mimarisinde EMIMBF₄ katkılı SnO₂ ETL ile birlikte yaygın olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

KAYNAKLAR

- Abate, A., Hollman, D. J., Teuscher, J., Pathak, S., Avolio, R., D'Errico, G., Vitiello, G., Fantacci, S., Snaith, H. J. (2013). Protic ionic liquids as p-dopant for organic hole transporting materials and their application in high efficiency hybrid solar cells, *Journal of the American Chemical Society*. 135, 13538–13548.
- Abulikemu, M., Barbé, J., El Labban, A., Eid, J., Del Gobbo, S. (2017). Planar heterojunction perovskite solar cell based on CdS electron transport layer. *Thin Solid Films* 636:512–518.

- Akin, S. (2020). Boosting the efficiency and stability of perovskite solar cells through facile molecular engineering approaches. *Solar Energy*, 199:136–142.
- Akin, S., ve Sonmezoglu, S. (2018). Emerging materials for energy conversion and storage: Metal oxide nanoparticles as electron transport layer in third generation solar cells, *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*, 39–79.
- Alanazi, T. I., Game, O. S., Smith, J. A., Kilbride, R. C., Greenland, C., Jayaprakash, R., Lidzey, D. G. (2020). Potassium iodide reduces the stability of triple-cation perovskite solar cells. *RSC Advances*, 10(66), 40341–40350.
- Ansari, M. I. H., Qurashi, A., Nazeeruddin, M. K. (2018). Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 35, Pages 1-24,1389-5567,
- Atabaev, T. S. (2017). Stable HTM-free organohalide perovskite-based solar cells. *Materials Today Proceeding*, 4(3):4919–4923.
- Baumeler, T., Arora, N., Hinderhofer, A., Akin, S., Greco, A., Abdi-Jalebi, M., Shivanna, R., Uchida, R., Liu, Y., Schreiber, F., Zakeeruddin, S. M., Friend, R. H., Graetzel, M. and Dar, M. I. (2020). Minimizing the trade-off between photocurrent and photovoltage in triple-cation mixed-halide perovskite solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(23), 10188–10195.
- Bhatnagar, M., Dhall, S., Kaushik, V., Kaushal, A., & Mehta, B.R., (2017). Improved selectivity of SnO₂:C alloy nanoparticles towards H₂ and ethanol reducing gases; role of SnO₂:C electronic interaction, *Sensor and Actuators B-Chemical*, 246, 336–343.
- Cheng, H., Li, Y., Zhang, M., Zhao, K., Wang, Z.-S. (2020). Self-assembled ionic liquid for highly efficient electron transport layer free perovskite solar cells, *ChemSusChem*, 13,2779 –2785.
- Colella, C. A., Griffin, M., Kingsley, J., Scarratt, J., Luszczynska, N., Ulanski, B. J. (2019). Slot-die coating of double polymer layers for the fabrication of organic light emitting diodes. *Micromachines*, 10:(1),53.
- Deng, X., Xie, L., Wang, S., Li, C., Wang, A., Yuan, Y., Hao, F. (2020). Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125594.
- Domanski, K., Alharbi, E. A., Hagfeldt, A., Grätzel, M. and Tress, W. (2018). Systematic investigation of the impact of operation conditions on the degradation behaviour of perovskite solar cells, *Nature Energy*, 3(1), 61–67.
- Elseman, A. M., Sajid, S., Shalan, A. E, Mohamed, S. A, Rashad, M. M. (2019). Recent progress concerning inorganic hole transport layers for efficient perovskite solar cells. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 125(7):476.
- Ebiç, M., Akar, Ş., Akman, E., Özel, F., Akin, S. (2022). SnO₂ Elektron Transfer Tabakasının Slot-Die Tekniği ile Üretimi ve Optimizasyonu. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, 6 (1) , 170-182.
- Fan, X.-H., Chen, Y.-P., & Su, C.-S. (2016). Density and Viscosity Measurements for Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([Emim][BF₄]) with Dimethylacetamide, Dimethylformamide, and Dimethyl Sulfoxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(2), 920–927.
- Feng, J., Feng, J., Yang, Z., Yang, D., Ren, X., Zhu, X., Jin, Z., Zi, W., Wei, Q., Liu, S. (2017). E-beam evaporated Nb₂O₅ as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells. *Nano Energy*, 36:1–8.
- Foelske-Schmitz, A., Weingarth, D., & Kötz, R. (2011). Quasi in situ XPS study of electrochemical oxidation and reduction of highly oriented pyrolytic graphite in [1-ethyl-3-methylimidazolium][BF₄] electrolytes. *Electrochimica Acta*, 56(28), 10321–10331.
- Gao, L., Huang, K., Long, C., Zeng, F., Liu, B., & Yang, J. (2020). Fully slot-die-coated perovskite solar cells in ambient condition. *Applied Physics A*. 126:452.

- Gheno, A., Pham, T. T. T., Bin, C. D., Bouclé, J., Ratier, B., Vedraïne, S. (2017). Printable WO₃ electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161:347–354.
- Guo, H., Chen, H., Zhang, H., Huang, X., Yang, J., Wang, B., Li, Y., Wang, L., Niu, X., Wang, Z. (2019). Low-temperature processed yttrium-doped SrSnO₃ perovskite electron transport layer for planar heterojunction perovskite solar cells with high efficiency. *Nano Energy*, 59:1–9.
- Hassanien, A., Hashem, H., Kamel G., Soltan, Moustafa, A., Hammam, M., S., Ramadan, A. A., (2016). Performance of Transparent Conducting Fluorine-doped Tin Oxide Films for Applications in Energy Efficient Devices, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 65, 55–65.
- Hu, Y., Aygüler, M. F., Petrus, M. L., Bein, T., & Docampo, P. (2017). Impact of Rubidium and Cesium Cations on the Moisture Stability of Multiple-Cation Mixed-Halide Perovskites. *ACS Energy Letters*, 2(10), 2212–2218.
- Jeon, Y., Lee, D., Yoo, H. (2022). Recent advances in metal-oxide thin-film transistors: Flexible/stretchable devices, integrated circuits, biosensors, and neuromorphic applications. *Coatings*, 12, 204.
- Jung, H. S., Han, G. S., Park, N-G, Ko, M. J. (2019). Flexible Perovskite Solar Cells, *Joule*, 3, 8, 1850-1880.
- Kang, Y., Li, Z., Xu, K., He, X., Wei, S., & Cao, Y., (2019). Hollow SnO₂ nanospheres with single-shelled structure and the application for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 779, 728–734.
- Kim, J., Jung, Y., Heo, Y., Hwang, K., Qin, T., Kim, D., & Vak, D. (2018). Slot-die coated planar perovskite solar cells via blowing and heating assiste done step deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 179, 80–86.
- Kim, M., Jeong, J., Lu, H., Lee, K., Felix, T., Liu, Y., Choi-In, W., Choi S. J., Jo, Y., Kim, H. B., Mo, S. I., Kim, Y. K. (2022). Conformal quantum dot–SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells, *Science*, 375(6578), 302–306.
- Leijtens, T., Eperon, G., Pathak, E. S., Abate, A., Lee, M. M., Snaith, H. J. (2013). Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells, *Nature Communications*, 4, 2885.
- Li, F., Shen, Z., Weng, Y., Lou, Q., Chen, C., Shen, L., Guo, W., & Li, G. (2020). Novel Electron Transport Layer Material for Perovskite Solar Cells with Over 22 % Efficiency and Long-Term Stability. *Advanced Functional Materials*, 30:45, 2004933.
- Li, H., Su, Q., Kang, J., Huang, M., Feng, M., Feng, H., Huang, P., & Du, G., (2018). Porous SnO₂ hollow microspheres as anodes for high-performance lithium ion battery. *Materials Letters*, 217, 276–280.
- Lin, S., Yang, B., Qiu, X., Jiaqi-Yan, J., Shi, J., Yuan, Y., Tan, W., Liu, X., Huang, H., Gao, Y., Zhou, C. (2018). Efficient and stable planar hole-transport-material-free perovskite solar cells using low temperature processed SnO₂ as electron transport material. *Organic Electronics*, 53:235–241.
- Mahmood, K., Sarwar, S., Mehran, M. T. (2017). Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. *RSC Advances*, 7:17044–17062.
- Maniarasu, S., Manjunath, V., Veerappan, G., & Ramasamy, E. (2018). Flexible Perovskite Solar Cells. *Perovskite Photovoltaics*, 341–371.
- Ozer, E., Kufel, J., Myers, J., Biggs, J., Brown, G., Rana, A., Sou, A., Ramsdale, C., White, S. A. (2020). Hardwired machine learning processing engine fabricated with submicron metal-oxide thin-film transistors on a flexible substrate. *Nature Electronics*, 3, 419–425.
- Pandey, R., Saini, A. P., Chaujar, R. (2019). Numerical simulations: toward the design of 18.6% efficient and stable perovskite solar cell using reduced cerium oxide based ETL. *Vacuum*, 159:173–18.
- Park, H. H. (2022). Modification of SnO₂ Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials*, 12, 4326.
- Peng, Y., Cheng, Y., Wang, C., Zhang, C., Xia, H., Huang, K., Tong, S., & Yang, J. (2018). Fully doctor-bladed planar heterojunction perovskite solar cell sunder ambient condition. *Organic Electronics*, 58, 153–158.

- Ponseca, C. S., Hutter, E. M., Piatkowski, P., Cohen, B., Pascher, T., Douhal, A., Yartsev, A., Sundström, V. and Savenije, T. J. (2015). Mechanism of charge transfer and recombination dynamics in organo metal halide perovskites and organic electrodes, PCBM, and Spiro-OMeTAD: Role of dark carriers, *Journal of the American Chemical Society*, 137(51), 16043–16048.
- Qin, M., Ma, J., Ke, W., Qin, P., Lei, H., Tao, H., Zheng, X., Xiong, L., Liu, Q., Chen, Z., et al. (2016). Perovskite Solar Cells Based on Low-Temperature Processed Indium Oxide Electron Selective Layers. *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, 8460–8466.
- Razeghizadeh, A.R., Kazeminezhad, I., Zalaghi, L., & Rafee, V., (2018). Effects of sol concentration on the structural and optical properties of SnO₂ nanoparticle. *Iran Journal of Chemistry Chemical. Engineering*, 37, 25-32.
- Sakata, T., Nishitani, S., Saito, A., Fukasawa, Y. (2021). Solution-Gated Ultrathin Channel Indium Tin Oxide-Based Field-Effect Transistor Fabricated by a One-Step Procedure that Enables High-Performance Ion Sensing and Biosensing. *ACS Applied Materials Interfaces*, 13, 38569–38578.
- Shalan, A. E., Sharmoukh, W., Elshazly, A.N., Elnagar, M. M., Al Kiey, S. A., Rashad, M. M., Allam, N. K. (2020). Dopant-free hole-transporting polymers for efficient, stable, and hysteresis-less perovskite solar cells. *Sustainable Materials and Technologies*, 26:e00226.
- Sharma, A., Chourasia, N.K., Acharya, V., Pal, N., Biring, S., Liu, S.-W., Pal, B.N. (2020). Ultra-low voltage metal oxide thin film transistor by low-temperature annealed solution processed LiAlO₂ gate dielectric. *Electronics Materials. Letters*. 16, 22–34.
- Valadi, K., Gharibi, S., Taheri-Ledari, R., Akin, S., Maleki, A., & Shalan, A. E. (2021). Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2185–2207.
- Wang, H., Jiang, G., Tan, X., Liao, J., Yang, X., Yuan, R., & Chai, Y., (2018). Simple preparation of SnO₂/C nanocomposites for lithium ion battery anode. *Inorganic Chemistry Communications*, 95, 67–72.
- Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965.
- Xia, R., Fei, Z., Drigo, N., Bobbink, F. D., Huang, Z., Jasiunas, R., Franckevicius, M., Gulbinas, V., Mensi, M., Fang, X., Roldan-Carmona, C., Nazeeruddin, M. K., Dyson. P. J. (2019). Retarding thermal degradation in hybrid perovskites by ionic liquid additives, *Advanced Functional Materials*. 29, 1902021.
- Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348 (6240), 1234–1237.
- Ye, Q., Li, M., Shi, X. B., Zhuo, M. P., Wang, K. L., Igbari, F., Wang, Z. K. ve Liao, L. S. (2020). UV-stable and highly efficient perovskite solar cells by employing wide band gap NaTaO₃ as an electron-transporting layer, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (19), 21772-21778.
- Zaki, A. H., Shalan, A. E., El-Shafeay, A., Gadelhak, Y. M., Ahmed, E., Abdel-Salam, M. O., Sobhi, M., El-dek, S. I. (2020). Acceleration of ammonium phosphate hydrolysis using TiO₂ microspheres as a catalyst for hydrogen production. *Nanoscale Advances*, 2(5):2080–2086.
- Zhu, L., Ye, J., Zhang, X., Zheng, H., Liu, G., Pan, X. S., Dai, J. (2017). Performance enhancement of perovskite solar cells using a La-doped BaSnO₃ electron transport layer, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 3675.