T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YAŞ KİMYASAL YÖNTEMLERLE SANTİMETRE EBATLARINDA $CsPbBr_3$ PEROVSKİT TEK-KRİSTAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cansu AKYEL

Kimya Anabilim Dalı

HAZİRAN 2022

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YAŞ KİMYASAL YÖNTEMLERLE SANTİMETRE EBATLARINDA $CsPbBr_3$ PEROVSKİT TEK-KRİSTAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cansu AKYEL
(19296978017)

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Murat ÖZEN

HAZİRAN 2022

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19296978017 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Cansu AKYEL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "YAŞ KİMYASALYÖNTEMLERLE SANTİMETRE EBATLARINDA $CsPbBr_3$ PEROVSKİT TEK KRİSTAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Murat ÖZEN** .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Canan ÜNALEROĞLU** .....
Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Songül AKBULUT ÖZEN .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 18/07/2022
Savunma Tarihi : 04/07/2022

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 200Y015 ve 182N26 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Cansu AKYEL

İmzası:

ÖNSÖZ

Tezimin fikir aşamasından sunum aşamasına kadar bilgi ve tecrübeleriyle bana her türlü desteği sağlayan, yorulduğum anlarda beni sabırla dinleyip konuşmalarıyla motive ederek yola devam etmemi sağlayan ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Murat Özen'e desteği için sonsuz teşekkür ederim.

Tez savunma jürimde olmayı kabul ederek bana ve tezime vakit ayıran Prof. Dr. Canan Ünaleroğlu ve Prof. Dr. Songül Akbulut Özen hocalarıma sağladıkları katkılar için teşekkür ederim. Tez çalışması için tek-kristal XRD ölçümlerini yapan Doç. Dr. Muhittin Aygün'e teşekkür ederim.

Lisans sürecimde akademik gelişimimi destekleyerek iyi bir kimyager olarak mezun olmamı sağlayan Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümündeki değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Bilgisine, tecrübesine ve babacan tavrına duyduğum hayranlıktan dolayı İnorganik Kimya Anabilim Dalını seçmemdeki en büyük etken olan, Prof. Dr. Abdulkerim Karabakan'a Hacettepe Üniversitesindeki laboratuvarının kapılarını açtığı için ve öğrettiği her şey için sonsuz teşekkür ederim.

Tüm lisans ve yüksek lisans sürecim boyunca desteğini hep yanımda hissettiğim Yavuz Bozkurt Ertaş'a çok teşekkür ederim.

Son olarak, laboratuvardaki her deneyimin sonucunu en az benim kadar merak eden, yürüdüğüm her yolda desteklerini hissettiren sevgili ailem… Annem Hale Akyel ve babam Rahmi Akyel'e yaptığı fedakârlıklarla bugünlere gelmemi sağladıkları için teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2022

Cansu AKYEL

Araştırma Görevlisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
SEMBOLLER ..... **x**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Perovskit 2
1.1.1. Perovskit yapısı 2
1.1.2. Hibrit perovskitler ve inorganik perovskitler 3
1.1.3. Hibrit perovskitlerin kararsızlığı 5
1.1.4. Goldschmidt tolerans faktörü 6
1.2. Sezyum Kurşun Bromür ($CsPbBr_3$) 7
1.2.1. $CsPbBr_3$ kristal yapısı 7
1.2.2. $CsPbBr_3$ elektronik yapısı 8
1.3. Perovskit Tek Kristal Sentez Yöntemleri 9
1.3.1. Katı hal yöntemi 9
1.3.2. Çözelti yöntemi 10
1.3.3. Kristalizasyon 11
1.3.3.1. Aşırı doygunluk 11
1.3.3.2. Sıcaklık 12
1.3.3.3. Çekirdeklenme 13
1.3.3.4. Birincil ve ikincil çekirdeklenme 13
1.4. $CsPbBr_3$ Tek-Kristalinin Çözelti Yöntemi ile Sentezi 14
1.4.1. Hidrohalik çözelti yöntemi 14
1.4.2. Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi 15
1.4.3. $CsPbBr_3$ sentezindeki zorluklar 16
1.5. Perovskitlerin Kullanım Alanları 17
1.5.1. Güneş pilleri 17
1.5.2. Yüksek enerjili radyasyon dedektörleri 18
1.5.2.1. Dedektör malzemelerinin özellikleri 19
1.6. Amaç ve Hedefler 22
1.7. Çalışmanın Kapsamı 22
2. LİTERATÜR ÖZETİ **24**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **28**
3.1. Hidrohalik Çözelti Yöntemi 28
3.1.1. Materyal 28
3.1.2. Yöntem 28
3.1.2.1. Çözünürlük testi 28

3.1.2.2. Kontrollü sıcaklık düşürme yöntemi 29
3.1.2.3. Sabit sıcaklık yöntemi 29
3.2. Antisolvent Çözelti Yöntemi 30
3.2.1. Materyal 30
3.2.2. Yöntem 30
3.2.2.1. Antisolvent buhar kristalizasyon (AVC) yöntemi 30
3.2.2.2. Tohumlama yöntemi 31
3.3. Ölçümler 31
3.3.1. Toz X-ışını kırınım yöntemi 31
3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre yöntemi 32
3.3.3. X-ışını floresans yöntemi 32
3.3.4. DR UV-Vis-NIR dağınık yansıma spektrofotometre 32
3.3.5. Işık mikroskobu 33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 34
4.1. Hidrohalik Çözelti Yöntemi 34
4.1.1. $CsPbBr_3$ maddesinin HBr içinde çözünürlük grafiği 34
4.1.2. Kontrollü sıcaklık düşürme parametresi 34
4.1.2.1. Başlangıç oranının etkisi 35
4.1.2.2. Sıcaklık aralığı etkisi 37
4.1.2.3. Tohumlama etkisi 39
4.1.3. Sabit sıcaklık parametresi 40
4.1.3.1. Tohumlama etkisi 41
4.1.4. Tek kristallerin büyüme yönelimi 43
4.1.5. Tek-kristallerin yapısal (kristal faz) ve optik özellikleri 46
4.2. Antisolvent Buhar Kristalizasyonu Yöntemi 47
4.2.1 Antisolvent parametresi 47
4.2.2. Başlangıç oranı parametresi 47
4.2.3. Buhar basıncının etkisi 51
4.2.4. Tohumlama etkisi 54
4.2.5. Tek kristallerin büyüme yönelimi 55
4.2.6. Kristal faz ve optik özellikler 55
4.3. Hidrohalik ve AVC yöntemlerinin karşılaştırılması 57
5. SONUÇLAR 58
KAYNAKLAR 62
ÖZGEÇMİŞ 72

KISALTMALAR

AVC	**:** Antisolvent Buhar Kristalizasyonu
CsBr	**:** Sezyum Bromür
DMF	**:** Dimetilformamid
DMSO	**:** Dimetilsülfoksit
DSC	**:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EtOH	**:** Etanol
ITC	**:** Ters Sıcaklık Kristalizasyonu
MeCN	**:** Asetonitril
MeOH	**:** Metanol
$PbBr_2$	**:** Kurşun Bromür
DR UV-Vis-NIR	**:** Dağınık Yansıma Ultraviyole Görünür Bölge Yakın Kızılötesi
XRD	**:** X-ışını Kırınım
XRF	**:** X-ışını Floresans

SEMBOLLER

%	: Yüzde
^{o}C	: Santigrat derece
2Θ (2 theta)	: Bragg açışı
dk	: dakika
Eg	: Band aralığı enerjisi
eV	: Elektron volt
keV	: Kilo elektron volt
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 : Doğadaki bazı perovskitlerin listesi. **2**
Çizelge 1. 2 : Tolerans faktörüne bağlı yapının değişimi. **6**
Çizelge 1. 3 : Çözelti yöntemi ve katı hal yöntemi arasındaki farklar. **11**
Çizelge 1. 4 : Yarı iletken dedektör malzemelerinin elektronik özellikleri. **22**
Çizelge 2. 1 : Literatürde hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen hibrit organik-inorganik ve $CsPbBr_3$ tek kristalleri. [a] Siyah-yeşil [b] Renksiz [c] Siyah [d]Turuncu *$Pb(CH_3COO)_2$. **26**
Çizelge 2. 2 : Literatürde AVC yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek kristalleri. **27**
Çizelge 3. 1 : Hidrohalik çözelti yönteminde kullanılan kimyasalların özellikleri. .. **28**
Çizelge 3. 2 : Solvent ve antisolventlerin özellikleri. **30**
Çizelge 4. 1 : HBr içinde hazırlanan CsBr-$PbBr_2$ öncül çözeltilerinin farklı Cs/Pb başlangıç oranları ile elde edilen tek-kristallere ait XRF sonuçları. **36**
Çizelge 4. 2 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri. **38**
Çizelge 4. 3 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında eklenen tohum ve oluşan $CsPbBr_3$ tek-kristalleri. **39**
Çizelge 4. 4 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) sabit sıcaklık koşullarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri. **40**
Çizelge 4. 5 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) sabit sıcaklık koşullarında eklenen tohum ve elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri. **42**
Çizelge 4. 6 :$CsPbBr_3$ tek-kristaline ait tek-kristal XRD verileri. **45**
Çizelge 4. 7 : Pb/Cs oranı 1.5 olduğunda farklı molarite ve antisolventlerde elde edilen ürünler. **48**
Çizelge 4. 8 : $CsPbBr_3$ ve Cs_4PbBr_6 yapılarına ait XRF sonuçları. **50**
Çizelge 4. 9 : Pb/Cs oranı 1.3 olduğunda farklı molarite ve antisolventlerde elde edilen ürünler. **51**
Çizelge 4. 10 : Antisolventlerin buhar basıncı azaltıldığında elde edilen ürünler. **52**
Çizelge 4. 11 : Metanolün buhar basıncı azaltıldığında elde edilen ürünler. **53**
Çizelge 4. 12 : Hidrohalik çözelti yöntemi ve AVC yönteminin karşılaştırılması. ... **57**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 : ABX_3 yapısının farklı kombinasyonları. **2**
Şekil 1. 2 : Perovskitlerin ABX_3 yapısının gösterimi. Sol birim hücre A katyonu merkeze alındığındaki gösterimi, sağ tarafta verilen birim hücre ise B katyonun merkeze alındığındaki gösterimidir. **3**
Şekil 1. 3 : Hibrit organik-inorganik ve tamamen inorganik perovskit şematik gösterimi. **4**
Şekil 1. 4 : (a) Hibrit organik-inorganik perovskitlerin yıllara göre makale sayısı grafiği, (b) Tamamen inorganik perovskitlerin yıllara göre makale sayısı grafiği. **4**
Şekil 1. 5 : Perovskit ABX_3 kristal yapısı ve ilgili tolerans faktörleri. **7**
Şekil 1. 6 : Farklı sıcaklıklarda $CsPbBr_3$ yapısı. **8**
Şekil 1. 7 : Değerlik bandı ve iletkenlik bandı oluşumunu gösteren $APbX_3$'ün bağ/karşıbağ orbitallerinin şematik gösterimi. **9**
Şekil 1. 8 : Birincil ve ikincil çekirdeklenmenin şematik gösterimi. **14**
Şekil 1. 9 : (a) , (b) Dipten çekirdekli çözelti büyütme yönteminin şematik gösterimi, (c) Üstten çekirdekli çözelti büyütme yönteminin şematik gösterimi. **15**
Şekil 1. 10 : İnorganik $CsPbBr_3$, $CsPb_2Br_5$ ve Cs_4PbBr_6 perovskitlerinin şematik kristal yapıları. **16**
Şekil 1. 11 : Tamamen inorganik perovskit güneş hücrelerinin şematik enine kesit görünümü. **18**
Şekil 1. 12 : Kozmik ışından kızılötesi spektral bölgelere kadar farklı dalga boylarında algılama uygulamaları. **18**
Şekil 1. 13 : Biyolojik örneklerin teşhisi için X-ışını görüntüleme deney düzeneği. **19**
Şekil 1. 14 : Au(Al)/$CsPbBr_3$/Au cihazlarındaki fotoelektrik işlemin X-ışını radyasyonu altında şematik gösterimi. **20**
Şekil 3. 1 : Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerindeki yağ banyosunun şematik gösterimi. **29**
Şekil 3. 2 : Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminin şematik gösterimi. **31**
Şekil 4. 1 : $CsPbBr_3$'ün HBr içindeki çözünürlük eğrisi. **34**
Şekil 4. 2 : Soğutma hızının etkisinin şematik gösterimi. **35**
Şekil 4. 3 : HBr içinde hazırlanan CsBr-$PbBr_2$ öncül çözeltilerinin farklı Cs/Pb başlangıç oranları ile elde edilen tek-kristallerine ait XRD desenleri. a) Cs/Pb: 1.5, b) Cs/Pb: 1.3, c) Cs/Pb: 1. ..... **36**
Şekil 4. 4 : HBr içinde öncü çözeltideki Cs/Pb oranının 1.5 olduğu koşullarda elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristal yapısına ait toz-XRD faz analizi. **37**

Şekil 4. 5 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristaline ait XRD desenleri. a) 60 °C→ 26 °C, b) 60 °C → 40 °C, c) 80°C → 40 °C, d) 80 °C → 26 °C..... **38**
Şekil 4. 6 : HBr içinde 60°C'de sabit sıcaklıkta (öncü çözelti Cs/Pb oranı = 1.5) elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristal yapısına ait XRD (toz) faz analizi..... **41**
Şekil 4. 7 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) **(**a) 80°C'den 40 °C'ye kontrollü sıcaklık düşürme ile elde edilen çekirdeğin kristal ve toz XRD desenleri (b) 60 °C'den 40 °C'ye kontrollü sıcaklık düşürme ile elde edilen çekirdeğin tek-kristal ve toz XRD desenleri (c) 60 °C'de sabit sıcaklık ile elde edilen çekirdeğin kristal ve toz XRD desenleri. **43**
Şekil 4. 8 : (a) Birim hücrede Cs, Pb ve Br atomlarının konumları, (b) Tek-kristal XRD sonuçlarına göre $CsPbBr_3$ yapısı. **44**
Şekil 4. 9 : Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ yapısı. **45**
Şekil 4. 10 : Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristaline ait DSC grafiği. **46**
Şekil 4. 11 : Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin DR UV-Vis-NIR dağınık yansıma spektroskopi grafiği. İç kısma yerleştirilen Kubelka-Munk dönüşümlü absorpsiyon grafiğidir. **47**
Şekil 4. 12 : DMSO içinde (Pb/Cs oranı 1.5) antisolvent olarak asetonitril kullanıldığında elde edilen turuncu faza ait XRD deseni. **49**
Şekil 4. 13 : Beyaz faza ait XRD deseni. **49**
Şekil 4. 14 : Sarı faza ait XRD deseni. **50**
Şekil 4. 15 : Eklenen tohum yüzeyinin çözünmesi ve yeniden büyümesinin şematik gösterimi. **54**
Şekil 4. 16 : Tohumlama yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali. **54**
Şekil 4. 17 : DMSO içinde (Pb/Cs oranı 1.5) oda sıcaklığında antisolvent buhar kristalizasyonu ile elde edilen çekirdeğin kristal ve toz XRD desenleri. .. **55**
Şekil 4. 18 : Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristaline ait DSC grafiği. **56**
Şekil 4. 19 : Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin DR UV-Vis-NIR dağınık yansıma spektroskopi grafiği. İç kısma yerleştirilen Kubelka-Munk dönüşümlü absorpsiyon grafiği. **57**

YAŞ KİMYASAL YÖNTEMLERLE SANTİMETRE EBATLARINDA $CsPbBr_3$ PEROVSKİT TEK KRİSTAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son yıllarda mükemmel optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı organik madde içermeyen tamamen inorganik $CsPbBr_3$ perovskit yapılar çok dikkat çekmektedir. $CsPbBr_3$ tek-kristallerinin sentezi ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bu deneysel çalışma kapsamında ilk aşamada $CsPbBr_3$ tek-kristalinin hidrohalik çözelti yöntemi ve antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile sentez parametrelerinin ayrıntılı incelenmesi, tohumlama yöntemi kullanarak kristal boyutunun arttırılması ve son olarak elde edilen $CsPbBr_3$'ün yapısının karakterize edilerek dedektörlerde kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda $CsPbBr_3$ tek-kristalleri hidrohalik çözelti yöntemi ve antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Hidrohalik çözelti yönteminde, $CsPbBr_3$ kristallerinin HBr içindeki çözünürlük grafiği oluşturulmuştur. Öncü çözeltideki başlangıç oranının (Cs/Pb), farklı fazların (Cs_4PbBr_6, Cs_2PbBr_5) oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kontrollü sıcaklık düşürme ve sabit sıcaklık koşullarının kristalin boyutu ve morfolojisi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde başlangıç oranı ve antisolventin nihai ürün üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her iki yöntemde de kristal boyutunu arttırmak için öncü çözeltiye düzgün morfolojiye sahip tohum eklenmiştir. Çalışmalar sonucunda, hidrohalik çözelti yöntemi ve antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile sentezlenen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin yapısal özelliklerinin literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Hidrohalik çözelti yöntemi için elde edilen çözünürlük grafiği artan sıcaklık ile çözünen $CsPbBr_3$ arasında doğrusal bir ilişki göstermiştir. Tohumlama yönteminde tek-kristal tohumun, daha büyük tek-kristale dönüştüğü ve morfolojisini koruduğu gözlemlenmiştir. 80 ^oC'den 40 ^oC'ye kontrollü soğutma koşullarında eklenen tohum sadece 5 günde 5 mm x 5 mm x 2 mm boyutuna ulaşmıştır. 80 ^oC'de sabit sıcaklık koşullarında eklenen çekirdek ise 10 günde 3 mm x 3 mm x 2 mm boyutuna ulaşmıştır. Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde, dielektrik sabitleri dimetilsülfoksite yakın olan antisolventlerin (asetonitril, metanol), $CsPbBr_3$ oluşumunu desteklerken, düşük dielektrik sabitine sahip antisolventlerin (toluen) Cs_4PbBr_6 oluşumunu desteklediği gözlemlenmiştir. Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde keskin sınırlara sahip $CsPbBr_3$ tek-kristali, metanolün buhar basıncı dimetilsülfoksit ile karıştırılarak azaltıldığında ve Pb/Cs oranı 1.5 olarak seçildiğinde elde edilmiştir. Öncü çözelti içine yerleştirilen çekirdek sadece 4 günde 10 mm x 2 mm x 1 mm boyutuna ulaşmıştır. Nispeten kısa sürede başarılı bir şekilde yaklaşık 10 mm boyutuna sahip, saf, keskin morfolojili, yüksek enerjili fotonların soğurulması için uygun band aralığına sahip $CsPbBr_3$ tek kristalleri sentezlenmiştir.

Anahtar kelimeler: $CsPbBr_3$, perovskit, tek-kristal, yaş kimyasal sentez, hidrohalik asit, antisolvent buhar kristalizasyonu.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CENTIMETER-SİZED $CsPbBr_3$ PEROVSKITE SINGLE-CRYSTALS BY WET CHEMICAL METHODS

SUMMARY

In recent years, $CsPbBr_3$, a stable perovskite material that does not contain organic molecules, has attracted much attention due to its excellent optical and electrical properties. However, studies on the synthesis of $CsPbBr_3$ single-crystals are limited. Within the scope of this experimental study, it was aimed to examine the synthesis parameters of $CsPbBr_3$ single crystal by hydrohalic solution method and antisolvent vapor crystallization method to increase the crystal size by using the nucleation method, and finally to characterize the structure of the obtained $CsPbBr_3$ and to investigate its usability in detectors. For these purposes, $CsPbBr_3$ single crystals were synthesized by the hydrohalic solution method and the antisolvent vapor crystallization method. In the hydrohalic solution method, a solubility graph of $CsPbBr_3$ crystals in HBr was created. The effect of the initial ratio (Cs/Pb) in the precursor solution on the formation of different phases (Cs_4PbBr_6, Cs_2PbBr_5) was investigated. The effect of controlled temperature lowering and constant temperature conditions on the single-crystal size and morphology was observed. In the antisolvent vapor crystallization method, the initial ratio and the effect of the antisolvent on the final product were studied. In both methods, a seed crystal with uniform morphology was added to the precursor solution to increase the crystal size. As a result, it was observed that the structural properties of $CsPbBr_3$ single crystal synthesized by the hydrohalic solution method and antisolvent vapor crystallization method were compatible with literature values. The solubility graph obtained for the hydrohalic solution method showed a linear relationship between temperature and $CsPbBr_3$ crystal dissolution. In the nucleation method, it was observed that the single crystal seed grew in to a bigger single crystal by preserving its morphology. The seed added under controlled cooling conditions from 80 ^oC to 40 ^oC reached a size of 5 mm x 5 mm x 2 mm in just 5 days. The seed added under constant temperature conditions at 80 ^oC, on the other hand, reached the size of 3 mm x 3 mm x 2 mm in 10 days. In the antisolvent vapor crystallization method, it was observed that antisolvents (acetonitrile, methanol) with dielectric constants close to dimethylsulfoxide supported the formation of $CsPbBr_3$, while antisolvents with low dielectric constant (toluene) supported the formation of Cs_4PbBr_6. A single crystal of $CsPbBr_3$ with sharp boundaries was obtained in the antisolvent vapor crystallization method when the vapor pressure of methanol was reduced by mixing it with dimethylsulfoxide and a Pb/Cs ratio of 1.5. The seed placed in the precursor solution reached a size of 10 mm x 2 mm x 1 mm in just 4 days. In a relatively short time, phase pure, faceted $CsPbBr_3$ single crystals with a size of about 10 mm and a band gap suitable for the absorption of high-energy photons have been successfully synthesized.

Keywords: $CsPbBr_3$, perovskite, single-crystal, wet chemical synthesis, hydrohalic acid, antisolvent vapor crystallization.

1. GİRİŞ

Perovskit kristal yapılı kurşun halojenür yarı iletkenler ve $APbX_3$ ($CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$, Cs^+. X= I^-, Br^-, CI^-) stokiyometrisi son zamanlarda fotovoltaik ve optoelektronik uygulamalar bağlamında dikkat çekmiştir. Olağanüstü optoelektronik özellikleri nedeniyle hibrit organik-inorganik kurşun halojenür perovskitler, lazer, ışık yayan diyotlar (LED), fotodedektör ve güneş pillerinde büyük potansiyel uygulamalar göstermiştir. Bununla birlikte, hibrit organik-inorganik kurşun halojenür perovskitlerin nem, ısı veya ışık altındaki kararsızlıkları, uzun süreli cihazlar olarak uygulamalarını ciddi bir şekilde sınırlandırmıştır. Uygulamalarında kararsızlık bariyerini kaldırmak için önerilen stratejilerden en umut verici olan, organik bileşiği inorganik olanla değiştirmektir. Tamamen inorganik olan sezyum kurşun halojenürler ($CsPbX_3$), herhangi bir fotovoltaik ve optoelektronik özellikten ödün vermeden uzun kararlılık gösterirler [1]. $CsPbBr_3$, nispeten yüksek yoğunluğu (4.84 g cm^{-3}) ve yüksek ortalama atom numarası nedeniyle tıbbi teşhis, nükleer radyasyon tespiti ve bilimsel araştırmalar için büyük önem taşıyan X ve gama ışını dedektörleri için dikkat çekici bir yarı iletkendir [2]. $CsPbBr_3$ mikrokristaller ve yarı monokristal kalın filmler X-ışını dedektörlerinde kullanılmıştır, ancak filmler yüksek tuzak yoğunluğu ve tane sınırı nedeniyle dezavantaja sahiptir. Perovskit tek kristalleri ise tane sınırları içermez ve polikristal filmlerden daha iyi kararlılığa sahiptir [3]. İyi performanslı cihazlar elde etmek için yüksek kalitede $CsPbBr_3$ tek kristallerine ihtiyaç vardır. Büyük boyutlu ve yüksek kaliteli $CsPbBr_3$ tek-kristallerini büyütmek için katı hal yöntemi kullanılarak dikkate değer bir ilerleme sağlanmıştır. Bununla birlikte katı hal yöntemi yüksek sıcaklık (500 °C) ve çok aşamalı saflaştırma işlemlerinden dolayı yüksek maliyetlidir [4]. Son yıllarda basitliği ve düşük maliyeti ile çözelti yöntemleri, katı hal yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte yüksek saflıkta, büyük $CsPbBr_3$ tek-kristallerini çözelti yöntemleri ile elde etme çabaları sınırlı sonuçlara ulaşmıştır. Optoelektronikteki temel özelliklerin ve uygulamaların araştırılmasını

sağlayacak yüksek saflıkta, büyük tek kristallerin düşük maliyetli çözelti yöntemleri ile sentezinde mevcut boşluğun doldurulması gerekmektedir.

1.1. Perovskit

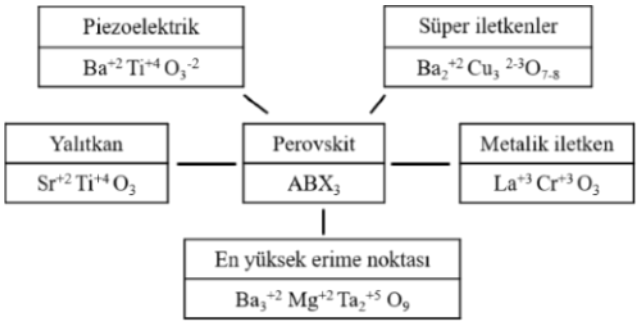
1.1.1. Perovskit yapısı

Perovskit sarı, kahverengi veya siyah minerallerdir. Adını kalsiyum titanyum oksit ($CaTiO_3$) olarak adlandırılan mineralden almıştır ve Gustav Rose tarafından Rusya'nın Ural dağlarında ortaya çıkmıştır. Perovskit adı, 1792'de ilk keşfeden Lev Perovski'den sonra gelmiştir. Kristali ilk olarak 1926'da tanımlanmış ve 1945'de yayımlanmıştır [3,5]. Doğada sadece birkaç perovskit tipi bileşik bulunmaktadır. Bu bileşiklerin bazıları, orjinal bilimsel isimleri ve keşif yerleri Çizelge 1.1'de listelenmiştir.

Çizelge 1. 1 : Doğadaki bazı perovskitlerin listesi [4,6].

Bilimsel Ad	Formül	Keşif Yeri
Latrappite	$Ca(Fe,Nb)O_3$	Kanada
Loparite	$(Na,Ce)TiO_3$	Rusya
Lueshite	$NaNbO_3$	Kongo Demokratik Cumhuriyeti
Macedonite	$PbTiO_3$	Makedonya
Perovskite	$CaTiO_3$	Ural dağları, Rusya
Tausonite	$SrTiO_3$	Rusya

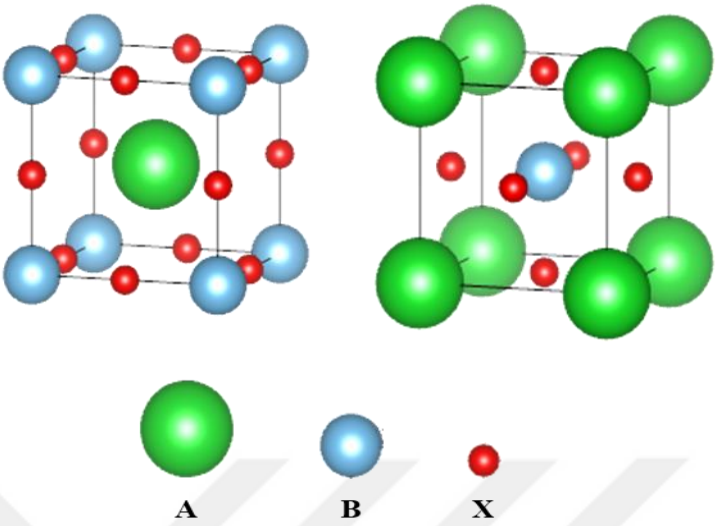
Perovskit malzemeler ABX_3 olarak adlandırılan ortak bir yapıya sahiptir. A ve B farklı boyutlara sahip katyonlardır ve X her ikisine de bağlanan bir anyondur. A atomları yarıçap olarak B atomlarından daha büyüktür. A katyonu bir, iki ve üç değerlikli olabilirken, B katyonu ise iki, üç, dört, beş veya altı değerlikli olabilir. Bu farklı kombinasyonlar, Şekil 1.1'de gösterildiği gibi çok sayıda bileşik ile sonuçlanır [4,6].



Şekil 1. 1 : ABX_3 yapısının farklı kombinasyonları [7].

İdeal perovskit yapısı kübik olarak tanımlanır. Her A katyonu, bir kübik-oktahedral koordinasyonda 12 X anyonu ile çevrilidir ve her B katyonu, oktahedral

koordinasyonda 6 X anyonu ile çevrilidir. Her X anyonu, Şekil 1.2'de gösterildiği gibi iki B katyonu ve dört A katyonu ile çevrilidir [6].



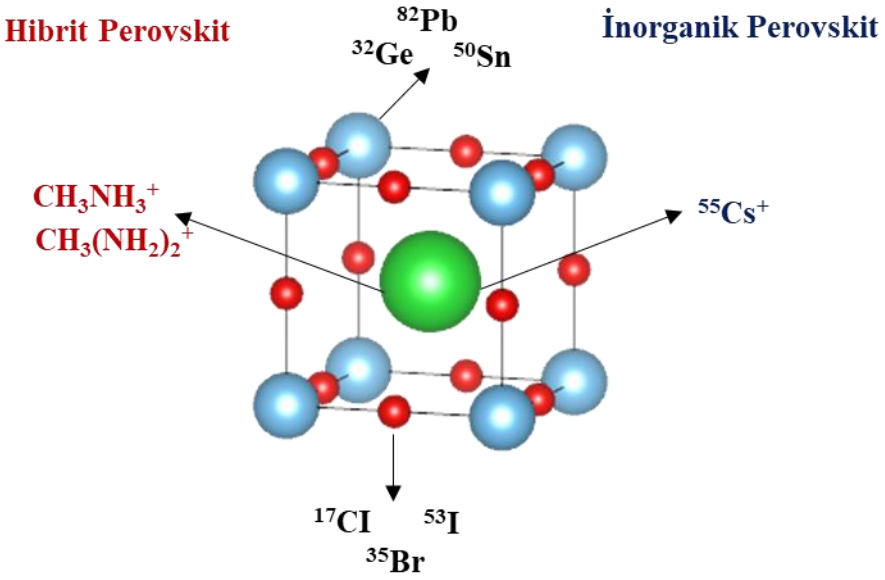
Şekil 1. 2 : Perovskitlerin ABX_3 yapısının gösterimi. Sol birim hücre A katyonu merkeze alındığındaki gösterimi, sağ tarafta verilen birim hücre ise B katyonun merkeze alındığındaki gösterimidir.

1.1.2. Hibrit perovskitler ve inorganik perovskitler

ABX_3 genel formülüne sahip hibrit organik-inorganik perovskitlerde A, tek değerlikli bir katyon (Metil amonyum $CH_3NH_3^+$, MA^+; Formamidinyum $CH_3(NH_2)_2^+$, FA^+) B, iki değerlikli bir metal katyon (B = Pb, Sn, Ge) ve X halojenür anyondur (X = CI, Br, I) [5,7].

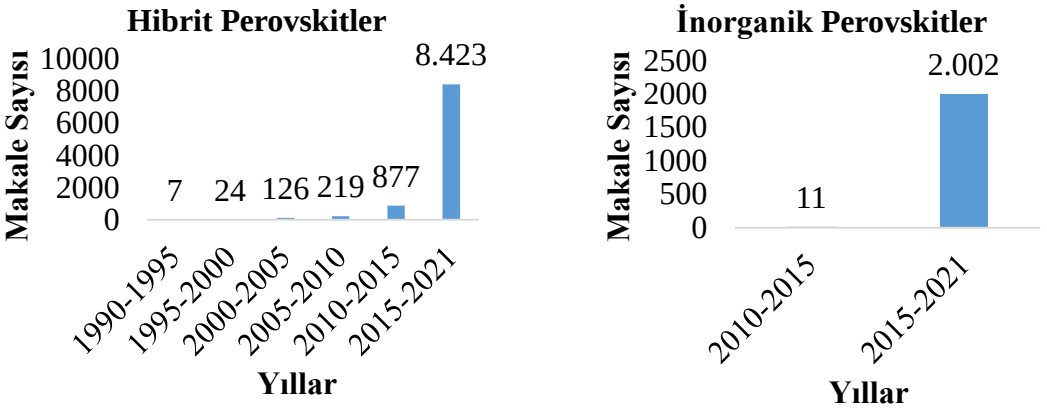
Hibrit perovskitlerde yüksek sıcaklıkta kimyasal kararsızlıktan muzdarip olan A bölgesi, tamamen inorganik perovskitlerde yüksek sıcaklıkta organik malzemelerden daha yüksek kararlılık gösterdiği bilinen inorganik tek değerli katyonlarla (Cs^+) değiştirilmiştir.

Hibrit organik-inorganik ve tamamen inorganik perovskitler arasındaki tek fark A bölgesindeki katyondur. Hibrit organik-inorganik ve tamamen inorganik perovskit yapısındaki farklılıklar şematik olarak Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 3 : Hibrit organik-inorganik ve tamamen inorganik perovskit şematik gösterimi.

Hibrit organik-inorganik ve tamamen inorganik perovskitlerin yıllara göre makale sayıları Şekil 1.4'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 1. 4 : (a) Hibrit organik-inorganik perovskitlerin yıllara göre makale sayısı grafiği, (b) Tamamen inorganik perovskitlerin yıllara göre makale sayısı grafiği [9].

İnorganik perovskitler ile karşılaştırıldığında, hibrit perovskitlerin araştırılmaya başlaması daha eskilere dayanmaktadır. İnorganik perovskitler son 5 yıldır yoğun ilgi görmektedir. Bu nedenle inorganik perovskitler ile ilgili doldurulması gereken birçok boşluk vardır.

1.1.3. Hibrit perovskitlerin kararsızlığı

Olağanüstü optoelektronik özellikleri nedeniyle, hibrit organik-inorganik kurşun halojenür perovskitler son zamanlarda lazer, ışık yayan diyotlar (LED), fotodedektör ve özellikle güneş pillerinde büyük potansiyel uygulamalar göstermiştir. Bununla birlikte, hibrit organik-inorganik kurşun halojenür perovskitlerin nem, ısı ve ışık altındaki kararsızlıkları, uzun süreli cihazlar olarak uygulamalarını ciddi bir şekilde sınırlandırmıştır. Genellikle, hibrit organik-inorganik kurşun halojenür perovskitler, kararsız organik tek değerli katyonlar içerdikleri için çok düşük termal ayrışma sıcaklıkları sergiler. Örneğin, $MAPbI_3$ havada 150 °C'de 30 dakika içinde hızla ayrışır. $FAPbI_3$'ün siyah perovskit fazı sadece 160 °C'nin üzerinde kararlı iken faz geçiş sıcaklığının altında sarı bir faz oluşturma eğilimindedir. İnorganik malzemelerin özellikle yüksek sıcaklıkta, organik malzemelerden daha yüksek kararlılık sergilediği bilinmektedir. Bu nedenle, perovskit yapısındaki organik katyonların inorganik tek değerli katyonlarla değiştirilmesi ileri sürülmüştür [5,8]. Tamamen inorganik perovskitler olan sezyum kurşun halojenürler ($CsPbX_3$), herhangi bir fotovoltaik ve optoelektronik özellikten ödün vermeden uzun süreli kararlılık gösterir [1,6].

Organik katyonlar, inorganik katyonlardan daha uçucu olduklarından dolayı, $CsPbX_3$'ün eşdeğer hibrit bileşiklerden termal olarak daha çok kararlı olması şaşırtıcı değildir. $CsPbBr_3$'ün termal olarak 550 °C'de kararlı olduğu ve ayrışmaya başladığında bunun CsBr kaybından değil, $PbBr_2$ kaybından kaynaklandığı gösterilmiştir [8,10,11].

Mariotti ve diğ. [12] farklı çevresel parametrelerin $CsPbI_2Br$ kararlılığı üzerindeki etkisini incelemek için deneyler yaparak perovskiti açıkça bozan tek parametrenin su buharı olduğunu bulmuşlardır. Perovskit yapısında ayrışma gözlemlenmemiştir. Yapıda meydana gelen değişikliğin ısıtma ile tersine çevrilebilen fazdaki değişim olduğu ve diğer tüm parametrelerin (nem, oksijen, UV-ışığı (365 nm), iç ortam ışığı, UV+O_3) ya hiç etkisinin olmadığını ya da UV durumunda yavaş bozunma etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir [8,13].

Akbulatov ve diğ. [14] $MAPbI_3$'ün yüzlerce saat boyunca beyaz ışığa maruz kaldığında (70 mW cm^{-2}, 45 °C) MAI kısmının ayrıştığını, $CsPbI_3$'ün aynı işlemden etkilenmediğini bildirmişlerdir.

Elektron ışınlanmasının hibrit organik-inorganik halojenür perovskite kolayca zarar verdiği bilinmektedir ve bu ticari hücreler için bir sorun olmasa da SEM ve EDS gibi elektron bombardımanını temel alan bir karakterizasyon gerçekleştirildiğinde kesinlikle bir sorundur. Elektron ışını tarafından numunede üretilen ısı uçucu organik bileşenleri buharlaştırabilir. Ancak inorganik kısmı çok daha az kolaylıkla buharlaştıracağından inorganik halojenür perovskitler bu ölçümler sırasında çok daha sağlamdır [8,11,15].

1.1.4. Goldschmidt tolerans faktörü

Tipik bir ABX_3 perovskit yapısında, tolerans faktörü olarak adlandırılan çok önemli bir parametre vardır. ABX_3'ün yapısal kararlılığı, büyük ölçüde BX_6 oktahedra ve A katyonu arasındaki hacimsel oran ile belirlenir. Perovskit yapısının oluşumu, Goldschmidt tolerans faktörü, t'den tahmin edilebilir [8].

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{(r_B + r_X)}} \tag{1.1}$$

Denklem 1.1'deki r_A, r_B ve r_X sırasıyla A katyonu, B katyonu ve X anyonu için iyonik yarıçaplarıdır [8].

Tolerans faktörü t, 1'e yakın olduğunda perovskit fazı oluşur ancak bazı perovskit yapılarda t değeri, $BaZrO_3$ (t = 1.01) ve $CaTiO_3$ (t = 0.97) yapılarında olduğu gibi 0.90 ve 1.10 arasında oluşabilir [6].

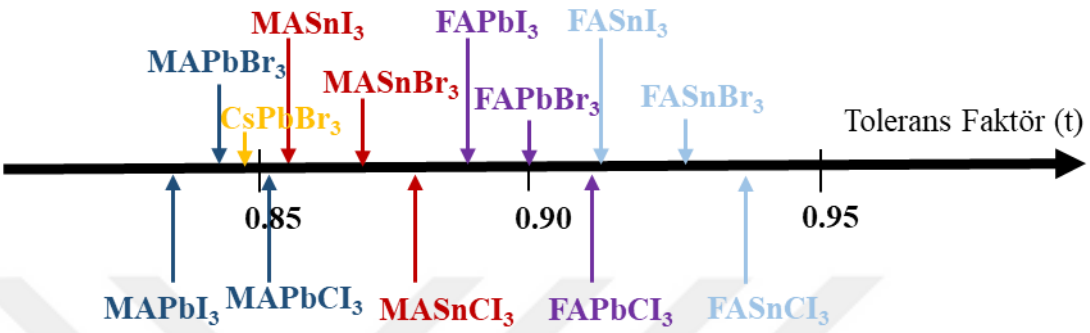
Tolerans faktörü 1'den az olduğunda, sistem düşük simetriye sahiptir. 1'den büyük t, büyük A katyonlarına ve küçük B katyonlarına karşılık gelir, bu nedenle B katyonlarının hareket etmesi için büyük bir alana sahiptir. Tolerans faktörü t, 1'den küçük olduğunda, B katyonları daha büyük bir boyuta sahiptir [4,8]. Tolerans faktörüne bağlı yapının nasıl değiştiği Çizelge 1.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. 2 : Tolerans faktörüne bağlı yapının değişimi [16,17].

Tolerans Faktörü (t)	Yapı	Açıklama
< 0.7	-	-
0.7-0.9	Tetragonal/Ortorombik/Rombohedral	Daha küçük A veya daha büyük B
0.9-1.0	Kübik	İdeal yapı
> 1.0	Çeşitli katmanlı yapılar	Daha büyük A

Genel olarak, perovskit yapısının yüksek simetrisini korumak için 0.8 ve 1 arasında bir tolerans faktörü değerine sahip olması istenir. Perovskit yapısı, BX_6 oktahedra eğimi nedeniyle tolerans faktörü 0.9'un altına düştüğünde bozulacaktır [18].

Bazı hibrit organik-inorganik ve $CsPbBr_3$ inorganik perovskitinin tolerans faktörleri Şekil 1.5'de verilmiştir.



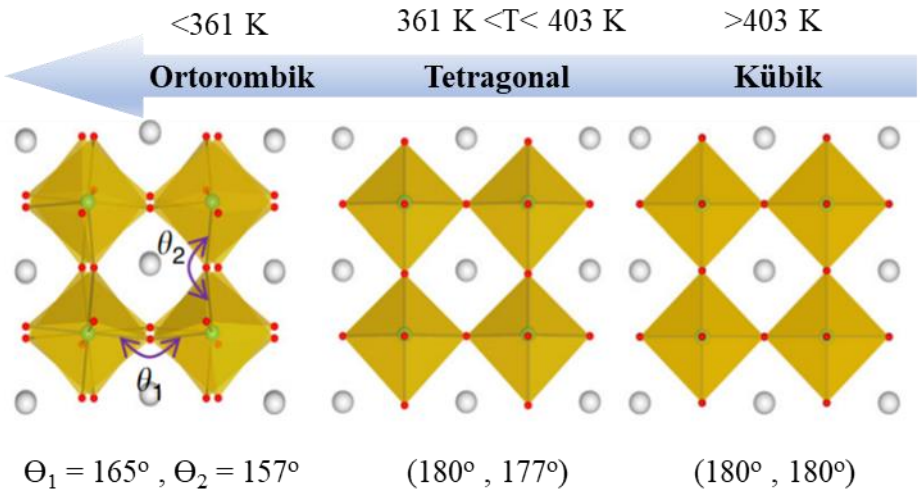
Şekil 1. 5 : Perovskit ABX_3 kristal yapısı ve ilgili tolerans faktörleri [16].

Cs^+ iyonu, MA^+ (2.70 Å) veya FA^+ (2.79 Å)'dan [19] daha küçük iyonik yarıçapa (1.81 Å) sahip olmasına rağmen, Cs^+, $CsPbBr_3$ inorganik perovskitte (t = 0.82) tolerans faktörü gerekliliğini karşılamaktadır [1,20,21].

1.2. Sezyum Kurşun Bromür ($CsPbBr_3$)

1.2.1. $CsPbBr_3$ kristal yapısı

$CsPbX_3$, 4 tip kristal forma sahiptir: Kübik yapı, tetragonal yapı, ortorombik yapı ve perovskit olmayan yapı [18]. Standart sıcaklık ve basınçta perovskit yapısı $CsPbCI_3$ ve $CsPbBr_3$'ün termodinamik olarak en kararlı yapısıdır [10,22]. $CsPbBr_3$'ün oda sıcaklığında kararlı formu, ortorombik formdur. $CsPbBr_3$, nispeten düşük sıcaklıklarda iki faz geçişi sergiler. Kübik ile tetragonal arasında 130 °C civarında meydana gelen faz geçişini, 88 °C civarında oda sıcaklığında kararlı olan ortorombik faza geçiş izler. [23]. Faz geçişleri, Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Sıcaklık dönüşüm noktasını geçtiğinde, kafes yapısı bozulacak ve kristalin içinde büyük bir gerilim oluşacaktır. Gerilim, malzeme özellikleri üzerinde büyük bir etkisi olan boşluklara ve kusurlara yol açmaktadır [11].



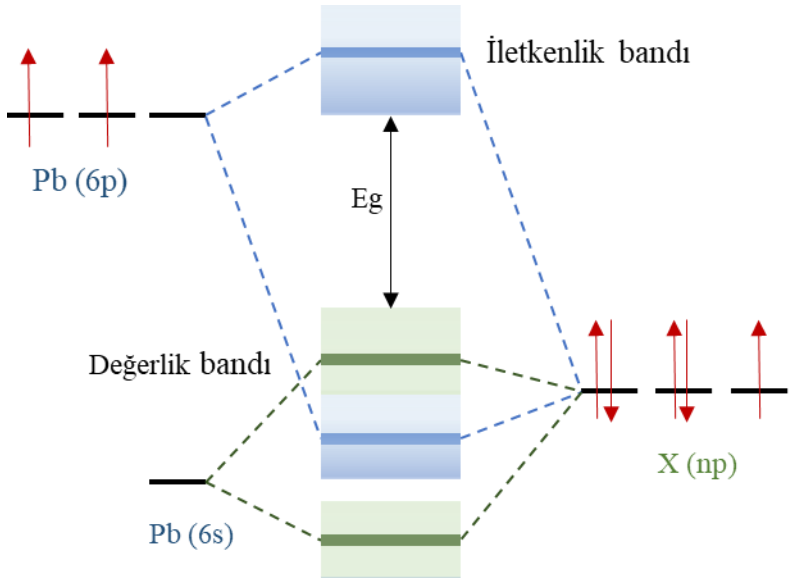
Şekil 1. 6 : Farklı sıcaklıklarda $CsPbBr_3$ yapısı [23].

1.2.2. $CsPbBr_3$ elektronik yapısı

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çalışmaları $CsPbX_3$'ün elektronik yapısını tahmin etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı halojenür bileşimleriyle $CsPbX_3$'ün elektronik yapılarının niteliksel olarak ortak özellikler gösterdiği bulunmuştur [24,25]. $CsPbX_3$'ün yapısının değerlik bandı Pb'nin 6s orbitalleri ve X anyonunun np orbitallerinin karışımı ile oluşmaktadır. İletkenlik bandı ise Pb'nin 6p orbitalleri ile X anyonunun np orbitallerinin karışımı ile oluşmaktadır. [12,13,26].

DFT'ye dayanarak, band yapıları, band aralığı (Eg) değerlerindeki fark dışında, halojenür bileşiminden neredeyse bağımsızdır ve tüm $CsPbX_3$ perovskit yapıları, optoelektronikteki potansiyel uygulamalarını gösteren doğrudan bir band aralığı gösterir [14,27].

$CsPbX_3$ perovskit yapısının değerlik bandı ve iletkenlik bandı oluşumu Şekil 1.7'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 7 : Değerlik bandı ve iletkenlik bandı oluşumunu gösteren $APbX_3$'ün bağ/karşıbağ orbitallerinin şematik gösterimi [26].

$CsPbCI_3$, $CsPbBr_3$ ve $CsPbI_3$'ün band aralıkları sırasıyla 3.0, 2.3 ve 1.7 eV'dur [8,28].

1.3. Perovskit Tek Kristal Sentez Yöntemleri

1.3.1. Katı hal yöntemi

Bridgman büyütme yöntemi, [23,24,29–32] yaygın olarak kullanılan büyük boyutlu kristal büyütme yöntemidir. Spesifik süreç şu şekildedir: kristal büyümesi için ham madde bir potaya yerleştirilir, fırın sıcaklığı ham maddeyi eritmek için kontrol edilir ve daha sonra pota, eriyiğin kristalizasyonunu gerçekleştirmek için belirli bir sıcaklık gradyanı ile fırında yavaşça düşürülür [33]. Tüm süreç su ve oksijensiz koşullar altında olduğundan, kontaminasyon önlenebilir ve böylece ortaya çıkan perovskit tek kristallerin kalitesi iyileştirilebilir [34].

2008 yılında, ilk kez $CsPbCI_3$ tek kristalleri, PbI_2 ve CsCI öncülleri vakum altında bir kuvars pota içinde kapatılarak Bridgman yöntemiyle büyütülmüştür [35]. 2013 yılında M.G. Kanatzidis ve diğ. [24] yüksek sıcaklıkta katı faz yöntemiyle $CsPbBr_3$ polikristal tozları sentezlemek için ham madde olarak yüksek saflıkta $PbBr_2$ ve CsBr kullanmıştır ve 7 mm çapında ve 20 mm uzunluğunda bir $CsPbBr_3$ kristalini başarıyla büyütmüşlerdir. 2018 yılında kristal büyüme işlemi sırasında hareket hızı, büyüme sıcaklığı, sıcaklık gradyanı, soğutma işlemi vb. büyüme kinetik parametrelerini optimize etmişlerdir. Tane sınırları olmayan 11 mm çapında ve yaklaşık 60 mm

uzunluğunda turuncu şeffaf bir $CsPbBr_3$ kristali elde etmişlerdir [23]. X.T. Tao ve diğ. [31] sıcaklık alanı ve soğutma hızı gibi büyüme parametrelerini optimize ederek 24 mm çapında ve yaklaşık 90 mm uzunluğunda bir $CsPbBr_3$ kristali elde etmişlerdir.

Bridgman yönteminde, erime sıcaklığı, sıcaklık gradyanı, soğutma stratejileri ve diğer parametreler kontrol edilerek büyük perovskit tek kristaller elde edilebilir. Bununla birlikte, kristal ve pota arasındaki doğrudan temas nedeniyle, tek kristalin verimini etkileyen heterojen çekirdeklenmeye neden olmaktadır [33].

1.3.2. Çözelti yöntemi

Farklı morfolojilerde perovskit sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Perovskit filmlerin hazırlanmasında döndürerek kaplama yöntemi [37–39] kullanılırken, mikro/nano perovskit malzemelerin çeşitli morfolojilerinin sentezinde kimyasal buhar birikimi yöntemi [40–43] daha uygundur. Yüksek kaliteli tek kristaller elde etmek için, esas olarak hidrohalik çözelti yöntemi, antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ve ters sıcaklık kristalizasyonu yöntemi olmak üzere 3 kategoride çözelti temelli kristalleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin temel mekanizmaları, öncü çözeltide aşırı doygunluk yaratmak ve kristalleşmeyi indüklemektir. Kurşun halojenür perovskit tek kristal sentezi için en yaygın kullanılan yöntem olan ters sıcaklık kristalizasyon yöntemi, kristal büyümesini sağlamak için malzemenin belirli organik çözücüler içindeki anormal çözünürlüğünü (artan sıcaklıkla çözünürlük azalır.) kullanır. Mekanizma, düşük sıcaklıkta, perovskitin çözücü ile yüksek çözünürlük sergileyen kompleksler oluşturmasıdır. Sıcaklık arttıkça bağlar kopar, perovskit molekülleri serbest kalır ve çözünürlük düşer. Ters sıcaklık kristalizasyon yöntemi basit ve büyüme hızlıdır, ancak büyüme oranını kontrol etmek zordur, dolayısıyla daha fazla kusura neden olur [44].

Katı hal yöntemi ile karşılaştırıldığında, çözelti büyümesi kristalde faz geçişlerini önleyebilir. Çözelti yönteminin çok yönlülüğü, basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle geleneksel çözelti yöntemi metal halojenür perovskitlerin büyümesinde önemli bir yer tutmaktadır [33]. Çözelti yöntemleri ve katı hal yöntemleri arasındaki farkları Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1. 3 : Çözelti yöntemi ve katı hal yöntemi arasındaki farklar.

	ÇÖZELTİ YÖNTEMİ	KATI HAL YÖNTEMİ
AVANTAJ	• Basit kullanım [15] • Düşük enerji maliyetleri • Pratik hazırlık • Görünür büyüme süreci [6,36] • Çözelti bileşenleri esnek bir şekilde ayarlanabilir. [16,33]	• Kontrol ve büyümeye yatkınlık • Yüksek saflık seviyesi • Yüksek kristal kalitesi [11,23]
DEZAVANTAJ	• Nispeten yüksek kusur yoğunluğu • Başta fark edilmeyen veya açık olmayan birçok parametre [8,18]	• Yüksek maliyet • Elde edilen kristaller kristalizasyondan sonra faz geçisinden muzdariptir [33].

1.3.3. Kristalizasyon

Kristalizasyonun esasları çekirdeklenme, kristal büyümesi ve bunları etkileyen faktörlere dayanmaktadır. Çekirdeklenme, birincil veya ikincil mekanizmalarla yeni bir kristal oluşumudur. Birincil çekirdeklenme, aşırı doygunluktaki tohumsuz bir çözeltide çekirdek oluşumudur. Çekirdeklerin yarıçapı, büyümenin gerçekleşebilmesi için serbest enerji aktivasyon bariyerini aşmak için yeterince büyük olmalıdır. Daha küçük kümeler çözülür. Genellikle çekirdeklenmeyi başlatmak için büyük bir aşırı doygunluk itici kuvveti gerekir ve çoğu durumda çok sayıda çekirdeğin oluşumuyla sonuçlanır [45].

1.3.3.1. Aşırı doygunluk

Kristalleşme veya çökelme için temel, termodinamik, itici güç sabiti ve denge durumları arasındaki kimyasal potansiyeldeki değişiklik tarafından verilir. Kimyasal potansiyel ölçülmesi kolay değildir ve bu nedenle literatürde yıllar boyunca, itici güç, Denklem 1.2'deki yaklaşıma göre çözelti konsantrasyonu cinsinden uygun bir şekilde ifade edilmektedir.

$$\Delta\mu = \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) \approx \frac{c}{c^*} - 1 = \frac{\Delta c}{c*} = S - 1 = \sigma \qquad (1.2)$$

Denklem 1.2'de $\Delta\mu$ kimyasal potansiyeldeki değişimdir, c sabit konsantrasyondur ve c^* denge doygunluk konsantrasyonudur, S aşırı doygunluk oranıdır ve σ mutlak aşırı doygunluktur.

Aşırı doygunluk, çözünürlüğün üzerinde çözünen konsantrasyonu olarak düşünülebilir. Pratik kullanım için aşırı doygunluk Denklem 1.3'de olduğu gibi genellikle konsantrasyon cinsinden ifade edilir.

$$\Delta c = c - c^* \tag{1.3}$$

Denklem 1.3'de c çözelti konsantrasyonu, c^* doyma konsantrasyonu ve Δc 'konsantrasyon itici gücü' olarak adlandırılır. Aşırı duygunluk, çözelti konsantrasyonu ile denge konsantrasyonu arasındaki fark olarak tanımlanır.

İyonik sistemler için, iyonik konsantrasyonların stokiyometrik oranda olması gerekmediğinden ve çözünürlük çarpımı genellikle geçerli olduğundan uygun itici gücün tanımı daha karmaşık hale gelir. Az çözünen maddeler kolaylıkla yüksek seviyelerde aşırı doygunluk sergileyebilir. Bu nedenle kristalizasyon süreci çok hızlı olabilir ve özellikle büyük ölçekte çökelmeyi kontrol etmek zor olabilir [46].

Kristal büyüme hızı (genellikle G olarak adlandırılır ve birim zamandaki mikrometre cinsinden ifade edilir) aşırı doygunluğun bir fonksiyonudur; aşırı doygunluk ne kadar yüksekse, büyüme hızı o kadar yüksek olacaktır.

1.3.3.2. Sıcaklık

Yüksek sıcaklık, daha hızlı kristalleşme kinetiğine yol açabilir, fakat kristal kalitesi, artan çözünen madde difüzyon hızından dolayı zarar görecektir. Bir çözelti sisteminde, kristal büyüme hızı 2 faktör tarafından belirlenir:

(1) Çözünen molekülün kristal yüzeye birikme hızı

(2) Çözeltideki çözünen maddenin difüzyon hızı

Çözünen maddenin birikme hızı difüzyon hızından daha yavaşsa birincisi kristal büyümesi için sınırlayıcı faktördür ve aşırı tedarik edilen çözünen madde kusurlu yapıların oluşumuna yol açacaktır. Aksi takdirde, çözünen madde difüzyonu, yüksek kaliteli kristallerin yetiştirilmesi için kristal büyüme oranını sınırlar.

Difüzyon hızının sıcaklıkla katlanarak arttığı iyi bilinmektedir (Denklem 1.4).

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \tag{1.4}$$

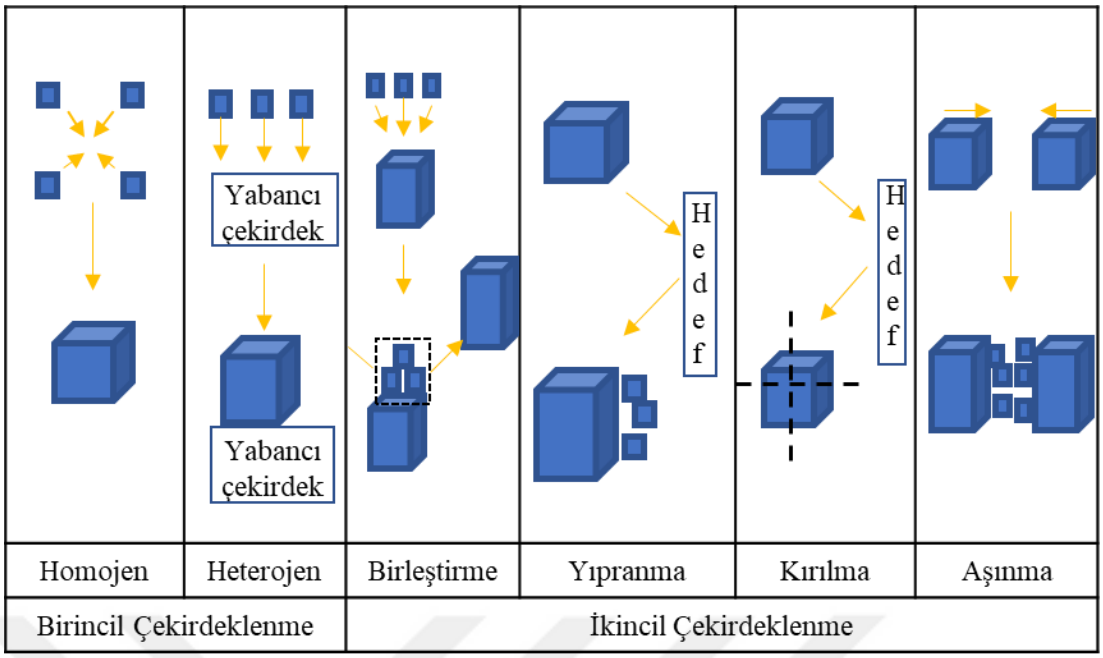
Denklem 1.4'de D_0, difüzyon hızı sabiti ve ΔH, difüzyon aktivasyon enerjisidir. Çözünen madde difüzyon hızının çok yüksek olması, tek kristalde kusurlara neden olacaktır [47].

1.3.3.3. Çekirdeklenme

Ürünün bir kristali ile çözeltinin çekirdeklenmesi kristalleşmeyi tetiklemek için iyi tasarlanmış bir yöntemdir [48]. Aşırı doymuş bir çözeltiye küçük tohum parçacıklarının eklenmesi, kristallerin çekirdeklenme hızını büyük ölçüde artırabilir. Çekirdeklenmedeki ana değişkenler, tohum eklemesini (tohumun ağırlıkça yüzdesi), tohum boyutunu ve tohum ekleme yöntemini içerir. Tipik olarak, tohumlar ne kadar küçük olursa, birim kütle başına yüzey alanı o kadar yüksek olur ve dolayısıyla büyümenin baskın olduğu bir süreç için daha fazla fırsat olur. Küçük kristallere göre büyük kristaller, büyüme için daha az yüzey sağlar ve işlem sırasında ikincil çekirdeklenmenin baskın kristalleşme mekanizması olmasına neden olabilir [49]. Bu alanları spesifik olarak genelleştirmek zordur, ancak tipik olarak tohum boyutu ne kadar küçük olursa kristalizasyon sürecini kontrol etmek o kadar kolay olur.

1.3.3.4. Birincil ve ikincil çekirdeklenme

Çekirdeksiz bir kristalizasyon işleminde, birincil çekirdeklenme, ilk kristal oluşumunu tetikler ve yüksek aşırı doygunluk değerleri nedeniyle tüm işlem boyunca ana çekirdeklenme mekanizması olarak kalır. İkincil çekirdeklenme kümelenme, yıpranma/kırılma ve aşınma süreçleri olarak meydana gelir. İkincil çekirdeklenme, esas olarak, daha büyük parçacıkların kristalleştiricinin iç kısımlarıyla veya diğer kristallerle çarpışması sonucu kristal parçalarının oluşumuna ve bu kristal parçalarının büyümesine yol açan daha fazla yıpranmaya bağlı olarak meydana gelir. Birincil ve ikincil çekirdeklenmenin şematik gösterimi Şekil 1.8'de verilmiştir.



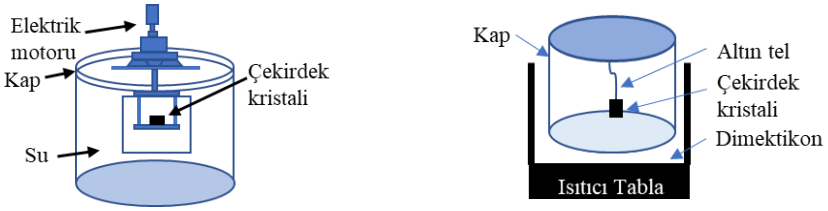
Şekil 1. 8 : Birincil ve ikincil çekirdeklenmenin şematik gösterimi [45].

1.4. $CsPbBr_3$ Tek-Kristalinin Çözelti Yöntemi ile Sentezi

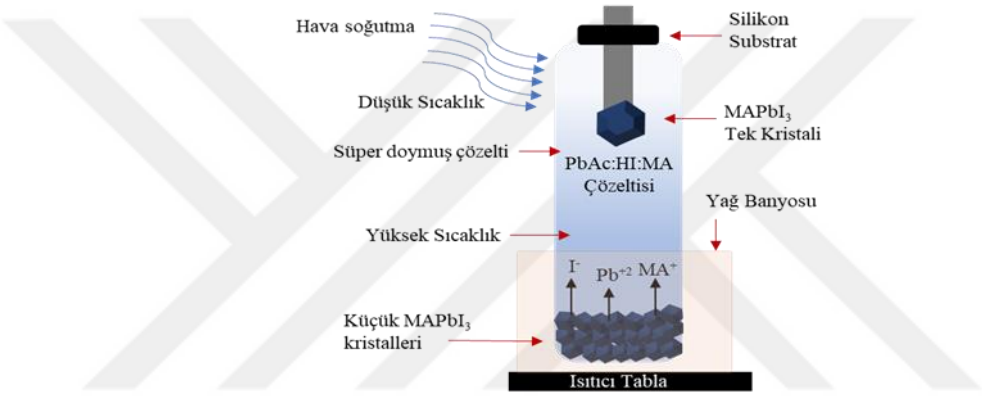
1.4.1. Hidrohalik çözelti yöntemi

Kristal büyümesinin itici gücü, çözelti sıcaklığının kademeli olarak düşürülmesi ile elde edilen aşırı doygunluktur. Bu nedenle, hidrohalik çözelti yöntemi ile büyütülen perovskit kristallerinin çözünürlüğü çözelti sıcaklığının azalmasıyla doğru orantılı bir şekilde azalır. Hidrohalik çözelti yönteminin ilk aşamasında doymuş çözelti önce nispeten yüksek sıcaklıkta hazırlanır, daha sonra çözelti küçük tohum kristallerinin çökelmesi için belirli bir sürede kademeli olarak belirli bir sıcaklığa soğutulur. İkinci aşamada, hidrohalik çözelti yöntemi, çekirdek kristallerinin farklı sabit konumlarına bağlı olarak Şekil 1.9'da gösterildiği gibi dipten çekirdekli çözelti büyütme ve üstten çekirdekli çözelti büyütme yöntemlerine ayrılabilir. Dipten çekirdekli çözelti büyütme için önce hidrohalik çözelti yöntemiyle milimetre ölçekli küçük tohum kristalleri elde edilir. Büyümeye uygun çekirdekler seçilir ve daha fazla büyüme için taze öncü çözelti ile şişenin dibine konulur. Bu adım hedeflenen boyuta ulaşılana kadar tekrarlanır. Üstten çekirdekli çözelti büyütme yöntemi için uygun çekirdekler, öncü çözeltinin üst yarısına daldırılan bir altlık malzeme üzerine sabitlenir. Öncü çözelti ve çekirdek kristalleri içeren şişenin alt yarısı bir yağ banyosunda ısıtılırken üst yarısı ısıyı uzaklaştırmak için havayla soğutulur. Üst kısımdaki düşük sıcaklık kristalleşmeyi indükler, aynı zamanda alt kısım konveksiyon yoluyla sürekli olarak iyon sağlar [44].

Hidrohalik çözelti yönteminde yavaş sıcaklık düşüşü nedeniyle kristal büyütme hızı yavaştır. Bununla birlikte, çözeltinin büyük hacmi ve uzun büyüme süresi nedeniyle, büyük ölçekli ve yüksek kaliteli perovskit tek kristalleri yetiştirmek kolaydır.



(a) (b)



(c)

Şekil 1. 9 : (a) , (b) Dipten çekirdekli çözelti büyütme yönteminin şematik gösterimi [17,18], (c) Üstten çekirdekli çözelti büyütme yönteminin şematik gösterimi [20].

1.4.2. Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi

Perovskit bileşiklerinin farklı çözücülerdeki farklı çözünürlüklerine dayanarak, antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem genellikle ham maddenin bir çözücü içinde büyük bir çözünürlüğe sahip olduğu ve diğer çözücü içindeki çözünürlüğün küçük olduğu durumda uygulanabilir. Aynı zamanda iki çözücü karşılıklı olarak çözünür olmalıdır. Büyüme işlemi sırasında zayıf çözücü, perovskit kristallerinin çözündüğü iyi çözücüye yavaş yavaş yayılır. Böylece çözeltideki perovskit kristalleri aşırı doygun hale gelir ve çöker. Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde perovskit tek kristallerin kalitesini ve boyutunu doğrudan etkileyen antisolvent seçimi çok önemlidir. Antisolvent, perovskit tek kristaller ile reaksiyona

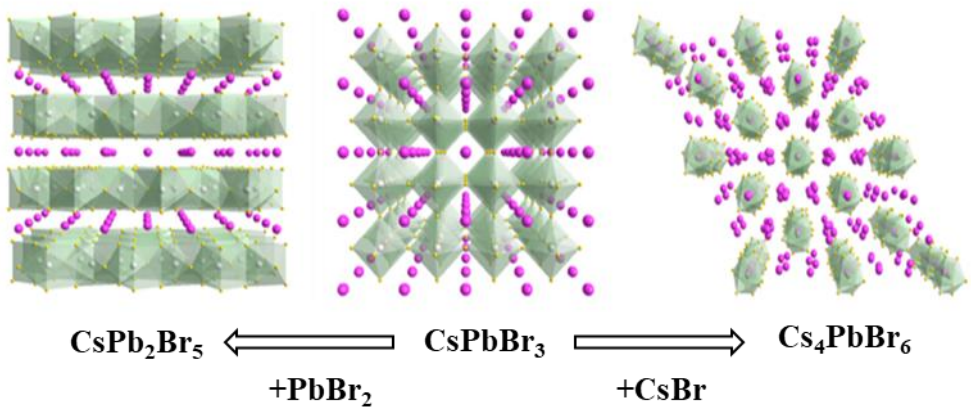
girmemeli ve büyük boyutlu perovskit tek kristaller elde etmek için uygun buharlaşma oranına sahip olmalıdır [30].

AVC yönteminin avantajı, geleneksel Bridgman ve ters sıcaklık kristalizasyonu yöntemlerine kıyasla tamamen inorganik $CsPbX_3$ tek kristalleri için daha uygun olan düşük enerji tüketimi ile yüksek kaliteli kristallerin oda sıcaklığında büyütülebilmesidir [50].

1.4.3. $CsPbBr_3$ sentezindeki zorluklar

$CsPbBr_3$ fazına ek olarak, $CsPb_2Br_5$ ve Cs_4PbBr_6 şeklinde iki türev faz vardır. Tetragonal $CsPb_2Br_5$, 2-boyutlu (2D) katman yapısına sahiptir. Bu türev fazında, Cs^+ iyonları Pb-Br-koordineli polihedronların iki katmanı arasına sıkıştırılır [18].

Cs_4PbBr_6, $[PbBr_6]^{-4}$ oktahedraya dayalı bir O-boyut (OD) yapısı sergiler. Oktahedra, CsBr köprüleriyle birbirinden ayrılır [18]. $CsPbBr_3$, $CsPb_2Br_5$ ve Cs_4PbBr_6 perovskitlerinin şematik kristal yapıları Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



Şekil 1. 10 : İnorganik $CsPbBr_3$, $CsPb_2Br_5$ ve Cs_4PbBr_6 perovskitlerinin şematik kristal yapıları [20].

Rakita ve Saidaminov, başlangıç malzemelerinin oranı, çözelti ve antisolvent çeşitleri ve hatta sıcaklık gibi karmaşık faktörler nedeniyle, çözeltiden elde edilen kristallerin tam bileşimini kontrol etmenin zor olduğunu bildirmişlerdir [51].

$PbBr_2$-CsBr bileşimlerinin faz diyagramlarına dayanarak saf bir $CsPbBr_3$ bileşiğinin hazırlanması zordur. Çünkü ya CsBr-zengin Cs_4PbBr_6 veya $PbBr_2$-zengin $CsPb_2Br_5$'in mükemmel bir $PbBr_2$:CsBr oranından hafif bir sapma ile oluşması beklenir [51].

Aprotik çözücüler içinde $PbBr_2$ ve CsBr'ün çözünürlüğü çok farklıdır, bu yüzden çözünmüş maddelerin reaktivitesi büyük ölçüde farklıdır, bu da CsBr ve $PbBr_2$

bakımından zengin bileşiklerin gerekli $CsPbBr_3$ kristali ile çökelmesine yol açar. Bu nedenle $CsPbBr_3$ kristal büyümesinin zorlukları vardır [33].

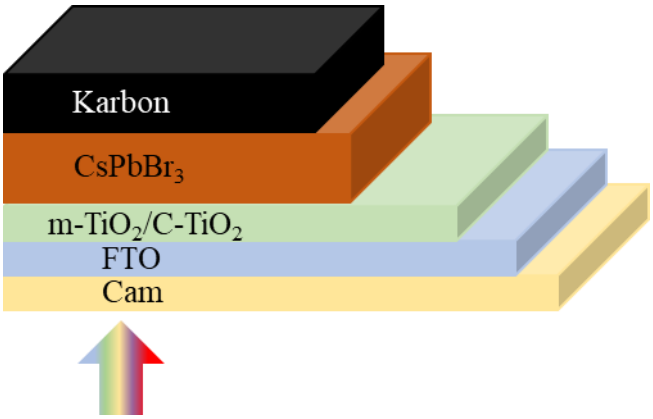
1.5. Perovskitlerin Kullanım Alanları

Perovskitler arasında, tamamen inorganik halojenür perovskitler, özellikle sezyum halojenür tipi, ultra yüksek fotolüminesans kuantum verimi, büyük optik absorpsiyon ve büyük taşıyıcı hareketliliği gibi mükemmel optoelektronik özelliklerinden dolayı ışık yayan diyotlar, lazerler ve güneş pilleri için büyük potansiyel gösterir [52]. Ayrıca son gelişmeler, yüksek kimyasal kararlılık ve kolay sentez ile birleştirilen olağanüstü optik ve elektriksel özelliklerin tamamen inorganik halojenür perovskitleri ışık yayan teknolojilerin ötesinde yüksek enerjili dedektörler için umut verici adaylar haline getirdiğini göstermiştir [24,53].

1.5.1. Güneş pilleri

Perovskit güneş pilleri genellikle iletken bir cam altlık malzeme, elektron taşıma katmanı, perovskit ışık absorpsiyon katmanı, delik taşıma katmanı ve bir metal elektrottan oluşur. Bir güneş pilinde, güneş ışığını soğuran katman, elektron deliği çiftleri oluşturmak için güneş ışığını absorblar. Elektron deliği çiftleri ayrıldıktan sonra elektron ve delik taşıma katmanları aracılığıyla elektrotlara yönlendirilirler. Pil verimliliğini belirleyen en önemli faktör perovskit tabakasıdır [33].

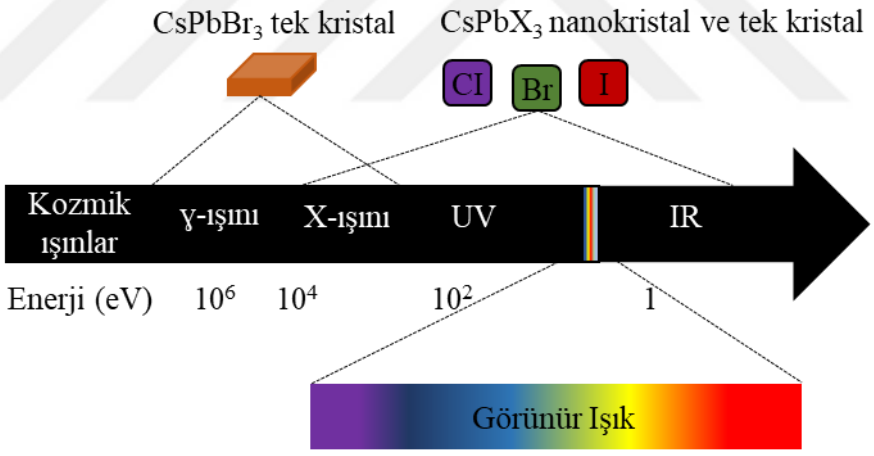
$CsPbBr_3$'e dayalı perovskit güneş pillerinin kararlılığını tanımlamak için Kubalk ve diğ. [10] perovskit tabakası haricinde aynı yöntem ve materyallerle hazırlanan $CsPbBr_3$ ve $MAPbBr_3$ esaslı perovskit güneş pilleri arasında doğrudan bir karşılaştırma çalışması olduğunu bildirmişlerdir. $CsPbBr_3$ tabanlı perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği (%6.2), $MAPbBr_3$ tabanlı perovskit güneş hücrelerininkinden (%6.5) biraz daha düşüktü, ancak Şekil 1.11'de görülen $CsPbBr_3$ tabanlı perovskit güneş pilleri 2 hafta boyunca daha yüksek kararlılık sergilemiştir. Bununla birlikte ışık absorpsiyon aralığı açısından $CsPbBr_3$ büyük band aralığı (2.3 eV) nedeniyle perovskit güneş pilleri için ideal bir absorblayıcı değildir. Bu nedenle band boşluğunun mühendisliği gereklidir. Buna ek olarak inorganik metal halojenür perovskitlerine dayanan perovskit güneş hücrelerinin performansları, çok hızlı gelişmektedir.



Şekil 1. 11 : Tamamen inorganik perovskit güneş hücrelerinin şematik enine kesit görünümü [8].

1.5.2. Yüksek enerjili radyasyon dedektörleri

İnorganik halojenür perovskitler, algılama bölgesine bağlı olarak UV dedektörler, kızılötesi (IR) dedektörler, görünür renk sensörleri, X ve gama-ışını dedektörleri olarak sınıflandırılabilir. Farklı dalga boylarında algılama uygulamaları için Şekil 1.12'de gösterildiği gibi farklı perovskit türleri kullanılmaktadır [54].

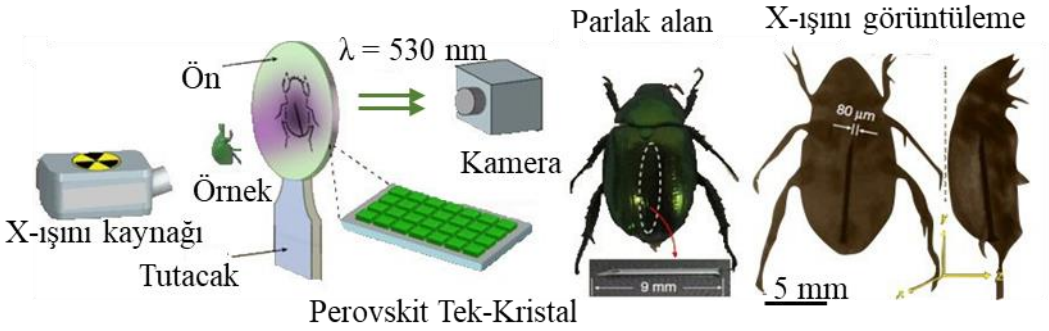


Şekil 1. 12 : Kozmik ışından kızılötesi spektral bölgelere kadar farklı dalga boylarında algılama uygulamaları [54].

Elektromanyetik radyasyonun en yüksek enerjili formu olan gama ışınları, ışınımsal çekirdekler tarafından yayılır. İki tür gama ışını algılaması vardır; optik tabanlı sintilatörler ve elektronik tabanlı yarı iletkenler. Nükleer yapıları ve yüksek seviyeli enerjileri doğru şekilde tespit edebilmek için, yüksek spektroskopik çözünürlüklü bir gama ışını spektrumuna ihtiyaç vardır.

Gama ışınlarınınkinden daha uzun dalga boylarına sahip X-ışınları da yüksek bir penetrasyon gösterir, bu nedenle endüstri, tıp, güvenlik ve bilimdeki geniş

uygulamaları nedeniyle X-ışını tespiti üzerine yapılan araştırmalar daha fazla dikkat çekmiştir. Teşhis amaçlı X-ışını görüntülemesi için kullanılan düzenek Şekil 1.13'de gösterilmiştir [54].



Şekil 1. 13 : Biyolojik örneklerin teşhisi için X-ışını görüntüleme deney düzeneği [55].

1.5.2.1. Dedektör malzemelerinin özellikleri

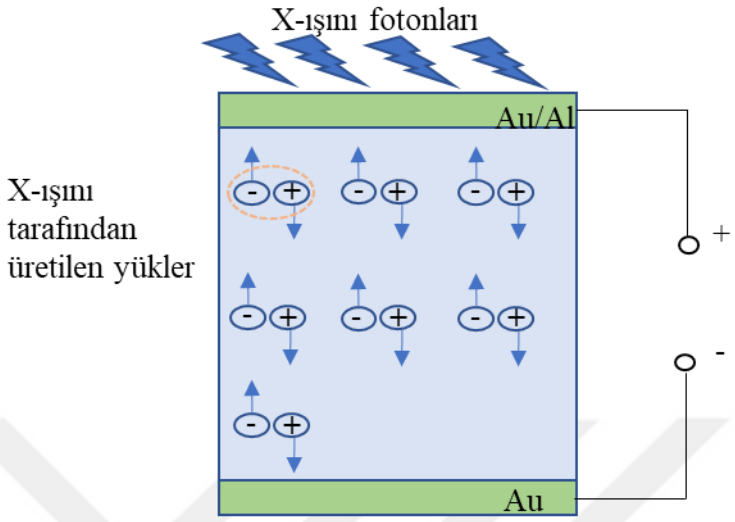
Yarı iletkenler, yüksek spektral çözünürlük ve yüksek hassasiyet vaat ettikleri için X ve gama ışını radyasyon dedektörlerinin üretimi için büyük ilgi gören malzemelerdir. Bu tür malzemeler 1.6-3.0 eV geniş band aralığına sahiptir [12,24].

Radyasyon algılaması genellikle 2 şekilde olmaktadır. Birincisi, X-ışınlarına duyarlı bir yarı iletken kullanarak X-ışınlarının doğrudan yük sinyallerine dönüştürülmesini gerektiren doğrudan dönüşümdür [56–58]. İkincisi ise, önce X-ışınlarını görünür ışığa dönüştüren bir sintilatör ve ardından ışığı, yük sinyaline dönüştüren bir fotodiyot içeren dolaylı dönüşümdür [19,55,59].

Sintilasyonun dolaylı tespitinin aksine, yarı iletken dedektörü bir tür doğrudan algılamadır. Yarı iletkende, malzemeler ve X-ışınları arasındaki etkileşimden Şekil 1.14'de görüldüğü gibi iyonize yükler üretilir. Oluşan iyonize yüklerin elektrik alan tarafından elektrotta toplanmasıyla sinyal elde edilir. Muhtemel yarı iletkenlerin aynı anda birkaç istenen özelliği yerine getirmesi gerekir. İdeal bir yarı iletken dedektör malzemesinin aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir:

- ➔ Verimli radyasyon etkileşimi için yüksek atom numarası (Z)
- ➔ Dedektör gürültü oranını düşürmek için yüksek direnç ve düşük kaçak akım
- ➔ Termal gürültüyü ortadan kaldırarak oda sıcaklığında kullanıma izin veren geniş band aralığı [60]

➔ Bir elektrik alanı altında alınan ortalama serbest yolun daha uzun olması için taşıyıcıların ortamda hareketli olarak bulundukları sürenin (mobility-lifetime) yüksek olması [61]



Şekil 1. 14 : Au(Al)/$CsPbBr_3$/Au cihazlarındaki fotoelektrik işlemin X-ışını radyasyonu altında şematik gösterimi [3].

Tüm bu özelliklere sahip bir malzeme bulmak kolay değildir. Düşük maliyetli, etkili radyasyon dedektörleri için yarı iletken malzeme arayışı yarı iletken dönemin başlangıcından beri var olmuştur ve bugüne kadar devam etmektedir.

Germanyum (Ge), 40 yılı aşkın süredir gama ışını spektroskopisinde başarıyla kullanılan en gelişmiş yarı iletkenlerden biridir [62]. Yüksek saflıkta Ge, iyi çözünürlük sergileyebilir, ancak düşük band aralığı (0.7 eV) nedeniyle nitrojen ile 120 K'in altına soğutulması gerekir. Buna karşın, ayarlanabilir geniş band aralıklarının avantajları ile bileşik yarı iletkenler, oda sıcaklığında kullanım için daha uygun seçenekler olarak geliştirilmiştir [19].

Bugüne kadar geniş çapta araştırılan bileşik yarı iletken dedektörler kadmiyum çinko tellür (CdZnTe), kadmiyum tellür (CdTe), civa iyodür (HgI_2), kurşun iyodür (PbI_2), bizmut iyodür (BiI_3), galyum arsenit (GaAs), talyum bromür (TlBr), amorf selenyum (Se) [63-66]. Bunlar arasında CdZnTe en çok araştırılmış ve oda sıcaklığında uygulama için ticarileştirilmiştir.

İyi elektron taşıma özellikleri, yüksek band aralığı (1.65 eV) ve yüksek direnci nedeniyle CdZnTe, oda sıcaklığı dedektörü olarak araştırma ve ticarileştirme için birincil odak noktası olmuştur. Bununla birlikte, parçacık-altı sınırlar vb. nedenlerden

dolayı büyük hacimli dedektörler için düşük maliyetli, yüksek kaliteli CdZnTe tek kristalleri elde etmek zordur [67]. CdZnTe tek kristallerinin malzeme kusurlarına ek olarak, eriyik büyüme yöntemi ve büyüme sonrası termal tavlama, kristallerin üretim maliyetini arttırır [4,68].

Şu anda geliştirilmekte olan dedektör uygulamaları için bir başka umut verici bileşik, CdZnTe'ye göre daha yüksek yoğunluk ve daha basit kristal büyüme koşulları gibi bazı avantajlar sergileyen TlBr'dür. Bununla birlikte, TlBr çok yumuşaktır ve polarizasyon etkilerinden zarar görmeye eğilimlidir. Genel olarak, umut verici optoelektronik özelliklerine rağmen ikili halojenür bileşikleri, zayıf mekanik özellikleri nedeniyle dedektör malzemesi olarak henüz başarılı olamamıştır.

PbI_2 ve BiI_3 gibi tabakalı bileşikler, tabakalar arasındaki van der waals boşluğu nedeniyle basınç uygulamasında kolayca deforme olur, dedektör performansını olumsuz etkileyen kusurlar oluşturur [24].

Ticari hale getirilmiş Se, uygulaması 50 keV üzerindeki yüksek enerjili X-ışınları için düşük absorpsiyon kabiliyeti nedeniyle sınırlıdır [12,69].

Metal halid perovskitler, Cs, Pb, Bi, I ve Br gibi yüksek atom numaralı (Z) elementleri ve ortamda uzun süre hareketli kalabilen taşıyıcı konsantrasyonu nedeniyle yeni nesil nükleer radyasyon dedektörleri için potansiyel malzemeler olarak kabul edilir. Bugüne kadar, MAI_3 ince filmleri [58], $MAPbBr_3$ tek kristalleri [56,57] ve $Cs_2AgBiBr_6$ tek kristallerin [70] X-ışını saptamada başarılı olarak uygulandığı gösterildi. Bununla birlikte, kristallerdeki kusurların yoğunluğu, düşük hassasiyet, yüksek elektrik alanı altında iyon göçü ve zayıf kararlılık uygulamalarını engelleyecek kadar şiddetlidir [3,21].

Organik molekül içermeyen kararlı bir perovskit malzeme olarak $CsPbBr_3$ çok dikkat çekmiştir. $CsPbBr_3$, X ışınlarını absorbe etmek için yüksek zayıflama katsayısına ve etkili bir atom numarası olan 65.9'a sahiptir [21,24,52,53,71].

$CsPbBr_3$ mikrokristalleri [72] ve yarı monokristal kalın filmlerin [73] son zamanlarda X-ışını dedektörleri olduğu bildirilmiştir, ancak filmin kalitesini kontrol etmek zordu ve filmdeki kusurların yoğunluğu yüksekti. Tek kristallerin yaşam süreleri, taşıyıcı hareketlilikleri ve hata toleransı ile ilgili optoelektronik özellikleri, polikristalin malzemelere göre daha iyi performans göstermektedir [21,74].

Literatürde bildirilen oda sıcaklığı yarı iletken dedektör malzemelerinin elektronik özellikleri Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1. 4 : Yarı iletken dedektör malzemelerinin elektronik özellikleri.

Referans	Malzeme	Band Aralığı (eV)	Direnç (Ω cm)
[76]	CdTe	1.44	1×10^{9}
[77]	CdZnTe	1.57	10^{9}–10^{10}
[78]	HgI_2	2.15	1×10^{13}
[79]	TlBr	2.68	1×10^{10}
[80]	CdMnTe	1.61	3×10^{10}
[81]	CdSe	1.73	1×10^{12}
[82]	CdTeSe	1.47	5×10^{9}
[83]	GaAs	1.42	1×10^{8}
[84]	GaSe	2.03	10^{8}–10^{10}
[85]	$Cs_2Hg_6S_7$	1.63	6×10^{7}
[86]	$Pb_2P_2Se_6$	1.88	5×10^{11}
[87]	PbI_2	2.32	1×10^{13}
[88]	InI	2.00	1×10^{11}
[89]	BiI_3	1.67	10^{8}–10^{11}
[75]	$CsPbBr_3$	2.25	10^{9}–10^{11}
[90]	Tl_4CdI_6	2.80	2×10^{10}
[91]	$Hg_3Se_2I_2$	2.12	1.2×10^{12}

1.6. Amaç ve Hedefler

Tamamen inorganik perovskitleri sentezlemek için mevcut yöntemler, araştırma ve pratikte geniş kullanım için büyük bir engeldir. Perovskit tek kristaller için bildirilen çözelti kristalizasyon işlemleri, çok yavaş büyüme oranlarından muzdariptir. Buna ek olarak, tek kristal kurşun halojenür perovskit malzemelerin uygulaması, şu anda büyük boyutta yüksek kaliteli perovksit tek kristalleri hazırlamak için bir yöntemin olmaması ile sınırlıdır. Kristal boyutuna ek olarak, kristalin kalitesi zorlu uygulamalar için yetersiz kalır. Bu nedenle, uygulamalarını araştırmak için büyük boyutta yüksek kaliteli tek kristal perovskitlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu çalışmada literatürde bildirilen kristalizasyon süresinden daha kısa sürede, daha büyük boyutta ve yüksek kaliteli tek kristal elde etmek için gerekli koşulların optimizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.

1.7. Çalışmanın Kapsamı

Bu çalışmada hidrohalik çözelti yöntemi (kontrollü soğutma yöntemi, sabit sıcaklık yöntemi) ve antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile $CsPbBr_3$ perovskit tek

kristali sentezlenmiştir. İlgili tekniklerin parametre (sıcaklık, başlangıç oranı, soğutma hızı) optimizasyonu yapılmıştır. Daha sonra çekirdeklenme yöntemi ile elde edilen kristaller büyütülmeye çalışılmıştır. Elde edilen $CsPbBr_3$ tek kristali farklı karakterizasyon teknikleri ile analiz edilerek tek kristal özellikleri, saflığı ve kristalin ebatları incelenmiştir ve literatür sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Mitzi ve diğ. [24], [92] dipten çekirdekli çözelti büyütme yöntemiyle hidroiyodik asit çözeltisinden çökelme yoluyla kübik perovskit $CH_3NH_3SnI_3$ hazırlamışlardır. Başlangıçta, CH_3NH_2.HI ve SnI_2 çözeltilerini bir su/etilen glikol banyosunda 90 °C'ye kadar ısıtmışlardır ve sonra çözeltileri birbirlerine karıştırmışlardır. Sıcak çözeltilerin karıştırılmasından sonra elde edilen sarı çözeltiyi, oda sıcaklığına kadar soğutmuşlardır. Son olarak oluşan yeşil-sarı çökeltiyi N_2 altında süzmüşlerdir ve Ar altında 100 °C'de 5 saat kurutmuşlardır.

Tao ve diğ. [17], [93] dipten çekirdekli çözelti büyütme yöntemiyle büyük boyutlu $MAPbI_3$ tek kristallerini elde etmişlerdir. Çekirdek kristalini büyüme bölmesinde tasarlanmış bir tepsinin ortasına sabitleyerek tepsiyi bir elektrik motoru ile döndürmüşlerdir. Daha sonra doymuş çözeltiyi 65 °C'den 45 °C'ye soğutmuşlardır. Birkaç gün sonra şişenin dibinde 10 mm x 10 mm x 8 mm boyutlarında $MAPbI_3$ tek kristalini başarıyla elde etmişlerdir.

Yan ve diğ. [18,94] platin tel kullanarak dipten çekirdekli çözelti büyütme yöntemiyle büyük boyutlu $MAPbI_3$ tek kristallerini elde etmişlerdir. Başlangıçta $Pb(Ac)_2{\cdot}3(H_2O)$ ve CH_3NH_2, 100 °C'de HI çözeltisi içinde çözmüşlerdir. 5 gün boyunca kademeli olarak 57 °C'ye soğutarak 3 mm boyutunda küçük köşeli siyah kristaller elde etmişlerdir. Dikkatle seçilmiş çekirdek kristalini 100 °C'de büyütme çözeltisine daldırılmış bir Pt telin ucuna sabitleyerek büyüme çözeltisinin dibine yerleştirmişlerdir. Çekirdek kristalinin dış yüzeyini çözmek için 10 dakika 100 °C'de tutmuşlardır. Daha sonra sıcaklığı yavaş bir soğutma hızında 57°C'ye düşürerek 15 gün sonunda 12 mm x 12 mm x 7 mm boyutlarında $MAPbI_3$ tek kristalini elde etmişlerdir.

Chen [3,95], Huang ve diğ. [22,96] klorür iyonlarının eklenmesinin, polikristalin perovskit kristalliğini kontrol edebileceğini ve böylece cihazın performansını iyileştirebileceğini fark etmişlerdir. Çözelti büyütme ortamına klor ekleyerek, dipten çekirdekli çözelti büyütme yöntemi ile 20 mm x 18 mm x 6 mm büyük $MAPbI_3$(CI) tek kristallerini elde etmişlerdir. Klor katkısının, büyüme süresini haftalardan günlere etkili bir şekilde kısalttığını bildirmişlerdir [97].

$MAPbBr_3$ [98], $MAPbCI_3$ [98], $MAPb(CI_xI_{1-x})_3$ [23,99], $NH(CH_3)_3SnX_3$ (X= CI, Br) [25,100], $FAPbI_3$ [26,101], $FA_{(1-x)}MA_xPbI_3$ [27,102] gibi diğer perovskit türlerini dipten çekirdekli çözelti büyütme yöntemiyle hazırlamışlardır.

Çekirdek kristalinin büyümesi sırasında, cam şişenin dibinde kendiliğinden heterojen bir çekirdeklenme meydana gelebilir. Çünkü safsızlık parçacıklarının, iyonların ve pürüzlü yüzeylerin varlığı çekirdeklenmeyi uyaracaktır. Bu tür etkiler, büyük tek kristal büyümesini etkileyebilir. Dipten çekirdekli çözelti büyütme yöntemiyle kristal büyümesi sırasında balonun dibindeki birçok çekirdek kristalinin etkisini ortadan kaldırmak için birçok araştırmacı üstten çekirdekli çözelti büyütme yöntemiyle tek kristal büyütmeyi seçmiştir.

Huang ve diğ. [20,103] sıcaklık gradyanlı üstten çekirdekli çözelti büyütme yöntemini kullanarak aşırı doymuş bir $MAPbI_3$ çözeltisinden büyük boyutlu $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) tek kristal büyümesini bildirmişlerdir. Büyük $MAPbI_3$ tek kristalleri, alttaki küçük tek kristallerin tüketilmesiyle büyütülmüştür. Çözeltinin altı ve üstü arasındaki küçük sıcaklık farkı, malzemeyi büyük tek kristallere taşımak için yeterli olan konveksiyonu oluşturur. Sonunda ortalama boyutu 3.3 mm ve en büyük boyutu 10 mm olan $MAPbI_3$ tek kristallerini elde etmişlerdir.

Tao ve diğ. [28,104] ilk olarak hem kübik $MASnI_3$ hem de $FASnI_3$ tek kristallerini ortam atmosferi altında üstten çekirdekli çözelti büyütme yöntemiyle elde etmişlerdir. Kristal boyutlarını sırasıyla 20 mm x 16 mm x 10 mm ve 8 mm x 6 mm x 5 mm olarak bildirmişlerdir.

Peng ve diğ. [45,105] hidrobromik asit varlığında suda büyük $CsPbBr_3$ tek kristallerini büyütmek için yeni bir strateji önermişlerdir. Doymuş perovskit öncü çözeltisini elde etmek için 1:1 mol oranında CsBr ve $PbBr_2$ başlangıç maddelerini, HBr çözeltisi içinde çözündürmüşlerdir. Tamamen çözünmeyi garanti etmek için çözelti 100°C'de karıştırmışlardır. Daha sonra çözeltiyi süzmüşlerdir ve şişenin tabanına bir tohum kristali yerleştirerek kademeli olarak 2 °C h^{-1} (0.033 °C dk^{-1}) hızında oda sıcaklığına kadar soğutmuşlardır. Yaklaşık 5 mm uzunluğundaki $CsPbBr_3$ tek kristallerini 36 saat sonunda elde etmişlerdir.

Dirin ve diğ. [46,53] on iki yüzlü şekle sahip $CsPbBr_3$ tek kristallerini hidrohalik çözelti yöntemi ile elde etmişlerdir. CsBr ve $Pb(Ac)_2$ başlangıç maddelerini 80 °C'de HBr içinde çözündürerek, 1 saat boyunca bu sıcaklıkta tutmuşlardır. Daha sonra küçük

bir $CsPbBr_3$ çekirdek kristali eklemişlerdir ve 0.33 °C $saat^{-1}$ soğutma hızında 40 °C'ye kadar soğutmuşlardır. Elde edilen kristalleri bütanol ile yıkadıktan sonra kurutmuşlardır. Yönlü morfolojilerine rağmen, ışık saçılması kusurlarına sahip, oldukça bulanık görünen $CsPbBr_3$ tek kristallerini elde etmişlerdir.

Literatürde hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen hibrit organik-inorganik ve $CsPbBr_3$ tek kristalleri Çizelge 2.1'de özet şeklinde verilmiştir.

Çizelge 2. 1 : Literatürde hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen hibrit organik-inorganik ve $CsPbBr_3$ tek kristalleri. [a] Siyah-yeşil [b] Renksiz [c] Siyah [d]Turuncu *$Pb(CH_3COO)_2$.

Kristal	Başlangıç Malzeme Oranı	Solvent	Büyüme Zamanı	Kristal Boyutu(mm)
$MASnI_3$[a] [92]	$CH_3NH_2.HI/SnI_2$=1:1	HI	-	-
$NH(CH_3)_3SnCl_3$[b] [100]	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$/ $NH(CH_3)_3Cl$=1:1	$HCl+H_3PO_2$	1 ay	13×8×6
$NH(CH_3)_3SnBr_3$[b] [100]	$SnO/NH(CH_3)_3Cl$=1:1	$HBr+H_3PO_2$	1 ay	8 ×6× 4
$MAPbI_3$[c] [93]	*$Pb(Ac)_2 \cdot 3(H_2O)$/ MAI=1:1	Sulu HI	Birkaç gün	10×10×8
$MAPbI_3$[c] [94]	$Pb(Ac)_2 \cdot 3(H_2O)$, CH_3NH_2	HI	15 gün	12×12×7
$MAPbI_3$[c] [103]	$Pb(Ac)_2 \cdot 3(H_2O)$/ CH_3NH_2=1:2	HI	Birkaç gün	10
$MASnI_3$[c] [104]	SnO/MAI=1:1	HI/H_3PO_2	1 ay	20×16×10
$FASnI_3$[c] [104]	SnO/FAAc=1:1	HI/H_3PO_2	1 ay	8×6×5
$CsPbBr_3$[d] [105]	$CsBr/PbBr_2$=1:1	HBr	36 saat	5
$CsPbBr_3$[d] [53]	$CsBr/Pb(Ac)_2$=1.45:1	HBr	60 saat	3-4

Rakita ve diğ. [10,22] ilk kez öncü çözeltiden birkaç mm boyutlarında saf $CsPbBr_3$ kristalleri yetiştirme prosedürünü bildirmişlerdir. 50 °C'de DMSO içinde CsBr ve $PbBr_2$ çözündürülmesi ile öncü çözelti elde etmişlerdir. 9 antisolvent (Dibromoetan, dibromometan, etil asetat, 2-propanol, tetrahidrofuran, aseton, H_2O, Metanol, Asetonitril) arasından metanol ve asetonitrili araştırmışlardır. Oda sıcaklığında kristal oluşumu meydana gelse de, antisolvent banyosunun ısıtılması kristal büyümesini hızlandıracaktır. Bu yöntemin anahtar adımı, istenmeyen Cs_4PbBr_6'nın istenen $CsPbBr_3$ ile çökelmesini engelleyebileyecek bir ön doygunluk adımı eklemekti. Metanol ile yetiştirilen kristaller teras görünümlü bir morfoloji sergilerken, asetonitril ile yetiştirilen kristaller 48 saatlik büyüme sonunda iyi-yönlü dikdörtgen prizmalar sergilemiştir.

Jung ve diğ. [48,106] DMSO içinde 40 °C'de CsBr ve $PbBr_2$ çözündürerek öncü çözeltiyi elde etmişlerdir. Daha sonra homojen olmayan çekirdeklenmeyi önlemek için öncü çözeltiyi hidrofobik şırınga filtreleri ile süzmüşlerdir. 0.67 mm x 2.0 mm 0.51 mm boyutlarındaki $CsPbBr_3$ kristallerini antisolvent diklorometanın öncü çözeltiye yavaş difüzyonu ile büyütmüşlerdir. Elde edilen kristalleri fazla $PbBr_2$'yi uzaklaştırmak için DMF ve DCM çözeltisi ile art arda yıkamışlardır. Son olarak, kristalleri 24 saat boyunca vakum altında kurutmuşlardır.

Ding ve diğ. [1,6] DMSO çözeltisi içinde 1:1 mol oranı ile CsBr ve $PbBr_2$'ün çözündürülmesi ile doymuş çözelti elde etmişlerdir. Doymuş çözeltiyi metil alkol ile titre ederek 40 °C'ye kadar ısıtmışlardır. Metil alkolün titrasyon işlemi ve artan sıcaklık, UV ışığı altında güçlü floresansa sahip beklenmedik bir sarı-yeşil malzeme olan Cs_4PbBr_6'nın görünümünü ortadan kaldırmak için etkili olmuştur. $CsPbBr_3$ tek kristallerini, antisolvent olarak metil alkol ve etanol kullanarak büyütülmüşlerdir.

Zhang ve diğ. [49,51] $PbBr_2$ ve CsBr mol oranlarını kontrol ederek Cs_4PbBr_6, $CsPbBr_3$, $PbBr_2.2[(CH_3)_2SO]$ tek fazlı bölgeleri ve karışık faz bölgeleri dahil 5 bölgeli faz diyagramı elde etmişlerdir. Buhar basıncını azaltmak için antisolvent MeOH çözeltisini seyreltmek için DMSO kullanarak, büyüme hızını etkili bir şekilde azaltmışlardır. $PbBr_2$ ve CsBr mol oranının 1.5 ve karışık antisolvent bileşiminin %50 MeOH ve %50 DMSO olduğu optimum koşulları kullanarak, 42 x 5 x 3 mm boyutlarında $CsPbBr_3$ kristallerini elde etmişlerdir.

Literatürde AVC yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek kristalleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 : Literatürde AVC yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek kristalleri.

Başlangıç Malzeme Oranı ($PbBr_2$: CsBr)	Solvent	Antisolvent	Süre (gün)	Kristal Boyutu (mm)	Ref
1:1	DMSO	MeCN	2	Yaklaşık 5	[22]
1.5:1	DMSO	DMSO+MeOH	3-14	42x5x3	[51]
2.5:1	DMSO	DCM	3-4	0.67x2.0x0.51	[106]
1:1	DMSO	MeOH+EtOH		Yaklaşık 5	[1]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Hidrohalik Çözelti Yöntemi

3.1.1. Materyal

Kullanılan hidrobromik asit (HBr) çözeltisi Carlo Erba, sezyum bromür (CsBr) ve kurşun bromür ($PbBr_2$) Alfa Aesar'dan temin edilmiştir. Kimyasalların genel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 : Hidrohalik çözelti yönteminde kullanılan kimyasalların özellikleri [107].

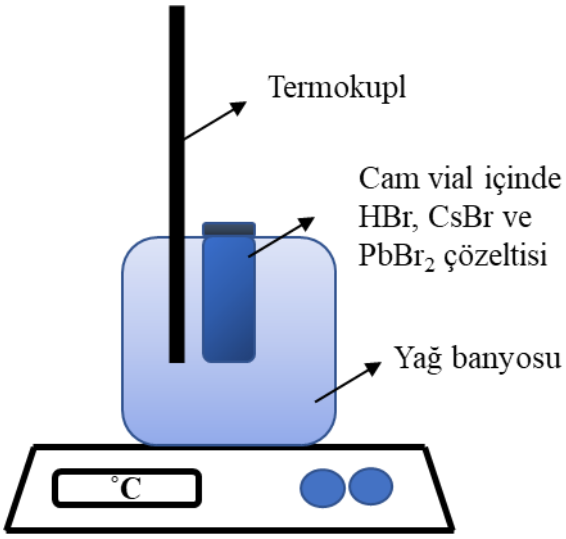
Kimyasal	CAS	Saflık	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/cm^3)	Kaynama Noktası (°C)
HBr	10035-10-6	48%	80.92	1.52	-66.8
CsBr	7787-69-1	99%	212.81	4.44	1.300
$PbBr_2$	10031-22-8	98+%	367.01	6.66	916

3.1.2. Yöntem

Hidrohalik çözelti yöntemi, kontrollü sıcaklık düşürme ve sabit sıcaklık yöntemi olmak üzere iki farklı koşulda uygulanmıştır.

3.1.2.1. Çözünürlük testi

$CsPbBr_3$ maddesinin HBr içindeki doygunluk sınırını ve dolayısıyla çekirdeklenmenin sınırını öğrenmek amacıyla çözünürlük testleri uygulanmıştır. Çözünürlük testleri önceden hazırlanmış $CsPbBr_3$ tek-kristallerinin (1 mm ve altı) 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 90 °C sıcaklıklarda HBr içinde çözünmesiyle yapılmıştır. Deneyler 10 ml'lik cam şişeler içinde gerçekleştirilmiştir. Cam şişeler içinde silikon yağı bulunan cam kabın içerisine yerleştirilmiştir. $CsPbBr_3$ tek-kristalleri, HBr çözeltisine 0.02 g'lık adımlarla ilave edilmiştir. Son eklenen $CsPbBr_3$ kristali 1 saat boyunca çözünmediği durumda çözeltinin doygunluğa ulaştığı varsayılmıştır. Doygunluk sınırı son iki adımda eklenen kristal miktarının ortalaması olarak alınmıştır. Silikon yağının sıcaklığı Wisestir markalı manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak kontrol edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Tartımlar Radwag markalı 0.0001 g hassasiyete sahip terazi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3. 1 : Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerindeki yağ banyosunun şematik gösterimi.

3.1.2.2. Kontrollü sıcaklık düşürme yöntemi

Kontrollü sıcaklık düşürme yönteminde ilk olarak 10 ml cam şişede 4.7 ml öncü çözelti hazırlanmıştır. Cam şişe bir silikon tıpa ile kapatılmıştır ve yağ banyosunda çözünürlük testi ile belirlenen doyma sıcaklığının üzerinde ısıtılmıştır. CsBr ve $PbBr_2$ öncü maddeleri Cs/Pb molar oranı 1.45 olacak şekilde HBr içinde tamamen çözündükten sonra çözelti 0.05 °C dk^{-1} soğutma hızı ile doyma sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra sıcaklık, çoklu çekirdeklenmeyi önlemek için 0.005 °C dk^{1} hızında düşürülmüştür. Elde edilen tek-kristaller HBr ile yıkanıp, desikatörde kurutulmuştur. Kontrollü soğutma işlemi Termal marka (G11420SD) çok programlanabilir etüvde gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.3. Sabit sıcaklık yöntemi

Sabit sıcaklık yönteminde CsBr ve $PbBr_2$ öncüleri Cs/Pb molar oranı 1.5 olacak şekilde HBr içinde çözüldükten sonra 30 °C ile 90 °C arasında sabit sıcaklıklarda tutulmuştur. Kontrollü sıcaklık düşürme yönteminde olduğu gibi, öncü çözelti belirlenen doyma sıcaklığının üzerinde ısıtılmıştır. CsBr ve $PbBr_2$ öncü maddeleri HBr içerisinde tamamen çözündükten sonra çözelti 0.05 °C dk^{-1} soğutma hızı ile doyma sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra sıcaklık öncü çözeltinin doyma sıcaklığında sabit tutulmuştur. Elde edilen tek-kristaller HBr ile yıkanıp, desikatörde kurutulmuştur. Sabit sıcaklık, termal markalı çok programlanabilir etüv kullanılarak sağlanmıştır.

3.2. Antisolvent Çözelti Yöntemi

3.2.1. Materyal

Öncü çözeltiyi hazırlamak için dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Antisolvent olarak metanol (MeOH), etanol (EtOH), diklorometan (DCM), asetonitril (MeCN) ve toluen kullanılmıştır. Diklorometan (DCM) ve N, N-dimetilformamid (DMF) Carlo Erba, Toluen Sigma-Aldrich, metanol, etanol ve asetonitril Honeywell'den temin edilmiştir. Solvent ve antisolventlerin genel özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 : Solvent ve antisolventlerin özellikleri [107,108].

Kimyasal	Saflık (%)	MA (g mol^{-1})	Yoğunluk (g cm^{-3})	Buhar Basıncı (hPa) (25°C)	KN (°C)	Dielektrik Sabiti (ε)
DMSO	>99.9	84.9	1.10	0.60	189	46.7
DMF	≥99.9	73.1	0.95	3.77	154	36.7
MeOH	>99.7	32.0	0.79	128	65	32.7
EtOH	>99.8	46.0	0.79	59	78	24.5
DCM	99.9	84.9	1.32	584	40	8.93
MeCN	≥99.9	41.0	0.79	98	82	37.5
Toluen	≥99.5	92.1	0.87	29.28	111	2.38

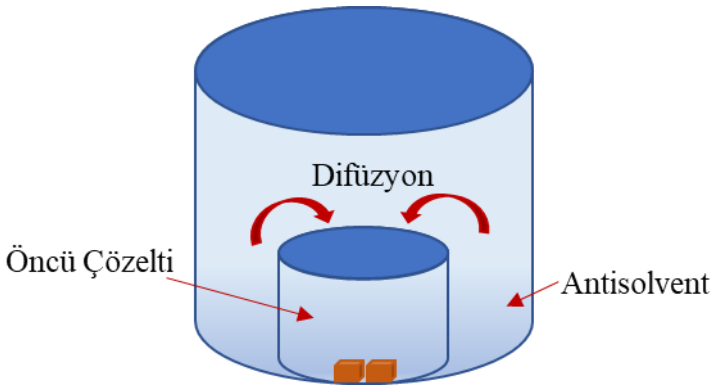
3.2.2. Yöntem

Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde başlangıç oranı, solvent ve antisolvent parametreleri araştırılmıştır.

3.2.2.1. Antisolvent buhar kristalizasyon (AVC) yöntemi

Antisolvent çözelti yöntemi, hidrohalik çözelti yönteminin aksine öncü çözeltide daha fazla kurşun gerektirir. CsBr ve $PbBr_2$ öncü maddeleri, 2 ml DMSO içerisinde karıştırılarak oda sıcaklığında berrak öncü çözelti elde edilmiştir. Öncü çözelti 10 ml'lik cam şişe içerisine yerleştirilmiştir. Antisolvent buhar difüzyonunu sınırlamak için cam şişenin ağzı, Sartorius marka mavi nokta (ince gözenekli) filtre kağıdı ile kapatılmıştır. Antisolvent, öncü çözeltiyi içeren cam şişenin içine yerleştirildiği daha derin, düz tabanlı bir cam şişeye yerleştirilmiştir. Dış şişe bir filtre kağıdı ve kapak ile kapatılmıştır. Bu durumda filtre kağıdı dengeli bir antisolvent atmosferi oluşturmak ve antisolventin kristalleşme iç düzeneğinde yoğuşmasını ve damlamasını önlemek için kullanılmıştır. Antisolventin öncü çözeltiye yavaş difüzyonu ile $CsPbBr_3$ tek-kristalleri büyütülmüştür. Antisolvent olarak metanol, etanol, diklorometan, asetonitril

ve toluen kullanılmıştır. Bu büyüme süreci, öncüllerin toplam molaritesine bağlı (0.25 M – 0.75 M) olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 2 : Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminin şematik gösterimi.

3.2.2.2. Tohumlama yöntemi

Büyük tek kristaller elde etmek için bir çekirdek kristali kullanmak önemlidir. Bu nedenle, hidrahalik çözelti yöntemi ve antisolvent çözelti yöntemi ile elde edilen düzgün morfolojili, berrak $CsPbBr_3$ tek-kristalleri seçilmiştir. Öncü çözeltiyi (Hidrohalik çözelti yöntemi, AVC yöntemi) içeren cam şişenin dibine yerleştirilerek eklenen çekirdeğin büyümesi sağlanmıştır.

3.3. Ölçümler

Elde edilen $CsPbBr_3$ perovskit tek kristali farklı karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir. Toz X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile ürünlerin kristalografik yapısı incelenmiştir. Ayrıca muhtemel ikincil faz oluşumları kontrol edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile $CsPbBr_3$ tek kristal yapısına uygun olarak faz geçişleri ve bunlara eşlik eden entalpi enerjileri gözlemlenmiştir. X-ışını floresan spektrometresi (XRF) tekniği ile Cs, Pb ve Br atom yüzde oranları ve başlangıç maddelerinin 5N saflık düzeyleri ile uyumlu olarak başka safsızlıkların varlığı araştırılmıştır. Kristal ebatları ve kristal yüzeylerin gelişimi ışık mikroskobu ile tespit edilmiştir.

3.3.1. Toz X-ışını kırınım yöntemi

Toz X-ışını kırınımı (XRD) desenleri bir Bruker AXS/Discovery D8 difraktometresi ile Cu-Kα radyasyonu ($\lambda = 0.15418$ nm) kullanılarak toplanmıştır. Tüp voltajı ve tüp

akımı sırasıyla 40 keV ve 40 mA olarak ayarlanmıştır. Ölçümler saniyede 0.02° 2θ'lık adımlarla elde edilmiştir.

3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre yöntemi

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) termogramları, bir TA/DSC25 cihazı kullanılarak N_2 atmosferi altında -75 °C'den 300 °C'ye 10 °C dk^{-1} hızla kaydedilmiştir. Ölçüm üç döngü olarak gerçekleştirilmiştir. İlk döngüde (-75 °C → 300 °C) madde üzerindeki olası yabancı organik maddelerin uzaklaşması sağlanmaktadır. İkinci (300 °C → -75 °C) ve üçüncü (-75 °C → 300 °C) döngüler ile kristal faz geçişlerine ait sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen ısı akısı (Watt) maddenin başlangıç ağırlık (gram) değerine oranı alınarak normalize ısı akısı (W g^{-1}) değerleri elde edilmiştir.

3.3.3. X-ışını floresans yöntemi

Hazırlanan tek-kristallerdeki Cs, Pb, Br içerikleri, bir Rigaku süpermini200 X-ışını Floresan (XRF) Spektrometresi ile analiz edilmiştir.

3.3.4. DR UV-Vis-NIR dağınık yansıma spektrofotometre

Elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristallerinin DR UV-Vis-NIR Dağınık Yansıma ölçümleri SHIMADZU/UV3800 DR-UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanılarak 200-800 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür. Numune baryum sülfat ($BaSO_4$) içinde seyreltilmiş ve homojen bir karışım elde edildikten sonra numune kabına yerleştirilmiştir.

$$F(R_\infty) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \tag{3.1}$$

$$(F(R_\infty)h\nu)^\gamma = A\left(h\nu - E_g\right) \tag{3.2}$$

Elde edilen yansıma spektrumu sadece dağınık yansıma (reflectance, R∞) değerleri elde edilecek şekilde ve saçılma (s) etkeni de hesaba katılarak Kubelka-Munk denklemi ile (Denklem 3.1) hesaplanmıştır. Denklem 3.2 ile dağınık yansıma değerleri, ışınlanan foton enerjisi hν (eV) değerlerine karşı çizilmiştir. γ = 2 olduğu durum izinli direkt elektron geçişini ifade eder. Elektronik bant aralığı Eg, $(F(R\infty)h\nu)^2$'ye karşı hν grafiğindeki doğrusal kısmın x-ekseni ile kesişen noktasından hesaplanmıştır.

3.3.5. Işık mikroskobu

Elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri, bir Leica M125 ışık mikroskobu ile görsel olarak incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

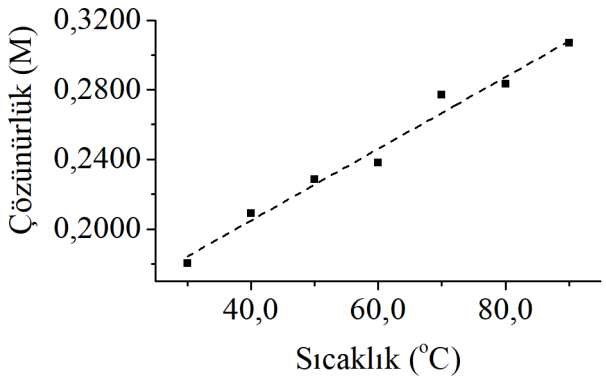
4.1. Hidrohalik Çözelti Yöntemi

Çalışma kapsamında $CsPbBr_3$ tek-kristalleri, kontrollü sıcaklık düşürme ve sabit sıcaklık koşullarında hidrobromik asit içerisinde üretilmiştir.

Deneyler hem tekrarlanabilirliği test etmek hem de karakterizasyon için yeterli örnek miktarının olması açısından aynı anda 3 ayrı vialde gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. $CsPbBr_3$ maddesinin HBr içinde çözünürlük grafiği

Termodinamik olarak bakıldığında, tek-kristal oluşumu ve büyümesi, belirli bir sıcaklıkta dar bir konsantrasyon alanında teşvik edilir. Belirli bir sıcaklıkta gerekli öncül miktarı belirlenerek, çoklu çekirdek veya polikristal şeklinde çökme olmadan tek-kristal oluşması amaçlanmıştır. Bu nedenle Şekil 4.1'de gösterilen $CsPbBr_3$ kristallerinin HBr içindeki çözünürlük grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen çözünürlük grafiği, artan sıcaklık ile çözünen $CsPbBr_3$ derişimi arasında doğrusal bir ilişki göstermiştir.



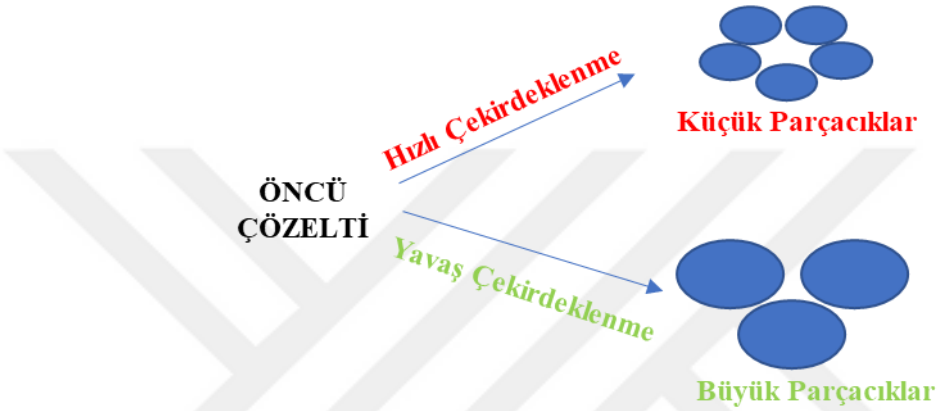
Şekil 4. 1 : $CsPbBr_3$'ün HBr içindeki çözünürlük eğrisi.

4.1.2. Kontrollü sıcaklık düşürme parametresi

Tek-kristallerin boyutunu ve kalitesini etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler başlangıç maddelerinin oranı, sıcaklık ve soğutma hızıdır.

Yüksek soğutma hızları, hızlı çekirdeklenmeyi tetiklerken daha düşük soğutma hızlarında çekirdeklenme kinetik olarak yavaşlar. Şematik olarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Literatürde 0.033 °C dk^{-1} [105] ve 0.006 °C dk^{-1} [53] soğutma hızlarında soğutma yapılmıştır. Literatür ile karşılaştırıldığında daha yavaş olan 0.005 °C dk^{-1} soğutma hızında, çoklu çekirdek oluşumu engellenmiş ve çok daha az çekirdek oluşumu gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 2 : Soğutma hızının etkisinin şematik gösterimi.

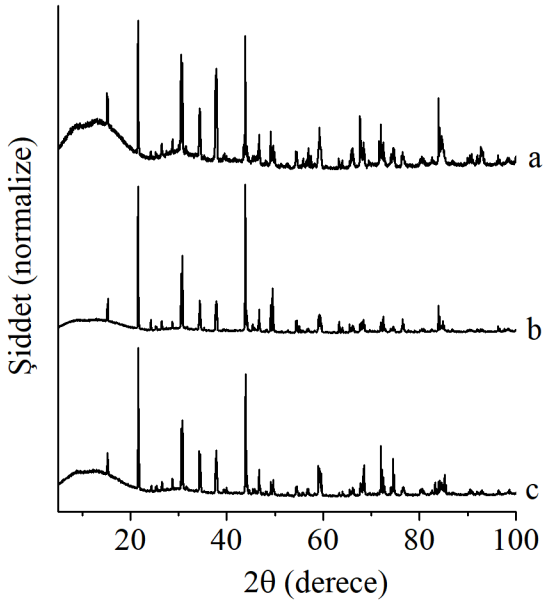
4.1.2.1. Başlangıç oranının etkisi

$PbBr_2$-CsBr bileşimlerinin faz diyagramı $CsPb_2Br_5$, $CsPbBr_3$ ve Cs_4PbBr_6 oluşumunu destekler [22]. Stokiyometri, $CsPbBr_3$'ün spesifik oluşumunu sağlamak ve diğer tüm fazları bastırmak için tam olarak tasarlanmalıdır. Cs/Pb oranının arkasındaki kimya, ilgili iyon veya iyon komplekslerinin çözünürlüğüne dayanmaktadır. İstenen bileşim fazına, yani $CsPbBr_3$'e ulaşmak için sulu koşullarda nispeten daha yüksek çözünürlüğe sahip olan Cs iyonlarının molar miktarının (55 g / 100 mL su (20 °C)), sulu koşullarda nispeten daha az çözünür Pb iyonlarından (0.973 g / 100 mL (20 °C)) daha yüksek olması gerekir. Cs/Pb oranı 1, 1.3 ve 1.5 olarak test edilmiştir.

XRD desenleri farklı başlangıç oranlarına ait tek-kristal yapılarının benzer olduğunu göstermiştir. Buna karşılık farklı başlangıç oranlarına ait XRF sonuçları değerlendirildiğinde tek-kristaldeki Cs ve Pb oranının 1'e çok yakın olduğu, fakat başlangıç oranındaki Cs miktarı arttıkça yapıda belirgin bir şekilde Cs fazlalığı olduğu görülmüştür. Farklı başlangıç oranlarına ait XRF sonuçları ve XRD desenleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 : HBr içinde hazırlanan CsBr-$PbBr_2$ öncül çözeltilerinin farklı Cs/Pb başlangıç oranları ile elde edilen tek-kristallere ait XRF sonuçları.

Cs/Pb	Element	%Mol
1	Cs	17.36
	Pb	18.63
	Br	63.23
1.3	Cs	20.64
	Pb	17.83
	Br	60.99
1.5	Cs	13.4
	Pb	11.8
	Br	58.1

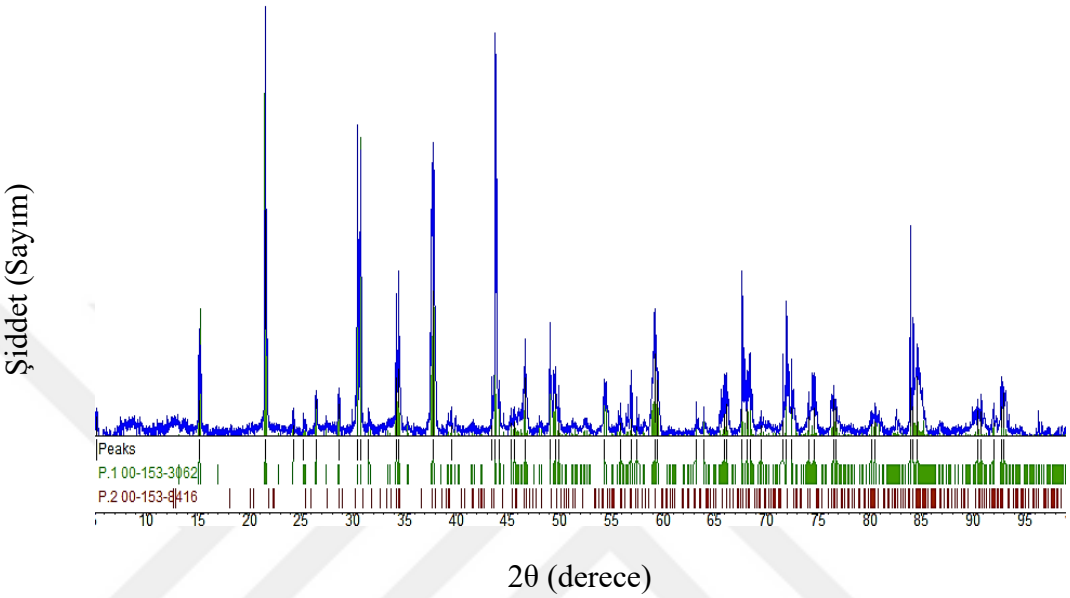


Şekil 4. 3 : HBr içinde hazırlanan CsBr-$PbBr_2$ öncül çözeltilerinin farklı Cs/Pb başlangıç oranları ile elde edilen tek-kristallerine ait XRD desenleri. a) Cs/Pb: 1.5, b) Cs/Pb: 1.3, c) Cs/Pb: 1.

Cs/Pb oranı 1.5 olan yapıdaki Cs fazlalığının doğruluğunu araştırmak için QualX yazılımı ile eşleştirme yapılmıştır. Şekil 4.4'de gösterilmiştir. QualX analizi ile XRD deseninin COD [109] veri tabanındaki 00-153-3062 kart numaralı ortorombik $CsPbBr_3$ fazı ile iyi uyum sağladığı görülmüştür [110]. Buna karşılık Cs_4PbBr_6 kristal fazı tespit edilememiştir. Böylelikle yapıdaki Cs fazlalığının XRD ile tespit edilemeyecek kadar az olduğu doğrulanmıştır.

Farklı başlangıç oranları kullanılmasına rağmen elde edilen tek-kristaller $CsPbBr_3$ yapısında oldukları tespit edilmiştir. Fakat farklı deneysel koşullar düşünüldüğünde (sıcaklık gibi), sulu koşullarda nispeten daha yüksek çözünürlüğe sahip olan Cs

iyonlarının çözelti halinde kalma ihtimalinin daha yüksek olacağı varsayımıyla molar miktarının daha yüksek olması gerekmektedir. Bunun yanı sıra XRD ve XRF sonuçları Cs/Pb oranı 1.5 olduğu durumda istenilen $CsPbBr_3$ yapısına işaret etmektedir. Dolayısıyla, farklı koşullarda ve her şartta $CsPbBr_3$ fazının oluşumunu sağlamak adına Cs/Pb oranı 1.5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 4 : HBr içinde öncü çözeltideki Cs/Pb oranının 1.5 olduğu koşullarda elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristal yapısına ait toz-XRD faz analizi [110].

4.1.2.2. Sıcaklık aralığı etkisi

Sıcaklığın ve sıcaklık aralığının kristal boyutuna ve kalitesine etkisini incelemek için farklı sıcaklık aralıkları test edilmiştir: 80 °C → 40 °C, 80 °C → 26 °C, 60 °C → 40 °C ve 60 °C → 26 °C. Elde edilen ürünler Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

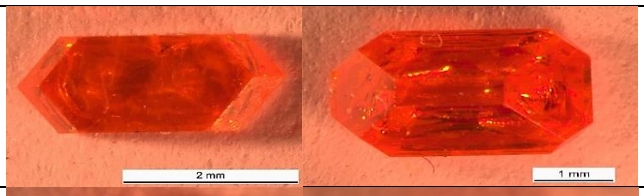
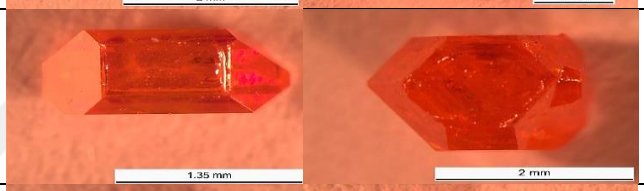
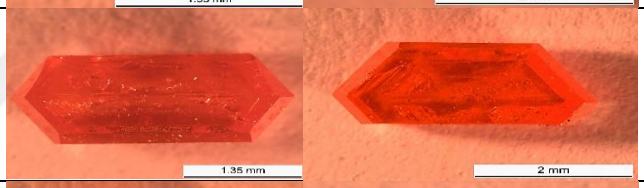
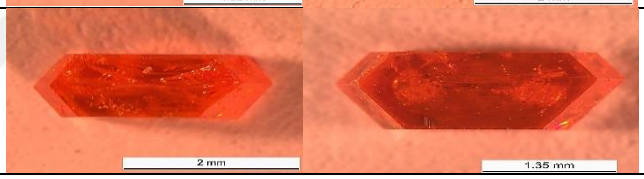
Kontrollü soğutma koşullarında elde edilen 2-3 mm boyutlarındaki kristaller hekzagonal-kübik morfolojiye ve keskin sınırlara sahiptir.

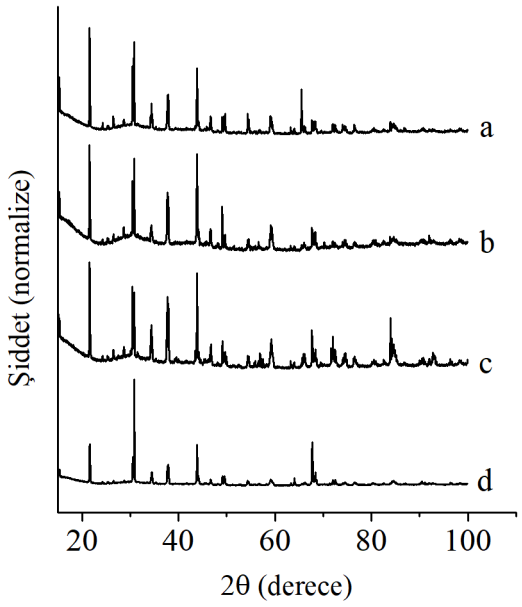
Kontrollü soğutma koşullarında, sıcaklık aralığı küçük olduğunda (80 °C → 40 °C, 60 °C → 40 °C) çekirdeklenmenin daha kontrol edilebilir olduğu görülmüştür. Sıcaklık aralığı arttıkça (80 °C → 26 °C, 60 °C → 26 °C) çekirdeklenmeyi kontrol etmek daha zor hale gelmiş ve yaklaşık 1 mm boyutunda birçok küçük kristal gözlemlenmiştir.

Farklı sıcaklık aralıklarının kristal yapı üzerindeki etkisi Şekil 4.5'de verilen XRD grafikleri ile incelenmiştir. Farklı sıcaklık ve sıcaklık aralıkları kristal boyutunu etkilemiştir fakat kristal yapıda bir değişiklik gözlenmemiştir, XRD desenleri

örtüşmekte fakat şiddet bakımından farklılıklar görülebilmektedir. Bu farklılıklar elde edilen kristallerin kristalografik yönelimleri ile ilgilidir. Ölçüm esnasında kristalografik yönelime bağlı olarak desendeki miller indis şiddetleri değişiklik gösterebilir.

Çizelge 4. 2 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri.

Sıcaklık	Süre	$CsPbBr_3$ Tek-Kristali
80 °C → 40 °C	5 gün	
80 °C → 26 °C	7 gün	
60 °C → 40 °C	3 gün	
60 °C → 26 °C	5 gün	



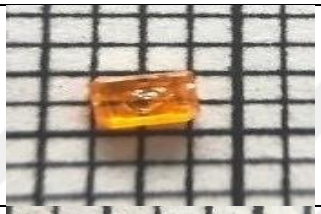
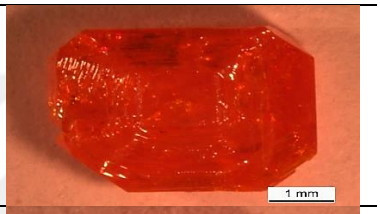
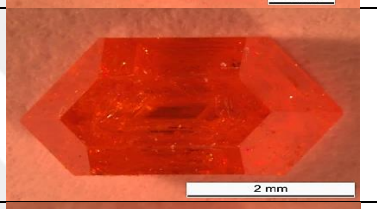
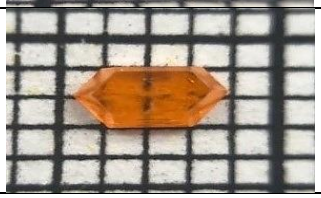
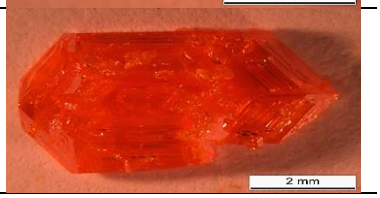
Şekil 4. 5 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristaline ait XRD desenleri. a) 60 °C → 26 °C, b) 60 °C → 40 °C, c) 80 °C → 40 °C, d) 80 °C → 26 °C.

4.1.2.3. Tohumlama etkisi

Tohum kullanılmadığında kap yüzeyindeki toz veya kusurlar tohum görevi göreceğinden, yüksek kaliteli tek-kristaller yetiştirmek için tohum kullanmak önemlidir.

Elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin büyütülmesi için tohumlama yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4. 3 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında eklenen tohum ve oluşan $CsPbBr_3$ tek-kristalleri.

Sıcaklık	Süre	Eklenen Tohum	$CsPbBr_3$ Tek-Kristali
80 °C → 40 °C	5 gün		
60 °C → 40 °C	3 gün		
80 °C → 26 °C	7 gün		
60 °C → 26 °C	5 gün		

80 °C'den 40 °C'ye soğutulduğunda 2 mm x 2 mm x 1 mm boyutundaki bir tohum sadece 5 gün içinde 5 mm x 5 mm x 2 mm boyutuna ulaşmıştır ve bu da günde ortalama 9.2 mm^3 büyümeye karşılık gelmektedir. 60 °C'den 40 °C'ye soğutulduğunda 1 mm x 2 mm x 1 mm boyutundaki bir tohum 3 günde 2 mm x 4 mm x 1 mm boyutuna ulaşmıştır (2 mm^3 $gün^{-1}$). 80 °C'den 26 °C'ye soğutulduğunda 2 mm x 3 mm x 1 mm boyutundaki bir tohum 7 günde 3 mm x 4 mm x 2 mm boyutuna ulaşmıştır (2.6 mm^3 $gün^{-1}$). 60 °C'den 26 °C'den soğutulduğunda 2 mm x 4 mm x 1 mm boyutundaki bir tohum 5 günde 4 mm x 5 mm x 1 mm boyutuna ulaşmıştır (2.4 mm^3 $gün^{-1}$). Bir günde

ortalama büyüme boyutları karşılaştırıldığında, en hızlı büyüme koşulu öncü çözeltinin 80 °C'den 40 °C'ye soğutulduğu durumda gözlemlenmiştir.

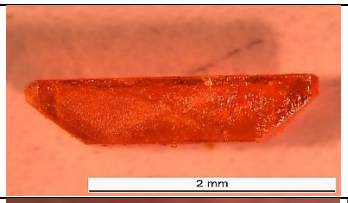
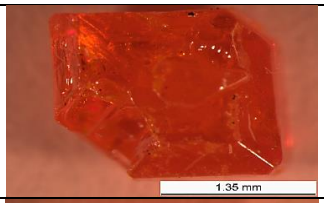
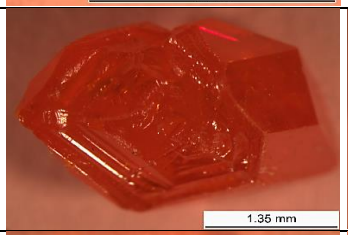
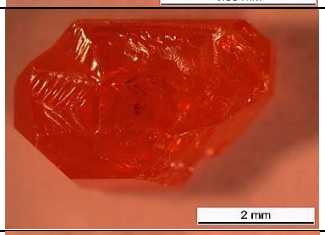
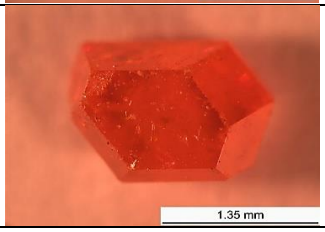
Tek-kristal düşük sıcaklık aralıklarında (80 °C → 40 °C, 60 °C → 40 °C) eklenen tohumun morfolojisine benzer şekilde büyürken sıcaklık aralığı arttıkça (80 °C → 26 °C, 60 °C → 26 °C) üst üste ve düzensiz bir büyüme gözlemlenmiştir.

Kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında yüksek başlangıç sıcaklıklarda eklenen tohum dışında şişenin dibinde birçok çekirdek kristalinin, (yaklaşık 1 mm boyutunda) başka bir deyişle yabancı çekirdeklenmenin olduğu gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda yabancı çekirdeklenme miktarı, yüksek sıcaklıklara göre daha azdır.

4.1.3. Sabit sıcaklık parametresi

Belirli bir sıcaklıkta gerekli öncül miktarı çözünürlük grafiği ile belirlenmiştir. Cs/Pb oranı 1.5 olarak belirlenen öncü çözelti 10 gün boyunca 80 °C, 60 °C ve 40 °C'de sabit tutulmuştur. Sabit sıcaklık yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4. 4 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) sabit sıcaklık koşullarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri.

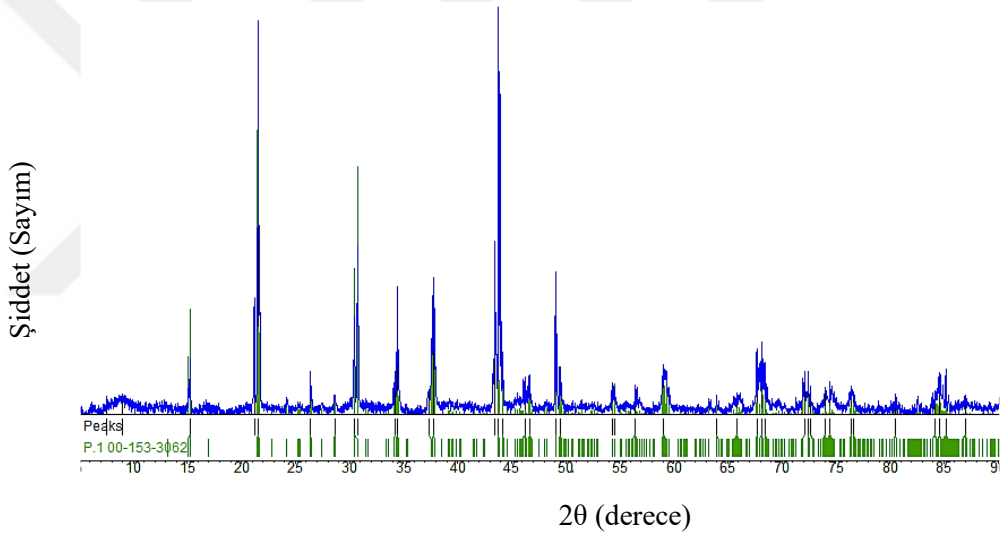
Sıcaklık	Süre	$CsPbBr_3$ Tek-Kristali	
80 °C	10 gün		
60 °C	10 gün		
40 °C	10 gün		

80 °C, 60 °C ve 40 °C sabit sıcaklık deneylerinde ortalama olarak 3 mm'lik boyutlarda $CsPbBr_3$ tek-kristalleri elde edilmiştir. Kristal morfolojilerinin hekzagonal şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Nispeten yüksek sıcaklıklarda (60 °C ve 80 °C), iyonların

daha yüksek difüzyon hızları nedeniyle tek-kristal kusurlarının görsel olarak belirgin hale geldiği görülmüştür. 40 °C'de nispeten daha düşük termal enerji nedeniyle elde edilen tek-kristalin çok daha az kusurlu ve berrak olduğu gözlemlenmiştir.

Kontrollü sıcaklık düşürme ve sabit sıcaklık koşulları oluşan çekirdek sayısı açısından karşılaştırıldığında, sabit sıcaklık koşullarında çok daha az $CsPbBr_3$ çekirdeği (yaklaşık 4 ila 5) oluştuğu gözlenmiştir. Dolayısıyla, sabit sıcaklık koşullarında çekirdeklenme daha kontrol edilebilir olduğu gözlemlenmiştir.

60 °C'de sabit sıcaklık koşullarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali için Şekil 4.6'da QualX yazılımı ile eşleştirme yapılmış, eşleşme sonucu desenin COD veritabanındaki [109] 00-153-3062 kart numaralı ortorombik $CsPbBr_3$ fazı ile uyumlu olduğu görülmüştür [110].



Şekil 4. 6 : HBr içinde 60 °C'de sabit sıcaklıkta (öncü çözelti Cs/Pb oranı = 1.5) elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristal yapısına ait XRD (toz) faz analizi [110].

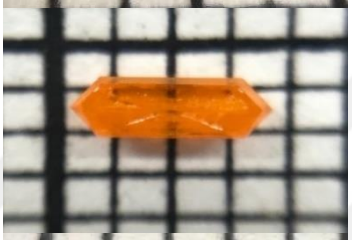
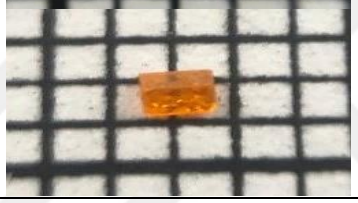
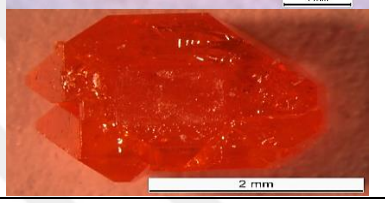
4.1.3.1. Tohumlama etkisi

Sabit sıcaklık koşullarında öncü çözeltiye $CsPbBr_3$ tek-kristali eklenerek büyümesi sağlanmıştır. Elde edilen ürünler Çizelge 4.5'de gösterilmektedir.

80 °C sabit sıcaklıkta 1 mm x 1 mm x 1 mm boyutlarındaki tohum, 10 günde 3 mm x 3 mm x 2 mm boyutuna büyümüştür ve bu da günde 1.7 mm^3 büyümeye karşılık gelmektedir. 60 °C sabit sıcaklıkta 1 mm x 3 mm x 1 mm boyutundaki tohum, 10 günde 3 mm x 5 mm x 1 mm boyutuna ulaşmıştır (1.2 mm^3 $gün^{-1}$). 40 °C sabit sıcaklıkta 1 mm x 1 mm x 1 mm boyutundaki tohum, 10 günde 2 mm x 2 mm x 1 mm

boyutuna ulaşmıştır (0.3 mm^3 $gün^{-1}$). Bir günde ortalama büyüme boyutları karşılaştırıldığında, en hızlı büyüme koşulu öncü çözeltinin 10 gün boyunca 80 °C'de sabit tutulduğu durumda gözlemlenmiştir.

Çizelge 4. 5 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) sabit sıcaklık koşullarında eklenen tohum ve elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalleri.

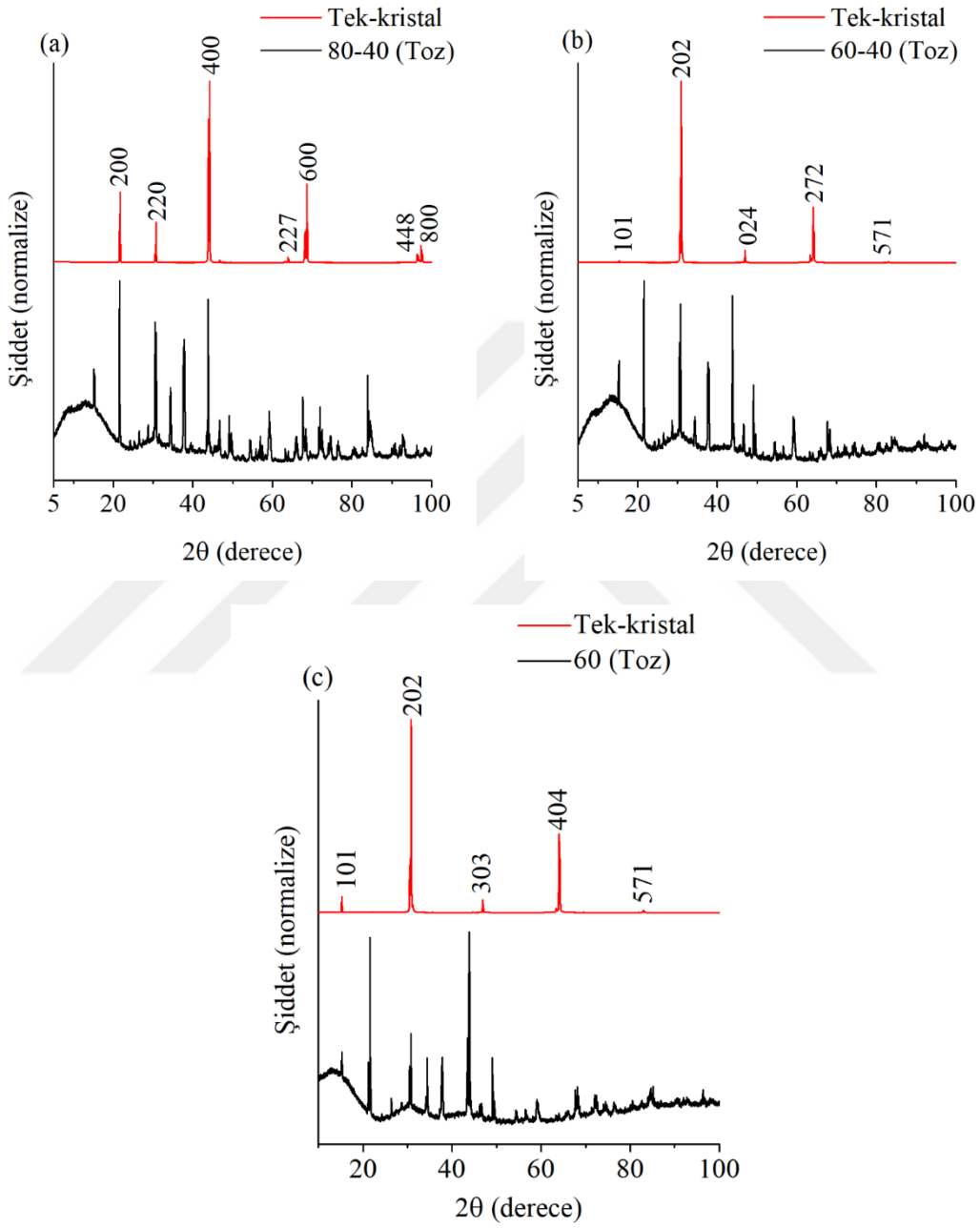
Sıcaklık	Süre	Eklenen Tohum	$CsPbBr_3$ Tek-Kristali
80 °C	10 gün		
60 °C	10 gün		
40 °C	10 gün		

Sabit sıcaklık koşullarında tohum eklenen öncü çözeltilerde yabancı çekirdeklenme gözlemlenmeden, eklenen tohumun morfolojisine benzer şekilde büyüme gözlemlenmiştir.

Kontrollü sıcaklık düşürme ve sabit sıcaklık koşullarını karşılaştırırsak, iki durumda da eklenen tohumun morfolojisine benzer şekilde büyüme gözlemlenmiştir. Kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında eklenen tohum haricinde yabancı çekirdeklenme gözlenirken, sabit sıcaklık koşullarında sadece eklenen tohum büyümüştür, yabancı çekirdeklenme tespit edilmemiştir. Kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında yabancı çekirdeklenme görünmesine rağmen günde 9.2 mm^3 büyüme gözlenirken, sabit sıcaklık koşullarında günde en fazla 1.7 mm^3 büyüme gözlenmiştir. Sabit sıcaklık koşullarında daha kontrollü büyüme gözlemlenmiştir, fakat kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında büyümenin daha hızlı olduğu görülmüştür.

4.1.4. Tek kristallerin büyüme yönelimi

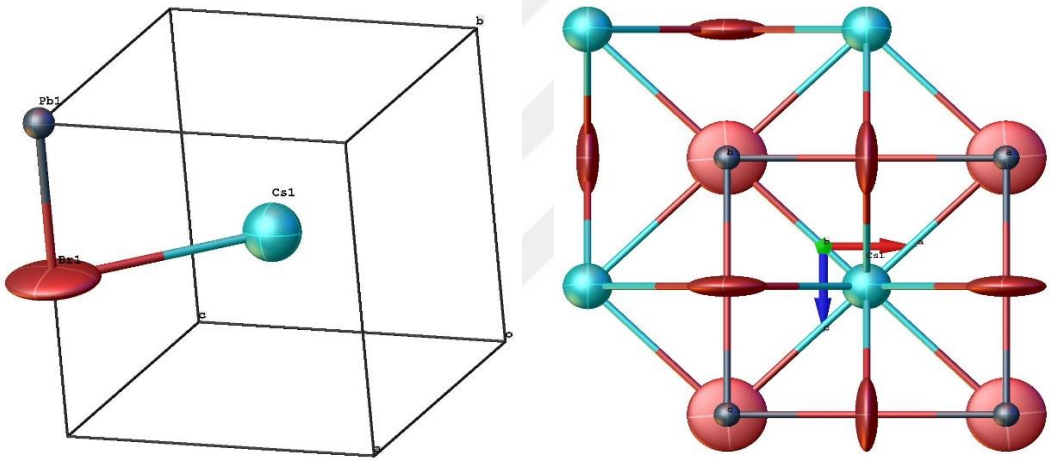
Tohumlama yöntemi ile büyütülen çekirdeklerin kristalografik yapısını belirlemek için toz haline getirilmeden XRD ölçümü yapılmıştır. Toz ve tek-kristal şeklindeki yapıların XRD desenleri Şekil 4.7'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4. 7 : HBr içinde (Cs/Pb oranı 1.5) **(**a) 80 °C'den 40 °C'ye kontrollü sıcaklık düşürme ile elde edilen çekirdeğin kristal ve toz XRD desenleri (b) 60 °C'den 40 °C'ye kontrollü sıcaklık düşürme ile elde edilen çekirdeğin tek-kristal ve toz XRD desenleri (c) 60 ºC'de sabit sıcaklık ile elde edilen çekirdeğin kristal ve toz XRD desenleri.

80 ^{o}C ‘de ve 60 ^{o}C ‘de farklı büyüme karakteristikleri gözlemlenmiştir. 80 ^{o}C ‘den 40 ^{o}C ’ye soğutulan öncü çözeltiden elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali {200} yüzeylerine sahipken, 60 ^{o}C ’den 40 ^{o}C ‘ye soğutulan öncü çözeltiden elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali {101} yüzeylerine sahiptir. Sabit 60 ^{o}C ve 60 ^{o}C’den 40 ^{o}C’ye kontrollü soğutma koşullarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin benzer {101} yüzeylerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı başlangıç sıcaklığı, benzer kristalografik yönelimlerle sonuçlanmıştır. Farklı sıcaklıkların kristal yapıda bir değişikliğe neden olmadığı, fakat kristal yönelimlerini etkilediği sonucuna varılmıştır.

Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek kristalinin tek-kristal XRD ile ölçülmü yapılmıştır. Tek-kristal XRD sonuçlarına göre elde edilen yapı Şekil 4.8’de gösterilmektedir.

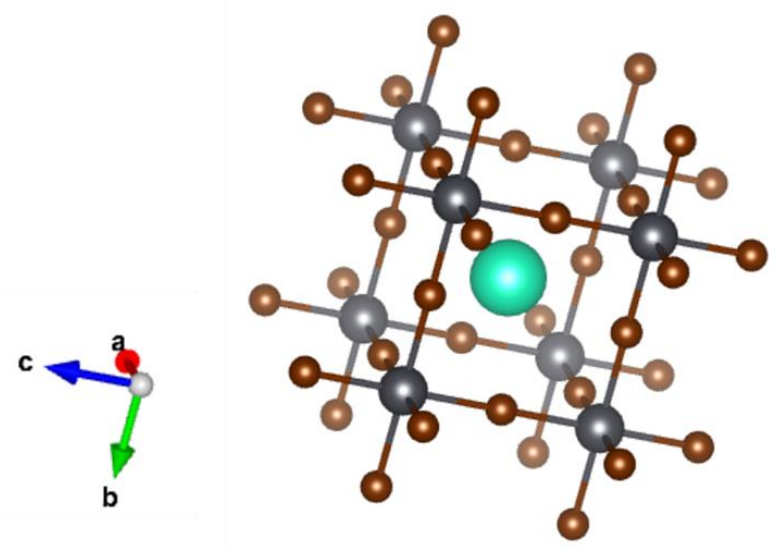


(a) (b)

Şekil 4. 8 : (a) Birim hücrede Cs, Pb ve Br atomlarının konumları, (b) Tek-kristal XRD sonuçlarına göre $CsPbBr_3$ yapısı.

Şekil 4.8 (a), birim hücredeki Cs, Pb ve Br konumlarını göstermektedir. Cs, Pb ve Br sırasıyla mavi, gri ve turuncu renk ile gösterilmektedir. Şekil 4.8 (b), 3 boyutlu $CsPbBr_3$ tek-kristal yapısını göstermektedir.

Vesta programı ile çizilmiş $CsPbBr_3$ tek-kristal yapısı Şekil 4.9’da gösterilmektedir.



Şekil 4. 9 : Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ yapısı.

Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin kafes parametreleri ve uzay grubu Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

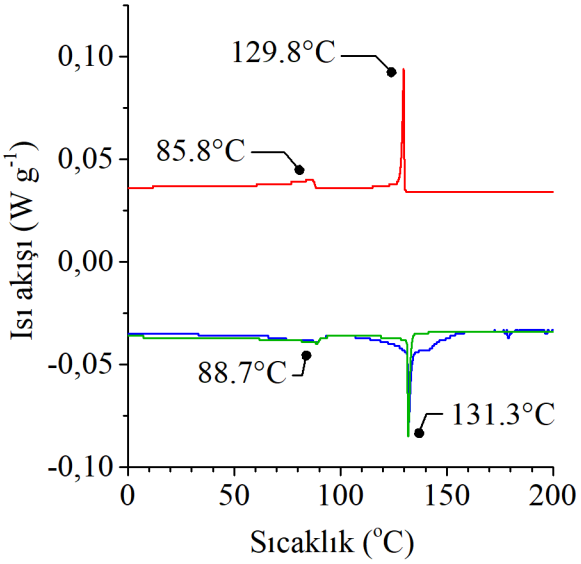
Çizelge 4. 6 : $CsPbBr_3$ tek-kristaline ait tek-kristal XRD verileri.

Basit Formül	$CsPbBr_3$
Formül ağırlığı	579.83
Sıcaklık	293 K
Kristal sistem	Kübik
Uzay grubu	Pm-3m
a/Å	5.8360
b/Å	5.8360
c/Å	5.8360
α/º	90
β/º	90
γ/º	90
Hacim/Å^3	198.77
Yoğunluk g/cm^3	4.844
Kristal boyutu/ mm^3	0.5 x 0.4 x 0.36
Işıma	Mo Kα (λ = 0.71073)

Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali, tek-kristal XRD ile analiz edilmiştir. Oda sıcaklığında ortorombik yapıya sahip olduğu bilinen $CsPbBr_3$, tek-kristal XRD sonuçlarına göre kübik yapıda saptanmıştır. Ölçüm süresinin uzunluğundan kaynaklı, $CsPbBr_3$ tek-kristalinin X-ışınına uzun süre maruz kalarak ısındığı ve faz geçişinin gerçekleştiği düşünülmektedir.

4.1.5. Tek-kristallerin yapısal (kristal faz) ve optik özellikleri

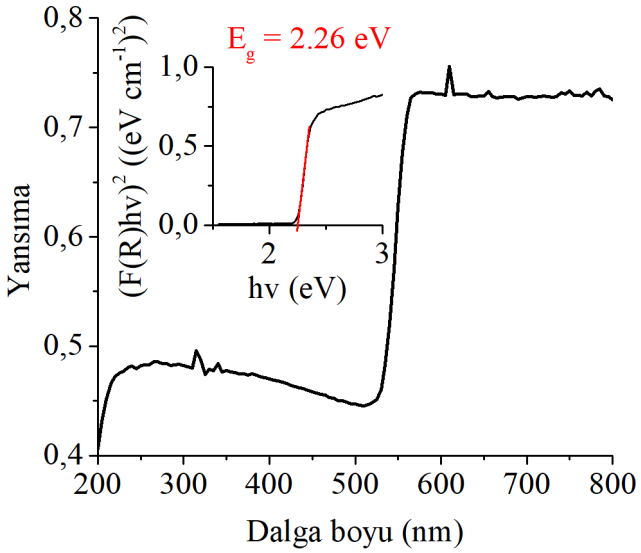
Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristallerinin DSC ölçümü Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4. 10 : Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristaline ait DSC grafiği.

Yapıdaki olası organik kalıntıları gidermek için ilk ısıtma döngüsü (mavi) gerçekleştirilmiştir. İkinci soğutma döngüsü (kırmızı), kübik fazından tetragonal fazına dönüşümünden kaynaklanan belirgin bir tepe noktası (129.8 °C) ve tetragonalden ortorombik fazına dönüşümünden kaynaklanan tepe noktası (85.8 °C) ölçülmüştür. Üçüncü ve son ısıtma döngüsü (yeşil), ikinci döngüde gözlemlenen kristal faz dönüşümleridir (88.7 °C'de ortorombik-tetragonal kristal faz dönüşümü gerçekleşirken 131.3 °C'de tetragonal-kübik faz dönüşümü gerçekleşmiştir) [23].

Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristallerinin UV-Vis dağınık yansıma spektroskopi ölçümleri Şekil 4.11'de verilmektedir. UV-Vis dağınık yansıma grafiklerinin iç kısmına yerleştirilen grafikler Kubelka-Munk dönüşümlü absorpsiyon grafikleridir. Band aralığı, absorpsiyon grafiklerinin doğrusal kısmının x-ekseni ile kesiştiği nokta olarak alınmaktadır. Kontrollü soğutma koşulları ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin band aralığı 2.26 eV olarak hesaplanmıştır. Band aralığının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [51].



Şekil 4. 11 : Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin DR UV-Vis-NIR dağınık yansıma spektroskopi grafiği. İç kısma yerleştirilen Kubelka-Munk dönüşümlü absorpsiyon grafiğidir.

4.2. Antisolvent Buhar Kristalizasyonu Yöntemi

Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi, kristal büyümesi sırasında sıcaklığa nispeten düşük bir bağımlılığa sahiptir. Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi için ana faktörler, solvent, antisolvent ve başlangıç oranı parametreleridir.

Hibrit organik-inorganik perovskitler üzerine yapılan önceki çalışmalarda, en uygun çözücülerin DMF, DMSO ve gama-bütirolakton olduğu bildirilmiştir [56,111–113]. Bu çalışmada standart öncü çözelti, CsBr ve $PbBr_2$'nin DMSO çözücüsü içinde çözünmesiyle hazırlanmıştır, çünkü DMSO çözücüsü, GBL ve DMF'e kıyasla CsBr ve $PbBr_2$ için daha yüksek çözünürlük limitlerine sahiptir.

4.2.1 Antisolvent parametresi

Çalışmada farklı buhar basınçlarına sahip 5 antisolventin (metanol, etanol, diklorometan, asetonitril, toluen) etkisi incelenmiştir. Antisolventlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.2'de açıklanmıştır.

4.2.2. Başlangıç oranı parametresi

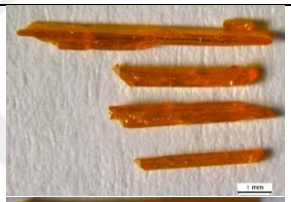
$PbBr_2$ ve CsBr'ün başlangıç mol oranı, DMSO çözücüsünden kristalizasyon için önemlidir. $PbBr_2$ ve CsBr başlangıç maddelerinin oranları dikkatle ayarlanmazsa $CsPbBr_3$ ve Cs_4PbBr_6 aynı anda oluşma eğilimindedir [22,51]. Başlangıç

maddelerinden $PbBr_2$'nin DMSO'daki çözünürlüğü CsBr'den daha fazladır. Pb iyonları daha çok çözündüğünden dolayı daha zor çökecektir. Bu nedenle miktarının daha fazla olması gerekir. Bu çalışmada farklı Pb/Cs oranları (1, 1.3, 1.5) denenmiştir.

Literatürde Pb/Cs oranı 1 seçildiğinde beklenmedik bir ürün olan Cs_4PbBr_6'nın görünümünü ortadan kaldırmak için doymuş çözeltiyi metanol ile titre etmişlerdir [1,6]. Bu çalışmada metanol ile titrasyon işlemi yerine başlangıç oranları değiştirilerek Cs_4PbBr_6 ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır.

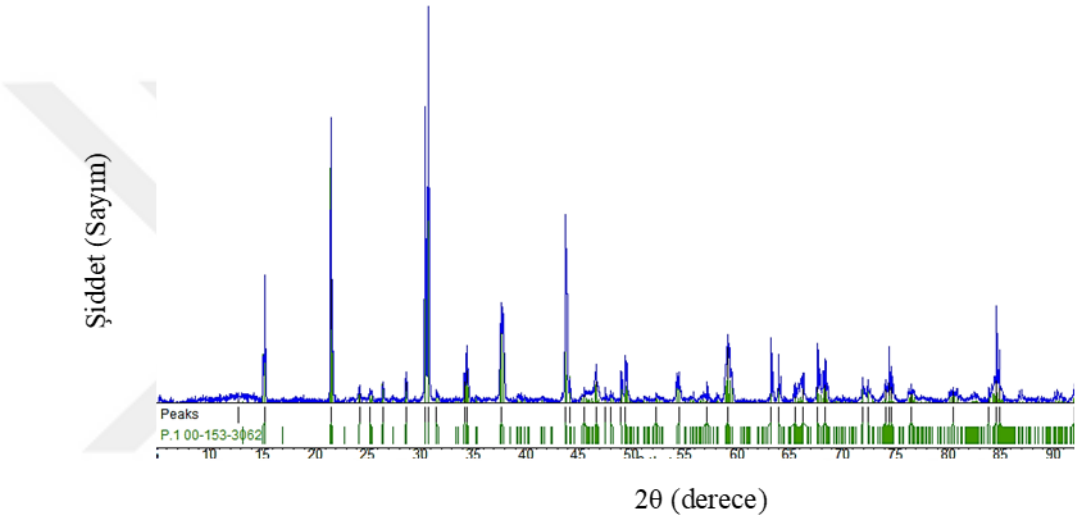
Pb/Cs oranı 1.5 seçilerek antisolvent etkisi incelenmiştir. Elde edilen ürünler Çizelge 4.7'de verilmiştir. Ürünler molariteye bağlı olarak 3-5 gün arasında oluşmuştur.

Çizelge 4. 7 : Pb/Cs oranı 1.5 olduğunda farklı molarite ve antisolventlerde elde edilen ürünler.

Antisolvent	0.75 M	0.55 M	0.35 M
MeCN			
MeOH			
EtOH			
DCM			
Toluen			

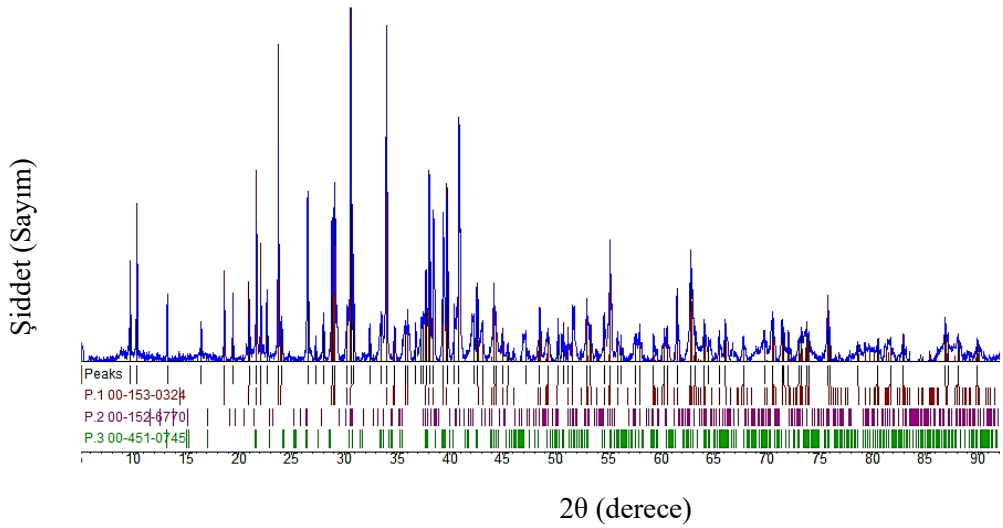
Dielektrik sabiti çözücü olarak kullanılan DMSO'ya (46.7) en yakın olan MeCN (37.5) antisolvent olarak kullanıldığında sadece istenen faz turuncu renkli $CsPbBr_3$ oluşumu gözlenmiştir. $CsPbBr_3$'e ait XRD deseni Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Antisolvent olarak MeOH kullanıldığında yüksek molaritelerde (0.75 M) beyaz renkli $PbBr_2$-DMSO kompleksi gözlenmiştir. Şekil 4.12'de $PbBr_2$-DMSO yapısının XRD deseni

gösterilmiştir. Dielektrik sabiti MeCN ve MeOH'den daha düşük olan EtOH (24.6) antisolvent olarak kullanıldığında $CsPbBr_3$ fazının yanında baskın olarak $PbBr_2$-DMSO kompleksi gözlemlenmiştir. Düşük dielektrik sabiti, yüksek buhar basıncına sahip olan DCM antisolvent olarak kullanıldığında difüzyonun hızlı olmasından dolayı yüksek molaritelerde polikristal şeklinde çökelme gözlenmiştir. Düşük dielektirik sabiti ve düşük buhar basıncına sahip toluen antisolvent olarak kullanıldığında ise sarı renkli Cs_4PbBr_6 çöktüğü görülmüştür ve düşük molaritelerde (0.35 M) kristal oluşumu görülmemiştir. Cs_4PbBr_6 yapısına ait XRD deseni Şekil 4.14'de ve XRF verileri Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.



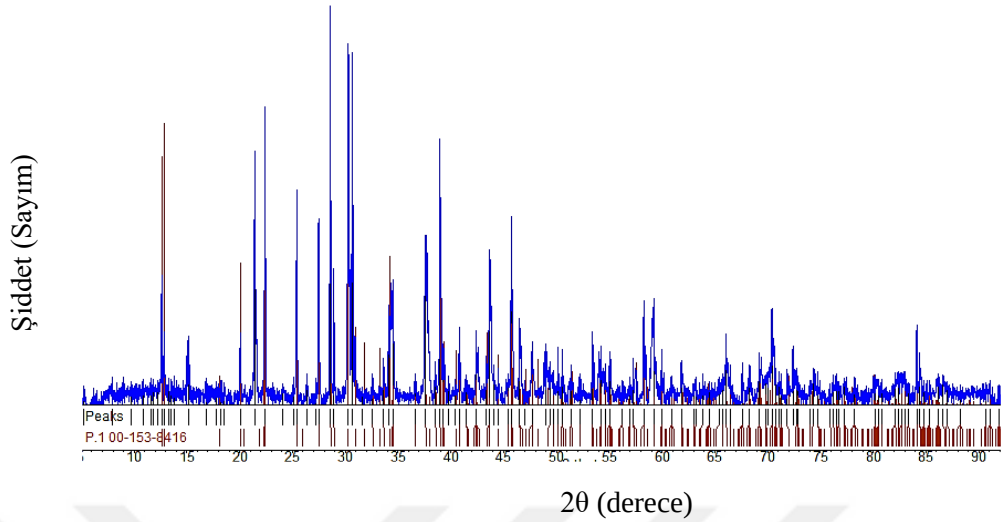
Şekil 4. 12 : DMSO içinde (Pb/Cs oranı 1.5) antisolvent olarak asetonitril kullanıldığında elde edilen turuncu faza ait XRD deseni.

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi 00-153-3062 kart numaralı ortorombik $CsPbBr_3$ ile iyi uyum sağlamıştır [110].



Şekil 4. 13 : Beyaz faza ait XRD deseni.

Şekil 4.13'de görüldüğü gibi 00-153-0324 kart numaralı $PbBr_2$ fazı ve 00-433-2259 kart numaralı kurşun oksit bromür fazı ile uyum sağlamıştır.



Şekil 4. 14 : Sarı faza ait XRD deseni.

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi 00-153-8416 kart numaralı trigonal Cs_4PbBr_6 ile iyi uyum sağlamıştır [110].

Çizelge 4. 8 : $CsPbBr_3$ ve Cs_4PbBr_6 yapılarına ait XRF sonuçları.

Yapı	Element	% Mol
$CsPbBr_3$	Cs	20.82
	Pb	17.23
	Br	59.35
Cs_4PbBr_6	Cs	28.46
	Pb	9.36
	Br	60.94

Pb/Cs oranı 1.5 olarak seçildiğinde fazla $PbBr_2$'nin DMSO ile kompleks oluşturduğu görülmüştür. $PbBr_2$-DMSO kompleksini ortadan kaldırmak için Pb/Cs oranı 1.3 olarak seçilmiştir. Pb/Cs oranı 1.3 seçilerek antisolvent etkisi incelenmiştir. Elde edilen ürünler Çizelge 4.9 'da gösterilmiştir. Ürünler molariteye bağlı olarak 3-5 gün arasında oluşmuştur.

Çizelge 4. 9 : Pb/Cs oranı 1.3 olduğunda farklı molarite ve antisolventlerde elde edilen ürünler.

BO-1.3	0.75 M	0.55 M	0.35 M
MeCN			
MeOH			
EtOH			
DCM			
Toluen			

Başlangıç oranı 1.5 ve antisolvent olarak metanol kullanıldığında yüksek molaritelerde oluşan $PbBr_2$-DMSO kompleksi, başlangıç oranı 1.3 olarak seçildiğinde ortadan kalkmıştır. Fakat antisolvent olarak EtOH kullanıldığında oluşan $PbBr_2$-DMSO kompleksi sadece düşük molaritede (0.35 M) ortadan kalkmıştır.

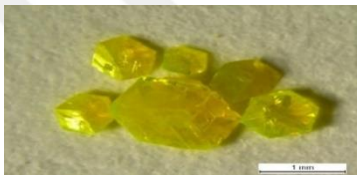
Uygun antisolvent bulmak deneme-yanılma gibi görünse de, test edilen antisolventler arasında, en yüksek dielektrik sabitleri, $CsPbBr_3$ oluşumunu desteklemiştir. MeCN ve MeOH, DMSO'ya en yakın dielektrik sabitlerine sahiptir. Düşük dielektrik sabitine sahip antisolventlerin eklenmesinin genellikle Cs_4PbBr_6 bileşiğinin tercih edilen çökelmesine yol açtığı görülmüştür [22].

4.2.3. Buhar basıncının etkisi

Dielektrik sabiti DMSO'ya yakın olan MeCN ve MeOH antisolvent olarak kullanıldığında istenen faz $CsPbBr_3$ oluşmuştur. Fakat kristaller difüzyon hızından

dolayı birbiri üzerinde büyümüştür. Difüzyon hızını azaltabilmek için buhar basıncı yüksek antisolventlerin buhar basıncı azaltılmaya çalışılmıştır. Buhar basıncını azaltmak için antisolvente DMSO eklenmiştir. Elde edilen ürünler Çizelge 4.10'da verilmiştir. Ürünler molariteye bağlı olarak 3-5 gün arasında oluşmuştur.

Çizelge 4. 10 : Antisolventlerin buhar basıncı azaltıldığında elde edilen ürünler.

Antisolvent		0.75M	0.55M
DCM+DMSO	1.5		
	1.3		
MeCN+DMSO	1.5		
	1.3		
EtOH+DMSO	1.5		
	1.3		

Öncü çözeltideki Pb/Cs oranı 1.5 iken, antisolvent olarak kullanılan asetonitrilin buhar basıncını azaltmak için DMSO eklendiğinde düşük molaritede (0.55 M) ürün oluşumu görülmemektedir. Asetonitril, diklorometan ve etanole DMSO eklenerek buhar basıncı azaltıldığında ve buna bağlı olarak difüzyon hızı azaldığında kinetik olarak kararlı

ürünün sarı renkli Cs_4PbBr_6 olduğu görülmüştür. Metanolün buhar basıncı azaltıldığında elde edilen ürünler Çizelge 4.11'de görülmektedir.

Çizelge 4. 11 : Metanolün buhar basıncı azaltıldığında elde edilen ürünler.

		0.75M	0.55M
MeOH+DMSO	1		
	1.3		
	1.5		

Metanolün buhar basıncı azaltıldığında, diğer antisolventlerin aksine baskın ürün Cs_4PbBr_6 değil $CsPbBr_3$'dür. Öncü çözeltideki başlangıç oranı 1 olduğunda düşük molaritede (0.55 M), C_4PbBr_6 fazı baskındır. Çünkü aprotik çözücüler içinde $PbBr_2$ ve CsBr'ün çözünürlüğü çok farklıdır. Bu nedenle Pb/Cs oranı 1 olduğunda, CsBr ve $PbBr_2$ bakımından zengin bileşikler $CsPbBr_3$ ile çöker [33].

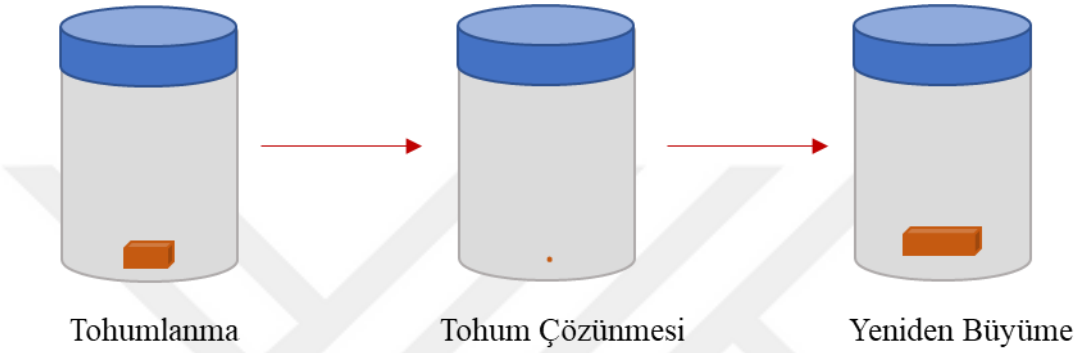
Öncü çözeltideki başlangıç oranı 1.5 olduğunda yüksek molaritelerde (0.75 M) görülen $PbBr_2$-DMSO kompleksi, başlangıç oranı 1.3 olduğunda görülmemiştir. Buna ek olarak çözelti 40 °C'ye ısıtıldığında $PbBr_2$-DMSO kompleksinin çözündüğü görülmüştür.

Antisolvent olarak DMSO eklenerek buhar basıncı azaltılmış metanol kullanıldığında, düzgün morfolojili kristallerin oluştuğu görülmüştür. Başlangıç oranının 1.5 ve molaritenin düşük olduğu koşullarda keskin sınırlara sahip $CsPbBr_3$ tek-kristal oluşumu gözlemlenmiştir.

4.2.4. Tohumlama etkisi

Tohumlama yönteminde tek bir kristal kullanımı ve kristalin yüzeyinin pürüzsüz olması çok önemlidir. Bu nedenle hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen düzgün morfolojili tohum, antisolvent yöntemi ile büyütülmüştür.

Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen tohum, DMSO çözücüsü içine yerleştirildikten sonra tohum yüzeyinde çözünme gözlenmiştir. Şematik olarak Şekil 4.15'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 15 : Eklenen tohum yüzeyinin çözünmesi ve yeniden büyümesinin şematik gösterimi [114].

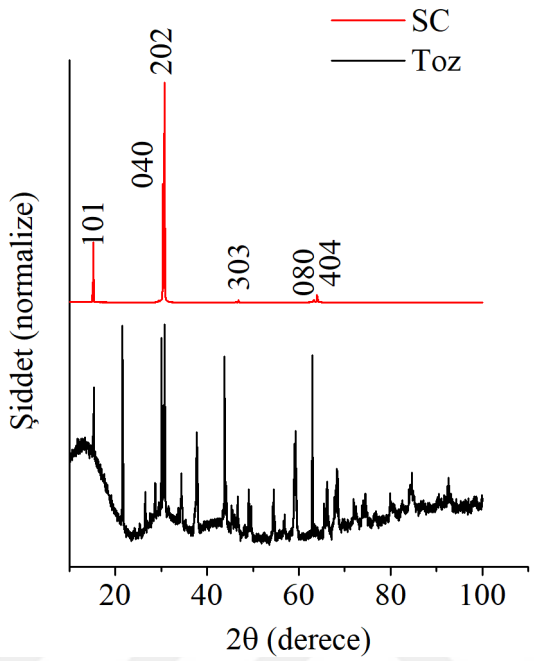
Tohumlama yöntemi ile 4 günde elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali yaklaşık 10 mm x 2 mm x 1 mm boyutuna sahiptir. Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 16 : Tohumlama yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali.

4.2.5. Tek kristallerin büyüme yönelimi

Tohumlama yöntemi ile büyütülen çekirdeklerin kristalografik yapısını belirlemek için toz haline getirilmeden XRD ölçümü yapılmıştır. Toz ve tek-kristal şeklindeki yapıların XRD desenleri Şekil 4.17'de karşılaştırılmıştır.

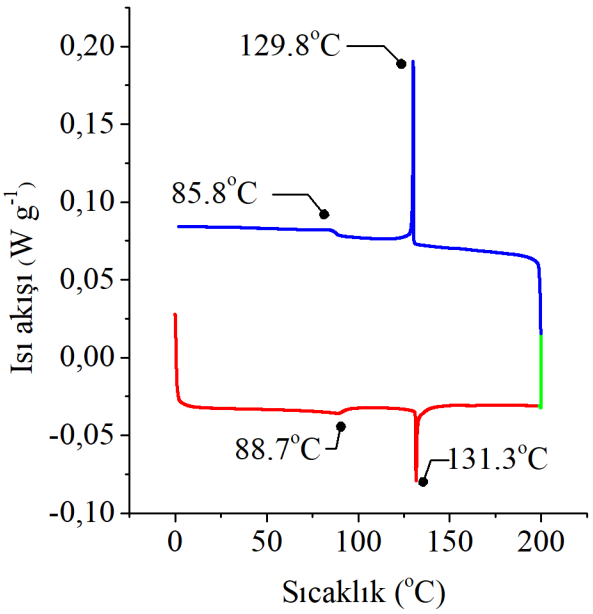


Şekil 4. 17 : DMSO içinde (Pb/Cs oranı 1.5) oda sıcaklığında antisolvent buhar kristalizasyonu ile elde edilen çekirdeğin kristal ve toz XRD desenleri.

Antisolvent buhar kristalizasyonu ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek kristali {101} yüzeylerine sahiptir. Kristal yönelimi sabit 60 ºC ve 60 ºC'den 40 ºC'ye kontrollü soğutma koşullarında elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali ile benzerlik göstermektedir.

4.2.6. Kristal faz ve optik özellikler

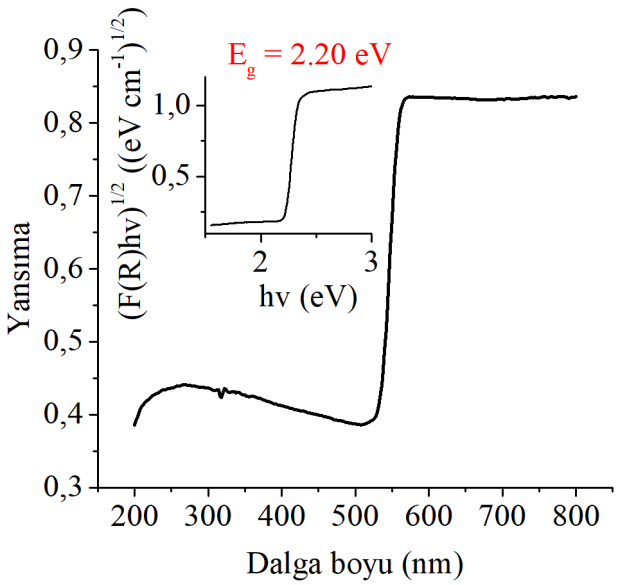
Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristallerinin DSC ölçümü Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4. 18 : Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristaline ait DSC grafiği.

İlk ısıtma döngüsü (kırmızı), tetragonalden ortorombik faza dönüşümden kaynaklanan tepe noktası (88.7 °C) ve kübik fazından tetragonal fazına dönüşümden kaynaklanan tepe noktası (129.8 °C) ölçülmüştür. İkinci soğutma döngüsünde de (mavi), ilk döngüdeki kristal faz dönüşümleri ölçülmüştür [23].

Antisolvent buhar kristalizasyonu ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristallerinin DR UV-Vis dağınık yansıma spektroskopi ölçümleri Şekil 4.19'da verilmektedir. Antisolvent buhar kristalizasyonu ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin band aralığı 2.20 eV olarak hesaplanmıştır. Band aralığının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [51].



Şekil 4. 19 : Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin DR UV-Vis-NIR dağınık yansıma spektroskopi grafiği. İç kısma yerleştirilen Kubelka-Munk dönüşümlü absorpsiyon grafiği.

4.3. Hidrohalik ve AVC yöntemlerinin karşılaştırılması

Hidrohalik çözelti yöntemi ve antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemini tekrarlanabilirlik açısından karşılaştırdığımızda, hidrohalik çözelti yönteminin tekrarlanabilirliği daha iyidir. AVC yönteminde çok sayıda kristal oluştuğu için her tekrarda aynı morfolojide kristal elde etmek daha zordur. AVC yöntemi ile kristaller oda sıcaklığında elde edilebildiği için deney koşulları açısından daha basittir. AVC yöntemi ile kristaller birkaç gün içinde elde edilebilirken, hidrohalik çözelti yönteminde kristal eldesi 1-2 hafta kadar sürmektedir. AVC hızlı kristal büyümesi avantajına sahiptir fakat büyüme hızı kontrolü tatmin edici değildir. Hidrohalik çözelti yöntemi ile hekzagonal-kübik morfolojide kristaller elde edilirken, AVC yöntemi ile ince-uzun yassı morfolojide kristaller elde edilir. Hidrohalik çözelti yöntemi ve AVC yönteminin karşılaştırılması Çizelge 4.12'de özet şeklinde verilmiştir.

Çizelge 4. 12 : Hidrohalik çözelti yöntemi ve AVC yönteminin karşılaştırılması.

	Hidrohalik Çözelti Yöntemi	AVC Yöntemi
Tekrarlanabilirlik	✓	
Uygulanabilirlik		✓
Büyüme hızı	1-2 hafta	Birkaç gün
Kontrol edilebilirlik	✓	
Morfoloji	Hekzagonal-kübik	İnce-uzun yassı

5. SONUÇLAR

Çalışma kapsamında, $CsPbBr_3$ perovskit tek kristallerinin sentezi, hidrohalik çözelti yöntemi ve antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi olmak üzere iki farklı çözelti yöntemi ile incelenmiştir. Literatürde $CsPbBr_3$ tek kristalinin sentez parametrelerini belirleme ile ilgili çalışmalar çok kısıtlıdır. Tez kapsamında $CsPbBr_3$ tek kristalinin sentez parametreleri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Hidrohalik çözelti yönteminde, kontrollü sıcaklık düşürme ve sabit sıcaklık koşulları incelenmiştir. Başlangıç oranının ve sıcaklık aralığının $CsPbBr_3$ tek kristalinin kalitesi ve boyutu üzerine etkileri araştırılmıştır. $CsPbBr_3$ tek kristalinin boyutunu arttırmak için tohumlama yöntemi kullanılmıştır. Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde, başlangıç maddelerinin iyi çözünürlük sergilediği DMSO çözücüsü kullanılarak metanol, etanol, diklorometan, toluen ve asetonitril olmak üzere 5 farklı antisolventin nihai ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir. Antisolventin buhar basıncının azaltılmasının tek-kristal morfolojisi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen çekirdeğin, antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile büyümesi incelenmiştir. Elde edilen $CsPbBr_3$ tek kristalleri farklı karakterizasyon metotları (XRD, XRF, DSC, DR UV-Vis-NIR) ile karakterize edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir.

- Tek kristal oluşumu ve büyümesi, belirli bir sıcaklıkta dar bir konsantrasyon alanında teşvik edilir. Bu nedenle HBr'deki $CsPbBr_3$ kristalleri için çözünürlük grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen çözünürlük grafiği, artan sıcaklıkla $CsPbBr_3$ konsantrasyonunun doğrusal bir ilişkisini göstermiştir. Belirli bir sıcaklıkta gerekli öncül miktarının belirlenmesi ile çoklu çekirdek ve polikristal oluşumu önlenmiştir.
- Hidrohalik çözelti yönteminde kontrollü sıcaklık düşürme ve sabit sıcaklık koşullarında çözelti (çözünme)-çekirdeklenme-(çökelme) sınırında tek kristal büyütme deneyleri yapılmıştır. Kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında, 0.005 °C dk^{-1} soğutma hızı uygulanmış ve çoklu çekirdek oluşumu engellenmiştir. Başlangıç oranı (Cs/Pb), $CsPbBr_3$'ün spesifik oluşumunu sağlamak ve diğer tüm fazları (Cs_4PbBr_6, Cs_2PbBr_5) bastırmak için 1.5 olarak seçilmiştir.

Başlangıç oranı 1.5 seçildiğinde XRF sonuçları yapıda Cs fazlalığı olduğunu gösterse de yapılan XRD analizlerinde Cs fazlalığı gözlenmemiştir. XRD cihazının tespit limiti göz önünde bulundurulduğunda, yapıda Cs fazlalığı olsa da XRD ile tespit edilemeyecek kadar az olduğu sonucuna varılmıştır. Kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında sıcaklık aralığının kristal yapı üzerindeki etkisi XRD ile incelenmiş ve değişim olmadığı görülmüştür. Sıcaklık aralığının çekirdek sayısını ve kristal boyutunu etkilediği saptanmıştır. Düşük sıcaklık aralıklarında (80 °C→40 °C, 60 °C→40 °C), çekirdeklenme daha kontrol edilebilirken, sıcaklık aralığı arttıkça (80 °C→26 °C, 60 °C→26 °C) oluşan çekirdek sayısı artmış ve kontrol etmek daha zor hale gelmiştir. Öncü çözeltiye $CsPbBr_3$ tohumunun eklenmesi nispeten daha büyük kristallerin üretilmesinde başarılı olmuştur. Düşük sıcaklık aralıkları daha kontrol edilebilir bir büyüme ile sonuçlanmıştır. En hızlı büyüme koşulu öncü çözeltinin 80 °C'den 40 °C'ye soğutulduğu durumda gözlemlenmiştir. Öncü çözelti 80 °C'den 40 °C'ye soğutulduğunda eklenen çekirdek sadece 5 gün içerisinde 5 mm x 5 mm x 2 mm boyutuna ulaşmıştır. Kontrollü sıcaklık düşürme koşullarında 0.005 °C dk^{-1} kadar düşük soğutma hızında bile denge sürekli bozulduğu için, eklenen çekirdek dışında yaklaşık 1 mm boyutunda yabancı çekirdeklenme gözlemlenmiştir.

- Sabit sıcaklık koşullarında öncü çözelti, 80 °C, 60 °C ve 40 °C'de 10 gün boyunca sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Elde edilen kristal morfolojilerinin, kontrollü sıcaklık düşürme koşullarına benzer olan hekzagonal şeklinde olduğu gözlenmiştir. 60 °C'lik sabit bir çalışma sıcaklığında, 10 günde yaklaşık 5 mm x 2 mm x 2 mm boyutuna sahip $CsPbBr_3$ tek kristali elde edilmiştir. Kristal boyutunu arttırmak için tohumlama yöntemi kullanılmıştır. Kontrollü soğutma koşulları ile karşılaştırıldığında daha yavaş büyüme hızına sahip olsa da eklenen çekirdek haricinde yabancı çekirdeklenme görülmemiştir. Öncü çözelti 10 gün 80 °C'de sabit tutulduğunda eklenen tohum 10 günde 3 mm x 3 mm x 2 mm boyutuna ulaşmıştır.
- $CsPbBr_3$, kübik ile tetragonal arasında 130 °C'de ve tetragonal ile ortorombik arasında 88 °C'de meydana gelen iki kristal faz geçişine sahiptir. Katı hal tepkimelerinde yüksek sıcaklık koşullarında $CsPbBr_3$ tek-kristalleri kristal faz geçişlerinden muzdariptir. Buna karşılık kontrollü sıcaklık düşürme ve sabit sıcaklık koşullarında çalışılan sıcaklıklarda (80 °C, 60 °C, 40 °C) faz geçişleri

başarıyla önlenmiştir. Tek kristalin uygulama alanını belirlemede önemli bir parametre olan band aralığı 2.26 eV hesaplanmıştır ve literatür ile uyumludur.

- Farklı sıcaklık aralıklarının kristal yapıda bir değişikliğe neden olmadığı toz XRD ile kanıtlanmıştır. Tek-kristallerin kristalografik yapısını belirlemek için tohumlama yöntemi ile elde edilen nispeten büyük çekirdekler toz haline getirilmeden XRD ölçümü yapılmıştır. Farklı sıcaklıkların kristal yönelimlerde farklılığa neden olduğu saptanmıştır. 80 °C'den 40 °C'ye soğutulan öncü çözeltiden elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristal yüzeyi {200} kristalografik yönelime sahipken, sabit 60 °C koşullarında ve 60 °C'den 40 °C'ye soğutulan öncü çözeltiden elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali {101} kristalografik yönelime sahiptir.
- Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde solvent, antisolvent ve başlangıç oranı parametreleri optimize edilmiştir. Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminin sıcaklığa bağımlılığı düşüktür. Bu nedenle, deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. DMSO çözücüsü, CsBr ve $PbBr_2$ için yüksek çözünürlük limitlerine sahip olduğu için seçilmiştir. Hidrohalik çözelti yönteminin aksine, antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde öncü çözelti kurşun fazlası içermektedir. Pb/Cs oranı 1.5 seçilerek farklı antisolventlerin (asetonitril, metanol, etanol, diklorometan, toluen) nihai ürün üzerindeki etkisi incelenmiştir. Dielektrik sabitleri DMSO'ya yakın olan asetonitril ve metanol, $CsPbBr_3$ oluşumunu desteklerken, düşük elektrik sabitine sahip toluen Cs_4PbBr_6 oluşumunu destekler. Pb/Cs oranı 1.5 olarak seçildiğinde ve antisolvent olarak metanol kullanıldığında yüksek molaritelerde görülen $PbBr_2$-DMSO kompleksi kurşun oranı azaltılarak, Pb/Cs oranı 1.3 olarak seçildiğinde ortadan kalkmıştır. Asetonitril ve metanol antisolventleri $CsPbBr_3$ oluşumunu desteklemesine rağmen, yüksek difüzyon hızından dolayı üst üste büyüme gözlenmiştir. Difüzyon hızını azaltmak için antisolvente DMSO eklenmiştir. Asetonitril, etanol ve diklorometana DMSO ilave edilerek buhar basınçları düşürüldüğünde Cs_4PbBr_6 fazı elde edilmiştir. Metanolün buhar basıncı azaltıldığında ve Pb/Cs oranı 1.5 olarak seçildiğinde düşük molaritede (0.55 M) keskin sınırlara sahip tek-kristal oluşmuştur. Kristal boyutunu arttırmak için tohumlama yöntemi kullanılmıştır. Hidrohalik çözelti yönteminde elde edilen çekirdek, antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile büyütülmeye çalışılmıştır. Öncü çözelti içerisine yerleştirilen çekirdeğin

yüzeyinde çözünme ve sonrasında yeniden büyüme gözlemlenmiştir. Pb/Cs oranı 1.5 ve antisolvent olarak DMSO eklenerek buhar basıncı azaltılmış metanol kullanıldığında sadece 4 günde yaklaşık 10 mm x 2 mm x 1 mm boyutuna sahip kristal elde edilmiştir.

- Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde tohumlama ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalinin kristalografik yönelimini belirlemek için toz haline getirilmeden XRD ölçümü yapılmıştır. Antisolvent buhar kristalizasyonu yöntemi ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali, hidrohalik çözelti yönteminde sabit 60 ^oC ve 60 ^oC'den 40 ^oC'ye soğutma koşulları ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristali ile benzer şekilde {101} kristalografik yönelime sahiptir.
- Antisolvent buhar kristalizasyonu ile elde edilen $CsPbBr_3$ tek-kristalin izin verilen doğrudan band aralığı 2.20 eV olarak hesaplanmıştır ve literatür ile uyumludur. $CsPbBr_3$ tek-kristallerinin band aralığı yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde kullanılması için uygundur. Dedektörlerin tasarımı için tek-kristalin kristalografik yönelimi önemlidir. Literatürde kübik (dikdörtgen prizma) morfolojideki tek-kristallerin dedektör tasarımı için daha uygun olduğu bildirilmiştir. Bunlar göz önünde bulundurulduğunda, hidrohalik çözelti yöntemi ile elde edilen hekzagonal-kübik morfolojiye sahip kristallerin pratik dedektör üretimi için daha uygun olduğu düşünülmektedir.
- Antisolvent buhar kristalizasyonu yönteminde eklenen tohumun kısmi çözünmesinin kristal yüzeyindeki kusurları azaltarak nihai ürünün daha saf ve keskin morfolojili tek-kristal oluşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak ileriki çalışmalarda eklenen çekirdeğin öncü çözelti içinde kısmi çözünmesinden sonra büyümesi sağlanabilir. Buna ek olarak, tohumlama yönteminde şablon kullanılarak kristalin sadece istenen yönde büyümesi sağlanabilir.
- $CsPbBr_3$'ün potansiyel özelliklerini anlamak için yüksek kaliteli $CsPbBr_3$ tek-kristallerine ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, bu çalışmada yapılan parametrik çalışma, tek-kristal büyümesinin kimyasında daha derin bir anlayış sunmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] **Ding, J., Du, S., Zuo, Z., Zhao, Y., Cui, H., & Zhan, X.** (2017). High detectivity and rapid response in perovskite $CsPbBr_3$ single-crystal photodetector, *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(9), 4917–4923.

[2] **Zhang, M., Zheng, Z., Fu, Q., Chen, Z., He, J., Zhang, S., ... & Luo, W.** (2017). Growth and characterization of all-inorganic lead halide perovskite semiconductor $CsPbBr_3$ single crystals. *CrystEngComm*, *19*(45), 6797–6803.

[3] **Zhang, H., Wang, F., Lu, Y., Sun, Q., Xu, Y., Zhang, B. B., ... & Kanatzidis, M. G.** (2020). High-sensitivity X-ray detectors based on solution-grown caesium lead bromide single crystals. *Journal of Materials Chemistry C*, *8*(4), 1248–1256.

[4] **Feng, Y., Pan, L., Wei, H., Liu, Y., Ni, Z., Zhao, J., ... & Huang, J.** (2020). Low defects density $CsPbBr_3$ single crystals grown by an additive assisted method for gamma-ray detection. *Journal of Materials Chemistry C*, *8*(33), 11360–11368.

[5] **Assirey, E. A. R.** (2019). Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharmaceutical Journal*, *27*(6), 817–829.

[6] **Moure, C., & Peña, O.** (2015). Recent advances in perovskites: Processing and properties, *Progress in Solid State Chemistry*, *43*(4), 123–148.

[7] **Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R.** (2000). The perovskite structure—A review of its role in ceramic science and technology, *Materials Research Innovations*, *4*(1), 3–26.

[8] **Liang, J., Liu, J., & Jin, Z.** (2017). All-Inorganic Halide Perovskites for Optoelectronics: Progress and Prospects, *Solar RRL*, *1*(10), 1700086.

[9] ***Clarivate*.** (t.y.). Erişim: 14 Nisan 2022, https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search

[10] **Kulbak, M., Cahen, D., & Hodes, G**. (2015). How ımportant ıs the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? efficient $CsPbBr_3$ cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *6*(13), 2452–2456.

[11] **Kulbak, M., Gupta, S., Kedem, N., Levine, I., Bendikov, T., Hodes, G., & Cahen, D.** (2016). Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *7*(1), 167–172.

[12] **Mariotti, S., Hutter, O. S., Phillips, L. J., Yates, P. J., Kundu, B., & Durose, K.** (2018). Stability and performance of $CsPbI_2Br$ thin films and solar cell devices, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *10*(4), 3750–3760.

[13] **Li, Y., Wang, Y., Zhang, T., Yoriya, S., Kumnorkaew, P., Chen, S., Guo, X., & Zhao, Y.** (2018). Li dopant induces moisture sensitive phase degradation of an all-inorganic $CsPbI_2Br$ perovskite, *Chemical Communications*, *54*(70), 9809–9812.

[14] **Akbulatov, A. F., Luchkin, S. Y., Frolova, L. A., Dremova, N. N., Gerasimov, K. L., Zhidkov, I. S., ... & Troshin, P. A.** (2017). Probing the ıntrinsic thermal and photochemical stability of hybrid and ınorganic lead halide perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *8*(6), 1211–1218.

[15] **Xiao, C., Li, Z., Guthrey, H., Moseley, J., Yang, Y., Wozny, S., ... & Al-Jassim, M.** (2015). Mechanisms of electron-beam-ınduced damage in perovskite thin films revealed by cathodoluminescence spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(48), 26904–26911.

[16] **Dang, Y., Ju, D., Wang, L., & Tao, X**. (2016). Recent progress in the synthesis of hybrid halide perovskite single crystals, *CrystEngComm*, *18*(24), 4476–4484.

[17] **Jacobsson, T. J., Pazoki, M., Hagfeldt, A., & Edvinsson,** T. (2015). Goldschmidt's rules and strontium replacement in lead halogen perovskite solar cells: theory and preliminary experiments on $CH_3NH_3SrI_3$, *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(46), 25673–25683.

[18] **Zhang, J., Hodes, G., Jin, Z., & Liu, S. (Frank).** (2019). All-Inorganic $CsPbX_3$ perovskite solar cells: progress and prospects, *Angewandte Chemie International Edition*, *58*(44), 15596–15618.

[19] **Saliba, M., Matsui, T., Seo, J. Y., Domanski, K., Correa-Baena, J. P., Nazeeruddin, M. K., ... & Grätzel, M.** (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science*, *9*(6), 1989–1997.

[20] **Tong, G., Ono, L. K., & Qi, Y.** (2020). Recent progress of all-bromide ınorganic perovskite solar cells, *Energy Technology*, *8*(4), 1900961.

[21] **Swarnkar, A., Mir, W. J., & Nag, A.** (2018). Can b-site doping or alloying ımprove thermal- and phase-stability of all-ınorganic $CsPbX_3$(X=Cl, Br, I) Perovskites?, *ACS Energy Letters*, *3*(2), 286–289.

[22] **Rakita, Y., Kedem, N., Gupta, S., Sadhanala, A., Kalchenko, V., Böhm, M. L., ... & Hodes, G.** (2016). Low-Temperature solution-grown $CsPbBr_3$ single crystals and their characterization. *Crystal Growth & Design*, *16*(10), 5717–5725.

[23] **He, Y., Matei, L., Jung, H. J., McCall, K. M., Chen, M., Stoumpos, C. C., ... & Kanatzidis, M. G.** (2018). High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite $CsPbBr_3$ single crystals. *Nature Communications*, *9*(1), 1609.

[24] **Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D., Peters, J. A., Liu, Z., Sebastian, M., Im, J., ... & Kanatzidis, M. G.** (2013). Crystal growth of the perovskite semiconductor $CsPbBr_3$: A new material for high-energy radiation detection. *Crystal Growth & Design*, *13*(7), 2722–2727.

[25] **Guo, Y., Wang, Q., & Saidi, W. A.** (2017). Structural stabilities and electronic properties of high-angle grain boundaries in perovskite cesium lead halides, *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(3), 1715–1722.

[26] **Ravi, V. K., Markad, G. B., & Nag, A.** (2016). Band edge energies and excitonic transition probabilities of colloidal $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Letters*, *1*(4), 665–671.

[27] **Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C. H., ... & Kovalenko, M. V.** (2015). Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, *15*(6), 3692–3696.

[28] **Wang, K., Jin, Z., Liang, L., Bian, H., Bai, D., Wang, H., ... & Liu, S.** (2018). All-inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells with stabilized efficiency beyond 15%. *Nature Communications*, *9*(1), 1-8.

[29] **Jiang, H., & Kloc, C.** (2013). Single-crystal growth of organic semiconductors. *MRS Bulletin*, *38*(1), 28–33.

[30] **Zhang, C., Liu, X., Chen, J., & Lin, J.** (2021). Solution and solid-phase growth of bulk halide perovskite single crystals. *Chinese Journal of Chemistry*, *39*(5), 1353–1363.

[31] **Zhang, P., Zhang, G., Liu, L., Ju, D., Zhang, L., Cheng, K., & Tao, X.** (2018). Anisotropic optoelectronic properties of melt-grown bulk $CsPbBr_3$ single crystal, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *9*(17), 5040–5046.

[32] **Clark, D. J., Stoumpos, C. C., Saouma, F. O., Kanatzidis, M. G., & Jang, J. I.** (2016). Polarization-selective three-photon absorption and subsequent photoluminescence in $CsPbBr_3$ single crystal at room temperature, *Physical Review B*, *93*(19), 195202.

[33] **Yu, J., Liu, G., Chen, C., Li, Y., Xu, M., Wang, T., Zhao, G., & Zhang, L.** (2020). Perovskite $CsPbBr_3$ crystals: Growth and applications, *Journal of Materials Chemistry C*, *8*(19), 6326–6341.

[34] **Li, J., Yu, Q., He, Y., Stoumpos, C. C., Niu, G., Trimarchi, G. G., ... & Kanatzidis, M. G.** (2018). $Cs_2PbI_2Cl_2$, all-ınorganic two-dimensional ruddlesden–popper mixed halide perovskite with optoelectronic response, *Journal of the American Chemical Society*, *140*(35), 11085–11090.

[35] **Kobayashi, M., Omata, K., Sugimoto, S., Tamagawa, Y., Kuroiwa, T., Asada, H., Takeuchi, H., & Kondo, S.** (2008). Scintillation characteristics of $CsPbCl_3$ single crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *592*(3), 369–373.

[36] **Wang, S., Yang, F., Zhu, J., Cao, Q., Zhong, Y., Wang, A., Du, W., & Liu, X**. (2020). Growth of metal halide perovskite materials, *Science China Materials*, *63*(8), 1438–1463.

[37] **Guo, Y., Yin, X., Liu, J., & Que, W.** (2019). Highly efficient $CsPbIBr_2$ perovskite solar cells with efficiency over 9.8% fabricated using a preheating-assisted spin-coating method, *Journal of Materials Chemistry A*, *7*(32), 19008–19016.

[38] **Cho, H., Jeong, S.-H., Park, M.-H., Kim, Y.-H., Wolf, C., Lee, C.-L., Heo, J. H., Sadhanala, A., Myoung, N., Yoo, S., Im, S. H., Friend, R. H., & Lee, T.-W.** (2015). Overcoming the electroluminescence efficienc y limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science*, *350*(6265), 1222–1225.

[39] **Fu, Y., Rea, M. T., Chen, J., Morrow, D. J., Hautzinger, M. P., Zhao, Y., ... & Jin, S.** (2017). Selective stabilization and photophysical properties of metastable perovskite polymorphs of $CsPbI_3$ in thin films. *Chemistry of Materials*, *29*(19), 8385–8394.

[40] **Du, W., Zhang, S., Shi, J., Chen, J., Wu, Z., Mi, Y., ... & Liu, X.** (2018). Strong Exciton–Photon Coupling and Lasing Behavior in All-Inorganic $CsPbBr_3$ Micro/Nanowire Fabry-Pérot Cavity. *ACS Photonics*, *5*(5), 2051–2059.

[41] **Liu, Z., Li, Y., Guan, X., Mi, Y., Al-Hussain, A., Ha, S. T., ... & Wu, T.** (2019). One-Step vapor-phase synthesis and quantum-confined exciton in single-crystal platelets of hybrid halide perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *10*(10), 2363–2371.

[42] **Ng, A., Ren, Z., Shen, Q., Cheung, S. H., Gokkaya, H. C., So, S. K., ... & Surya, C.** (2016). Crystal engineering for low defect density and high efficiency hybrid chemical vapor deposition grown perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(48), 32805–32814.

[43] **Chen, J., Fu, Y., Samad, L., Dang, L., Zhao, Y., Shen, S., ... & Jin, S.** (2017). Vapor-phase epitaxial growth of aligned nanowire networks of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X=Cl,Br,I). *Nano Letters*, *17*(1), 460–466.

[44] **Zhang, Y., Lyu, M., Qiu, T., Han, E., Kim, I. K., Jung, M. C., ... & Wang, L**. (2020). Halide perovskite single crystals: optoelectronic applications and strategical approaches. *Energies*, *13*(16), 4250.

[45] **Vedantam, S., & Ranade, V. V.** (2013). Crystallization: Key thermodynamic, kinetic and hydrodynamic aspects, *Sadhana*, *38*(6), 1287–1337.

[46] **Söhnel, O., & Garside, J.** (1992). *Precipitation: Basic principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann.

[47] **Liu, Y., Zhang, Y., Yang, Z., Feng, J., Xu, Z., Li, Q., ... & Liu, S. F.** (2019). Low-temperature-gradient crystallization for multi-inch high-quality perovskite single crystals for record performance photodetectors. *Materials Today*, *22*, 67–75.

[48] **J Dunitz, J. D**. (2003). Crystal and co-crystal: A second opinion, *CrystEngComm*, *5*(91), 506.

[49] **Barrett, P., Smith, B., Worlitschek, J., Bracken, V., O'Sullivan, B., & O'Grady, D.** (2005). A Review of the use of process analytical technology for the understanding and optimization of production batch crystallization processes, *Organic Process Research & Development*, *9*(3), 348–355.

[50] **Pan, W., Wei, H., & Yang, B.** (2020). Development of halide perovskite single crystal for radiation detection applications, *Frontiers in Chemistry*, *8*, 268.

[51] **Zhang, H., Liu, X., Dong, J., Yu, H., Zhou, C., Zhang, B., ... & Jie, W.** (2017). Centimeter-sized ınorganic lead halide perovskite $CsPbBr_3$ crystals grown by an ımproved solution method. *Crystal Growth & Design*, *17*(12), 6426–6431.

[52] **Saidaminov, M. I., Haque, M. A., Almutlaq, J., Sarmah, S., Miao, X. H., Begum, R., ... & Bakr, O. M.** (2017). Inorganic lead halide perovskite single crystals: Phase-selective low-temperature growth, carrier transport properties, and self-powered photodetection. *Advanced Optical Materials*, *5*(2), 1600704.

[53] **Dirin, D. N., Cherniukh, I., Yakunin, S., Shynkarenko, Y., & Kovalenko, M. V.** (2016). Solution-grown $CsPbBr_3$ perovskite single crystals for photon detection, *Chemistry of Materials*, *28*(23), 8470–8474.

[54] **Yang, T., Li, F., & Zheng, R.** (2019). Recent progress on cesium lead halide perovskites for photodetection applications, *ACS Applied Electronic Materials*, *1*(8), 1348–1366.

[55] **Chen, Q., Wu, J., Ou, X., Huang, B., Almutlaq, J., Zhumekenov, A. A., ... & Liu, X.** (2018). All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators. *Nature*, *561*(7721), 88–93.

[56] **Wei, H., Fang, Y., Mulligan, P., Chuirazzi, W., Fang, H. H., Wang, C., ... & Huang, J.** (2016). Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals. *Nature Photonics*, *10*(5), 333–339.

[57] **Wei, W., Zhang, Y., Xu, Q., Wei, H., Fang, Y., Wang, Q., ... & Huang, J.** (2017). Monolithic integration of hybrid perovskite single crystals with heterogenous substrate for highly sensitive X-ray imaging. *Nature Photonics*, *11*(5), 315–321.

[58] **Yakunin, S., Sytnyk, M., Kriegner, D., Shrestha, S., Richter, M., Matt, G. J., ... & Heiss, W.** (2015) Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites. *Nature Photonics*, *9*(7), 444–449.

[59] **Birowosuto, M. D., Cortecchia, D., Drozdowski, W., Brylew, K., Lachmanski, W., Bruno, A., & Soci, C.** (2016). X-ray scintillation in lead halide perovskite crystals, Scientific Reports, 6(1), 37254.

[60] **Toney, J. E., Schlesinger, T. E., & James, R. B.** (1999). Optimal bandgap variants of Cd1−xZnxTe for high-resolution X-ray and gamma-ray spectroscopy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 428(1), 14–24.

[61] **Feng, Y.** (2020). *$CsPbBr_3$ Single Crystal Growth for Gamma-Ray Detector* (Doctoral dissertation). Avaliable from ProQuest Dissertations and Theses database (UMI No. 27962191).

[62] **Ewan, G. T., & Tavendale, A. J.** (1964). Application of high resolution lithium-drift germanium gamma-ray spectrometers to high energy gamma-rays, *Nuclear Instruments and Methods*, *26*, 183–186.

[63] **Butler, J. F., Friesenhahn, S. J., Lingren, C. L., Apotovsky, B. A., Doty, F. P., Ashburn, W. L., & Dillon, W. P.** (1993). *Cd1-xZnxTe detector imaging array*, *1896*, 30–37.

[64] **Iwanczyk, J. S., Schnepple, W. F., & Masterson, M. J.** (1992). The effect of charge trapping on the spectrometric performance of HgI_2 gamma-ray detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *322*(3), 421–426.

[65] **Deich, V., & Roth, M.** (1996). Improved performance lead iodide nuclear radiation detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A:Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *380*(1–2), 169–172.

[66] **Malm, H. L., Raudorf, T. W., Martini, M., & Zanio, K. R.** (1973). Gamma ray efficiency comparisons for Si(Li), Ge, CdTe and HgI2 detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, *20*(1), 500–509.

[67] **Bolotnikov, A. E., Camarda, G. S., Carini, G. A., Cui, Y., Kohman, K. T., Li, L., ... & James, R. B.** (2007). Performance-limiting defects in CdZnTe detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, *54*(4), 821–827.

[68] **Egarievwe, S. U., Yang, G., Egarievwe, A. A., Okwechime, I. O., Gray, J., Hales, Z. M., ... & James, R. B.** (2015). Post-growth annealing of Bridgman-grown CdZnTe and CdMnTe crystals for room-temperature nuclear radiation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *784*, 51–55.

[69] **Kasap, S. O.** (2000). X-ray sensitivity of photoconductors: Application to stabilized a-Se, *Journal of Physics D: Applied Physics*, *33*(21), 2853–2865.

[70] **Pan, W., Wu, H., Luo, J., Deng, Z., Ge, C., Chen, C., ... & Tang, J.** (2017). $Cs_2AgBiBr_6$ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit, *Nature Photonics*, *11*(11), 726–732.

[71] **Song, J., Cui, Q., Li, J., Xu, J., Wang, Y., Xu, L., ... & Zeng, H.** (2017). Ultralarge all-ınorganic perovskite bulk single crystal for high-performance visible-ınfrared dual-modal photodetectors, *Advanced Optical Materials*, *5*(12), 1700157.

[72] **Gou, Z., Huanglong, S., Ke, W., Sun, H., Tian, H., Gao, X., ... & Wangyang, P.** (2019). Self-powered x-ray detector based on all-ınorganic perovskite thick film with high sensitivity under low dose rate, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, *13*(8), 1900094.

[73] **Pan, W., Yang, B., Niu, G., Xue, K. H., Du, X., Yin, L., ... & Tang, J**. (2019). Hot-Pressed $CsPbBr_3$ quasi-monocrystalline film for sensitive direct x-ray detection, *Advanced Materials*, *31*(44), 1904405.

[74] **Ren, X., Yang, Z., Yang, D., Zhang, X., Cui, D., Liu, Y., ... & Liu, S. F.** (2016). Modulating crystal grain size and optoelectronic properties of perovskite films for solar cells by reaction temperature, *Nanoscale*, *8*(6), 3816–3822.

[75] **Johns, P. M., & Nino, J. C.** (2019). Room temperature semiconductor detectors for nuclear security, *Journal of Applied Physics*, *126*(4), 040902.

[76] **Takahashi, T., & Watanabe, S.** (2001). Recent progress in CdTe and CdZnTe detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, *48*(4), 950–959.

[77] **Szeles, C., Bale, D., Grosholz, Jr., J., Smith, G. L., Blostein, M., & Eger, J.** (2006). *Fabrication of high-performance CdZnTe quasi-hemispherical gamma-ray CAPture plus detectors*, 6319, 631909.

[78] **Owens, A., & Peacock, A.** (2004). Compound semiconductor radiation detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, *531*(1–2), 18–37.

[79] **Hitomi, K., Tada, T., Kim, S. Y., Wu, Y., Tanaka, T., Shoji, T., ... & Ishii, K.** (2011). Recent development of TlBr gamma-ray detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, *58*(4), 1987–1991.

[80] **Cui, Y., Bolotnikov, A., Hossain, A., Camarda, G., Mycielski, A., Yang, G., ... & James, R. B.** (2008). *CdMnTe in X-ray and gamma-ray detection: potential applications* (No. BNL-81493-2008-CP). Brookhaven National Lab.(BNL), Upton, NY (United States).

[81] **Burger, A., Shilo, I., & Schieber, M.** (1983). Cadmium selenide: A promising novel room temperature radiation detector. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, *30*(1), 368–370.

[82] **Roy, U. N., Bolotnikov, A. E., Camarda, G. S., Cui, Y., Hossain, A., Yang, G., ... & Siffert, P.** (2013). Growth and characterization of CdTeSe for room-temperature radiation detector applications. In *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics*, *8852*, 172-175.

[83] **Sze, S. M., Li, Y., & Ng, K. K**. (2021). *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons.

[84] **Mandal, K. C., Choi, M., Kang, S. H., Rauh, R. D., Wei, J., Zhang, H., ... & Burger, A.** (2007). GaSe and GaTe anisotropic layered semiconductors for radiation detectors. *In Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics IX 6706*, 67060E.

[85] **Li, H., Malliakas, C. D., Liu, Z., Peters, J. A., Sebastian, M., Zhao, L., ... & Kaatzidis, M. G.** (2014). Investigation of Semi-Insulating $Cs_2Hg_6S_7$ and $Cs_2Hg_{6-x}Cd_x$ S_7 Alloy for Hard Radiation Detection. *Crystal Growth & Design*, *14*(11), 5949–5956.

[86] **Wang, P. L., Kostina, S. S., Meng, F., Kontsevoi, O. Y., Liu, Z., Chen, P., ... & Kanatzidis, M. G.** (2016). Refined synthesis and crystal growth of $Pb_2P_2Se_6$ for Hard Radiation Detectors. *Crystal Growth & Design*, *16*(9), 5100–5109.

[87] **Owens, A., & Peacock, A.** (2004). Compound semiconductor radiation detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A:*

Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, *531*(1), 18–37.

[88] **Squillante, M. R., Zhou, C., Zhang, J., Moy, L. P., & Shah, K. S**. (1993). InI nuclear radiation detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, *40*(4), 364–366.

[89] **T. Saito, T. Iwasaki, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, and T. Den.,** (2015). BiI3 single crystal for room-temperature gamma ray detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 806, pp. 395–400.

[90] **Wang, S., Liu, Z., Peters, J. A., Sebastian, M., Nguyen, S. L., Malliakas, C. D., ... & Kanatzidis, M. G.** (2014). Crystal Growth of Tl_4CdI_6: A Wide Band Gap Semiconductor for Hard Radiation Detection. *Crystal Growth & Design*, *14*(5), 2401–2410.

[91] **He, Y., Kontsevoi, O. Y., Stoumpos, C. C., Trimarchi, G. G., Islam, S. M., Liu, Z., ... & Kanatzidis, M. G.** (2017). Defect antiperovskite compounds $Hg_3Q_2I_2$ (Q = S, Se, and Te) for room-temperature hard radiation detection. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(23), 7939–7951.

[92] **Mitzi, D. B., Feild, C. A., Schlesinger, Z., & Laibowitz, R. B.** (1995). Transport, optical, and magnetic properties of the conducting halide perovskite CH3NH3SnI3, *Journal of Solid State Chemistry*, *114*(1), 159-163.

[93] **Dang, Y., Liu, Y., Sun, Y., Yuan, D., Liu, X., Lu, W., ... & Tao, X.** (2015). Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $CH_3NH_3PbI_3$. *CrystEngComm*, *17*(3), 665–670.

[94] **Lian, Z., Yan, Q., Lv, Q., Wang, Y., Liu, L., Zhang, L., ... & Sun, J. L.** (2015). High-performance planar-type photodetector on (100) facet of $MAPbI_3$ single crystal. *Scientific Reports*, *5*(1), 1-10.

[95] **Chen, Q., Zhou, H., Fang, Y., Stieg, A. Z., Song, T. B., Wang, H. H., ... & Yang, Y.** (2015). The optoelectronic role of chlorine in $CH_3NH_3PbI_3$(Cl)-based perovskite solar cells. *Nature Communications*, *6*(1), 1-9.

[96] **Chae, J., Dong, Q., Huang, J., & Centrone, A.** (2015). Chloride ıncorporation process in $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ perovskites via nanoscale bandgap maps, *Nano Letters*, *15*(12), 8114–8121.

[97] **Lian, Z., Yan, Q., Gao, T., Ding, J., Lv, Q., Ning, C., ... & Sun, J. L.** (2016). Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$(Cl) single crystals: Rapid solution growth, unparalleled crystalline quality, and low trap density toward $10^8 cm^{-3}$. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(30), 9409–9412.

[98] **Su, J., Chen, D. P., & Lin, C. T.** (2015). Growth of large $CH_3NH_3PbX_3$ (X=I, Br) single crystals in solution, *Journal of Crystal Growth*, *422*, 75–79.

[99] **Xu, Z., Li, H., Zhao, H., Fu, Q., Tao, H., Wang, S., ... & Han, Y.** (2019). Optimizing optoelectronic performances by controlling halide compositions of $MAPb(Cl_xI_{1-x})_3$ single crystals. *CrystEngComm*, *21*(28), 4169–4174.

[100] **Dang, Y., Zhong, C., Zhang, G., Ju, D., Wang, L., Xia, S., ... & Tao, X.** (2016). Crystallographic ınvestigations into properties of acentric hybrid perovskite single crystals $NH(CH_3)_3$ SnX_3 (X = Cl, Br). *Chemistry of Materials*, *28*(19), 6968–6974.

[101] **Han, Q., Bae, S. H., Sun, P., Hsieh, Y. T., Yang, Y., Rim, Y. S., ... & Yang, Y.** (2016). Single Crystal formamidinium lead ıodide ($FAPbI_3$): Insight into the structural, optical, and electrical properties. *Advanced Materials*, *28*(11), 2253–2258.

[102] **Huang, Y., Li, L., Liu, Z., Jiao, H., He, Y., Wang, X., ... & Zhou, H.** (2017). The intrinsic properties of $FA_{(1-x)}MA_xPbI_3$ perovskite single crystals. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(18), 8537–8544.

[103] **Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L., & Huang, J.** (2015). Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals, *Science*, *347*(6225), 967–970.

[104] **Dang, Y., Zhou, Y., Liu, X., Ju, D., Xia, S., Xia, H., & Tao, X.** (2016). Formation of hybrid perovskite tin ıodide single crystals by top-seeded solution growth, *Angewandte Chemie International Edition*, *55*(10), 3447–3450.

[105] **Peng, J., Xia, C. Q., Xu, Y., Li, R., Cui, L., Clegg, J. K., ... & Lin, Q.** (2021). Crystallization of CsPbBr3 single crystals in water for X-ray detection. *Nature Communications*, *12*(1), 1531.

[106] **Cha, J. H., Han, J. H., Yin, W., Park, C., Park, Y., Ahn, T. K., ... & Jung, D. Y.** (2017). Photoresponse of $CsPbBr_3$ and Cs_4PbBr_6 perovskite single crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *8*(3), 565–570.

[107] ***Merck.*** (t.y.). Erişim: 20 Nisan 2022, https://www.sigmaaldrich.com/TR/en

[108] ***Common Solvents Used in Organic Chemistry: Table of Properties.*** (t.y.). Erişim: 20 Nisan 2022, https://organicchemistrydata.org/solvents/

[109] **Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quiros, M., ... & Le Bail, A**. (2012). Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic acids research*, *40*(D1), D420-D427.

[110] **Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., & Rizzi, R.** (2015). *QUALX2.0*: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD, *Journal of Applied Crystallography*, *48*(2), 598–603.

[111] **Saidaminov, M. I., Adinolfi, V., Comin, R., Abdelhady, A. L., Peng, W., Dursun, I., ... & Bakr, O. M.** (2015). Planar-integrated single-crystalline perovskite photodetectors. *Nature communications*, *6*(1), 1-7.

[112] **Shi, D., Adinolfi, V., Comin, R., Yuan, M., Alarousu, E., Buin, A., ... & Bakr, O. M.** (2015). Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, *347*(6221), 519-522.

[113] **Yang, Y., Yan, Y., Yang, M., Choi, S., Zhu, K., Luther, J. M., & Beard, M. C.** (2015). Low surface recombination velocity in solution-grown $CH3NH3PbBr_3$ perovskite single crystal, *Nature communications*, *6*(1), 1-6.

[114] **Ye, F., Lin, H., Wu, H., Zhu, L., Huang, Z., Ouyang, D., ... & Choy, W. C.** (2019). High-Quality Cuboid $CH_3NH_3PbI_3$ Single Crystals for High Performance X-Ray and Photon Detectors. *Advanced Functional Materials*, *29*(6), 1806984.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-soyad: Cansu AKYEL

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : (2018-2020), Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü – (2020-2022), Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM

- 2016, Türk Havacılık ve Uzay Sanayii (TUSAŞ), Staj
- 2017, Nobel İlaç, Staj

ÖDÜLLER

- 2018, İhsan Doğramacı Üstün Başarı Ödülü Lisans Bölüm Birinciliği

TEZDEN ÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR

Makaleler:

- Murat ÖZEN, Cansu AKYEL, Songül AKBULUT ÖZEN, Facile Production of $CsPbBr_3$ Perovskite Single-Crystals in a Hydrobromic Solution, Turkish Journal of Engineering, yayın hazırlık aşamasındadır.

Bildiriler:

- Uluslararası, Özet Bildiri (Sözlü Sunum), Facile Production of $CsPbBr_3$ Single-Crystals in a Hydrobromic Solution, Cansu AKYEL, Murat ÖZEN, Songül AKBULUT ÖZEN, 2021, International Online Conferences On Engineering And Natural Sciences (IOCENS'21)

- Uluslararası, Tam Metin Bildiri (Sözlü Sunum), Parametric Study of $CsPbBr_3$ Perovskite Single-Crystals Synthesized at the Solution-Nucleation Border, Cansu AKYEL, Murat ÖZEN, Songül AKBULUT ÖZEN, 2021, 3rd International Eurasian Conference On Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2021)

Projeler:

- Yaş Kimyasal Yöntemlerle Santimetre Ebatlarında $CsPbBr_3$ Tek Kristal Sentezi ve Karakterizasyonu, BTÜ Bilimsel Araştırma Projesi (200Y015), Yürütücü: Murat ÖZEN, Araştırmacı: Cansu AKYEL

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR

- Ulusal, Özet Bildiri, MFI Örgü yapısındaki Geleneksel ve Mezoporöz Zeolitlerin Aktifliklerinin Mono-Benzil Gliserit Sentezi ile Karşılaştırılması, Cansu AKYEL, Volkan ŞAHİN, Abdulkerim KARABAKAN, 2018, 30. Ulusal Kimya Kongresi

- Ulusal, Özet Bildiri, Nano-Tabakasal MFI Tipi Zeolitin Benzil Gliserit Eterleşme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi, Cansu AKYEL, Volkan ŞAHİN, Abdulkerim KARABAKAN, 2019, VII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi