

MA₂CuCl₄ Perovskit Malzemenin Sentezlenmesi, Yapısal ve Optik Karakterizasyonu

Gökhan BAYRAKTAR^{*1}, Durmuş Ali ALDEMİR², Havva Elif LAPA³, Esra ŞEN⁴

¹Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Senirkent Meslek Yüksekokulu, Optisyenlik Programı, 32600, Senirkent/Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Fizik Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

^{3,4}Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 26.11.2025, Kabul / Accepted: 12.02.2026, Online Yayınlanma / Published Online: 24.04.2026)

Anahtar Kelimeler

Kurşunsuz perovskitler,
MA₂CuCl₄,
İnce film,
Yapısal karakterizasyon,
UV-Vis-NIR spektroskopisi

Öz: Bu çalışmada, kurşun içermeyen ve çevre dostu bir perovskit malzeme olan MA₂CuCl₄'ün sentezi gerçekleştirilmiş ve optoelektronik özellikleri incelenmiştir. MA₂CuCl₄ ve susuz CuCl₂'nin etanol içinde çözülmesi ile sarı renkte MA₂CuCl₄ kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen malzemenin X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleriyle yapısal özellikleri ortaya konmuştur. Scherrer denklemi yardımıyla kristal boyutu 65 nm olarak hesaplanmıştır. Toz numunenin EDS analizi sonucunda Cl/Cu oranı 3.6 bulunmuştur. Toz numunenin ve FTO/TiO₂ üzerine biriktirilmiş ince filmin Tauc eğrilerinden optik bant aralığı değerleri sırasıyla 2.38 eV ve 2.67 eV olarak belirlenmiştir.

Synthesis, Structural and Optical Characterization of MA₂CuCl₄ Perovskite Material

Keywords

Lead-free perovskites,
MA₂CuCl₄,
Thin film,
Structural characterization,
UV-Vis-NIR spectroscopy

Abstract: In this study, the synthesis of MA₂CuCl₄, a lead-free and environmentally friendly perovskite material, was carried out and its optoelectronic properties were examined. Yellow MA₂CuCl₄ crystals were obtained by dissolving MA₂CuCl₄ and anhydrous CuCl₂ in ethanol. The structural properties of the synthesized material were revealed through X-ray diffraction (XRD) measurements, and the crystallite size was calculated as 65 nm using the Scherrer equation. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis of the powder sample yielded a Cl/Cu ratio of 3.6. The optical bandgap values determined from the Tauc plots of the powder sample and the thin film deposited on FTO/TiO₂ were 2.38 eV and 2.67 eV, respectively.

1. Giriş

Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi, yaygın bir şekilde kullanılabilir olması, farklı sistemlere entegre edilebilmesi ve günümüz teknolojisiyle üretim ve bakım maliyetlerinin daha uygun olması nedeniyle öne çıkan bir enerji kaynağıdır. Yaklaşık 30 yıldır katlanarak büyüyen güneş enerjisi sektörü, gelişimini hâlen sürdürmekte olup günümüzde birçok ülkede çeşitli güneş enerjisi sistemleri kullanılmakta ve bu alanda yoğun çalışmalar yürütülmektedir.

Güç dönüşüm verim değerleri 10 yıl gibi kısa bir sürede %3.8'den %27 gibi yüksek bir değere çıkan perovskit güneş pilleri (PGP), bilim insanlarının ilgisini çekmektedir [1]. Organik-inorganik perovskitlerin ayarlanabilir doğrudan yasak bant aralığına sahip oluşu, yüksek soğurma katsayısı ve yüksek kusur toleransı, PGP'nin başarısının ana nedenlerindedir [2,3]. Organik-inorganik perovskit malzemeler, PGP yapısında soğurucu katman olarak

kullanılmaktadır. Bu perovskit malzemelerin moleküler yapısı ABX₃ formatındadır. Burada A tek değerli (monovalent) organik katyonu (tipik olarak metilamonyum (MA⁺) veya formamidinyum (FA⁺)), B iki değerli (divalent) metal iyonunu (Pb²⁺, Sn²⁺ veya Ge²⁺) ve X (I⁻, Cl⁻ veya B⁻) halojen anyonu temsil etmektedir [4]. En yüksek verim değerleri Pb tabanlı PGP'ler için rapor edilmiştir. Ancak Pb'nin toksik bir malzeme oluşu ve perovskit malzemelerin kararlılık problemi araştırmacıları Pb yerine farklı metalleri kullanmaya itmiştir [5]. Bu yönde en çok ilgi çeken metal Pb ile aynı grupta yer alan Sn olmuştur. Sn tabanlı PGP'leri için her ne kadar yüksek verim değerleri gözlemlense de SnI₂'nin SnI₄'e kolayca okside olması bu pillerin düşük ömürlü oluşuna sebep olmuştur [6]. Ayrıca Pb ve Sn tabanlı perovskit malzemelerin oksijen ve neme maruz kaldıklarında bozulmaları sonucu ortaya çıkan hidroiyodik asit (HI), insan sağlığı açısından tehlikelidir [7].

Bununla birlikte, çevre dostu, dünyada bol bulunan ve uygun maliyetli malzemelere dayalı sürdürülebilir

teknolojilerin geliştirilmesi gerekliliği doğal olarak dikkatleri geçiş metallerine (Fe²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺) yöneltmektedir [8]. Bu metaller kullanılarak A₂BX₄ molekül formülüne sahip perovskit malzemeler üretilmektedir. Kararlı oksidasyon durumu ve Cu tabanlı perovskitlerin görünür bölgedeki yüksek absorpsiyon katsayısı nedeniyle, Cu²⁺ özellikle kurşunsuz perovskitler için ilgi çekicidir. Bant aralığını azaltmak, yük aktarımını artırmak, eksiton difüzyonunu uzatmak, cihaz yapıları oluşturmak ve yeni üretim tekniklerini araştırmak da dâhil olmak üzere üstesinden gelmesi gereken birçok husus vardır [9].

Son yıllarda, Pb içermeyen perovskit malzemeler geliştirmeye odaklanarak Sn, Ge, Bi, Sb ve Cu, Pb'nin yerine geçebilecek potansiyel adaylar olarak öne çıkmaktadır [10]. Bakır, bol bulunması düşük maliyeti ve çevre dostu olması nedeniyle Pb'ye uygun bir alternatiftir. Yeni nesil çalışmalarda, 2D perovskitler fotodetektör performansını artırmak için ara katman olarak kullanılmaktadır. Bu yenilikçi ara katmanlar, geleneksel fotodiyotlardaki arayüzey kusurlarını pasifleştirerek elektriksel iletimi optimize eder [11]. 2 boyutlu (2D) MA₂CuCl_xBr_{4-x} perovskit serisi Cortecchia vd. (2016) tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmada malzeme kararlılığının ve optik özelliklerin, Br/Cl oranına güçlü bir şekilde bağlı olduğu gösterilmiştir. En yüksek verim değerini (%0.017) MA₂CuCl₂Br₂ yapısı için elde etmişlerdir.

MA₂CuCl_xBr_{4-x} perovskit grubu ile üretilen güneş pillerinde en yüksek güç dönüşüm verim değeri MA₂CuCl₄ soğurma tabakasına sahip olanlar için rapor edilmiştir. Elseman vd. (2018) FTO/TiO₂/MA₂CuCl₄/Spiro-OMeTAD/Au aygıt mimarisine sahip güneş pilleri için bu değeri %2.41 olarak rapor etmişlerdir [12]. Şimdiye kadar bu seviyeye yaklaşan bir değer elde edilememiştir. FTO/TiO₂/MA₂CuCl₄/PTAA/Au [13] perovskit güneş pilleri için ise doğru taramada %0.0019 ve ters taramada %0.0115 gibi çok düşük bir güç dönüşüm verim değeri bulunmuştur. Literatürde MA₂CuCl₄ soğurma tabakasına sahip güneş pillerini inceleyen çok az sayıda çalışma mevcuttur. Bu durum, söz konusu malzemenin potansiyelinin yeterince araştırılmadığını ve bu alanda yapılacak çalışmalar için önemli bir boşluk bulunduğunu göstermektedir.

MA₂CuCl₄'ün band aralığı değerleri literatürde 2.36 eV ile 2.56 eV arasında rapor edilmiştir [8,12,13]. Ayrıca, güçlü eksitonik etkileri ve sınırlı taşıyıcı taşınım özellikleri göz önünde bulundurulduğunda bu yönleri güneş pili uygulamalarında bir dezavantaj barındırmaktadır [8,12]. Her ne kadar güneş pili soğurucu katmanı olarak sınırlamaları olsa da güçlü eksitonik etkileri sayesinde UV-detektörleri veya manyetik depolama aygıtları için potansiyel bir adaydır. MA₂CuCl₄'ün güneş pillerindeki potansiyel kullanımının araştırılmasının yanı sıra, bu bileşik PVDF (poliviniliden florür) polimer matrisi içinde

kompozit film haline getirilmiş ve elde edilen yapıların, saf PVDF filmlere kıyasla önemli ölçüde daha yüksek piezoelektrik yanıt sergilediği raporlanmıştır [14]. Başka bir çalışmada ise bu perovskitin oda sıcaklığı yakınında termokromik özellik göstermesi sebebiyle akıllı pencere sistemleri için bir potansiyelinin olduğu vurgulanmıştır [15]. Literatürde yarı-iki boyutlu (kuasi-2D) bir ferromanyetik olarak bilinen MA₂CuCl₄ yapısının, yaklaşık 8.9 K civarında yüksek manyetik entropi değişimi sergilediği rapor edilmiştir. Bu katmanlı hibrit perovskitlerin sergilediği manyetokalorik etki, malzemenin manyetik soğutma teknolojilerinde kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktadır [16]. MA₂CuCl₄ perovskitinin manyeto-optik özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada, malzemenin ışıkla etkileşiminin sahip olduğu iki boyutlu (2D) manyetik düzenle doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir. Bu araştırmalar, kristal yapısındaki ferromanyetik etkileşimlerin malzemenin optik spektrumunda karakteristik değişimlere yol açtığını kanıtlamaktadır [17].

Literatürden görüldüğü üzere MA₂CuCl₄ perovskit malzemesi farklı uygulamalarda kullanılabilir. Bu yüzden bu malzemenin sentezlenmesi, yapısal ve elektro-optik karakterizasyonu büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada MA₂CuCl₄ perovskit tozu çöktürme yöntemi ile elde edilmiştir. Üretilen tozun X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri ile yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen tozun ve bu toz ile hazırlanan solüsyon yardımıyla biriktirilen ince filmin optik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Toz numunenin enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri vasıtasıyla perovskit malzemenin elementel kompozisyonu ortaya konmuştur. Doğrudan toz numunenin Uv-Vis-NIR ölçümleri ile band aralığını tayininin yapılması ve toz numunenin elementel kompozisyonunun verilmesi çalışmanın özgün yönlendirendedir.

2. Materyal ve Metot

Perovskit katmanı için, A₂BX₄ stokiyometrisine uyacak şekilde, MAcl (metilamonyum klorür) (sentez) ve susuz CuCl₂ (bakır klorür) (Sigma-Aldrich, anhydrous, powder, ≥99.995% trace metals basis) öncü malzemelerinden MA₂CuCl₄ (metilamonyum bakır(II) tetraklorür) perovskit tozu elde edildi. Bunun için 0.180 g CuCl₂ ve 0.181 g MAcl, eldivenli kabin içerisinde 9 mL susuz etanol ile karıştırıldı. Eldivenli kabinde alınan numune, buzdolabının buzluk kısmında 5 gece süresince kristallendirildi (Şekil 1.a). Daha sonra kristallenen numuneden sıvı kısım bir enjektör yardımıyla çekildi. Kalan numune %1'in altında oksijenin ve nemin olduğu ortamda 110 °C'de 1.5 saat boyunca kurutularak etanol buharlaştırıldı ve toz halinde MA₂CuCl₄ kristalleri elde edildi (Şekil 1.b). MAcl sentezi için, 30 mL metilamin (%40 metanol çözeltisi, TCI) 100 mL'lik balonda buz banyosunda 30 dakika soğutuldu. %30-35'lik

hidroklorik asit (HCl) (Sigma) çözeltisi damla damla eklenerek, çözelti 2 saat buz banyosunda karıştırıldı. Ardından, vakum altında azot gazı ile çözücü uzaklaştırıldı. Kalan kahverengi katı, etanolde çözülüp dietil eter ile (1:3 oranında etanol–dietil eter) 2 gün buzdolabında kristallendirildi. Çözücü uçurulup, katı 2-3 kez dietil eterle yıkandı. Elde edilen beyaz kristaller 60 °C'de kül fırınında kurutularak eldivenli kabinde saklandı. Sentez basamakları literatürde verilen reçeteden esinlenerek gerçekleştirilmiştir [18].

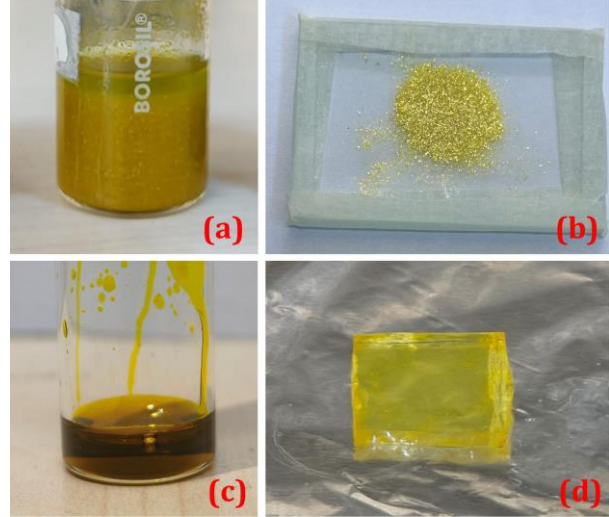
Şeffaf iletken oksit (TCO) olarak flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam alttaşlar 2.0×2.0 cm² ebatlarında kesildi. Bu camlar, sırasıyla sıvı deterjan, etanol ve aseton kullanılarak ultrasonik banyoda beşer dakika organik kirlilikten arındırıldı. Her bir çözücünün ardından alttaşlar çift damıtılmış saf su ile durulandı ve azot ile kurutuldu. TiO₂ tabakası elde etme işlemine geçmeden önce 5 dk boyunca Diener Zepto marka plazma temizleyici cihazında aşındırma işlemi yapıldı ve daha sonra yine 5 dk boyunca UV ışıkta bekletildi. TiO₂ çözeltisi 2.5 mL titanyum IV isopropoxide üzerine 2 mL asetil aseton ve 11 mL susuz etanol eklenerek hazırlandı. Çözelti FTO kaplı alttaşlar üzerine 475 °C alttaş sıcaklığında püskürtme işlemiyle kaplandı. Elde edilen yapı 525 °C'de 1 saat boyunca tavlandı. Böylece FTO/TiO₂ yapısı elde edildi.

0.246 g MA₂CuCl₄ perovskit toz 500 µL dimetilformamid (DMF) içinde, içerisine manyetik balık atılan şişede 1 saat boyunca karıştırılarak çözelti haline getirilmiştir. Hazırlanan çözelti, önce PTFE filtreden geçirilmiş; ardından 1800 dev/dk hızla 30 saniye boyunca döndürülerek FTO/TiO₂ tabakası üzerine kaplanmıştır. Daha sonra 110 °C'de 15 dk azot ortamında tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece FTO/TiO₂/MA₂CuCl₄ yapısı elde edilmiştir.

TiO₂ tabakasının varlığı, üzerine kaplanan ince film için uygun bir kristal oryantasyonu ve örgü uyumu sağlamaktadır. Ayrıca, cam yüzeylerin hidrofobik yapısı nedeniyle doğrudan malzeme tutunması oldukça zordur. TiO₂, FTO yüzeyi üzerinde pürüzlü bir yapı oluşturarak ince film tutunmasını kolaylaştırmaktadır. Bu çalışmada, TiO₂ kaplı yüzeyler UV ışığa maruz bırakılarak TiO₂'nin hidrofilik özellik kazanması sağlanmıştır [19]. Böylece TiO₂ üzerine kaplanan ince filmlerin yüzeye daha iyi tutunması elde edilmiştir. Öte yandan, TiO₂ ince filmler; güneş pilleri, transistörler ve optoelektronik devre elemanları gibi çok katmanlı aygıtların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür cihazlarda TiO₂ tabakası genellikle elektron taşıma tabakası olarak görev yaptığından, üzerine kaplanan ince filmin bu yapı üzerindeki davranışının incelenmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle, çalışmada TiO₂ kaplı FTO alttaşlar tercih edilmiştir.

Elde edilen perovskit malzemenin yapısal karakterizasyonu için XRD ölçümleri ile yapıldı. Bu

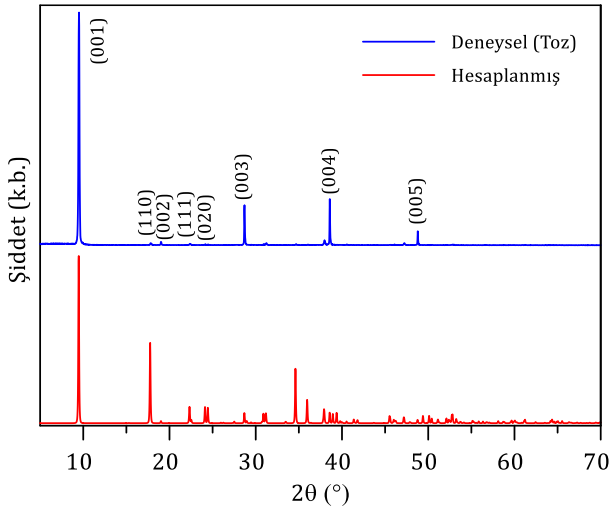
ölçümler Bruker D8 Advance Twin Twin difraktometrenin (40 kV, 40 mA) Cu Kα radyasyonu (λ=1.5418 Å) kullanılarak 5°-70° aralığında alınmıştır. Üretilen perovskit tozunun ve perovskit ince filmin ultraviyole-görünür bölge-kızılaltı (UV-Vis-NIR) ölçümleri için spektrofotometre (JASCO V-770) kullanılmıştır. Toz numunenin UV-Vis-NIR ölçümleri, numunenin iki cam arasına sıkıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.c) MA₂CuCl₄ perovskitinin yüzey morfolojileri ve elementel analizi, EDAX EDS sistemine bağlı bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI Quanta FEG 250) ile gözlemlenmiştir.



Şekil 1. a) Çöktürme yoluyla elde edilen MA₂CuCl₄ b) Kurutulmuş MA₂CuCl₄ tozu ve UV-Vis-NIR ölçümleri için hazırlanmış numune c) MA₂CuCl₄ solüsyon d) Spin yöntemi ile kaplanmış MA₂CuCl₄ perovskit ince film

3. Bulgular

MA₂CuCl₄ perovskit tozuna ait X-ışını kırınımı (XRD) deseni Şekil 2'de sunulmaktadır. XRD deseninde, numunenin kristalin doğasını ortaya koyan çok sayıda keskin ve belirgin kırınım piki gözlemlenmektedir. Şekilde görülen hesaplanmış XRD deseni ile deneysel veriler büyük bir uyum içindedir. Hesaplanmış XRD deseni için veriler, Kentsch vd. [20] tarafından MA₂CuCl₄ için sunulan CIF dosyası kullanılarak EXPO [21] yazılımı yardımıyla elde edilmiştir. Hesaplanmış XRD deseni ve literatürde var olan MA₂CuCl₄'e ait XRD desenleri göz önüne alındığında sentezlenen tozun monoklinik örgü yapısına sahip olduğu söylenebilir [8,13]. Şekilden görüldüğü üzere perovskit malzeme için tercihli yönelim ~9.5°'de gözlemlenen (001) düzlemidir. Bu pike yapılan fit ve Scherrer denklemi [22] yardımıyla kristal boyutu 65 nm olarak hesaplanmıştır. MA₂CuCl₄ monoklinik perovskit kristaline ait yapısal parametreler a=7.202 Å, b=7.366 Å, c=9.932 Å ve β=110.72° olarak hesaplanmıştır.



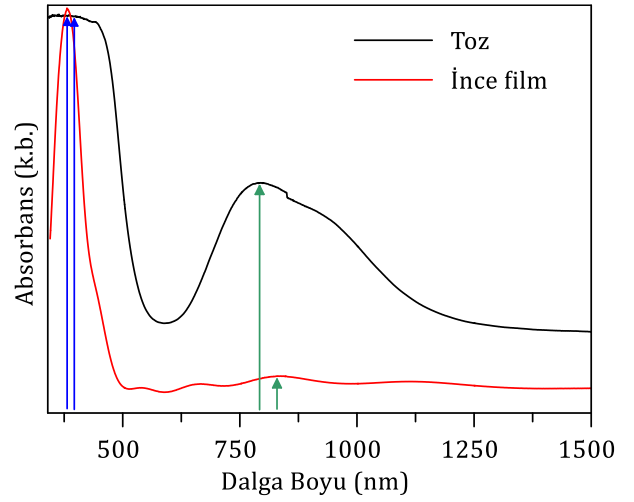
Şekil 2. MA₂CuCl₄ perovskit toz numunesine ait deneysel ve hesaplanmış XRD deseni. Hesaplanmış desen için veriler; Kentsch vd. [20] tarafından MA₂CuCl₄ için sunulan CIF dosyası kullanılarak elde edilmiştir.

MA₂CuCl₄'ün solüsyon ve toz haline ait ultraviyole-görünür bölge-kızılaltı (UV-Vis-NR) absorptans-dalga boyu karakteristikleri geniş bir dalga boyu aralığında incelenmiştir (Şekil 3). İnce filmin spektrumundaki katman yansımalarından kaynaklanan dalgalanmalar dışında her iki spektrum da benzer karakteristik göstermektedir. Absorptans karakteristiğinde yeşil ok ile gösterilen geçişler Cu atomlarının d seviyelerindeki d-d elektronik geçişlerine karşılık gelmektedir. Mavi ile gösterilen oklar ise ligandan-metale yük transferi (LMCT) elektronik geçişlerine bağlanmaktadır [8,23]. Toz numune için mavi ve yeşil oklarla gösterilen pik noktalarındaki enerji değerleri sırasıyla ~2.80 eV ve ~1.56 eV olarak elde edilmiştir. Bu değerler MA₂CuCl₄ perovskiti için rapor edilen değerlerle uyum içindedir [20].

MA₂CuCl₄ toz ve ince filmine ait yasak enerji bandı (E_g) değerleri Tauc yöntemi ile bulunmuştur [8]. Bu yöntemde gelen fotonun enerjisi ve soğurma katsayısı arasındaki ilişki aşağıdaki denklemle verilmektedir:

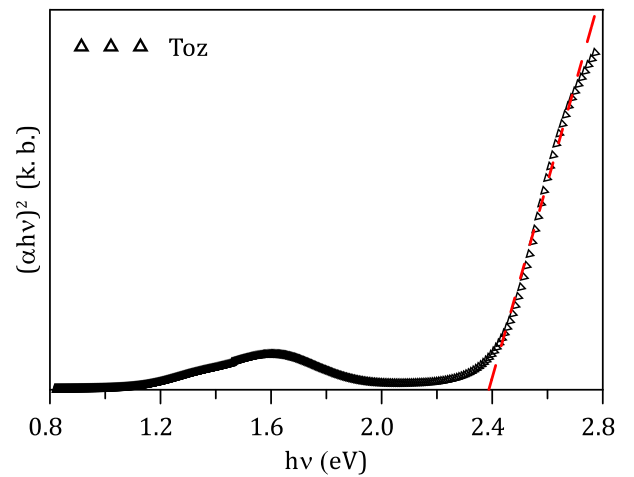
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \beta(E_g - h\nu) \quad (1)$$

Burada α , absorpsiyon katsayısı h , Planck sabiti, ν , fotonun frekansdır ve β bir sabittir. n ise doğrudan geçişli bant aralığı yapısına sahip malzemeler için $\frac{1}{2}$ ve dolaylı geçişli için ise 2'dir. Literatürde MA₂CuCl₄ için n değeri $\frac{1}{2}$ olarak alınmaktadır [8,13,24]. Absorpsiyon katsayısı, absorptans (A)-dalga boyu verilerinden faydalanılarak $\alpha = 2.303A/t$ denkleminde hesaplanmıştır. Burada t film veya numune kalınlığıdır.

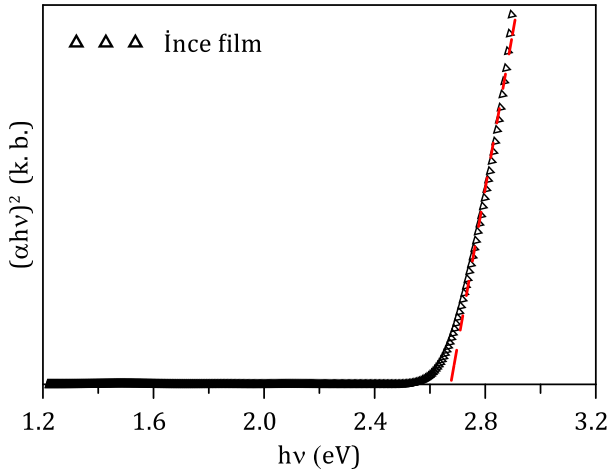


Şekil 3. MA₂CuCl₄ tozunun ve ince filminin absorptans-dalga boyu spektrumu

Şekil 4 ve Şekil 5'te sırasıyla toz ve ince film numunelerinin Tauc eğrileri gösterilmektedir. Toz numune için bant aralığı değeri 2.39 eV olarak elde edilirken, ince film olarak hazırlanan numune için bu değer 2.67 eV olarak bulunmuştur. Toz numuneleri genellikle daha büyük kristal boyutlarına sahip olup, bu da bant aralıklarının daha küçük olmasına yol açar. Bunun nedeni, daha büyük kristallerde elektronların hareketi üzerinde daha az sınırlama olmasıdır, bu da daha düşük bir enerji farkı (bant aralığı) anlamına gelir. Diğer yandan, ince film numuneleri genellikle nanometre boyutlarındadır. Bu küçük boyutlar, elektronların hareketini kısıtlar ve bu da bant aralığının artmasına yol açar [25,26]. İnce film halinde biriktirilmiş MA₂CuCl₄ perovskitinin bant aralığının toz MA₂CuCl₄'ün bant aralığından büyük olması bu duruma atfedilebilir. Çizelge 1'de Literatürde MA₂CuCl₄ için rapor edilmiş bant aralığı değerleri listelenmiştir. Çalışmamızda elde ettiğimiz değerler literatürdekilerle yakındır.



Şekil 4. MA₂CuCl₄ toz numunesinin Tauc eğrisi

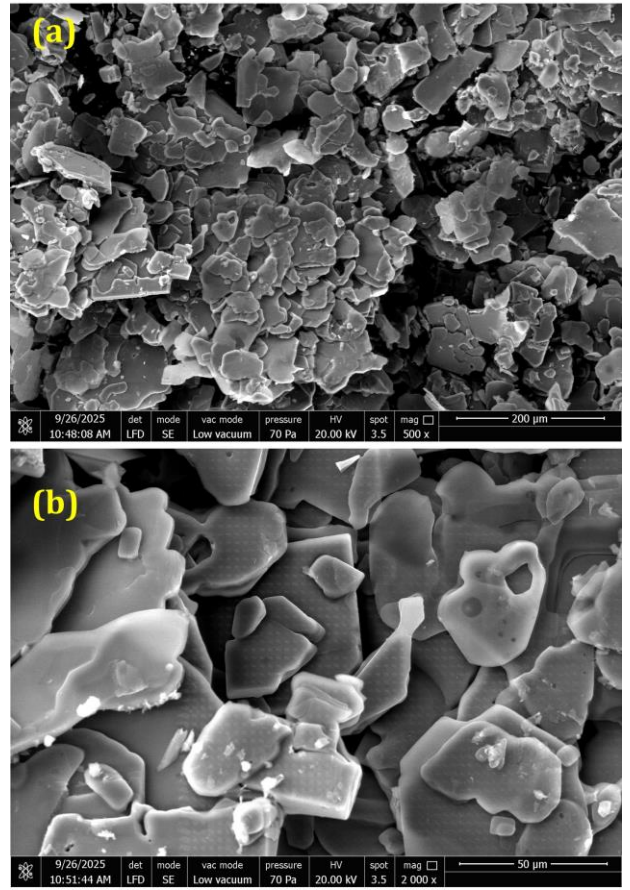


Şekil 5. TiO₂ üzerine biriktirilmiş MA₂CuCl₄ ince filminin Tauc eğrisi

Çizelge 1. Literatürde MA₂CuCl₄ için rapor edilmiş bant aralığı değerleri ve sentezleme yöntemleri

Yöntem	E _g (eV)	Referans
Çöktürme/kristalleşme	2.48 (ince film)	[8]
Öğüterek karıştırma	2.36 (toz)	[12]
Çöktürme/kristalleşme	2.563 (ince film)	[13]
MACl+CuCl ₂ ·2H ₂ O DMF içinde	2.366 (ince film)	[27]
Çöktürme/kristalleşme	2.39 (toz)	Bu
Çöktürme/kristalleşme	2.67 (ince film)	çalışmada

Şekil 6'da MA₂CuCl₄ tozunun 500× ve 2000× büyütme SEM görüntüleri sunulmaktadır. Şekilden görülebileceği üzere perovskit malzeme 5 µm ile 150 µm arasındaki boyutlara sahip pulcuklardan oluşmaktadır. Özellikle Şekil 6.b'ye dikkatle bakıldığında elektron taramasının izleri görülmektedir. Bu durumun malzemenin piezoelektrik özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Perovskit tozunun elektron dağılım spektroskopisi analizi sonuçları (EDS) Çizelge 2'de özetlenmektedir. Toz numunede C, N, Cl ve Cu'dan başka elemente rastlanmamıştır. Cl/Cu atomik oranı göz önüne alındığında sentezlenen toz A₂BX₄ stokiometrisine uyduğu söylenebilir. C/N oranında ise bir uyumsuzluk gözlemlenmektedir. Hibrid perovskit malzemelerin EDS analizlerinde bu duruma sıkça rastlanmaktadır [28,29]. C/N oranındaki sapma, sentez sürecinden ziyade EDS analizinin yüzey hassasiyetinden kaynaklanabilmektedir. Organik-inorganik hibrit yapıların karakterizasyonunda, ortamdaki karbon kaynaklı kirliliklerin bu tür varyasyonlara neden olabileceği literatürde bilinmektedir. Dolayısıyla, bu durum malzemenin yapısal bütünlüğünü bozmayan, yüzey analiz yöntemlerinin sınırları dâhilinde bir sonuç olarak değerlendirilmiştir [30].

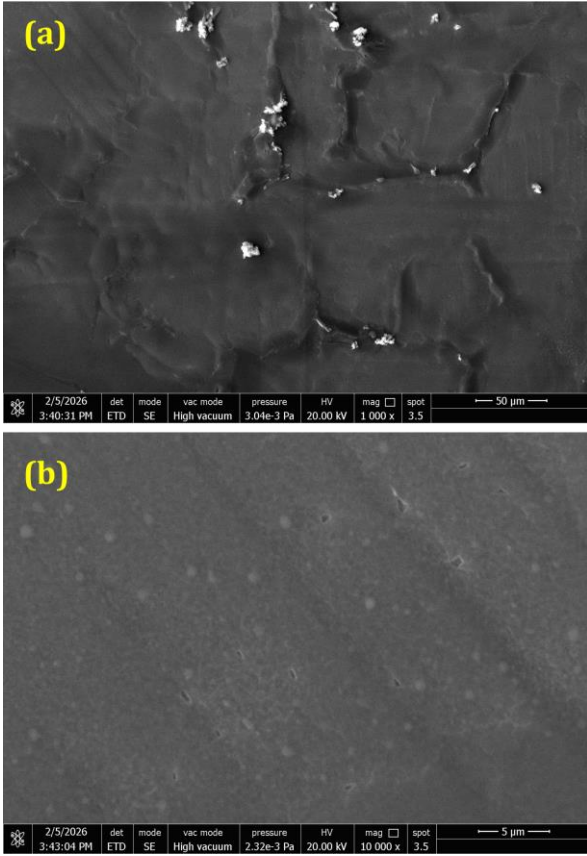


Şekil 6. MA₂CuCl₄ tozunun SEM görüntüleri a) 500× büyütme b) 2000× büyütme

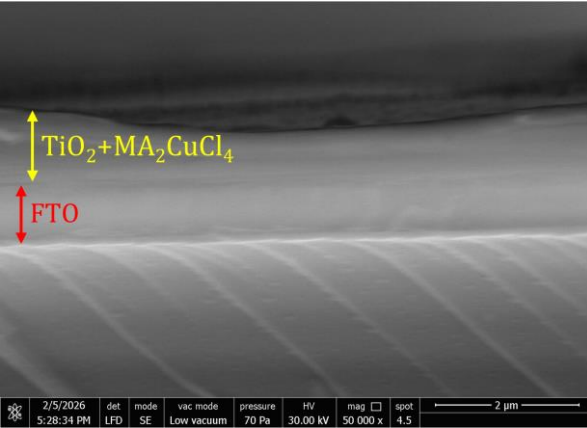
Çizelge 2. MA₂CuCl₄ perovskit tozunun EDS analizi sonuçları

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	16.36	35.63	14.95	12.48
N K	9.48	17.70	10.00	13.24
Cl K	49.51	36.53	1516.84	2.14
Cu K	24.65	10.15	166.35	2.74

Şekil 7'de FTO/TiO₂ üzerine spin yöntemi ile biriktirilmiş MA₂CuCl₄ ince filminin farklı büyütme SEM görüntüleri sunulmaktadır. Şekil 7.a'dan görüldüğü üzere film yüzeyinde beyaz renkli kümeler bulunmaktadır. Bu yapılar, DMF içinde çözünmeden kalan MA₂CuCl₄ kristallerinden ileri gelebilir. Bu yapıların bulunmadığı bölgelere odaklanıldığında ise filmin FTO/TiO₂ yüzeyini tamamen kapattığı görülmektedir. Filmin yüzeyinde küçük boyutta iğne delikleri bulunmaktadır (Şekil 7.b). Şekil 8'de FTO/TiO₂/MA₂CuCl₄ yapısının kesitsel SEM görüntüleri sunulmaktadır. TiO₂/MA₂CuCl₄ katmanının ortalama kalınlığı ~895 nm'dir.



Şekil 7. FTO/TiO₂ yüzeyine kaplanmış MA₂CuCl₄ ince filminin yüzey SEM görüntüleri a) 1000× büyütme b) 10000× büyütme



Şekil 8. FTO/TiO₂/MA₂CuCl₄ yapısının kesitsel SEM görüntüsü

3. Sonuç

Sonuç olarak MA₂CuCl₄ perovskit tozu çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. XRD analizleri ile sentezlenen tozun monoklinik kristal örgüsüne sahip olduğu ortaya konulmuştur. İnce film halindeki numunenin bant aralığı değerinin toz halindeki numuneden daha büyük olduğu görülmüştür. Bant aralığı değerlerinin yüksek oluşu, MA₂CuCl₄ perovskit tabanlı güneş pilleri için güç dönüşümü verimi değerini kısıtlayıcı bir faktör iken yüksek açık devre gerilimi için bir avantaj oluşturmaktadır. EDS analizi sonucunda Cl ve Cu'nun atomik oranlarınının 3.6 olduğu

ve A₂BX₄ stokiyometrisinin yaklaşık olarak sağlandığı gözlemlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir [FDK-2025-9664]. Ayrıca, deneysel çalışmaların yürütülmesine olanak sağlayan SDÜ Yenilenebilir Enerji Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM) personeline ve altyapısına teşekkür ederiz.

Etik Beyanı/Declaration of Ethical Code

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

Kaynakça

- [1] NREL. 2025. Best research-cell efficiency chart. NREL Website (accessed July 04, 2025).
- [2] Bishop, J. E., Read, C. D., Smith, J. A., Routledge, T. J., Lidzey, D. G. 2020. Fully spray-coated triplecation perovskite solar cells. Scientific Reports, 10(1), 1–8.
- [3] Namkoong, G., Mamun, A. A., Ava, T. T., Zhang, K., Baumgart, H. 2017. Impact of perovskite precursor solution temperature on charge carrier dynamics and photovoltaic performance of perovskite based solar cells. Organic Electronics, 42, 228–233.
- [4] Pitaro, M., Tekelenburg, E. K., Shao, S., Loi, M. A. 2022. Tin halide perovskites: from fundamental properties to solar cells. Advanced Materials, 34(1), 2105844.
- [5] Kaleli, M., Şen, E., Lapa, H. E., Aldemir, D. A. 2022. The production route of the MASnBr₃ based perovskite solar cells with fully ultrasonic spray pyrolysis method. Physica B: Condensed Matter, 645, 414293.
- [6] Lanzetta, L., Webb, T., Zibouche, N., Liang, X., Ding, D., Min, G., Westbrook, R. J. E., Gaggio, B., Macdonald, T. J., Islam, M. S., Haque, S. A. 2021. Degradation mechanism of hybrid tin-based perovskite solar cells and the critical role of tin (IV) iodide. Nature Communications, 12, 1–11.

- [7] Debnath, T., Kim, E., Lee, K., Nath, N. C. D. 2020. Halide perovskite solar cells with biocompatibility. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 1, 2000028.
- [8] Cortecchia, D., Dewi, H. A., Yin, J., Bruno, A., Chen, S., Baikie, T., Boix, P. P., Grätzel, M., Mhaisalkar, S., Soci, C., Mathews, N. 2016. Lead-free MA₂CuCl_xBr_{4-x} hybrid perovskites. *Inorganic Chemistry*, 55, 1044–1052.
- [9] Shi, Z., Guo, J., Chen, Y., Li, Q., Pan, Y., Zhang, H., Xia, Y., Huang, W. 2017. Lead-free organic-inorganic hybrid perovskites for photovoltaic applications: recent advances and perspectives. *Advanced Materials*, 29.
- [10] Miyasaka, T., Kulkarni, A., Kim, G. M., Öz, S., Jena, A. K. 2020. Perovskite solar cells: can we go organic-free, lead-free, and dopant-free? *Advanced Energy Materials*, 10.
- [11] Baltakesmez, A., Alptekin, S. 2025. Thermochromic 2D (n-BA)₂Ni_xCl_{4-x} perovskite interlayer-integrated self-powered and reverse-biased Si-photodiode. *Sensors and Actuators A: Physical*, 396, 117175.
- [12] Elseman, A. M., Shalan, A. E., Sajid, S., Rashad, M. M., Hassan, A. M., Li, M. 2018. Copper-substituted lead perovskite materials constructed with different halides for working (CH₃NH₃)₂CuX₄-based perovskite solar cells from experimental and theoretical view. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 11699–11707.
- [13] Gassara, M., Hemasiri, N. H., Kazim, S., Costantino, F., Naili, H., Ahmad, S. 2023. Uncovering the role of electronic doping in lead-free perovskite (CH₃NH₃)₂CuCl_{4-x}Br_x and solar cells fabrication. *ChemSusChem*, 16, e202202313.
- [14] Huang, S., Tang, G., Huang, H., Wu, X. G., Zhou, P., Zou, L., Xie, L., Deng, J., Wang, X., Zhong, H., Hong, J. 2018. Enhanced piezo-response in copper halide perovskites based PVDF composite films. *Science Bulletin*, 63, 1254–1259.
- [15] Li, J., Liu, X., Cui, P., Li, J., Ye, T., Wang, X., Zhang, C., Zhao, Y. S. 2019. Lead-free thermochromic perovskites with tunable transition temperatures for smart window applications. *Science China Chemistry*, 62, 1257–1262.
- [16] Ma, Y., Zhai, K., Yan, L., Chai, Y., Shang, D., Sun, Y. 2018. Magnetocaloric effect in the layered organic-inorganic hybrid (CH₃NH₃)₂CuCl₄. *Chinese Physics B*, 27, 027501.
- [17] Arend, H., Schoenes, J., Wachter, P. 1975. Magneto-optical investigations of the two-dimensional ferromagnet (CH₃NH₃)₂CuCl₄. *Physica Status Solidi*, 69, 105–112.
- [18] Soracá-Pérez, G. Y., Gómez-Reyes, D. K., Gómez-Cuaspué, J. A., Vera-López, E., Pineda-Triana, Y. 2019. Synthesis and characterization of a hybrid perovskite to be applied as an absorbent layer in solar cell. *Journal of Physics: Conference Series*, 1386, 012068.
- [19] Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1–21.
- [20] Kentsch, R., Scholz, M., Oum, K., Lenzer, T. 2023. Ultrafast carrier dynamics of the copper(II)-based perovskite-inspired materials A₂CuCl_{4-x}Br_x. *Journal of Physical Chemistry C*, 127, 22222–22233.
- [21] Altomare, A., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Moliterni, A., Rizzi, R., Corriero, N., Falcicchio, A. 2013. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *Journal of Applied Crystallography*, 46, 1231–1235.
- [22] Scherrer, P. 1918. Scherrer equation. *Göttinger Nachrichten Math. Phys.*, 2, 98–100.
- [23] Ranjith, R., Das, D., Gouda, G. M., Munirathnam, K., Ghfar, A. A., Shim, J., Nagajyothi, P. C., Naresh Kumar, S. 2024. Enhancing hole-transport efficiency in (CH₃NH₃)₂CuCl_xBr_{4-x} perovskite solar cells through functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Optical Materials*, 157, 116379.
- [24] Mydhili, B., Albert, A., Sreekala, C. O. 2023. Mixed organic halide perovskite energy harvester for solar cells. *Journal of Physics: Conference Series*, 2426, 012044.
- [25] Madhusudan Reddy, K., Manorama, S. V., Ramachandra Reddy, A. 2003. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 239–245.
- [26] Barnasas, A., Garoufalos, C. S., Anyfantis, D. I., Pouloupoulos, P., Baskoutas, S. 2022. On the quantum confinement effects in ultrathin PdO films by experiment and theory. *Materials*, 15, 8700.
- [27] Ahmed, M. T., Islam, S., Ahmed, F. 2022. Synthesis of (CH₃NH₃)₂CuCl₄ nanoparticles by antisolvent engineering. *Journal of Crystal Growth*, 587, 126637.
- [28] Elsayed, M. R. A., Elseman, A. M., Abdelmageed, A. A., Hashem, H. M., Hassen, A. 2023. Synthesis and numerical simulation of formamidinium-based perovskite solar cells: a predictable device performance at NIS-Egypt. *Scientific Reports*, 13, 10115.
- [29] Huang, Y. Q., Su, J., Li, Q. F., Wang, D., Xu, L. H., Bai, Y. 2019. Structure, optical and electrical properties of CH₃NH₃SnI₃ single crystal. *Physica B: Condensed Matter*, 563, 107–112.

- [30] Gazulla, M. F., Rodrigo, M., Blasco, E., Orduña, M. 2013. Nitrogen determination by SEM-EDS and elemental analysis. *X-Ray Spectrometry*, 42, 394–401.