



Effects of chalcone azo dye on the efficiency and stability of dye-sensitized solid-state perovskite solar cells

Murat Ebiç^{1,2*}, Muhitin Ünal², Seçkin Akın^{2,3}

¹Institute of Science, Karamanoğlu Mehmetbey University, 70200, Karaman, Türkiye

²Advanced Materials and Photovoltaics Laboratory (LAMPS), Necmettin Erbakan University, 42100, Konya, Türkiye

³Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Necmettin Erbakan University, 42100, Konya, Türkiye

Highlights:

- The power conversion efficiency of calcon azo dye passivated perovskite solar cells reaches up to 18,11%
- The operational stability of the corresponding devices is substantially improved
- Calcon azo dye is successfully employed into perovskite

Keywords:

- Perovskite solar cells,
- Doping,
- Defect passivation,
- Calcon azo dye

Article Info:

Research Article

Received: 30.08.2024

Accepted: 12.09.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1540685

Acknowledgement:

This study was supported by the Necmettin Erbakan University Research Projects Commission under project number 2217MER03005.

Correspondence:

Author: Murat Ebiç
e-mail: muratebic@kmu.edu.tr
phone: +90 506 870 9764

Graphical/Tabular Abstract

In this study, chalcone azo dye material was doped into the absorber perovskite layer at different concentrations (%x: 0, 0.1, 1.3, 0.5 and 1) to investigate the defect states and cell performance. The doping process can passivate the defects on the surface and grain boundaries of the perovskite layer and significantly extend the carrier lifetime. In addition, chalcone azo dye plays a promising role in the growth kinetics of perovskite films. As a result, acceptable phase stability and a power conversion efficiency (PCE) of 18.11% were obtained with 0.5% chalcone azo dye doping as seen in Figure A.

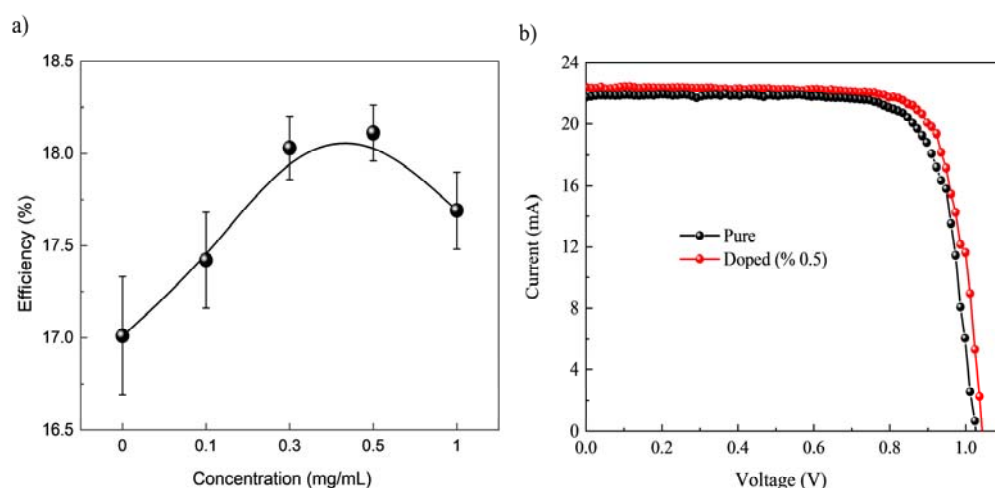


Figure A. (a) Efficiency-concentration curve of PSCs with different chalcone dye concentrations, (b) I-V curves of PSCs with pure and 0.5% chalcone dye additives offering the highest efficiency

Purpose:

In this study, it was aimed to passivate the trap states on the surface and grain boundaries that cause PSC instabilities by taking advantage of the superior properties of the chalcone azo dye material.

Theory and Methods:

Defect passivation has been applied as a crucial method to manage the film properties of solution-processed absorber perovskite layers, which greatly affects the photovoltaic properties of PSCs.

Results:

Chalcone azo dye material was successfully doped into the absorber perovskite layer. Thus, a high quality and close packed morphology crystal structure without pinholes affecting the polycrystalline properties of perovskite films was obtained. As a result, the defects at the grain boundaries of the perovskite layer were made passive, resulting in increased charge transport properties. In addition, the stability and photoelectric performance of the cells were improved by decreasing the nonradiative recombination.

Conclusion:

As a result, acceptable phase stability and a power conversion efficiency (PCE) of 18.11% were achieved with 0.5% chalcone azo dye doping, while only 17.01% PCE was achieved with pure PSC. It offers a promising solution to address the instability and passivation of grain boundary defects issues that pose significant obstacles to the commercial scalability of PSCs.



Kalkon azo boyasının boya duyarlı katıhal perovskite güneş hücrelerinin verim ve kararlılığı üzerine etkileri

Murat Ebiç^{1,2*}, Muhitin Ünal², Seçkin Akın^{2,3}

¹Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 70200, Karaman, Türkiye

²Necmettin Erbakan Üniversitesi, İleri Malzemeler ve Fotovoltaik Laboratuvarı (LAMPS), 42100, Konya, Türkiye

³Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 42100, Konya, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Kalkon azo boya pasifleştirilmiş perovskit güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliği %18,11'e kadar ulaşmaktadır
- İlgili cihazların operasyonel kararlılığı önemli ölçüde iyileştirildi
- Kalkon azo boyası perovskit içerisinde başarıyla kullanılmaktadır

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 30.08.2024

Kabul: 12.09.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1540685

Anahtar Kelimeler:

Perovskit güneş hücreleri,
katılama,
kusur pasivasyonu,
kalkon azo boya

ÖZ

Son yıllarda perovskit güneş hücrelerinin (PSC'ler) performansındaki kayda değer ve hızlı ilerlemeler fotovoltaik topluluğunun ilgisini üzerine toplamıştır. Kusur pasivasyonu, PSC'lerinin fotovoltaik özelliklerini büyük ölçüde etkileyen, çözeltiyle işlenmiş soğurucu perovskit tabakaların film özelliklerini yönetmek için çok önemli bir stratejidir. Bununla birlikte, PSC'nin kararlılığını ve fotoelektrik performansını olumsuz etkileyen soğurucu perovskit filmlerin polikristal özelliklerinden dolayı düzgün olmayan morfoloji ile yüzey ve tane sınırlarındaki yüksek kusur yoğunluğundan muzdariptir. Bu çalışmada, kalkon azo boya malzemesini, soğurucu perovskit tabakası içerisine farklı konsantrasyonlarda (% x: 0, 0,1, 1,3, 0,5 ve 1) katkılایarak kusur durumları ve hücre performansı üzerindeki etkisini araştırdık. Katılama işlemi, perovskit tabakanın yüzey ve tane sınırlarındaki kusurları pasif hale getirebilir ve taşıyıcı ömrünü önemli ölçüde uzatabilir. Ayrıca kalkon azo boya perovskit filmlerin büyüme kinetiğinde umut verici bir rol oynamaktadır. Sonuç olarak %0,5 kalkon azo boya katkısı ile kabul edilebilir faz kararlılığı ve %18,11'lik bir güç dönüşüm verimliliği (PCE) elde edilirken, saf PSC ile yalnızca %17,01 oranında PCE elde edildi. Bu çalışma, PSC'lerin ticari ölçeklenebilirliğine önemli engeller teşkil eden kararsızlık ve tane sınırındaki kusurların pasifleştirilmesi sorunlarını ele almak için umut verici bir çözüm sunmaktadır.

Effects of chalcone azo dye on the efficiency and stability of dye-sensitized solid-state perovskite solar cells

H I G H L I G H T S

- The power conversion efficiency of calcon azo dye passivated perovskite solar cells reaches up to 18,11%
- The operational stability of the corresponding devices is substantially improved
- Calcon azo dye is successfully employed into perovskite

Article Info

Research Article

Received: 30.08.2024

Accepted: 12.09.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1540685

Keywords:

Perovskite solar cells,
doping,
defect passivation,
chalcone azo dye

ABSTRACT

In recent years, the significant and rapid advancements in the performance of perovskite solar cells (PSCs) have garnered substantial attention from the photovoltaic sector. Defect passivation is a crucial strategy for managing the optoelectronic properties of solution-based absorber perovskite layers, which greatly influence the photovoltaic characteristics of PSCs. However, PSCs suffer from high defect densities at the surface and grain boundaries of the absorber perovskite films, which stem from their polycrystalline structure and adversely affect stability and photoelectric performance. In this study, the effects of incorporating chalcone azo dye material into the absorber perovskite layer at various concentrations (0.1, 0.3, 0.5, and 1.0%) on defect states and cell performance were investigated. The incorporation process significantly passivated the defects at the surface and grain boundaries of the perovskite layer, thereby extending the carrier lifetime. Additionally, chalcone azo dye plays a promising role in the growth kinetics of perovskite films. Consequently, an acceptable phase stability and a power conversion efficiency (PCE) of 18.3% were achieved with a 0.5% chalcone azo dye incorporation, while the PCE of the pristine PSC was only 17.3%. This study presents a promising solution to address the issues of instability and grain boundary defects passivation, which are significant barriers to the commercial scalability of PSCs

1. Giriş (Introduction)

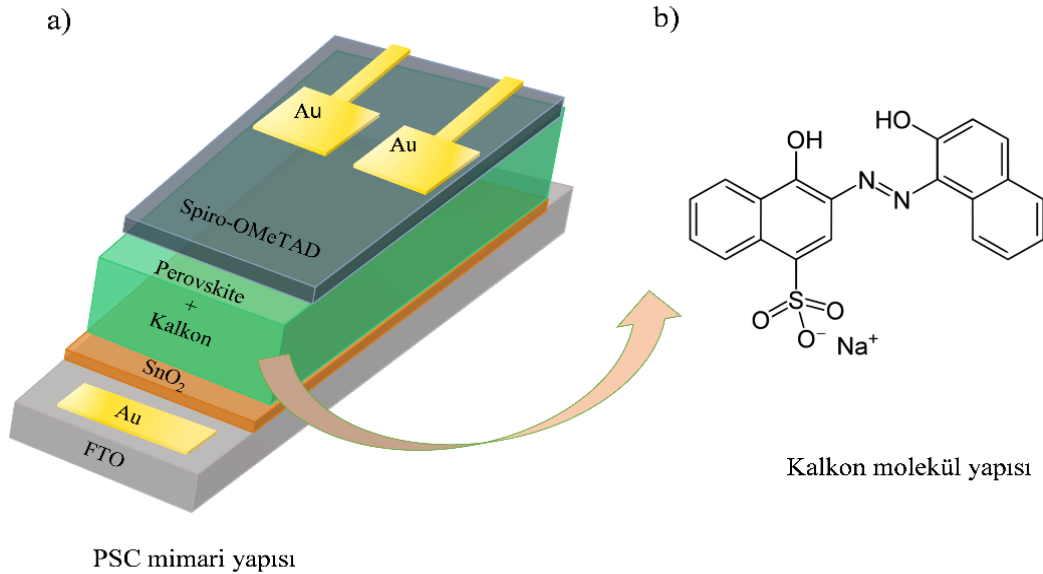
Organik-inorganik perovskit güneş hücreleri (PSC'ler), basit üretim prosesleri ve düşük maliyetleri ile yeni nesil güneş hücreleri alanında en hızlı gelişim gösteren araştırma alanlarından biri haline gelmiştir [1-4]. Bugüne kadar farklı malzeme kompozisyonları, [5-7] üretim teknolojileri [8-10] arayüz ve katkılama mühendisliği [11-13] kullanılarak yapılan optimizasyonlar sayesinde güç dönüşüm verimliliği (PCE) yalnızca birkaç yıl içinde sertifikalı olarak %27'ye ulaşmıştır [14]. PSC'lerin en önemli bileşeni olan soğurucu perovskit tabakası düşük eksiton bağlama enerjisi (<10 meV) [15], yüksek soğurum katsayısı ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [16] ve yüksek taşıyıcı mobilitesi ($0,1 - 2320 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$) [17] gibi birçok mükemmel fotoelektrik özelliğe sahiptir. Bununla birlikte, soğurucu perovskit tabakalar mevcut çözelti işleme yöntemlerine dayalı olarak üretilmektedir. Bu nedenle yüzeyde ve tane sınırlarında her türlü tuzak durumunu kolayca oluşturabilen, taşıyıcı rekombinasyon merkezleri olarak görev yapan ve PSC'lerin açık devre voltajını (V_{oc}) büyük ölçüde sınırlayan çok kristalli bir morfolojide elde edilmektedir [18]. Ayrıca, bu tuzak durumları dış ortam koşullarında soğurucu perovskit tabaka içerisine nem ve oksijen sızmasına neden olarak hücre kararlılığını olumsuz etkilemektedir. Yüzeydeki ve tane sınırlarındaki bu tuzak durumları iyon göçü ve oksitlenme ile indüklenerek I^- , Br^- , Cl^- veya metilamonyum iyodürün (MAI) yapıdan uzaklaşarak yetersiz koordine olmuş metal katyonları veya halojenür anyonları olarak kendini göstermektedir [19].

PSC'lerin performansını olumsuz etkileyen bu kararsızlık probleminin çözüm bularak bu hücre türünün ticarileşmesinin önündeki engeli aşmak amacıyla günümüze kadar kompozisyon mühendisliği [5, 6], üretim prosesi [8, 9], katkılama [10, 11], ve arayüz mühendisliği [12, 13] gibi alanlarda muazzam çabalar sarf edilmiştir. Bu çabaların içerisinde katkılama mühendisliği üretim esnasında ortaya çıkan kusurların pasifleştirilmesi için ön plana çıkmıştır. Katkılama ile pasivatör olarak yapıya ilave edilen malzemeler, koordine olmamış metal katyonları veya halojenür anyonları ile koordinasyon oluşturarak kusurların pasifleşmesini

sağlamaktadır [20, 21]. Bugüne kadar katkılama ajanı olarak çeşitli iyonik sıvılar, [22] Lewis bazlı moleküller [23-25], MACl [26], guanidinyum [27], alüminyum asetilasetonat (Al-acac_3), [28] LiI, [29] Na^+ [30] gibi malzemeler perovskit filmlerin çekirdeklenme ve kristallenme sürecini indükleyen malzemeler kullanılmıştır. Bu çalışmalar perovskit filmlerdeki koordinasyonsuz kurşun (Pb^{2+}) iyonları ile koordinasyon oluşturarak tuzak durumlarının iyileştirebildiğini veya koordine olmayan halojen (I^- , Br^- , ve Cl^-) iyonlarının minimize edilmesi yoluyla kusurların pasifleştirildiğini göstermiştir [31].

Anyonik bir azo boyası olan kalkon ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$) (Şekil 1b), sodyum 4-[(2-hidroksinaftalen-1-il) hidraziniliden]-3-oksonaftalen-1-sülfonatıdır. Azo ve naftylazo bileşikler ile şelatlayıcı reaktif boya olarak sınıflandırılan kalkon toz halinde kararlı ve güçlü oksitleyici maddelerle uyumsuzdur. Yapısında bulunan nitrojen atomları (N^+) nedeniyle koordinasyon oluşturma yeteneği sergileyen ve güçlü bir elektron verme eğilimine sahiptir [32]. Kalkon yapısındaki $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$ ve $\text{C}=\text{O}$ çiftli bağ yapılarının UV-soğurum altında bağlarının kopararak $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile hidroksil gruplarının (OH^-) moleküle eklenmesiyle radikal oluşumu teşvik edebilmektedir [33, 34]. Böylece N^+ ile molekül içindeki OH^- grubu arasındaki molekül içerisinde elektron transferine sebep olmaktadır. Ayrıca, hidrojen bağlı dimerik yapıdaki OH^- grubundan komşu N^+ atomuna moleküller arası proton transferi yoluyla da ortaya çıkabilmektedir [34].

Bu çalışmada kalkon azo boya malzemesinin bu özelliklerinden faydalanarak PSC'nin kararsızlıklarına sebebiyet veren yüzeydeki ve tane sınırlarındaki tuzak durumlarını pasifleştirmek amacıyla soğurucu perovskit tabaka içerisine farklı konsantrasyon oranlarında (%0,1, 0,3, 0,5, ve 1,0) katkılanmıştır. Böylece kalkon azo boya malzemesinin yapısında bulunan OH^- gruplarının organik katyonlarla hidrojen bağları kurlmaları ve koordine olmayan Pb^{2+} atomlarının ise N^+ içeren fonksiyonel gruplar ile koordinasyon bağları oluşturmaları sonucunda %0,5 kalkon azo boya katkılı hücre ile %18,3 oranında güç dönüşüm verimliliği (PCE) elde edilmiştir. Bu değer kontrol hücresi için %17,3 olarak elde edilmiştir. Üretilen hücrelere ait şematik mimari Şekil 1a'da verilmiştir.



Şekil 1. a) Kalkon katkılı PSC'nin hücre mimarisi, b) kalkon boyasının molekül yapısı
(a) Cell architecture of chalcone-doped PSC, b) molecular structure of chalcone dye)

2. Deneysel Yöntem (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Kurşun iyodür (PbI_2), Metilamonyum iyodür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), Spiro-OMeTAD, lityum bis(triflorometansülfonil)imid (Li-TFSI), 4-tert butil piridin (tBP), klorobenzen, kalkon boyası, Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Diğer kimyasallar TCI firmasından temin edilmiştir.

2.2. Yöntem (Method)

SnO_2 ETL sentezi: Üretim aşamasında kullanılan FTO cam alttaşılar 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 alttaşılar 15 dakika ultraviyole ozon (UV-O_3) işlemine maruz bırakılmıştır. ETL olarak kullanılacak koloidal SnO_2 öncü çözeltisi deiyonize su (DIW) ile 1:6 (SnO_2 :DIW) hacim oranlarında seyreltilmiştir. Elde edilen çözeltiler alttaşılar üzerine döndürerek kaplama tekniği ile 30 sn 3000 rpm hızında kaplanmıştır. Daha sonra SnO_2 ETL filmler 150°C 'de 30 dakika boyunca tavlammıştır. Tavlama işleminden sonra filmler yeniden 15 dakika UV-O_3 işlemine maruz bırakılmıştır.

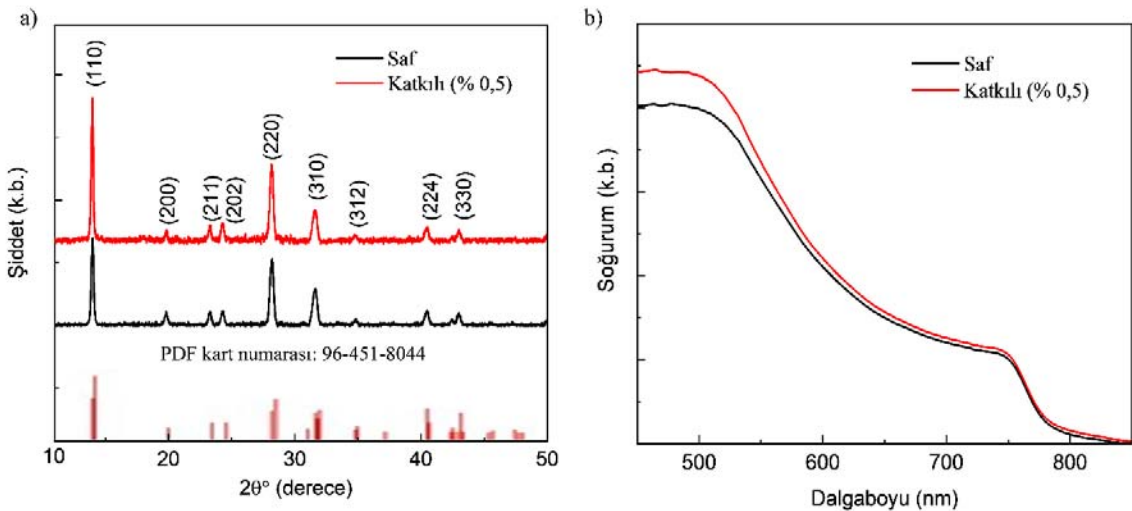
Perovskite tabaka ve hücre üretimi: Öncü çözelti 159 mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ve 462 mg PbI_2 , 1 mL y-butirolakton ve dimetilsülfoksit (7:3, v/v) karışımı içinde çözülmüş ve daha sonra berrak, açık sarı bir çözelti elde etmek için oda sıcaklığında birkaç saat karıştırılmıştır. Calcon boya katkılı perovskite çözeltisi ise perovskite öncü çözeltisine farklı konsantrasyonlarda calcon boyası eklenerek elde edilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözeltiler, döndürerek kaplama öncesinde $0,22\ \mu\text{m}$ gözenekli poliviniliden florür (PVF) filtresi kullanılarak filtrelenmiştir. Perovskite ince filmi, sırasıyla 10 ve 40 saniye boyunca 1000 ve 4000 rpm'de ardışık iki adımlı bir döndürerek kaplama işlemiyle FTO/ SnO_2 alttaşılar üzerine kaplanmıştır. Açık kahverengi pürüzsüz bir perovskite ince film elde etmek için ikinci aşamadan 15 saniye sonra antisolvent olarak $200\ \mu\text{L}$ klorobenzen yüzeye damlatılmıştır. Daha sonra hazırlanan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kompozisyonuna sahip perovskite filmi, siyah bir filme dönüştürmek için ısıtma plakası üzerinde 100°C 'de 10 dakika tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Perovskite filmin oda sıcaklığına soğutulmasından sonra, $90\ \text{mg mL}^{-1}$ konsantrasyona sahip spiro-OMeTAD çözeltisi, perovskite filmlerin üzerine 5000 rpm'de 30 saniye

boyunca döndürülerek kaplanmıştır. Spiro-OMeTAD tabanlı boşluk transfer tabakasının (HTL) taşıyıcı hareketliliğini ve elektriksel iletkenliğini iyileştirmek amacıyla spiro-OMeTAD çözeltisine $22\ \mu\text{L}$ Li-TFSI çözeltisi (asetonitril içerisinde $520\ \text{mg mL}^{-1}$) ve $36\ \mu\text{L}$ tBP eklenmiştir. Spiro-OMeTAD'ın oksidasyon sürecini desteklemek için numuneler gece boyunca bir kurutucuda tutulmuştur. Perovskite hücreler metal üst elektrot olarak 10^{-4} Pa'lık yüksek vakum altında termal buharlaştırıcı tarafından $80\ \text{nm}$ kalınlığında altın kaplamasıyla tamamlanmıştır.

Film ve hücre karakterizasyonları: Perovskit filmlerin kristal kalitesi ve fazı X-ışını kırınımı (XRD) (D8 Advance, Bruker) ile değerlendirilmiştir. Perovskit filmlerin yüzey morfolojisi bir EDX dedektörü (S-5500, Hitachi) ile alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile karakterize edilmiştir. UV-vis absorpsiyon spektrumları bir spektrofotometre (UV-1800, Shimadzu) ile kaydedilmiştir. Temas açısı (CA) ölçümleri damla şeklinde bir analiz cihazı (KRUSS, DSA100) ile değerlendirilmiştir. Fotoluminesans (PL) ölçümleri Hitachi floresans spektrofotometresi F-7100 ile gerçekleştirilmiştir. Zaman çözümü PL (TRPL) spektrumları Edinburgh Instruments FLSP920 ile ölçülmüştür. TRPL spektrumları çift üstel bir bozunma fonksiyonuyla analiz edilmiştir. Alan yükü sınırlı akım (SCLC) ölçümleri, karanlık koşullarda FTO/ SnO_2 /MAPbI₃(+kalkon)/PCBM/Au konfigürasyonuna dayalı hücrelerin akım yoğunluğu-voltaj (J-V) karakteristiklerinin analizi ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen güneş hücrelerinin fotovoltaiik performansı, ortam koşulları altında (yaklaşık %40 bağıl nem) AM 1.5 G'de $100\ \text{mWcm}^{-2}$ ışınlama altında $450\ \text{W}$ 'lık bir Xenon ışık kaynağı (Oriel) kullanılarak kaydedilmiştir. Işık yoğunluğu bir Si fotodiyot ile kalibre edilmiştir. Tüm hücrelerin J-V eğrileri, aktif alanı $0,16\ \text{cm}^2$ olan metal bir maske ile maskelenerek hücreye harici bir potansiyel uygulanmadan dijital bir kaynak ölçer (Keithley 2400) ile kaydedilmesiyle ölçülmüştür. Empedans (EIS) ölçümleri ise Ivium compact stat model potansiyostat ve bir Faraday kafesi kullanılarak karanlık ortamda $500\ \text{kHz}$ ila $10\ \text{mHz}$ frekans aralığında karakterize edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

MAPbI₃ perovskit filmlerin faz oluşumlarını ayrıntılı olarak incelemek amacıyla saf ve %0,5 kalkon boya katkılı filmlerin XRD ölçümleri ($\lambda = 1.54\ \text{\AA}$) gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'a gösterildiği



Şekil 2. Saf ve %0,5 kalkon boya katkılı perovskite filmlerin a) XRD desenleri ve b) UV-soğurumları
(a) XRD patterns and b) UV-absorptions of pure and 0.5% chalcone dye-doped perovskite films)

gibi hem saf hem de katkılı filmlere ait XRD desenleri 2θ : $14,08^\circ$, $28,44^\circ$, $31,85^\circ$, $40,58^\circ$ ve $43,19^\circ$ değerlerinde sırasıyla (110), (220), (310), (224) ve (330) düzlemlerindeki yönelimlerde MAPbI₃ perovskit fazına ait pikler göstermektedir. MAPbI₃ perovskit filmin XRD desenlerinin PDF kart numaralı 96-451-8044 referans desenlerle uyumlu olduğu görülmüştür [35, 36]. İlgili kırınım piklerinin (özellikle 110 ve 220 düzlemlerinin) kalkon katkılı filmde saf filme göre daha baskın olduğu görülmektedir. Bu durum kalkon katkısı ile perovskit filmin kristal kalitesinin iyileştiğine işaret etmektedir. XRD kırınım pikleri perovskit filmlerin yüksek faz saflığına sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca, filmlerin kırınım desenlerinde MAI veya PbI₂ ara fazlarına ait piklerin bulunmaması nedeniyle bu fazların tamamının yapıya karıştığını göstermektedir.

Saf ve %0,5 kalkon katkılı MAPbI₃ perovskit filmlerin optik özelliklerini incelemek amacıyla 400-900 nm dalga boyu aralığında UV-Vis soğurum spektrumları alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 2b'de sunulmuştur. Şekil 2b'den perovskit filmlerin ~770 nm'de keskin bir soğurum kenarına sahip olduğu ve MAPbI₃ perovskit filmin temel karakteristiğine karşılık gelen görünür aralığın neredeyse tamamını kapsadığı görülmektedir [36-37]. Ayrıca %0,5 katkılı perovskit filmin saf perovskit filme kıyasla kısmen daha yüksek bir soğurum şiddeti sunduğu tespit edilmiştir. Bu durum kalkon boya katkısının perovskit filmin büyüme kinetiğini değiştirmesi ve daha iyi bir kristalografik/morfolojik kalite sunacağını işaret etmektedir [38, 39].

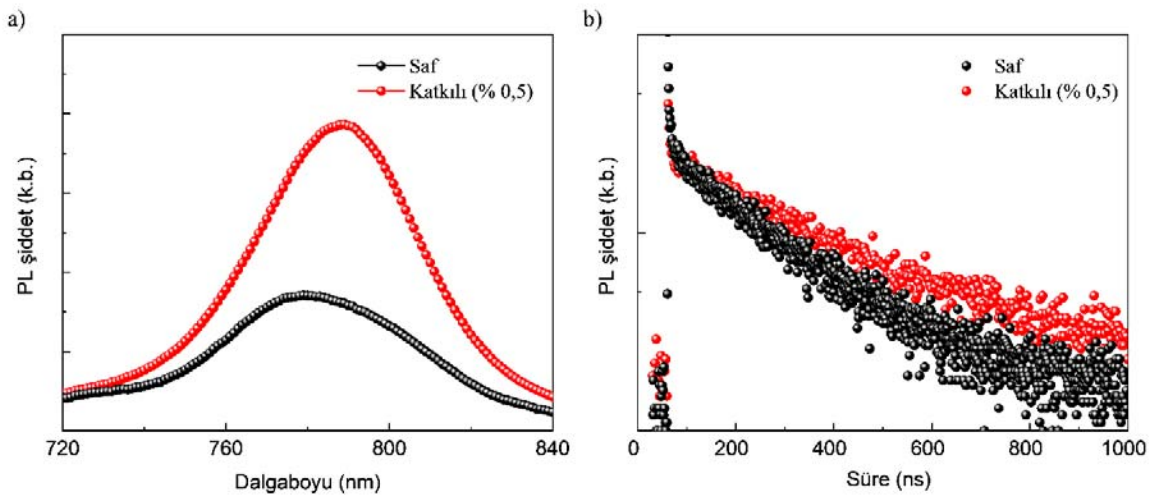
Kararlı durum fotoluminesans (PL) analizi perovskit soğurucu katmanındaki tuzak durumlarını tespit etmenin etkili bir yoludur. Bu amaçla saf ve %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmlerin yük transfer kinetiğini incelemek için PL ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3a'da sunulmuştur. Saf perovskit filmin optik sonuçlarla uyumlu olarak ~775 nm dalga boyunda emisyon piki verdiği görülürken, %0,5 kalkon boya katkılı filmin ~780 nm dalga boyunda emisyon piki verdiği görülmektedir. Kalkon boya katkısı ile ortaya çıkan ~5 nm'lik kaymanın perovskit filmin daha geniş bir spektrum aralığında ışık hasadı ile üretilecek hücrenin daha yüksek fotovoltajik performans sunacağını işaret etmektedir. Ayrıca katkılı perovskit filmin saf filme göre daha yüksek pik şiddeti göstermesi hücre mimarisinde daha etkili bir yük aktarımı ve dolayısıyla kalkon yoğunluğundaki bu farklılık, perovskit filme katılan ve tane sınırlarına nüfuz eden kalkon boya yapısındaki tek değerlikli N⁺ katyonlarının kusur pasifleştirme etkisine atfedilebilir.

Hücre performansı ile taşıyıcı rekombinasyonu arasındaki ilişkiyi deneysel olarak daha da açıklamak için, Şekil 3b'de saf ve %0,5 katkılı perovskit filmlerin zaman çözünümlü fotoluminesans (TR-PL) analizi gerçekleştirilmiştir. TRPL ölçümü için numuneler cam/MAPbI₃ ve cam/MAPbI₃ + %0,5 kalkon yapılarında hazırlanmıştır. İlgili yapılarda ETL ve HTL tabakaları kullanılmadığından, tane sınırlarında daha düşük düzeyde safsızlık içeren perovskit filmlerde, daha uzun taşıyıcı ömrü ve daha yavaş tabaka içi rekombinasyon oranları elde edilecektir [40, 41]. TRPL analizi kontrol numunesi için ortalama 192,3 ns'lik taşıyıcı ömrü verirken, %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmde taşıyıcı ömrü 270,5 ns olarak elde edilmiştir. Bu ölçümler kalkon boya yapısındaki tek değerlikli N⁺ katyonlarının kusur pasivasyonundaki işlevini teyit etmektedir. Katkılama ile ortaya çıkan daha uzun taşıyıcı ömrü, perovskit film içindeki rekombinasyonun ve tuzakların önemli ölçüde azaldığını göstermektedir.

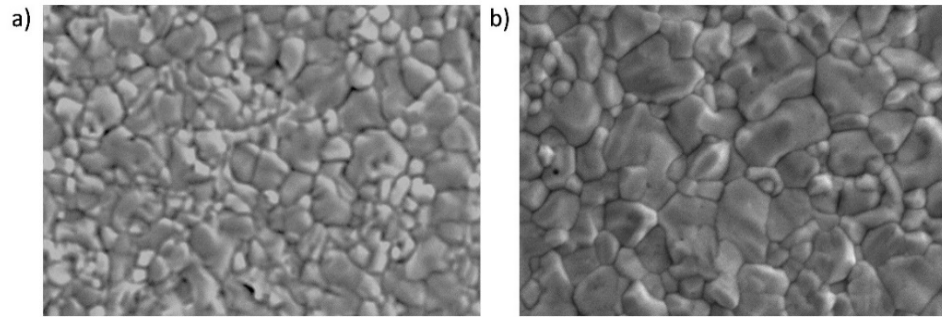
Üretilen saf ve %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmlerin büyüme kinetiğini incelemek amacıyla yüzey morfolojileri SEM görüntüleri Şekil 4'te ıslanabilirlik davranışları ise oda sıcaklığında temas açısı ölçümleri ile incelenerek Şekil 5'te sunulmuştur. Saf perovskit filmin SEM görüntüsünde (Şekil 4a) akım kaçığına sebep olacak iğne delikleri görülürken, %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmin SEM görüntüsünde (Şekil 4b) iğne deliğine ve/veya derin tane sınırlarına rastlanmamıştır. Ayrıca, aynı büyüme oranlarında katkılı perovskit filmin saf perovskit filme nazaran daha büyük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Bu durum katkılı perovskit filmde daha az tane sınırı yoğunluğu anlamına gelmekte ve daha az kusur yoğunluğunu işaret etmektedir.

Temas açısı görüntüleri incelendiğinde ise ıslatma sıvısının (su) saf perovskit film yüzeyinde 49° açıyla yayıldığı (Şekil 5a), kalkon boya katkılı perovskit filmin ise 69° açı değeri ile daha hidrofobik bir davranış sergilediği (Şekil 5b) görülmektedir. Bir diğer ifade ile kalkon boya katkısıyla yüzeyin hidrofobik davranışının arttığı ve daha zayıf bir ıslanabilirlik sergilediği görülmektedir. Bu durum uzun dönem hücre kararlılığında hücre içine nem penetrasyonunu önleme potansiyeli taşıdığından daha kararlı hücreler elde edilmesi adına önemli bir adımdır.

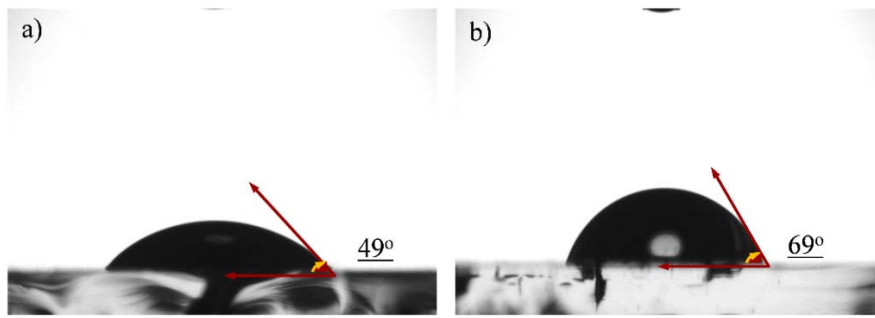
MAPbI₃ kompozisyonuna sahip perovskit yapısına %0,5 oranında katılan kalkon boyasının hücre performansı üzerindeki etkisini



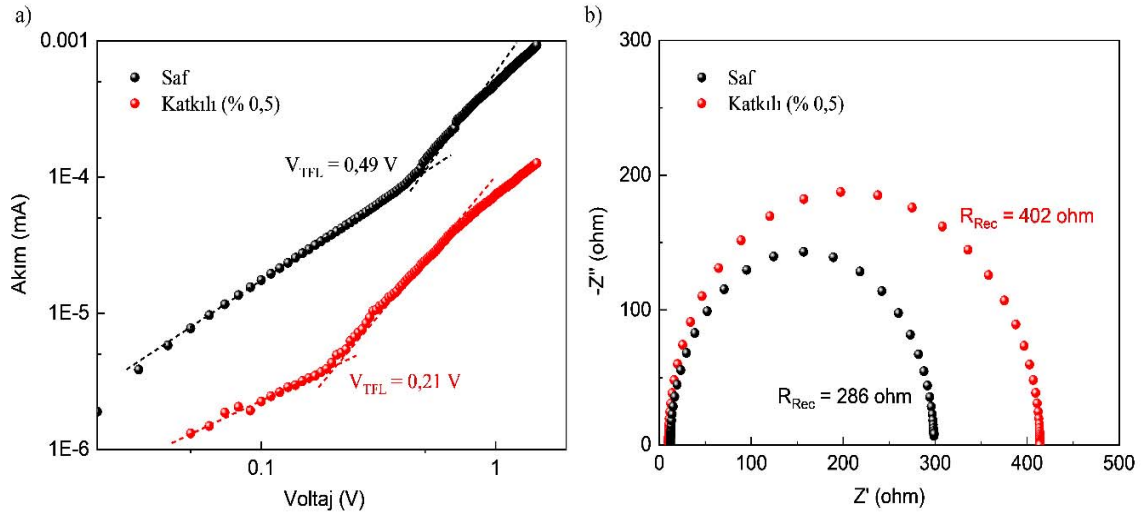
Şekil 3. Saf ve %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmlerin a) PL ve b) TRPL spektrumları
(a) PL and b) TRPL spectra of pure and 0.5% chalcane dye doped perovskite films)



Şekil 4. Perovskit filmlerin SEM görüntüleri (50 kx büyütme, 10^{-5} torr, 3.0 kV) a) saf, b) %0,5 kalkon boya katkılı (SEM images of perovskite films a) pure, b) doped with 0.5% chalcone dye (50 kx magnification, 10^{-5} torr 3.0 kV).



Şekil 5. Perovskit filmlerin temas açısı görüntüleri a) saf, b) %0,5 kalkon boya katkılı (Contact angle images of perovskite films a) pure, b) with 0.5% chalcone dye doping)



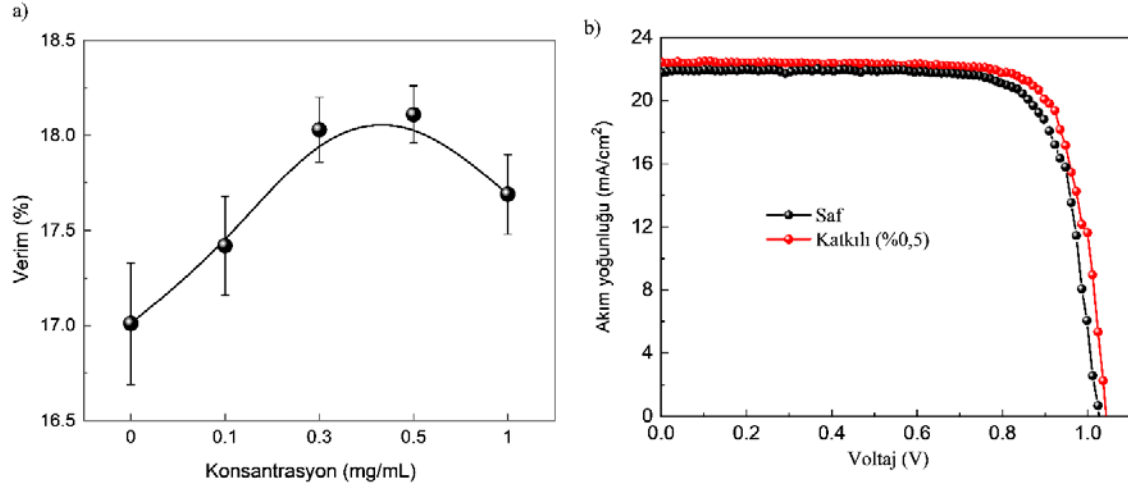
Şekil 6. a) Farklı kalkon boya konsantrasyonlarına sahip PSC'lere ait verim-konsantrasyon eğrisi, b) en yüksek verimi sunan saf ve %0,5 kalkon boya katkılı PSC'lere ait I-V eğrileri ((a) Efficiency concentration curve of PSCs with different chalcone dye concentrations, b) I-V curves of PSCs with pure and 0.5% chalcone dye additives offering the highest efficiency).

araştırmak için FTO/SnO₂/MAPbI₃(+kalkon)/spiro-OMeTAD/Au mimarisine sahip hücreler üretilmiştir. Tüm hücreler AM 1,5G'de 100 mWcm⁻² ışık yoğunluğu altında karakterize edilmiştir. Optimum katkı oranını belirlemek amacıyla öncelikli olarak farklı konsantrasyon değerleri (%0,1, 0,3, 0,5 ve 1,0) katkılı perovskit filmlerin kullanıldığı hücreler üretilmiş ve I-V karakteristikleri analiz edilmiştir (Şekil 6a). Her katkı oranı için 5 farklı hücre üretilmiş ve en iyi performansı daha

iyi bir tekrarlanabilirlik ile %0,5 kalkon katkılı hücreler sunmuştur (Tablo 1). En iyi performansı sunan saf ve %0,5 kalkon katkılı PSC'lerin mevcut I-V eğrileri Şekil 6 b'de sunulmuştur. %0,5 kalkon boya katkılı hücreler, saf hücreye kıyasla üstün bir fotovoltajik performans sergilemiştir. En iyi performansı sunan kontrol hücresi ile 21,96 mA/cm² akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 1,03 V açık devre voltajı (V_{oc}) ile %17,3 değerinde bir PCE elde edilirken; buna karşılık %0,5 kalkon

Tablo 1. Farklı kalkon boya konsantrasyonlarına sahip PSC'ne ait verim değerleri
(Efficiency values of PSC with different chalcone dye concentrations)

Kalkon konsantrasyonu	%0,0	%0,1	%0,3	%0,5	%1,0
Ortalama PCE (%)	17,01± 0,32	17,42± 0,26	18,03± 0,17	18,11± 0,15	17,69± 0,21

**Şekil 7.** Saf ve %0,5 kalkon boya katkılı PSC'lerinin a) SCLC ve b) empedans ölçümleri
(a) SCLC and b) impedance measurements of pure and 0.5% chalcone dye-doped PSCs)

katkılı PSC ile, 22,47 mA/cm² J_{sc} ve 1,05 V V_{oc} ile %18,3 değerinde kayda değer bir verim değerine ulaşılmıştır. Bu durum, kalkon boyasının kusur durumlarının pasifleştirilmesinde ve yük transferinin iyileştirilmesindeki umut verici rolüne atfedilebilir.

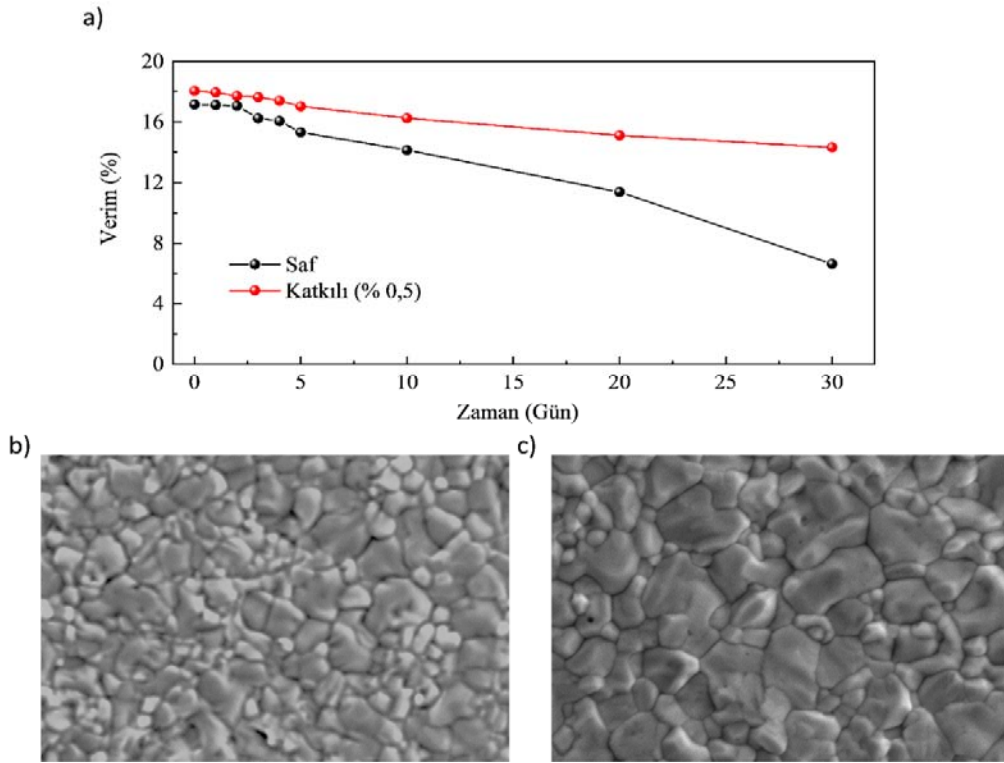
Perovskit filmlerdeki tuzak durum yoğunluğunu (n_{trap}) niceliksel olarak değerlendirmek için alan yükü sınırlı akım (SCLC) yöntemi ile analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 7a'da sunulmuştur. FTO/SnO₂/MAPbI₃(+kalkon)/PCBM/Au bazlı yalnızca elektron hücrelerinin J-V özellikleri karanlık koşullarda analiz edilmiş ve n_{trap} değerleri $n_{\text{trap}} = 2\epsilon_0\epsilon V_{\text{TFL}}/eL^2$ denklem kullanılarak analiz edilmiştir. Burada V_{TFL} tuzak dolmuş limit voltajı, ϵ_0 vakumun geçirgenliği, ϵ dielektrik sabiti, L perovskit tabakasının kalınlığıdır. Görüleceği üzere saf ve kalkon boya katkılı filmler için V_{TFL} değerleri sırasıyla 0,49 ve 0,21 V olarak bulunmuştur. Bu denklemden saf hücrenin tuzak yoğunluğu $1,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ olarak elde edilirken, kalkon boya katkısı ile tuzak durum yoğunluğu $0,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ seviyesine düşürülmüştür. Bu sonuç, daha düşük tuzak destekli Shockley-Read-Hall monomoleküler rekombinasyonunu işaret etmektedir [42,43]. Kalkon boya katkılı MAPbI₃ perovskit film ile elde edilen daha düşük tuzak yoğunluğu, geliştirilmiş film kalitesi ve azaltılmış ışınsız rekombinasyonla ilişkilendirilebilir. Saf ve %0,5 kalkon katkılı PSC'lerin 0,8 V öngerilim voltajı altında empedans spektroskopisi ile elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 7b'de sunulmuştur. Saf perovskit hücreye ait Nyquist eğrisinden elde edilen yarı daire (286 ohm), %0,5 kalkon boya katkılı perovskit hücre ile elde edilen yarı daireden (402 ohm) daha küçüktür. Bu durum kalkon boya katkılı perovskit hücrede daha yüksek rekombinasyon direncine (R_{rec}) atfedilir. Bu durum, kalkon katkılı PSC ile daha yüksek fotovoltajik performans değerine ulaşılacağını desteklemektedir [44].

Şekil 8a'da, saf ve %0,5 kalkon boya katkılı PSC'lerin 30 gün boyunca dış ortam koşullarında (gün ışığı, oda sıcaklığı ve %40 bağıl nem ortamında) zamana bağlı verim değişimi sunulmaktadır. Saf PSC'nin başlangıç PCE değeri (%17,2), dış ortam koşullarında 5. gün sonunda %90 oranında (%15,3) korunmuş olmasına rağmen, 30 günün sonunda

ilk günkü veriminin sadece %39'unu (%6,6) koruduğu gözlemlenmiştir. Öte yandan, %0,5 kalkon boya katkılı PSC'nin başlangıç PCE değeri (%18,1), 5. gün sonunda %94 oranında (%17,0) korunmuş ve 30 günün sonunda başlangıç değerinin %79'unu (%14,3) koruyarak düşmüştür. Şekil 8b-c'de, saf ve %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmlerin yüzey SEM görüntüleri görülürken, Şekil 8d-e'de ise saf ve %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmlerin 15 gün dış ortam koşullarında bekletildikten sonraki yüzey SEM görüntüleri sunulmaktadır. Saf perovskit filmin 15 gün sonunda bozunmaya uğradığı ve tane sınırlarında yoğun iğne delikleri oluştuğu gözlenirken, %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmde 15 gün sonunda herhangi bir bozunma belirtisi gözlenmemektedir. Zamana bağlı verim sonuçlarının ve SEM görüntülerinin birlikte değerlendirilmesinden, kalkon boya katkısının soğurucu perovskit tabaka içerisine katkılanmasının PSC'nin kararlılık ve fotovoltajik performansına olumlu katkı sunduğu değerlendirilmektedir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Sonuç olarak, kalkon boyası soğurucu MAPbI₃ perovskit tabakası içerisine yeni bir kusur pasifleştirici ajan olarak başarıyla katkılanmıştır. PSC mimarisinde yüksek performans elde etmek için hayati öneme sahip soğurucu perovskit tabakasının, iğne deliği içermeyen, yüksek kaliteli ve sıkı paket morfolojide elde edilebilmesi kalkon boyasının potansiyelini ortaya koymaktadır. Kalkon boyası ile perovskit yüzeyindeki Pb²⁺ iyonları arasındaki koordinasyon etkileşimi, tane sınırı kusurlarını ve ışınsız rekombinasyonu azaltmıştır. Böylece soğurucu perovskit tabakanın yük taşıma özelliklerinin artmasına neden olmuştur. Bunun sonucunda saf PSC ile %17,3 PCE elde edilirken; buna karşılık %0,5 kalkon katkılı PSC ile %18,3 oranında yüksek verimlilik değerine ulaşılmıştır. Ayrıca %0,5 kalkon katkısıyla perovskit yüzeyi ve arayüzeyi, pasifleştirilmiş hücrenin dış ortam koşullarında 30 gün sonunda başlangıç verimliliğinin %79'unu muhafaza etmesi nedeniyle saf hücreye



Şekil 8. a) Saf ve %0,5 kalkon boya katkılı PSC'nin zamana bağlı verim değişimi, b) saf ve c) %0,5 kalkon boya katkılı perovskit filmlerin 15 gün sonundaki SEM görüntüleri (200 nm, 10^{-5} torr 1 kv)

(Efficiency change of pure and 0.5% chalcone dye doped PSC with time, SEM images of a) pure and c) 0.5% chalcone dye doped perovskite films after 15 days (200 nm, 10^{-5} torr, 1 kv)

kıyasla uzun vadeli kararlılık sergilediği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar PSC'lerin fotovoltaiik özelliklerini ve uzun vadeli kararlılıklarını arttırmada kalkon türevi pasivasyon ajanlarının rolüne dair önemli bilgiler sunmaktadır.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi BAP Komisyonu tarafından 2217MER03005 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Ozkaya V., Sadegh F., Unal M., Alkan B., Ebiç M., Oztürk T., ... & Akin, S., 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, 2023.
- Ünal, M., Akin, S., Ebiç, M., & Baynal, B., Optimization of Li-TFSI Doped TiO₂ Electron Transfer Layer in Perovskite Solar Cells, *Afyon Kocatepe University Journal of Science & Engineering*, 24 (4), 921-930, 2024.
- Çevik Bektaş, S., Altaş, İ., Multipurpose day-ahead optimum energy planning for a grid-connected distribution network consisting of renewable energy sources and storage units. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, 40 (2), 1335-1346, 2025.
- Gündüz, A. H., Cimsit, C., SF analysis of solar-powered absorption cooling systems. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, 39 (4), 2103-2112, 2024.
- Ebiç M., Low-Temperature Fabrication 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, 2023.
- Wagner, J., Chavan, R. D., Kruszyńska, J., Ans, M., Mahapatra, A., Mrkyvkova, N., ... & Prochowiec, D., T-shaped-N-doped polycyclic aromatic hydrocarbons: A new concept of dopant-free organic hole-transporting materials for perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16 (47), 64940-64950, 2024.
- Akin S., Hysteresis-free planar perovskite solar cells with a breakthrough efficiency of 22% and superior operational stability over 2000 h. *ACS applied materials & interfaces*, 11 (43), 39998-40005, 2019.
- Ebiç, M., Akar, S., Akman, E., Ozel, F., & Akin, S., The production and optimization of SnO₂ electron transporting layer by Slot-Die technique. *Int. J. Innov. Eng. Appl.*, 6, 170-182, 2022.
- Xiang W., Wang Z., Kubicki DJ, Tress W, Luo J, Prochowiec D., Hagfeldt A., Europium-doped CsPbI₂Br for stable and highly efficient inorganic perovskite solar cells. *Joule*, 3 (1), 205-214, 2019.
- Kruszyńska J., Sadegh F., Pate, MJ., Akman E., Yadav P., Tavakoli MM., Prochowiec D., Effect of 1, 3-disubstituted urea derivatives as additives on the efficiency and stability of perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 5 (11), 13617-13626, 2022.
- Tavakoli MM., Fazel Z., Tavakoli R., Akin S., Satapathi S., Prochowiec D., Yadav P., Efficient and Less-Toxic Indium-Doped MAPbI₃ Perovskite Solar Cells Prepared by Metal Alloying Technique. *Solar RRL*, 6 (9), 2200106, 2022.
- Sadegh F., Akin S., Moghadam M., Mirkhani V., Ruiz-Preciado MA., Wang Z., Tress W., Highly efficient, stable and hysteresis-less planar perovskite solar cell based on chemical bath treated Zn₂SnO₄ electron transport layer. *Nano Energy*, 75, 105038, 2020.
- Ebiç, M., TEOS modification for improved performance in perovskite solar cells: addressing the interface defects and charge transfer issues of SnO₂ ETL. *Nanotechnology*, 36 (4), 045202, 2024.
- National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart Photovoltaic Research | NREL. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> 2024. (Erişim tarihi 22.05.2024).

15. Chen H., Teale S., Chen B., Hou Y., Grater L., Zhu T., Sargent EH., Quantum-size-tuned heterostructures enable efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 16 (5), 352-358, 2022.
16. Ebic M., Sadegh F., Ans M., Prochowicz D., Yadav P., Satapathi S., Akin S., Pseudohalide-Based Ionic Liquids: Advancing Crystallization Kinetics and Optoelectronic Properties in All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *Small*, 2404190, 2024.
17. Yoo J.J., Seo G., Chua MR., Park TG., Lu Y., Rotermund F., Seo J., Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nature*, 590 (7847), 587-593, 2021.
18. Akin S., Boosting the efficiency and stability of perovskite solar cells through facile molecular engineering approaches. *Solar Energy*, 199, 136-142, 2020.
19. Wu Y., Zhu H., Yu BB., Akin S., Liu Y., Shen Z., Cai H., Interface modification to achieve high-efficiency and stable perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 433, 134613, 2022.
20. Zhao P., Kim BJ., Jung HS., Passivation in perovskite solar cells: A review. *Materials today energy*, 7, 267-286, 2018.
21. Lan ZR., Wang YD., Shao JY., Ma DX., Liu Z., Li D., Zhong YW., Surface Passivation with Diaminopropane Dihydroiodide for p-i-n Perovskite Solar Cells with Over 25% Efficiency. *Advanced Functional Materials*, 34 (12), 2312426, 2024.
22. Seo J., Matsui T., Luo J., Correa-Baena JP., Giordano F., Saliba M., Abate A., Ionic liquid control crystal growth to enhance planar perovskite solar cells efficiency. *Advanced Energy Materials*, 6 (20), 1600767, 2016.
23. Lee JW., Kim HS., Park NG., Lewis acid-base adduct approach for high efficiency perovskite solar cells. *Accounts of chemical research*, 49 (2), 311-319, 2016.
24. Zhang Y., Gao P., Oveisi E., Lee Y., Jeangros Q., Grancini G., Nazeeruddin MK., PbI₂-HMPA complex pretreatment for highly reproducible and efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 138 (43), 14380-14387, 2016.
25. Guo Y., Sato W., Shoyama K., Nakamura E., Sulfamic acid-catalyzed lead perovskite formation for solar cell fabrication on glass or plastic substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 138 (16), 5410-5416, 2016.
26. Fei C., Guo L., Li B., Zhang, R., Fu H., Tian J., Cao G., Controlled growth of textured perovskite films towards high-performance solar cells. *Nano Energy*, 27, 17-26, 2016.
27. De Marco N., Zhou H., Chen Q., Sun P., Liu Z., Meng L., Yang Y., Guanidinium: a route to enhanced carrier lifetime and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells. *Nanoletters*, 16 (2), 1009-1016, 2016.
28. Wang JTW., Wang Z., Pathak S., Zhang W., deQuilettes DW., Wisnivesky-Rocca-Rivarola F., Snaith HJ., Efficient perovskite solar cells by metal ion doping. *Energy & Environmental Science*, 9 (9), 2892-2901, 2016;
29. Zhao W., Yang D., Liu SF., Organic-inorganic hybrid perovskite with controlled dopant modification and application in photovoltaic device. *Small*, 13 (25), 1604153, 2017.
30. Bag S., Durstock MF., Large perovskite grain growth in low-temperature solution-processed planar pin solar cells by sodium addition. *ACS applied materials & interfaces*, 8 (8), 5053-5057., 2016.
31. Wu CG., Chiang CH., Tseng ZL., Nazeeruddin MK., Hagfeldt A., Grätzel M., High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis. *Energy & Environmental Science*, 8 (9), 2725-2733, 2015.
32. Câmara Cardozo J., da Silva DR., Martínez-Huitle CA., Quiroz MA., Dos Santos EV., Photovoltaic electrochemically driven degradation of calcon dye with simultaneous green hydrogen production. *Materials*, 15 (21), 7445, 2022.
33. Fat'hi MR., Nasab SJH., Synthesis of calcon-imprinted magnetic chitosan nanoparticles as a novel adsorbent and its application in selective removal of calcon dye from aqueous solutions. *International journal of biological macromolecules*, 114, 1151-1160, 2018.
34. Basumatary P., Agarwal P., Photocurrent transient measurements in MAPbI₃ thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 10047-10054, 2020.
35. Fan P., Gu D., Liang GX., Luo JT., Chen JL., Zheng ZH., Zhang DP., High-performance perovskite CH₃NH₃PbI₃ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition. *Scientific reports*, 6 (1), 29910, 2016.
36. Wen Y., Zhu G., Shao Y., Improving the power conversion efficiency of perovskite solar cells by adding carbon quantum dots. *Journal of Materials Science*, 55 (7), 2937-2946, 2020.
37. Zhao N., Wang J., Solar full spectrum management in low and medium temperature light-driven chemical hydrogen synthesis-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 196, 114368, 2024.
38. Arora N., Dar MI., Akin S., Uchida R., Baumeler T., Liu Y., Grätzel M., Low-cost and highly efficient carbon-based perovskite solar cells exhibiting excellent long-term operational and UV stability. *Small*, 15 (49), 1904746, 2019.
39. Akin S., Hysteresis-free planar perovskite solar cells with a breakthrough efficiency of 22% and superior operational stability over 2000 h. *ACS applied materials & interfaces*, 11 (43), 39998-40005, 2019.
40. Zhu Z., Bai Y., Lee HKH., Mu C., Zhang T., Zhang L., Yang S., Polyfluorene derivatives are high-performance organic hole-transporting materials for inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 24 (46), 7357-7365, 2014.
41. Zhao W., Yao Z., Yu F., Yang D., Liu S., Alkali metal doping for improved CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Advanced science*, 5 (2), 1700131, 2018.
42. Bu T., Liu X., Zhou Y., Yi J., Huang X., Luo L., Zhong J., A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 10 (12), 2509-2515, 2017.
43. Shen Z., Han Q., Luo X., Shen Y., Wang T., Zhang C., Han L., Crystal-array-assisted growth of a perovskite absorption layer for efficient and stable solar cells. *Energy & Environmental Science*, 15 (3), 1078-1085, 2022.
44. Kim BJ., Kim DH., Lee YY., Shin HW., Han GS., HonG JS., Jung HS., Highly efficient and bending durable perovskite solar cells: toward a wearable power source. *Energy & Environmental Science*, 8 (3), 916-921, 2015.

