

Perovskit Güneş Hücrelerinde Li-TFSI Katkılı TiO₂ Elektron Transfer Tabakasının Optimizasyonu

Optimization of Li-TFSI Doped TiO₂ Electron Transfer Layer in Perovskite Solar Cells

Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 18.12.2023

Kabul/Accepted: 22.06.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Muhittin UNAL¹  Seckin AKIN^{1,2}  Bekir BAYNAL³  Murat EBİC^{1,4,*} ¹ Necmettin Erbakan Üniversitesi, İleri Malzemeler ve Fotovoltaik Laboratuvarı (LAMPs), Konya, Türkiye.² Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye.³ Karaman İl Millî Eğitim Müdürlüğü, Karaman, Türkiye⁴ Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Perovskit güneş hücrelerinin (PGH) performansını arttırmak için optimize edilmiş elektron transfer tabakaları (ETT) kritik bir rol oynamaktadır. ETT'nin optoelektronik özellikleri, bant enerjisi ve tuzak yoğunluğu, PGH'nin performansını belirleyici bir şekilde etkilemektedir. Ancak, genellikle PGH'lerinde kullanılan titanyum dioksit (TiO₂) ETT'nin düşük elektron hareketliliği iyileştirilmesi gereken bir sorundur. Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda (x: 0, 5, 10, 15 mg/ml) lityum bis(triflorometansülfonil)imid (Li-TFSI) tuzu döndürerek-kaplama tekniği ile TiO₂ tabanlı ETT'ye katkılanmıştır. TiO₂:Li-TFSI katkısının morfolojik, yapısal ve optik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂:Li-TFSI/CsFAMAPbI₂Br/spiro-OMeTAD/Ag hücre mimarisi kullanılarak elde edilen Li-TFSI katkılı PGH'nin fotovoltaik ve optoelektronik özellikleri katkısız hücreler ile karşılaştırılmıştır. Li-TFSI katkısı, hücrelerdeki elektron transferini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Saf PGH'de %18,16'lık bir güç dönüşüm verimliliği (GDV) elde edilirken, 10 mg/ml Li-TFSI katkılı PGH'de %19,98'lik en yüksek GDV değeri elde edilmiştir. Bu çalışma, Li-TFSI katkısıyla TiO₂ ETT'nin optoelektronik özelliklerinin optimize edildiği ve yüksek verimli PGH'lerin geliştirilmesi için umut vadeden bir çalışma olarak değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Perovskit güneş hücreleri; Elektron transfer tabakası; TiO₂; Katkılama; Li-TFSI,

Abstract

Optimized electron transfer layer (ETL) play a crucial role in achieving higher performance in perovskite solar cells (PSCs). The optoelectronic properties of ETL, such as band energy and trap density, significantly influence the performance of PSCs. However, the low electron mobility of commonly used titanium dioxide (TiO₂) ETL in PSCs remains a challenge that needs improvement. In this study, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI) salt is added to TiO₂-based ETL at different concentrations (x: 0, 5, 10, 15 mg/ml) by spin-coating technique. Photovoltaic and optoelectronic properties of Li-TFSI-modified PSCs were compared with bare PSCs using the FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂:Li-TFSI/CsFAMAPbI₂Br/spiro-OMeTAD/Ag cell architecture. The TiO₂:Li-TFSI modification shows a significant enhancement in the morphological, structural, and optical properties of the PSCs. The Li-TFSI contribution significantly improved the electron transfer. While bare PSC achieves a power conversion efficiency (PCE) of 18,16%, the 10 mg/ml Li-TFSI-modified PSCs reached the highest PCE of 19,98%. This study signifies a promising step towards the development and commercialization of highly efficient PSCs by optimizing the optoelectronic properties of TiO₂ ETL through Li-TFSI salt modification.

Keywords: Perovskite solar cells; Electron transfer layer; TiO₂; Doping; Li-TFSI.

1. Giriş

Organik-inorganik halojenür perovskit malzeme tabanlı perovskit güneş hücreleri (PGH'ler), on yıl gibi kısa bir sürede ulaştığı %26,1 güç dönüşüm verimliliği (GDV) ile olağanüstü bir gelişim sergileyerek umut verici fotovoltaik teknolojilerden biri haline gelmiştir (Min vd. 2021, Ozkaya vd. 2023, Chen vd. 2023). Bu değer, tek kristalli silikon (mc-Si) güneş hücrelerinin elde ettiği verim değerine yaklaşıp da teorik olarak öngörülen Shockley-Queisser limitinden hala uzaktır (Wu vd. 2022, Akman vd. 2021). Hücrelerin GDV değerindeki ilerleme, kısa devre akım yoğunluğunun (J_{sc}) bu teorik değere yaklaşması nedeniyle

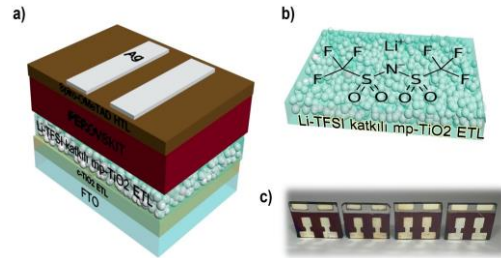
ağırlıklı olarak açık devre voltajı (V_{oc}) ve dolum faktörü (FF) parametreleri tarafından belirlenmektedir (Zhao vd. 2018, Ye vd. 2019, Jiang vd. 2019). Yük taşıma ve ekstraksiyon süreçlerinde istenmeyen yük kayıplarına bağlı olarak perovskit/elektron transfer tabakası (ETT) arayüzünde gerçekleşen yük taşıyıcıların yeniden birleşmesi (rekombinasyon) olayı V_{oc} ve FF parametrelerini düşüren olaylardan bir tanesidir. Bu bağlamda; mevcut sorunun çözümü konusunda yoğun ve ilerici çalışmalar rapor edilmektedir (Caprioglio vd. 2021, Zhang vd. 2021, Krishna vd. 2021, Chen vd. 2020). PGH'ler genellikle ETT, boşluk transfer tabakası (HTL), aktif

soğurucu perovskit tabakası ve metal kontaklar olmak üzere çeşitli tabakaların eklem oluşumundan meydana gelir (Ma vd. 2023). ETT ve perovskit tabakalar arasındaki arayüzey durumları, hücre performansı ve kararlılığı üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Kavan vd. 2014, İlyasov vd. 2015). Bu nedenle, ETT'nin optimize edilmesi, arayüzey durumlarının iyileştirilmesi ve perovskit soğurucu tabakanın enerji seviyeleriyle uyumlu yeni ETT malzemeleri geliştirilmesi, PGH performansını artırmak için önemlidir (Kruszyńska vd. 2022, Chavan vd. 2023, Gil vd. 2023). ETT hücre mimarisinde foton iletimi, yük çıkarma, elektron taşınması ve boşlukların engellenmesi gibi önemli işlevleri yerine getirir. Bu nedenle yüksek optik geçirgenlik, uygun enerji seviyesi hizalaması ve yüksek elektron hareketliliği ETT malzemeleri için en önemli parametrelerdir (Nagaraj vd. 2021, Valadi vd. 2021). Ayrıca, hücre mimarisinde ETT olarak kullanılan malzemelerin yüksek kararlılık sunması ve düşük maliyetli olması da beklenir (Akin vd. 2020). PGH'lerde bugüne kadar titanyum dioksit (TiO₂), kalay dioksit (SnO₂), çinko oksit (ZnO) gibi inorganik ve fenil-C61-bütrik asit metilester (PCBM) gibi organik ETT malzemeleri yoğun bir şekilde kullanılmıştır (Ebiç 2023). TiO₂, üstün özellikleri nedeniyle optoelektronik uygulamalarda en yaygın kullanılan inorganik ETT malzemelerinden biridir (Ebiç vd. 2022). Anataz formundaki TiO₂, geniş bir bant aralığına (~3,2 eV), uygun iletkenlik bant (CB) enerjisine, iyi termal ve kimyasal kararlılığa sahip bir *n*-tipi yarı iletken olarak bilinir (İraj vd. 2016). Bu özelliklerinden dolayı güneş hücreleri başta olmak üzere birçok optoelektronik uygulamada kullanılır. Ancak, TiO₂ ETT'nin elektron mobilitésinin düşük olması (0,1 - 1 cm²/V¹ s¹), üretim sıcaklığının yüksek olması (~450 °C) ve uzun vadede hücrelerin kararlılığını zayıflatan yüksek fotokatalitik aktivite gibi belirgin dezavantajlara sahip olması, yüksek performanslı ve uzun dönem kararlı PGH'lerin elde edilmesini engellemektedir (Sadegh vd. 2016). TiO₂'nin ultraviyole (UV) ışın ile aktive olan fotokatalitik özelliği ve düşük elektron hareketliliği gibi dezavantajlarından kurtulmak amacıyla bugüne kadar katkılama mühendisliği temelinde birçok katkı maddesi (Ca²⁺, Mg²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Y³⁺) kullanılarak optoelektronik ve morfolojik özellikleri geliştirilmiştir (Teimouri vd. 2020).

Son yıllarda ise hidrofilik özelliğe sahip Li-TFSI organik tuzunun ETT malzemesine katılanmasının, ETT'nin optoelektronik özelliklerini iyileştirerek PGH performansında etkili olması sebebiyle yaygın olarak kullanıldığı dikkati çekmektedir (Patel vd. 2023, Liu vd. 2017, Giordano vd. 2016). Liu ve arkadaşları Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT'nin, optik özellikleri olumsuz etkilemeden elektron tuzak yoğunluğunu önemli ölçüde azaltabildiğini

göstermiştir. Perovskit filmdeki elektronların Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT ile katkısız TiO₂'ye göre daha verimli bir şekilde ekstrakte edilebildiğini tespit etmiştir (Liu vd. 2017). Giordano ve arkadaşları Li-TFSI katkılı TiO₂ elektrotların elektronik tuzak durumlarını azaltarak, daha hızlı elektron taşınmasını sağlamış ve hücrenin GDV değerini ihmal edilebilir bir histerezis ile %17'den %19'a çıkararak üstün elektronik özellikler sergilediğini göstermiştir (Giordano vd. 2016).

Bu çalışmada ise, Li-TFSI tuzunun PGH mimarisi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gözenekli TiO₂ (mp-TiO₂) ETT malzemesine farklı oranlarda (5, 10, 15 mg/ml) katkılama işlemi yapılarak hücre üretimleri gerçekleştirilmiştir. Li-TFSI katkılı mp-TiO₂ kullanılarak üretilen PGH'lerin fotovoltaiik parametrelerinin yanı sıra üretilen filmlerin morfolojik, optik ve yapısal özellikleri katkı oranının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır.



Şekil 1. a) Hücre mimarisi ve b) Li-TFSI katkılama sürecinin şematik görüntüleri. c) Bu çalışma kapsamında üretilen hücrelere ait bir görüntü.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada üretilen hücre mimarisi ve Li-TFSI katkılama sürecinin şematik görünümü ile üretilen hücrelere ait görüntü Şekil 1'de sunulmuştur. Bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel süreçler aşağıda maddeler halinde detaylı olarak sunulmuştur.

2.1 LiTFSI Katkılı c-TiO₂ ve mp-TiO₂ ETT Filmlerin Hazırlanması

Hücre üretiminde kullanılan flor katkılı kalay oksit (FTO) alttaşlar deterjanla temizlenmesinin ardından sırasıyla deiyonize su, izopropanol (IPA) ve etanol ile 15'şer dakika boyunca ultrasonik banyo içerisinde temizlenmiştir. Kurutulan alttaşlar kaplanmadan önce 15 dakika boyunca ultraviyole- ozon (UV-O₃) işlemine tabi tutulmuştur. Kompakt TiO₂ (c-TiO₂) ETT filmleri elde etmek amacıyla susuz etanol içinde hazırlanan titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) öncü çözeltisi, 450 °C'de sprey proliz yöntemiyle FTO alttaşlar üzerine kaplanmıştır. Püskürtme işlemi sonrasında FTO alttaşlar 450 °C'de 30 dakika tavlansak oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen c-TiO₂ filmler üzerine mp-TiO₂ ETT filmler etanol içinde seyreltilmiş TiO₂ pasta kullanılarak 20 sn ve 4000

dev/dk hızında döndürerek kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Elde edilen mp-TiO₂ ETT tabakası 100 °C'de 10 dakika kurutulduktan sonra 450 °C'de 30 dakika tavlanaştır. ETT filmlere Li-TFSI katkılanma işlemi için Li-TFSI başlangıç malzemesi asetonitril içinde farklı konsantrasyonlarda çözündürülerek hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 1,8 x 2,6 cm² boyutlarındaki FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂ filmler üzerine 3000 dev/dk dönme hızında döndürerek kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Li-TFSI katkılı filmler 450 °C'de 30 dakika süreyle ikinci bir tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. 150 °C'ye kadar soğutulan filmler perovskit çözeltilisinin kaplanması için azot atmosferli kapalı bir ortam (glovebox) içerisine transfer edilmiştir.

2.2 Perovskit Tabakasının Hazırlanması

CsI, MABr, PbBr₂, FAI ve PbI₂ perovskit öncülleri stokiometrik oranlarda hazırlanarak, 4:1 hacim oranına sahip 1 ml N,N-dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde çözündürülmüştür. Elde edilen saf ve Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT filmler üzerine CsFAMAPbI₂Br kompozisyonundaki üçlü katyon perovskit çözeltisi tek adımda döndürerek kaplama işlemiyle 1000 dev/dk dönme hızında 10 saniye ve 4000 dev/dk dönme hızında 30 saniye olacak şekilde kaplanmıştır. Dönme işleminin bitimine son 10 saniye kala 150 µl anti-solvent (klorobenzen) damlatılarak kristallenme süreci kontrol edilmiştir. Kplama işlemi tamamlanan filmler 100 °C'de 45 dakika boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilerek siyah fazlı perovskit filmler elde edilmiştir.

2.3 HTL ve Ag Tabakalarının Hazırlanması

Oda sıcaklığına soğutulan perovskit filmler üzerine büyütülecek HTL film için Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-p-metoksifenil-amin)9,9'-spirobiuoren) başlangıç malzemesi 1 mL klorobenzen içerisinde Li-TFSI (1 mL asetonitril içinde 520 mg Li-TFSI stok çözeltisi) ve 4-tert-Butilpiridin (TBP) katkı maddelerinin katkılanmasıyla hazırlanmıştır. Elde edilen Spiro-OMeTAD çözeltisi 20 saniye sürede ve 4000 dev/dk hız ile döndürerek kaplama tekniğiyle perovskit tabakasının üzerine kaplanmıştır. En son üst kontak malzemesi olarak gümüş (Ag) karşıt elektrot malzemesi yüksek vakum altında termal buharlaştırma yoluyla Spiro-OMeTAD HTL üzerine ~100 nm kalınlıkta kaplanarak PGH üretimi tamamlanmıştır.

2.4 Karakterizasyon Çalışmaları

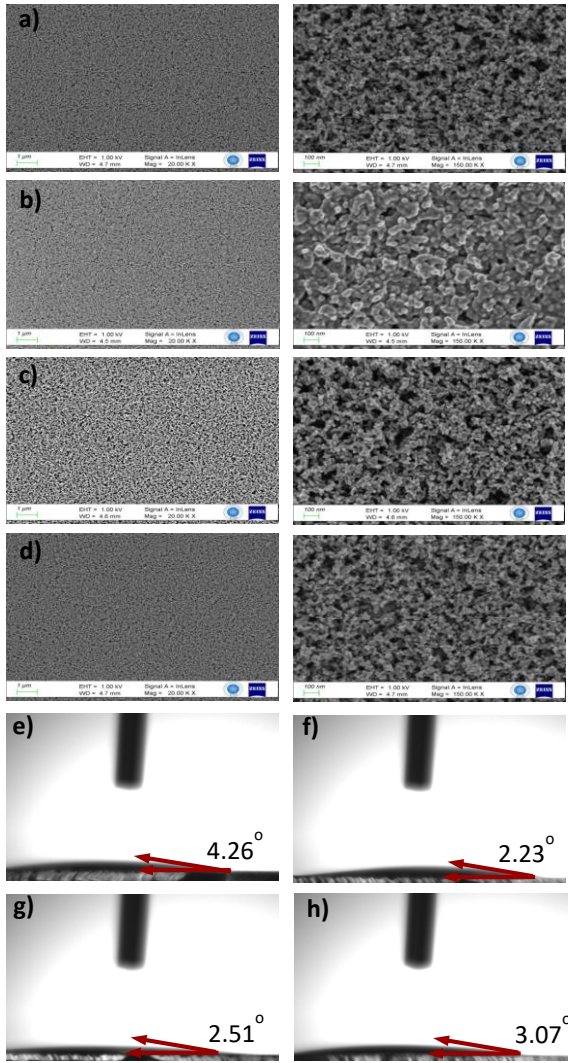
UV-vis-NIR spektrometresi (LAMBDA 1050, Perkin Elmer) ile saf ve Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT ve filmlerin ve CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin optik geçirgenlik ve soğurum spektrumları kaydedilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) (Bruker D8 ADVANCE) sistemi ile perovskit filmlerin

kristal özellikleri incelenmiştir. İnce filmlerin yüzeyleri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (S5500, Hitachi) ile analiz edilmiştir. Damla şekli analizörü (DSA100, KRÜSS) kullanılarak temas açısı ölçümü ile ETT filmlerin yüzey hidrofilikliği değerlendirilmiştir. Hücrelere ait akım yoğunluğu-voltaj (J-V) karakteristikleri ABET Sun3000 güneş simülatörü ile 100 mW/cm² aydınlatma şiddeti altında Keithley 2400 sourcemeter kullanılarak ölçülmüştür.

3. Bulgular

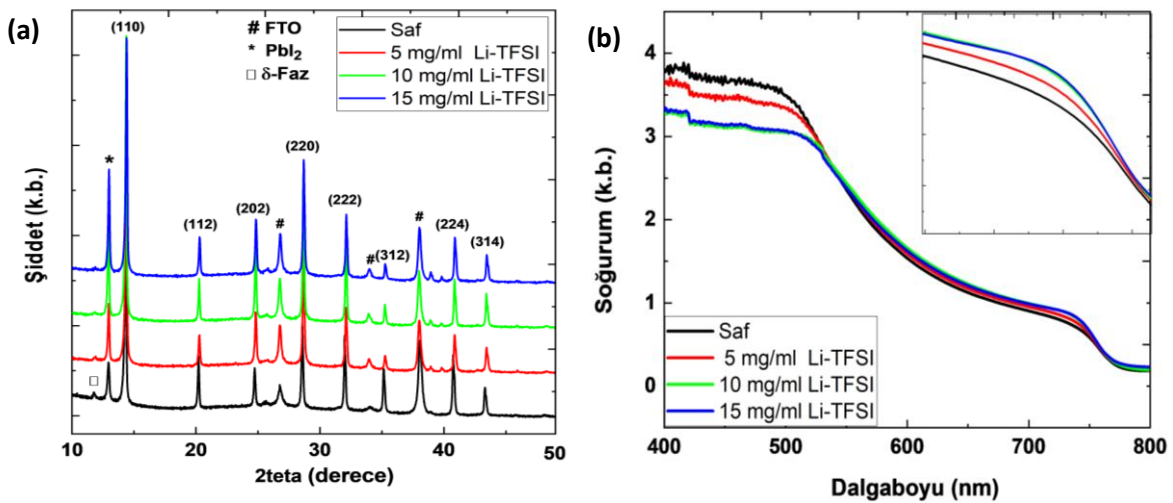
Üretilen saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmlerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 2 (a-d)). Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinden ETT filmlerin gözenekli yapıda olması nedeniyle belirgin bir farklılık görülmemektedir. Ayrıca, filmlerin yüzey görüntüsünde akım kaçığına sebep olabilecek iğne deliklerinin ve/veya aglomerasyonların bulunmadığı da görülmektedir. ETT filmlerin ıslanabilirlik davranışları üzerine büyütülecek perovskit filmlerin büyüme kinetikleri açısından önemli bir rol oynamaktadır. Ortam koşullarında gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri Şekil 2 (e-h)'de sunulmuştur. Saf ve Li-TFSI:TiO₂ katkılı ETT filmlerin temas açısı görüntüleri incelendiğinde saf TiO₂ ETT filmin 4,26° açı ile en yüksek değeri verdiği görülürken Li-TFSI:TiO₂ katkılı ETT filmlerde bu değer 2°-3° arasında değişmektedir. Bu durum Li-TFSI:TiO₂ katkılı ETT filmlerin yüzeyinin kısmen daha iyi hidrofilik davranışa sahip olduğunu göstermekte olup, perovskit tabakanın ETT yüzeyinde daha iyi bir ıslanabilirlik sergileme potansiyeli olduğu anlamına gelmektedir. Bir diğer ifade ile üçlü katyon CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin Li-TFSI:TiO₂ ETT yüzeylerine homojen olarak büyütülebilmesi için oldukça elverişli olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek faz saflığı ve kristalliğin yanı sıra daha düşük tane sınırı yoğunluğu hücre performansını ve kararlılığını önemli ölçüde artırmaktadır (Akman vd. 2021, Sadegh vd. 2023). Li-TFSI katkısının kristal yapıya etkisini tespit etmek amacıyla saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine kaplanan CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlere ait kristal özellikler XRD analizi ile belirlenmiştir. Şekil 3 (a)'da görüleceği üzere 2θ: 11,8°'de saf TiO₂ ETT /perovskit filmde baskın olarak görülen ve istenmeyen sarı faz olarak bilinen delta (δ) fazına ait pikin artan Li-TFSI katkısı ile azalarak 10 mg/ml değerinden sonra kaybolduğu görülmektedir. Bu durum δ fazının yok olmasıyla hem hücre performansının iyileşeceği hem de daha kararlı yapıların elde edileceğini işaret etmektedir. 2θ: 12,8° değerinde ise perovskit filmin kimyasal kompozisyonundan kaynaklanan PbI₂ fazına ait pik görülmektedir. Artan Li-TFSI katkısı ile baskın hale gelen bu pikin hücre verimine olumlu katkı sunduğu literatürden bilinmektedir (Ma vd. 2022).



Şekil 2. a) Saf, b) 5 mg/ml, c) 10 mg/ml, d) 15 mg/ml konsantrasyona sahip Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT filmlerin farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri. e) Saf, f) 5 mg/ml, g) 10 mg/ml, h) 15 mg/ml konsantrasyona sahip Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT filmlerin temas açısı görüntüleri.

Tüm filmlerin CsFAMAPbI₂Br perovskit fazı ile eşleşen literatür ile uyumlu olarak 2 θ : 14,6°, 20,3°, 24,8°, 28,7°, 32,1°, 35,2°, 40,9° ve 43,4° değerlerinde sırasıyla (110), (112), (202), (220), (222), (312), (224) ve (314) yönelimlerinde kırınım pikleri verdiği görülmektedir (Bu vd. 2017, Liv vd. 2018, Tien vd. 2023). Ayrıca, kırınım desenlerinde 2 θ : 26,8°, 34,2° ve 37,9°'de görülen piklerin ise FTO alttaş kaynaklı olduğu bilinmektedir (Cid vd. 2013, Xia vd. 2016). Li-TFSI:TiO₂ filmler saf TiO₂ filmler ile karşılaştırıldığında daha iyi bir kristal kaliteye işaret eden daha şiddetli kırınım pikleri sunduğu görülmektedir. Saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmlerin üzerine kaplanan CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin optik özelliklerini incelemek amacıyla 400-800 nm dalga boyu aralığında soğurum spektrumları alınmış ve Şekil 3 (b)'de sunulmuştur. Tüm perovskit filmlerin yaklaşık 770 nm dalga boyunda ilgili perovskit kompozisyonu ile uyumlu olacak şekilde karakteristik soğurum kenarı verdiği görülmektedir. Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine büyütülen perovskit filmlerin saf TiO₂ ETT üzerine büyütülen perovskit filme kıyasla uzun dalga boyu değerlerinde (>500 nm) kısmen daha yüksek bir soğurum şiddeti sunduğu tespit edilmiştir. Bu durum Li-TFSI katkısının perovskit filmin büyüme kinetiğini değiştirmesi ve daha iyi bir kristalografik kalite sunması ile ilişkilendirilebilir. Bu sonuç, Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine büyütülen perovskit filmlerin hücre mimarisinde önemli bir avantaj sunabileceğini göstermektedir, çünkü güneş spektrumunun en etkin olduğu bölgede daha yüksek bir soğurum sağlamaktadır. Diğer taraftan, <500 nm dalga boyu altında Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine büyütülen perovskit filmlerin saf film ile kıyaslandığında daha düşük soğurum şiddeti sergilediği görülmektedir.



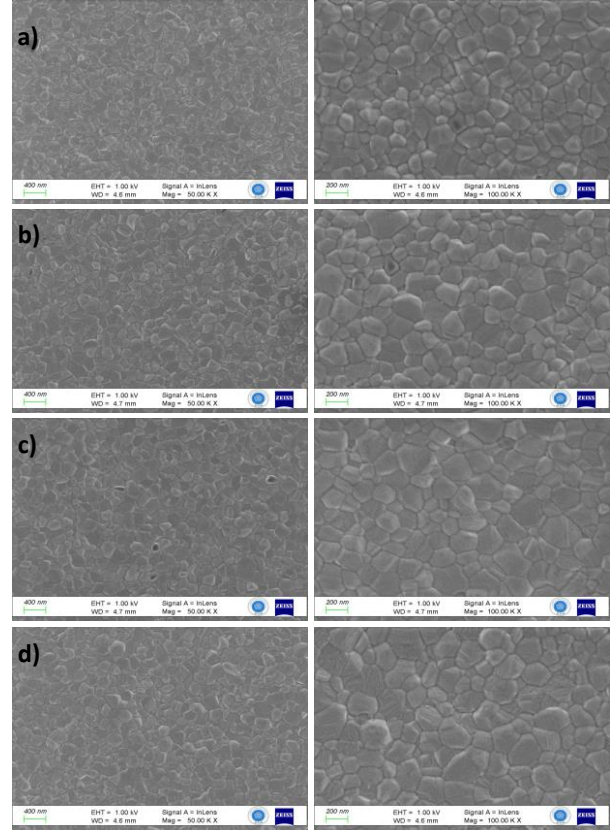
Şekil 3. Saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmler üzerine büyütülen CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin a) XRD desenleri ve b) soğurum spektrumları.

Her ne kadar 400-500 nm aralığı görünür bölgede kalsa da <400 nm altındaki yüksek enerjili UV bölge perovskit filmlerin bozunumunu tetiklemesi sebebiyle perovskit mimarisinde soğurumun tercih edilmediği bölge olarak bilinmektedir (Han vd. 2020, Zhao vd. 2024). Bu sebeple hedef filmlerin kontrol filmlere kıyasla daha iyi bir UV ışık kararlılığı sunma potansiyeli olduğu da söylenebilir. Sonuç olarak uzun dalga boyu değerlerinde soğurumun artması önemli bir kazanım olsa da düşük dalga boyu değerlerinde bir miktar düşüş görülmektedir. Bu durum, hücreye ait fotovoltaiik parametrelerde (özellikle J_{sc}) önemli bir değişim beklenmediği şeklinde yorumlanabilir.

CsFAMAPbI₂Br perovskit soğurucu tabakanın saf TiO₂ ve Li-TFSI:TiO₂ ETT filmlerin yüzeyindeki büyüme kinetiğini anlamak amacıyla ilgili filmlere ait farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri Şekil 4'te sunulmuştur. Yüzey SEM görüntülerinden görüleceği üzere CsFAMAPbI₂Br soğurucu tabakası saf ve Li-TFSI:TiO₂ tabakaları üzerine homojen bir şekilde kaplanmıştır. Şekil 4 (a)'da verilen saf perovskit filme ait SEM görüntüsünün akım kaçaklarına sebep olacak şekilde derin tane sınırları içerdiği görülürken; Li-TFSI:TiO₂ ETT üzerine büyütülen perovskit filmlerin daha sıkı bir morfolojide büyüdüğü söylenebilir. Ayrıca Li-TFSI:TiO₂ ETT üzerine büyütülen perovskit filmlerin tane boyutunun kontrol filmine kıyasla kısmen daha büyük olduğu görülmektedir. Filmlere ait tüm analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde CsFAMAPbI₂Br perovskit filmlerin Li-TFSI:TiO₂ ETT yüzeyinde daha iyi optik, morfolojik ve yapısal özellikler sunacak şekilde bir büyüme sergilediği sonucuna varılmaktadır.

FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsFAMAPbI₂Br/Spiro-OMeTAD/Ag hücre mimarisinde üretilen PGH'lerin fotovoltaiik özellikleri 100 mW/cm² ışık altında test edilmiştir. Li-TFSI:TiO₂ katkısının hücre performansı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla saf ve Li-TFSI:TiO₂ katkılı ETT filmler üzerine hazırlanan hücrelerin fotovoltaiik performansı Şekil 5'te sunulmuştur. Şekil 5(a)'da sunulan J-V karakteristiklerinden elde edilen saf ve Li-TFSI:TiO₂ katkılı hücrelerin fotovoltaiik performans değerleri Çizelge 1'de özetlenmiştir. Saf TiO₂ ETT ile üretilen hücreden 23,98 mA.cm⁻² J_{sc} değeri ile %18,16 GDV elde edilirken, en yüksek verim değerine (%19,98) 24,13 mA.cm⁻² J_{sc} değeri ile 10 mg/ml konsantrasyona sahip Li-TFSI:TiO₂ tabanlı hücre ile ulaşılmıştır. Hücre performansının artan Li-TFSI katkısı ile belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Li-TFSI katkısı ile hücrelerin açık V_{oc} ve FF parametrelerinde de belirgin bir artış gözlenmiştir. Saf hücrede V_{oc} değeri 1,03 V iken Li-TFSI:TiO₂ katkılı hücrelerde bu değer 1,07 V

değerine ulaşmıştır. Benzer şekilde, saf TiO₂ ETT tabanlı hücre %73,75 FF değeri sunarken 10 mg/ml Li-TFSI:TiO₂ ETT tabanlı hücre için bu değer %78,69 olarak elde edilmiştir. Li-TFSI:TiO₂ katkılı PGH'nin performansındaki bu artış Li⁺ ve TFSI⁻ iyonlarının ETT/perovskit arayüzeyinde ve perovskit filmler üzerinde etkili bir şekilde kusurları pasifleştirerek yük transferini iyileştirmesine atfedilebilir.



Şekil 4. a) Saf, b) 5 mg/ml, c) 10 mg/ml ve d) 15 mg/ml konsantrasyona sahip Li-TFSI katkılı ETT filmler üzerine büyütülen perovskit filmlerin farklı büyütme oranlarındaki yüzey SEM görüntüleri.

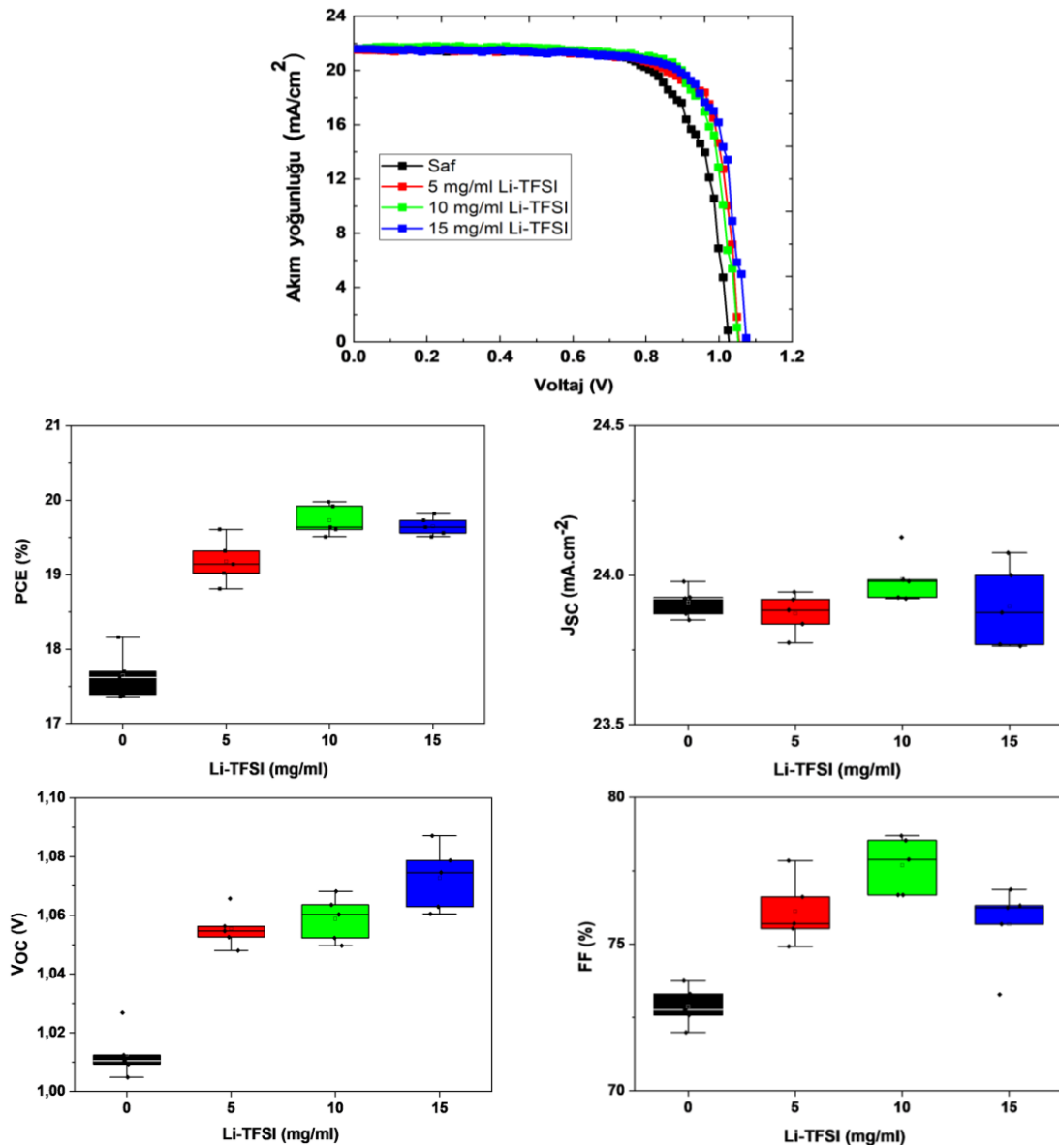
Çizelge 1. Saf ve farklı konsantrasyonlarda Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT tabanlı hücrelere ait fotovoltaiik parametreler.

ETT	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	GDV (%)
Saf TiO ₂	23,98±	1,03±	73,75±	18,2±
	0,05	0,01	0,68	0,3
5 mg/ml Li -TFSI	23,88±	1,05±	77,84±	19,6±
	0,07	0,01	1,14	0,3
10 mg/ml Li -TFSI	24,13±	1,05±	78,69±	20,0±
	0,08	0,01	0,98	0,2
15 mg/ml Li -TFSI	24,00±	1,07±	76,86±	19,8±
	0,14	0,01	1,40	0,1

Son olarak elde edilen fotovoltaiik performans değerlerinin tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla her oran için en az 4 hücre üretilerek fotovoltaiik parametreleri analiz edilmiştir.

Çizelge 2. Farklı katkı maddeleri kullanılarak hazırlanan TiO₂ ETT tabanlı hücelere ait fotovoltaiik performans parametreleri (2019-2023 yılları arasında rapor edilen çalışmalar).

Katkı	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	GDV (%)	Ref.
B	23,71	1,10	78,6	20,5	Shi vd., 2019
Li-TFSI	24,13	1,05	78,7	20,0	Bu çalışmada
Ta	22,45	1,13	77,0	19,6	Chen vd., 2022
Ce	22,26	1,11	78,1	19,3	Jin vd., 2022
Ga	21,88	1,14	77,0	19,2	Mali vd., 2019
W	24,24	1,12	69,2	18,9	Wang vd., 2021
Re	23,15	0,93	50,0	18,6	Afzali vd., 2020
Ag	21,70	1,00	75,4	16,5	Chen vd., 2019
Sn	20,80	1,07	74,0	16,4	Su vd., 2020
Co	24,08	1,03	65,0	15,8	Nguyen vd., 2020
Al	24,06	0,97	67,0	15,3	Moshfeghi vd., 2022
Zr	23,66	0,92	56,8	12,4	Qureshi vd., 2021
Er	18,22	0,96	66,0	11,5	Venkatachalam vd., 2019
Nd	7,51	1,60	83,5	10,1	Gao vd., 2023
Ca	19,28	0,83	61,2	9,8	Arshad vd., 2022
Mg	16,02	0,98	59,0	9,4	Ghazanfarpour vd., 2023
Nb	16,98	0,78	54,0	7,2	Bidaki vd., 2022
S	13,90	1,00	43,2	6,0	Abd Mutalib vd., 2022



Şekil 5. Saf ve Li-TFSI:TiO₂ ETT tabanlı hücelere ait a) J-V karakteristikleri. Her oran için elde edilen parametrelerinin tekrarlanabilirliğini gösteren histogram verileri: b) GDV, c) J_{sc}, d) V_{oc}, e) FF değerleri.

Şekil 5 (b-e)'de verilen histogram verilerinden tüm hücrelerin iyi bir tekrarlanabilirlik sunduğu ve parametrelerdeki değişimin en iyi performans sunan hücreler ile aynı trendi sergilediği görülmektedir. Bu durum yüksek güvenilirlik ve tekrarlanabilirlik sunan perovskit hücrelerin büyük ölçekli üretimi ve ticarileşme potansiyeli açısından ümit vericidir.

Çizelge 2'de farklı katkı maddeleri katkılanarak hazırlanan TiO₂ ETT tabanlı hücrelere ait fotovoltaiik performans parametreleri sunulmuştur. Li-TFSI:TiO₂ ETT ile %19,98'lik bir GDV değeri elde edilen bu çalışmanın literatürde yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında oldukça iyi bir performans sergilediği değerlendirilmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, Li-TFSI katkısının mp-TiO₂ ETT filmlerin optik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin yanı sıra üretilen hücrelerin fotovoltaiik performansı üzerindeki etkisi incelemiştir. Li-TFSI katkılı TiO₂ ETT filmlerde taşıyıcıların rekombinasyonunun azaldığı ve yük transferinin iyileştiği elde edilen fotovoltaiik sonuçlardan gözlemlenmiştir. Saf TiO₂ ETT ile üretilen CsFAMAPbI₂Br hücre mimarisinde %18,16'lık bir GDV elde edilirken, 10 mg/ml Li-TFSI katkılı hücrede %19,98'lik bir GDV değerine ulaşılmıştır. Bu çalışmanın, katkılama mühendisliği ile optimize edilen ETT'lerin daha yüksek performans sunan PGH'lerin geliştirilmesine yönelik ilerici çalışmaları teşvik edebileceği öngörülmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Deney, Fikir Sahibi Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak
Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Deney, Fikir Sahibi Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak
Yazar 3: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Deney, Fikir Sahibi Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak
Yazar 4: Kaynaklar, Araştırma, Deney tasarımı, Deney, Fikir Sahibi Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

Abd Mutalib, M.; Ahmad Ludin, N.; Su'ait, M.S.; Davies, M.; Sepeai, S.; Mat Teridi, M.A.; Mohamad Noh, M.F.; Ibrahim, M.A., 2022. Performance-enhancing sulfur-doped TiO₂ photoanodes for perovskite solar cells. *Applied Sciences*, **12(1)**, 429. <https://doi.org/10.3390/app12010429>

Afzali, M., Mostafavi, A., & Shamspur, T., 2020. Performance enhancement of perovskite solar cells by rhenium doping in nano-TiO₂ compact layer. *Organic Electronics*, **86**, 105907. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105907>

Akin, S., Arora, N., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Friend, R. H., & Dar, M. I., 2020. New strategies for defect passivation in high-efficiency perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, **10(13)**, 1903090. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903090>

Akman, E., & Akin, S., 2021. Poly (N, N'-bis-4-butylphenyl-N, N'-bisphenyl) benzidine-based interfacial passivation strategy promoting efficiency and operational stability of perovskite solar cells in regular architecture. *Advanced Materials*, **33(2)**, 2006087. <https://doi.org/10.1002/adma.202006087>

Akman, E., Shalan, A. E., Sadegh, F., Akin, S., 2021. Moisture-resistant FAPbI₃ perovskite solar cell with 22.25% power conversion efficiency through pentafluorobenzyl phosphonic acid passivation. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, **14(4)**, 1176-1183. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002707>

Arshad, Z., Shakir, S., Khoja, A. H., Javed, A. H., Anwar, M., Rehman, A., Farrukh, S., 2022. Performance analysis of calcium-doped titania (TiO₂) as an effective electron transport layer (ETL) for perovskite solar cells. *Energies*, **15(4)**, 1408. <https://doi.org/10.3390/en15041408>

Bu, T., Liu, X., Zhou, Y., Yi, J., Huang, X., Luo, L., Xiao, J., Ku, Z., Peng, Y., Huang, F., Zhong, J., 2017. A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, **10(12)**, 2509-2515. <https://doi.org/10.1039/C7EE02634J>

Bidaki, A. Z., Abdizadeh, H., Pourshaban, E., Shadabroo, M. S., & Golobostanfard, M. R., 2022. Comparing the planar and porous Nb-doped TiO₂ photoanode of triple cation perovskite solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **138**, 106259. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106259>

Caprioglio, P., Cruz, D. S., Caicedo-Dávila, S., Zu, F., Sutanto, A. A., Peña-Camargo, F., Neher, D., 2021. Bi-functional interfaces by poly (ionic liquid) treatment in efficient pin and nip perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, **14(8)**, 4508-4522. <https://doi.org/10.1039/D1EE00869B>

Chavan, R. D., Bończak, B., Kruszyńska, J., Mahapatra, A., Ans, M., Nawrocki, J., 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/10.1002/aenm.201903090>

- Chen, S. H., Chan, S. H., Lin, Y. T., & Wu, M. C., 2019. Enhanced power conversion efficiency of perovskite solar cells based on mesoscopic Ag-doped TiO₂ electron transport layer. *Applied Surface Science*, **469**, 18-26.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.256>
- Chen, H., Liu, T., Zhou, P., Li, S., Ren, J., He, H., Guo, S., 2020. Efficient bifacial passivation with crosslinked thioctic acid for high-performance methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *Advanced Materials*, **32(6)**, 1905661.
<https://doi.org/10.1002/adma.201905661>
- Chen, K. T., Hsu, C. H., Jiang, S. C., Liang, L. S., Gao, P., Qiu, Y., Lien, S. Y., 2022. Effect of annealing temperature on tantalum-doped TiO₂ as electron transport layer in perovskite solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **69(3)**, 1149-1154.
<https://doi.org/10.1109/TED.2022.3142652>
- Chen, L., Li, C., Xian, Y., Fu, S., Abudulimu, A., Li, D. B., Yan, Y., 2023. Incorporating potassium citrate to improve the performance of tin-lead perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, **13(32)**, 2301218.
<http://doi.org/10.1002/aenm.202301218>
- Cid, C. P., Spada, E. R., & Sartorelli, M. L., 2013. Effect of the cathodic polarization on structural and morphological properties of FTO and ITO thin films. *Applied Surface Science*, **273**, 603-606.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.085>
- Deng, X., Wang, Y., Chen, Y., Cui, Z., & Shi, C., 2019. Yttrium-doped TiO₂ compact layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*, **275**, 206-209.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.022>
- Ebiç, M., 2023. Perovskite güneş hücreleri için EMIMBF₄ iyonik sıvı katkılı SnO₂ elektron transfer tabakasının düşük sıcaklıkta üretimi ve optimizasyonu. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **13 (3)**, 2130-2142.
<https://doi.org/10.21597/jist.1273053>
- 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.
<https://doi.org/10.46460/ijiea.1086169>
- Fuyuki, T., & Matsunami, H., 1986. Electronic properties of the interface between Si and TiO₂ deposited at very low temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics*, **25(9R)**, 1288.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.25.1288>
- Gao, T., Sui, H., Zhu, J., Chen, H., Tang, Q., & He, B., 2023. Enhanced electron extraction using neodymium ions doped TiO₂ for all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **965**, 171496.
<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171496>
- Ghazanfarpour, S., and Dehaj, M. S., 2023. Improvement of the photovoltaic performance of perovskite solar cells by modification of electron transport layer using Mg-doped TiO₂, Cs₂Co₃, and bilayer Mg-doped TiO₂/Cs₂Co₃. *Optical Materials*, **144**, 114312.
<http://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.017>
- Gil, B., Yun, A. J., Lim, J., Cho, J., Kim, B., Ryu, S., 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>
- Giordano, F., Abate, A., Correa Baena, J.P., Saliba, M., Matsui, T., Im, S.H., et al., 2016. Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Communications*, **7**, 10379.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10379>
- Han, C., Zhu, X., Martin, J. S., Lin, Y., Spears, S., & Yan, Y., 2020. Recent progress in engineering metal halide perovskites for efficient visible-light-driven photocatalysis. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, **13(16)**, 4005-4025.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202000953>
- Hui, W., Yang, Y., Xu, Q., Gu, H., Feng, S., Su, Z., Zhang, M., Wang, J., Li, X., Fang, J., Xia, F., Huang, W., 2020. Red-carbon-quantum-dot-doped SnO₂ composite with enhanced electron mobility for efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Materials*, **32(4)**, 1906374.
<https://doi.org/10.1002/adma.201906374>
- Ilyassov, B., Ibrayev, N., & Nuraje, N., 2015. Hierarchically assembled nanostructures and their photovoltaic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40**, 885-889.
<http://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.087>
- Iraj, M., Kolahdouz, M., Asl-Soleimani, E., Esmaeili, E., and Kolahdouz, Z., 2016. TiO₂ nanotube formation by Ti film anodization and their transport properties for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**, 6496-6501.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-4591-5>
- Jiang, Q., Zhao, Y., Zhang, X., Yang, X., Chen, Y., Chu, Z., Ye, Q., Li, X., Yin, Z., You, J., 2019. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nature Photonics*, **13(7)**, 500.
<https://doi.org/10.1038/s41566-019-0398-2>
- Jin, J., Li, H., Bi, W., Chen, C., Zhang, B., Xu, L., Biao, Dong., Song, H., Dai, Q., 2020. Efficient and stable perovskite solar cells through e-beam preparation of cerium doped TiO₂ electron transport layer, ultraviolet conversion layer CsPbBr₃ and the encapsulation layer Al₂O₃. *Solar Energy*, **198**, 187-193.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.048>

- Kavan, L., T  treault, N., Moehl, T., & Gr  tzel, M., 2014. Electrochemical characterization of TiO₂ blocking layers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**(30), 16408-16418. <http://doi.org/10.1021/jp4103614>
- Krishna, A., Zhang, H., Zhou, Z., Gallet, T., Dankl, M., Ouellette, O., Hagfeldt, A., 2021. Nanoscale interfacial engineering enables highly stable and efficient perovskite photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, **14**(10), 5552-5562. <https://doi.org/10.1039/D1EE02454J>
- Kruszy  nska, J., Ostapko, J., Ozkaya, V., Surucu, B., Szawcow, O., Nikiforow, K., Holdynski, M., Tavakoli, M., Yadav, P., 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>
- Liu, D., Li, S., Zhang, P., Wang, Y., Zhang, R., Sarvari, H., et al., 2017. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with Li-doped compact TiO₂ layer. *Nano Energy* **31**, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.028>
- Li, X., Chen, Y., Li, L., & Huang, J., 2018. Perovskite thin film consisting with one-dimensional nanowires. *Materials*, **11**(9), 1759. <https://doi.org/10.3390%2Fma11091759>
- Ma, Z., Huang, D., Liu, Q., Yan, G., Xiao, Z., Chen, D., Huang, Y., 2022. Excess PbI₂ evolution for triple-cation based perovskite solar cells with 21.9% efficiency. *Journal of Energy Chemistry*, **66**, 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2021.07.030>
- Mali, S. S., Patil, J. V., Kim, H., & Hong, C. K., 2019. Gallium cationic incorporated compact TiO₂ as an efficient electron-transporting layer for stable perovskite solar cells, *Matter* **1**, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.04.001>
- Min, H., Lee, D. Y., Kim, J., Kim, G., Lee, K. S., Kim, J., Paik, J. M., Kim, K. Y., Kim, K., Kim, M., Shin, T., Il Seok, S., 2021. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. *Nature*, **598**(7881), 444-450. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>
- Moshfeghi, E., and Entezari, M. H., 2022. Enhancement of the photovoltaic performance of perovskite solar cells via sono-synthesis of Al-doped TiO₂ as the electron transport layer. *International Journal of Energy Research*, **46**(15), 23465-23479. <https://doi.org/10.1002/er.8643>
- Nagaraj, G., Mohammed, M. K., Shekargoftar, M., Sasikumar, P., Sakthivel, P., Ravi, G., Shalan, A. E., 2021. High-performance perovskite solar cells using the graphene quantum dot–modified SnO₂/ZnO photoelectrode. *Materials Today Energy*, **22**, 100853. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100853>
- Nguyen, T. M. H., & Bark, C. W., 2020. Synthesis of cobalt-doped TiO₂ based on metal–organic frameworks as an effective electron transport material in perovskite solar cells. *ACS Omega*, **5**(5), 2280-2286. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03507>
- 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>
- Patel, K., Prochowicz, D., Akin, S., Kalam, A., Tavakoli, M. M., & Yadav, P., 2023. Applications of carbon-based materials for improving the performance and stability of perovskite solar cells. *Energy Technology*, **11**(10), 2300228. <https://doi.org/10.1002/ente.202300228>
- Sadegh, F., Akin, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., Ruiz–Preciado, M. A., Wang, Z., Tavakoli, Graetzel, M., Hagfeldt, A., M., Tress, W., 2020. Highly efficient, stable and hysteresis–less planar perovskite solar cell based on chemical bath treated Zn₂SnO₄ electron transport layer. *Nano Energy*, **75**, 105038. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105038>
- Sadegh, F., Akman, E., Prochowicz, D., Tavakoli, M. M., Yadav, P., & Akin, S., 2022. Facile NaF treatment achieves 20% efficient ETL-free perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**(34), 38631-38641. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c06110>
- Sadegh, F., Ebic, M., Prochowicz, D., Ans, M., Kruszy  nska, J., Satapathi, S., Moghadam, M., Yadav, P., Akin, S., 2023. Acetate-based ionic liquid engineering for efficient and stable CsPbI₂Br perovskite solar cells with an unprecedented fill factor over 83%. *Materials Today Physics*, **40**, 101301. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101301>
- Shi, X., Ding, Y., Zhou, S., Zhang, B., Cai, M., Yao, J., Nazeeruddin, M. K., 2019. Enhanced interfacial binding and electron extraction using boron-doped TiO₂ for highly efficient hysteresis-free perovskite solar cells. *Advanced Science*, **6**(21), 1901213. <https://doi.org/10.1002/advs.201901213>
- Su, T. S., & Wei, T. C., 2020. Co-electrodeposition of Sn-doped TiO₂ electron-transporting layer for perovskite solar cells. *Physica Status Solidi (a)*, **217**(1), 1900491. <http://doi.org/10.1002/pssa.201900491>
- 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>
- Qureshi, A. A., Javed, H. M. A., Javed, S., Bashir, A., Usman, M., Akram, A., Raza, S. A., 2021. Incorporation of Zr-doped TiO₂ nanoparticles in electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells. *Surfaces and Interfaces*, **25**, 101299.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101299>
- Wang, H., Li, Y., Ba, X., Huang, L., & Yu, Y., 2015. TiO₂ thin films with rutile phase prepared by DC magnetron co-sputtering at room temperature: Effect of Cu incorporation. *Applied Surface Science*, **345**, 49-56.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.106>
- Wang, S., Liu, B., Zhu, Y., Ma, Z., Liu, B., Miao, X., Ma, R., Wang, C., 2018. Enhanced performance of TiO₂-based perovskite solar cells with Ru-doped TiO₂ electron transport layer. *Solar Energy*, **169**, 335-342.
<http://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.005>
- Wang, H., Zhao, C., Yin, L., Li, X., Tu, X., Lim, E. G., Zhao, C. Z., 2021. W-doped TiO₂ as electron transport layer for high performance solution-processed perovskite solar cells. *Applied Surface Science*, **563**, 150298.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150298>
- Wu, Y., Zhu, H., Yu, B. B., Akin, S., Liu, Y., Shen, Z., Pan, L., Cai, H., 2022. Interface modification to achieve high-efficiency and stable perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, **433**, 134613.
<http://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134613>
- Xia, R., Wang, S., Wang, X., Dong, W., & Fang, X. 2016., Fabrication of hierarchical anatase TiO₂ nanostructure for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16(6)**, 5810-5814.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12053>
- 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.
<http://doi.org/10.1007/s10311-020-01171-x>
- Venkatachalam, P., Kalaivani, T., & Krishnakumar, N., 2019. Perovskite sensitized erbium doped TiO₂ photoanode solar cells with enhanced photovoltaic performance. *Optical Materials*, **94**, 1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.039>
- Ye, Q., Zhao, Y., Mu, S., Ma, F., Gao, F., Chu, Z., Yin, Z., Gao, P., Zhang, X., You, J., 2019. Cesium lead inorganic solar cell with efficiency beyond 18% via reduced charge recombination. *Advanced materials*, **31(49)**, 1905143.
<https://doi.org/10.1002/adma.201905143>
- Zhang, H., Shi, J., Xu, X., Zhu, L., Luo, Y., Li, D., & Meng, Q., 2016. Mg-doped TiO₂ boosts the efficiency of planar perovskite solar cells to exceed 19%. *Journal of Materials Chemistry A*, **4(40)**, 15383-15389.
<https://doi.org/10.1039/C6TA06879K>
- Zhang, Z., Gao, Y., Li, Z., Qiao, L., Xiong, Q., Deng, L., Gao, P., 2021. Marked passivation effect of naphthalene-1, 8-dicarboximides in high-performance perovskite solar cells. *Advanced Materials*, **33(31)**, 2008405.
<https://doi.org/10.1002/adma.202008405>
- Zhao, Y., Tan, H., Yuan, H., Yang, Z., Fan, J. Z., Kim, J., Voznyy, O., Gong, X., Quan, L., Tan, C. S., Hofkens, J., Yu, D., Zhao, Q., Sargent, E. H., 2018. Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells. *Nature Communications*, **9(1)**, 1607.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04029-7>
- Zhao, N., & Wang, J., 2024. Solar full spectrum management in low and medium temperature light-driven chemical hydrogen synthesis-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **196**, 114368.
<http://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114368>