

T.C.
DICLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ SOĞURUCU KATMAN
BİRİKTİRİLMESİ VE GÜNEŞ GÖZESİ ÜRETİMİNDE
KULLANILMASI**

Derya BATIBAY

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Ocak 2020

TEŞEKKÜR

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma Sayın Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK rehberliğinde gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmamın tamamlanmasında emek ve yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarım süresince değerli fikir ve tecrübeleri ile bana büyük destek sağlayan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve tecrübeleri ile bana yardımcı olan fikirlerinden istifade ettiğim ve çalışmam boyunca verdiği destek ve katkılarından dolayı Araştırma Görevlisi Sayın Şilan BATURAY hocama teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım da değerli yorum ve yardımlarından ötürü SMART LAB ekibine teşekkür ederim.

Yürütülen bu çalışma TÜBİTAK 114F363 Nolu Proje çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Ayrıca TÜBİTAK tarafından yurt içi lisans üstü burs programı kapsamında yürütülmekte olan, yurt içi öncelikli alanlara ve sanayiye yönelik doktora teşvik bursları (2211-C) programından burs desteği aldığım (No:1649B031804709) TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Doktora tezimi ZGEF.17.006 nolu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri Komisyonu'na (DÜBAP) teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her türlü destek ve teşviklerini gördüğüm ve çoğu zaman kendilerini ihmal ettiğim aileme ve eşime bu süre zarfında hep yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
ÇİZELGE LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
KISALTIMA VE SİMGELER	XII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	7
3. MATERYAL VE METOT	15
3.1. Yarıiletkenler	15
3.1.1. Bir Yarıiletkenin Band Yapısı.....	15
3.1.2. Katkısız Yarıiletkenler	18
3.1.3. Yarı İletkenlerde Katkılama	18
3.2. p-n Eklemi	20
3.3. Güneş Pili	23
3.4. Güneş Işınımı.....	24
3.5. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu	25
3.6. Cu ₂ ZnSn (S, Se) ₄ Güneş Pilleri.....	27
3.6.1. Materyal Özellikleri	27
3.7. Tampon Tabaka.....	30
3.8. İnce Film Teknolojisi.....	32
3.8.1. En Fazla Kullanılan Yöntemler	32
3.8.2. Sputter Kaplayıcı'nın Özellikleri.....	32
3.8.2.1. Magnetron Saçtırma.....	34
3.8.2.2. DC Magnetron Saçtırma İşlemi.....	36
3.8.2.3. RF Magnetron Saçtırma.....	37
3.8.2.4. Reaktif Saçtırma.....	37
3.8.3. Termal Buharlaştırma Yöntemi.....	39

3.9.	Analiz Yöntemleri.....	40
3.9.1.	X-Işını Kırınımı (XRD).....	40
3.9.2.	Raman Spektroskopisi.....	41
3.9.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	43
3.9.4.	UV-vis.....	43
3.9.5.	Hall-Etkisi.....	45
3.9.6.	Fotoiletkenlik.....	47
3.10.	Deney Basamakları.....	48
3.10.1.	Kaplama İşlemi.....	48
3.10.2.	Fotovoltaik Hücre Üretimi.....	52
3.11.	Yarıiletken İnce Filmlerin Analizlerinin Gerçekleştirilmesi.....	54
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
4.1.	Giriş	55
4.2.	Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi.....	55
4.2.1.	X Işını Kırınım Ölçümleri.....	55
4.2.1.1.	CZTiS:Se İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	55
4.2.2.	Raman Spektroskopisi ile Atomik Yapı Analizi.....	58
4.2.3.	SEM ile Yüzey Görüntüleme.....	62
4.2.4.	Elementel Kompozisyon Analizi.....	67
4.3.	Optik Ölçümler.....	68
4.3.1.	CZTiSe İnce Filmlerin Bant Aralıkları.....	68
4.4.	$Cu_2ZnTi(S:Se)_4$ İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	73
4.5.	Fotovoltaik Gözelerin Karakterizasyonu	76
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	87
6.	KAYNAKLAR.....	89
	ÖZGEÇMİŞ.....	95

ÖZET

SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ SOĞURUCU KATMAN BİRİKTİRİLMESİ VE GÜNEŞ GÖZESİ ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

DOKTORA TEZİ

Derya BATIBAY

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2019

Fotovoltaik (PV) hücre üretimi, katma değer yüksek olduğu, yenilik ve geliştirme faaliyetinin yoğun olduğu bir alandır. CuInSe_2 (CIS) ve $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) gibi üçlü polikristal kopyitler %20'lere varan verimleriyle ince film güneş pilleri olarak oldukça ilgi görmektedir. Ticari CIGS temelli ince film güneş gözleri In ve Ga elementlerinin doğada az bulunması ve yüksek fiyatları nedeniyle uygulamada sınırlı kalmaktadır. Bundan dolayı doğada az bulunan elementleri kolay temin edilenlerle değiştirmek mecburi hale gelmiştir. Bu amaçla In ve Ga gibi yüksek maliyetli elementler içermeyen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ve benzeri ince filmleri kullanılarak güneş hücreleri geliştirilmeye başlanmıştır. $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ (CZTiS:Se) 1.04 eV direk bant genişliğine sahip olması ve yüksek soğurma katsayısı (10^4 cm^{-1}) nedeniyle alternatif bir bileşik olarak kullanılabilir umut vadeden bir materyaldir. CZTiS:Se nadir ve pahalı elementleri içermemesinden dolayı düşük fiyatlı ticari sistemlerde kullanılma potansiyeline sahiptir. Son yıllarda CZTiS:Se ince filmlerin üretimi ve bu filmler ile güneş gözesi üretimi üzerine yapılan çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmamızda CZTiS:Se ince filmlerin PV sistemlerde daha etkin kullanılabilmesi amacıyla, eş zamanlı reaktif magnetron saçtırma yöntemi kullanılarak, CZTiS:Se filmleri camlar üzerine oluşturuldu, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin, üretim koşullarına bağlı değişimleri incelendi. Oluşturulan ince filmlerin morfolojik, optik, elektriksel, sıcaklığa bağlı iletkenlik, fotoiletkenlik ve yapısal özellikleri SEM-EDS, UV-VIS verileri, Hall Etkisi, XRD ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile araştırıldı. Optik, elektriksel ve yapısal özellikleri tayin edilen CZTiS:Se ince filmler kullanılarak güneş gözeleri oluşturulmuş ve bu gözelerin elektriksel ve fotovoltaik özellikleri incelenip, elde edilen ince filmlerin PV performansına etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak, CZTiS:Se ince filmlerin klasik CIGS ve CZTS tabanlı güneş hücrelerinde alternatif soğurucu katman olabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CZTiS:Se, reaktif saçtırma, ince film, güneş gözesi, fotovoltaik özellikler

ABSTRACT

DEPOSITION OF $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ABSORBER LAYER BY SPUTTERING METHODS AND THEIR USAGE IN THE FABRICATION OF SOLAR CELLS

PhD THESIS

Derya BATIBAY

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2019

Photovoltaic (PV) cell production is an area where value added is high and innovation and development activities are intense. Triple polycrystalline chalcopyrites such as CuInSe_2 (CIS) and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) are very popular as thin film solar cells with up to 20% efficiency. CIGS based commercial thin film solar cells are limited in practice due to the low availability of In and Ga elements and high prices. Therefore, it has become obligatory to replace the rare elements in nature with those that are easily provided. For this purpose, solar cells have been developed using $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) and similar thin films which do not contain high cost elements such as In and Ga. $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ (CZTiS:Se) is a promising material that can be used as an alternative compound due to its direct bandwidth of 1.04 eV and its high absorption coefficient (10^4 cm^{-1}). CZTiS:Se does not contain rare and expensive elements and therefore has the potential to be used in low priced commercial systems. In recent years, CZTiS thin film production and the studies on the production of these cells with the solar cells have been done.

In this study, in order to use CZTiS:Se thin films more effectively in PV systems, using the reactive magnetron co-sputtering method, CZTiS:Se films were formed on glass, and the structural, electrical and optical properties of the films were investigated. The morphological, optical, electrical, temperature dependent conductivity, photoconductivity and structural properties were investigated using SEM-EDS, UV-VIS data, Hall Effect, XRD and Raman spectroscopy methods. By using CZTiS:Se thin films whose optical, electrical and structural properties have been determined, solar cells have been formed and the electrical and photovoltaic properties of these cells have been examined and the effect of these thin films on PV performance has been investigated. In conclusion, it has been shown that CZTiS:Se thin films can be an alternative absorber layer in conventional CIGS and CZTS based solar cells.

Key Words: CZTiS:Se, reactive sputter, thin film, solar cell, photovoltaic properties

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. CZTS:Se ince filmlerin büyütme parametreleri	51
Çizelge 4.1. Farklı alttaş sıcaklığı ve H ₂ S oranlarında biriktirilen Cu ₂ ZnTi(S:Se) ₄ ince filmlerin EDS sonuçları	67
Çizelge 4.2. Cu ₂ ZnTi(S:Se) ₄ ince filmlerin band aralıkları	72
Çizelge 4.3. Bazı Cu ₂ ZnMS ₄ ve Cu ₂ ZnM (S:Se) ₄ (M = Sn, Si, Ge ve Ti) ince filmlerin biriktirme ve tavlama parametrelerini ve bunların optik bant aralığı değerleri	73
Çizelge 4.4. Cu ₂ ZnTi(S:Se) ₄ ince filmlerin bazı elektriksel özellikleri	74
Çizelge 4.5. Cu ₂ ZnTi(S:Se) ₄ tabanlı güneş gözlerinin fotovoltaj parametreleri	85

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Yakıt türlerine göre dünyanın enerji tüketiminin yıllara dağılımı	1
Şekil 1.2.	CZTS bant aralığı	3
Şekil 1.3.	CZTS kristal yapıları	4
Şekil 1.4.	Cu, Zn, Sn, S, In, Ga ve Ti elementlerinin yeryüzünde bulunma oranları ve uluslararası piyasada fiyatları (Ti bulunma oranı çok yüksek olduğundan onda birlik kısmı grafik üzerine yansıtılmıştır)	4
Şekil 2.1.	Katagiri ve arkadaşlarının elde ettikleri en iyi sonuçları veren yapıya ait I-V grafiği ve sonuçlar	10
Şekil 2.2.	Tanaka ve arkadaşları tarafından sol-gel yöntemi ile elde edilen CZTS ince filmin SEM görüntüsü	11
Şekil 2.3.	Tanaka ve arkadaşları tarafından sol-gel yöntemi ile elde edilen CZTS ince filmin bant aralığı	11
Şekil 2.4.	Hızlı termal tavlama öncesi ve sonrasında CZTS ince filmlerin yüzey ve kesit SEM görüntüleri	12
Şekil 3.1.	Bir yarıiletken kristalin bant yapısı: Atomun birleşmesi enerji seviyelerinin ayrılmasına neden olur	15
Şekil 3.2.	Bir yarı iletken için değerlik ve iletim bandı. Sıcaklıkla elektronlar bandına geçerler	16
Şekil 3.3.	Bant yapılarına göre malzemeler	17
Şekil 3.4.	(a) Doğrudan ve (b) dolaylı bant yapılarının şematik gösterimi	17
Şekil 3.5.	Katkısız bir yarı iletken için Fermi dağılım fonksiyonu ve Fermi enerjisi diyagramı	18
Şekil 3.6.	(a) Fosfor ve (b) Bor Silikon atomuna katkısı	19
Şekil 3.7.	Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak (a) n- tipi ve (b) p-tipi yarı iletkenlerin Fermi enerji seviyesi	20
Şekil 3.8	Bir p-n eklemesinin şematik gösterimi	21
Şekil 3.9.	(a) Bir p-n ekleme uygulanan V ileri besleme gerilimi, (b) enerji bant diyagramı	22
Şekil 3.10.	(a) Bir p-n ekleme uygulanan V ters besleme voltajı. (b) Enerji bant diyagramı	22

Şekil 3.11.	Bir p-n eklemine diyot sembolü ve I / V karakteristik eğrisi	23
Şekil 3.12.	Karanlık ve aydınlık ortamda bir güneş pilinin akım-voltaj özelliği	23
Şekil 3.13.	Basit bir güneş pili yapısı	24
Şekil 3.14.	Siyah cisim ışıması, AM0 ve AM1.5 spektrumları	25
Şekil 3.15.	Bir güneş piline ait eşdeğer devre gerilimi	26
Şekil 3.16.	Bir güneş hücresinin akım (I)-voltaj (V) karakteristiği	26
Şekil 3.17.	Sitokiyometrik I ₂ -II-IV-VI ₄ bileşiklerinin oluşumu	28
Şekil 3.18.	Üçlü faz diagramı yapısının şematik gösterimi	29
Şekil 3.19.	Stannit, kesterit ve düzensiz kesterit yapılarındaki katyonların kristalografik konumları arasındaki ilişki	30
Şekil 3.20.	ZnO / CZTS ve CdS / CZTS ince film güneş pillerinin standart spektral kuantum verimliliği	31
Şekil 3.21.	Saçtırma sisteminin şematik gösterimi	33
Şekil 3.22.	Bir kristalde X-ışını kırınımı	40
Şekil 3.23.	Raman spektroskopisi sisteminin şematik gösterimi	42
Şekil 3.24.	Absorpsiyon ölçümünün şematik gösterimi	44
Şekil 3.25.	Örnek yüzeydeki metal temas yüzeyleri	45
Şekil 3.26.	Hall olayı	46
Şekil 3.27.	HMS 3000 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi	47
Şekil 3.28.	a)Saçtırma işlemleri için kullanılan NVTS-400 saçtırma sistemi b) eş zamanlı reaktif saçtırma işlemi esnasında çekilen fotoğrafı	50
Şekil 3.29.	ZnSe, Cu ve Ti hedeflerinin eş zamanlı püskürtmesinin şematik görünümü	50
Şekil 3.30.	Tavlama işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın sistemi	52
Şekil 3.31.	Tavlama işlemleri esnasında fırından geçen gazların akış ve fırının sıcaklık diyagramları.	52
Şekil 3.32.	Ürettiğimiz fotovoltaik gözelerinin şematik gösterimi	54
Şekil 4.1.	H ₂ S akışı olmadan biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan ince filmlerin XRD kırınım desenleri	57
Şekil 4.2.	5 ccm %10'luk H ₂ S ortamında biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan ince filmlerin XRD kırınım desenleri	57
Şekil 4.3.	10 ccm %10'luk H ₂ S ortamında biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S	

	ortamında tavlanan ince filmlerin XRD kırınım desenleri	58
Şekil 4.4.	H ₂ S olmaksızın biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiSe ince filmlerin Raman spektrumları	60
Şekil 4.5.	5 ccm %10'luk H ₂ S ortamında biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiSe ince filmlerin Raman spektrumları	61
Şekil 4.6.	10 ccm %10'luk H ₂ S ortamında biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiSe ince filmlerin Raman spektrumları	61
Şekil 4.7.	H ₂ S olmaksızın 100 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	62
Şekil 4.8.	H ₂ S olmaksızın 175 °C ve sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	63
Şekil 4.9.	H ₂ S olmaksızın 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	63
Şekil 4.10.	5 ccm %10'luk H ₂ S ortamında 100 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	64
Şekil 4.11.	5 ccm %10'luk H ₂ S ortamında 175 °C ve sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	64
Şekil 4.12.	5 ccm %10'luk H ₂ S ortamında 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	65
Şekil 4.13.	10 ccm %10'luk H ₂ S ortamında 100 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	65
Şekil 4.14.	10 ccm %10'luk H ₂ S ortamında 175 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	66
Şekil 4.15.	10 ccm %10'luk H ₂ S ortamında 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü	66
Şekil 4.16.	550 °C'de tavllanmış örneklerde EDS ölçümü	68

Şekil 4.17. H ₂ S olmaksızın a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta Biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlere ait soğurma-dalga boyu grafikleri	69
Şekil 4.18. 5 ccm %10'luk H ₂ S ortamında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlere ait soğurma-dalga boyu grafikleri	69
Şekil 4.19. 10 ccm %10'luk H ₂ S ortamında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlere ait soğurma-dalga boyu grafikleri	70
Şekil 4.20. H ₂ S olmaksızın a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ eğrileri	70
Şekil 4.21. 5 ccm %10'luk H ₂ S ortamında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ eğrileri	71
Şekil 4.22. 10 ccm %10'luk H ₂ S ortamında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H ₂ S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ eğrileri	71
Şekil 4.23. HMS3000 Hall etkisi ölçüm sistemi ve yaylı örnek tutucusu	73
Şekil 4.24. Cu ₂ ZnTi(S:Se) ₄ ince filminin 100 mW/cm ² ışık altında ve karanlıkta akım-gerilim (I- V) ölçümleri	75
Şekil 4.25. Cu ₂ ZnTi(S:Se) ₄ ince filmine ait sıcaklığa bağlı akım-gerilim (I-V) ölçümleri	76
Şekil 4.26. Mo kaplanmış cam'a ait XRD deseni	77
Şekil 4.27. 40 W güç uygulanarak 150 °C'de 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen CdS ince filmine ait XRD deseni	78
Şekil 4.28. 40 W güç uygulanarak 150 °C'de 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen CdS ince film kesitinin SEM görüntüsü	79
Şekil 4.29. 40 W güç uygulanarak 150 °C'de 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen CdS ince film kesitinin soğurma-dalga boyu grafiği	79
Şekil 4.30. 40 W güç uygulanarak 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen	

	ZnO ince filmine ait XRD deseni	80
Şekil 4.31.	40 W güç uygulanarak 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen ZnO ince film kesitinin SEM görüntüsü	81
Şekil 4.32.	40 W güç uygulanarak 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen ZnO ince film kesitinin soğurma-dalga boyu grafiği	81
Şekil 4.33.	40 W güç uygulanarak 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen Al:ZnO ince filmine ait XRD deseni	82
Şekil 4.34.	40 W güç uygulanarak 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen Al:ZnO ince film kesitine ait SEM görüntüsü	82
Şekil 4.35.	40 W güç uygulanarak 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen Al:ZnO ince film kesitinin soğurma-dalga boyu grafiği.	83
Şekil 4.36.	Mo/CZTiSe/CdS/ZnO/AZO/Ag (DS35) heteroeklem yapısına ait J-V eğrisi	85

KISALTMA VE SİMGELER

A	: Soğurma
AC	: Alternatif akım
Ag	: Gümüş
AM 1.5	: Hava kütlesi 1.5
Ar	: Argon
AZO	: Alüminyum katkılı çinko oksit
B	: Manyetik alanın kuvveti
CdS	: Kadmiyum Sülfür
CdTe	: Kadmiyum Tellür
CIGS	: Cu(In,Ga)(S,Se)_4
CIS	: Bakır İndiyum Selen
Cu	: Bakır
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
CZTS	: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CZTSe	: $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S:Se)}_4$
CZTiSe	: $\text{Cu}_2\text{ZnTi(S:Se)}_4$
DC	: Doğru akım
E_c	: İletkenlik bandının tabanı
E_f	: Fermi enerji seviyesi
E_g	: Yarıiletkenin yasak enerji aralığı
E_v	: Bandın üst enerji seviyesidir
E_{Fn}	: Yarı Fermi seviyesi
F (E)	: Olasılık fonksiyonu
FF	: Doluluk oranı
ΔE_c	: Enerji boşluğu

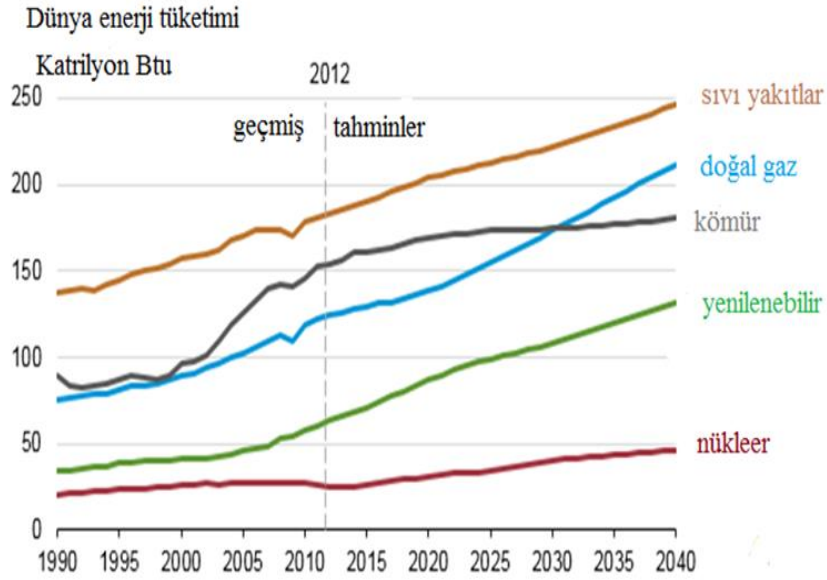
eV	: Elektron volt
Ga	: Galyum
GaAs	: Galyum arsenit
H ₂ S	: Hidrojen sülfür
I	: Akım
I ₀	: Gelen ışık şiddeti
J ₀	: Akım yoğunluğu
J _d	: Karanlık akım yoğunluğu
Kr	: Kripton
Mo	: Molibden
μ ₀	: Mobilite
n	: Azınlık taşıyıcı konsantrasyonu
n _s	: Çoğunluk taşıyıcıların tabaka yoğunluğudur.
η	: Güneş gözesinin güç dönüşüm değeri
N ₂	: Azot
N _c	: İletim bandının durum yoğunluğudur
N _v	: Değerlik bandının durum yoğunluğudur
P _{in}	: Göze yüzeyine düşürülen ışığın gücü
p ₀	: Boşluk yoğunluğu
p-Si	: p-tipi silisyum kristali
PV	: Fotovoltaik
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
q	: Elektronun yükü
R _s	: Seri direnç
S	: Gözenin etkin alanı
Sn	: Kalay
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

T	: Transmittansın negatif logaritması
T _c	: Ortam sıcaklığı
Ti	: Titanyum
UV	: Mor ötesi
V	: Voltaj düşüşü
V _{oc}	: Açık devre voltajı
XRD	: X ışını kırınımı
ZnO	: Çinko oksit
ZnS	: Çinko sülfür

1. GİRİŞ

Enerji insanlık yaşamı ve ülkelerin kalkınması için zorunlu ve vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Enerji ihtiyacı 19. yüzyılda sanayileşme ile birlikte artmaya başlamış ve günümüzde küresel bir sorun haline almıştır. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah artışına paralel olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde büyümektedir. Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl % 4–5 oranında artmaktadır. Günümüzde, kişi başına düşen enerji tüketimi ile sağlanan üretim, ülkelerin ve milletlerin bir gelişmişlik göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bugün hem gelişmiş ülkelerde hem de gelişmekte olan ülkelerde hızlı nüfus artışı, sanayileşme gibi birçok nedenden dolayı enerjiye olan talep hızla artmaktadır. Klasik diye adlandırdığımız fosil yakıtlarla bu talebin karşılanması ise mümkün görülmemektedir. Hızla tükenen, her geçen gün fiyatları yükselen ve çevreyi kirleten fosil enerji kaynakları yerine yenilenebilir, ucuz ve tükenmez temiz enerji kaynaklarının araştırılması ve kullanılması zorunlu hale gelmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, dalga enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji ve hidrojen enerjisi sayılabilir. Bunlar arasında güneş



Şekil 1.1. Yakıt türlerine göre dünyanın enerji tüketiminin yıllara dağılımı

(International Energy Outlook 2017).

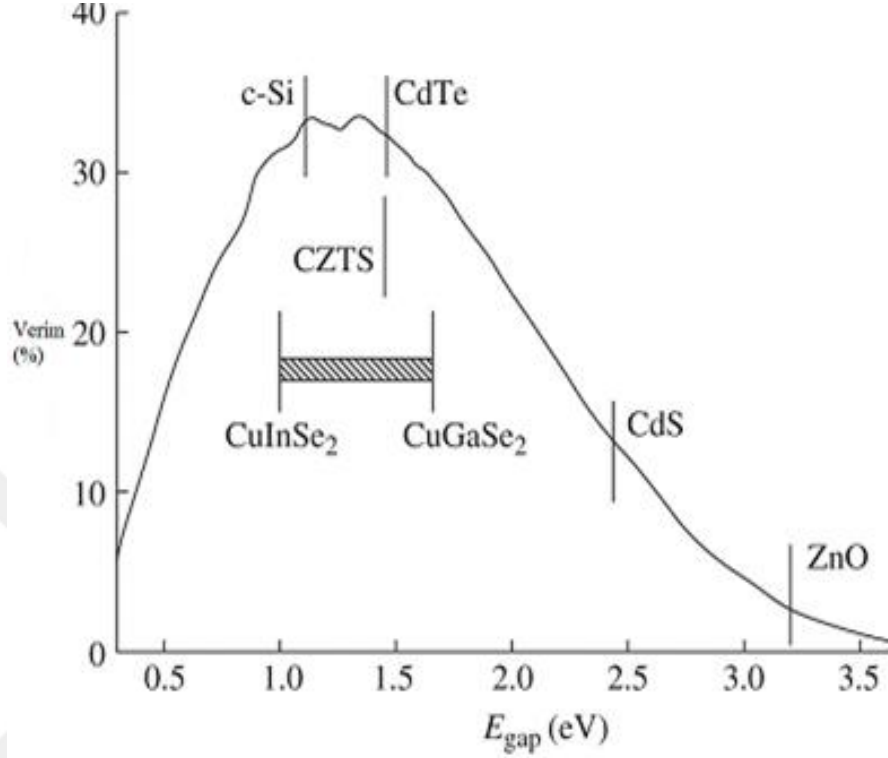
enerjisi en popüler olanıdır. Güneş enerjisi hem bol, hem sürekli ve yenilenebilir hem de bedava bir enerji kaynağıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında en güçlü ve sonsuz olan güneş enerjisinin fotovoltaik aygıtlar ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi, bu yolla enerji ihtiyacının karşılanabilmesinin yolunu açmış, ucuz ve yüksek verimli güneş pillerinin elde edilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır.

Silisyum ticari güneş pilleri için en popüler materyaldir. Marketlerdeki fotovoltaik cihazların yaklaşık % 80'i silisyuma dayalıdır. Yüksek etkili silisyum güneş pilleri üretmek için mono-kristal silisyum wafer kullanımı gereklidir. Ama bu gereklilik üretim maliyetini artırması ve silisyumun dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletken olmasından dolayı soğurma katsayısının oldukça düşük olması bazı problemlere yol açmıştır. Bu problemlerden dolayı güneş pilleri ile üretilen elektrik üretimin maliyeti fosil tabanlı yakıtlara kıyasla daha yüksek hale gelmiştir (Gall ve ark.2013, Stannowski ve ark.2013). Bu problemlerden dolayı ince film yarıiletkenlere tercih artmıştır. İnce film yarıiletken malzemeler kullanılarak üretilen fotovoltaik aygıtlar, esnek tabanlar üzerine, daha az malzeme ve ucuz yöntemlerle elde edilebilme özelliklerinden ötürü yoğun olarak çalışılan, güncel bir araştırma konusudur.

Kalkojen ince film materyalleri, özellikle $CuInSe_2$ (CIS), $CuInGa(S,Se)_2$ (CIGS) ve CdTe ticari fotovoltaik araçların üretiminin büyük bir kısmında halen kullanılmaktadır. Fakat yeryüzü kabuğundaki indiyum ve tellürün azlığı CIGS ve CdTe'e dayalı güneş pillerinin geleceği için sınırlamalar getirmektedir. Dahası şu andaki optoelektronik araçlarda ve görüntü teknolojisinde indiyumun yaygın bir şekilde kullanılması yakın gelecekte indiyumun fiyatından dolayı güneş pillerinin üretim maliyetini artıracaktır. Başka bir problem ise CdTe'ün toksit oluşundan dolayı CdTe dayalı güneş pillerinin hem çevre hem de sağlık için bir tehdit oluşturmasıdır. Bu problemler araştırmacıları yeryüzünde daha bol bulunan ve daha zararsız materyalleri arama yoluna itmiştir.

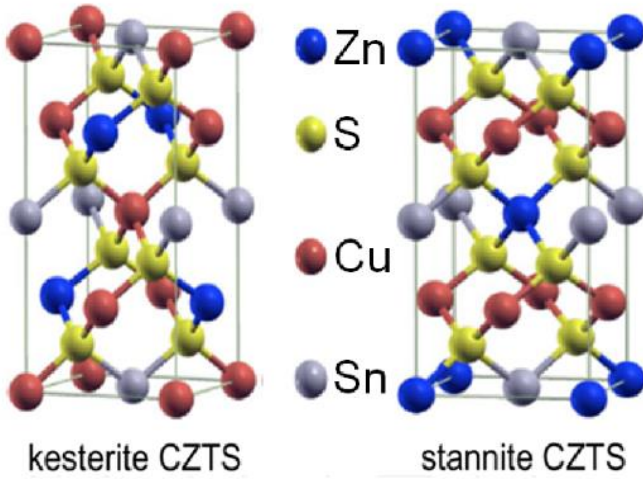
Direk bant aralıklı metal kalkojen ince filmler fotovoltaik teknolojiye hem ham materyal hem de işleme ihtiyacı için üretim potansiyelini büyük ölçüde azaltmıştır. Dörtlü Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), $Cu(In,Ga)S_2$ (CIGS)' e alternatif olarak son yıllarda önemli ölçüde dikkatleri üzerine çekmiş fotovoltaik soğuruculardır (Seol ve ark. 2003, Rajeshmon ve ark. 2011). Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) yüksek soğurma katsayısı ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)

ve Shockley–Queisser tarafından belirlenen ideal bant aralığından dolayı (1.5 eV) mükemmel bir p-tipi yarıiletkenidir.



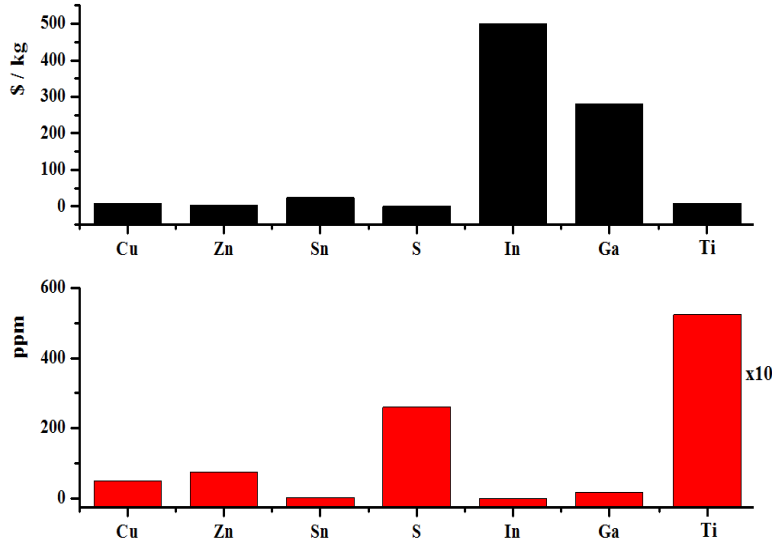
Şekil 1.2. CZTS Bant Aralığı (Öztürk ve Kaya 2013)

CZTS:Se ideal optik bant aralığı (1.0 eV- 1.5 eV) , yüksek soğurma katsayısına sahip olması ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) , toksit olmaması ve yeryüzünde bolca bulunan bir element olmasından dolayı yüksek etkiye sahip ince film güneş pilleri için gelecek vaat eden bir yarıiletkenidir. CZTS ve CZTS:Se güneş pillerinde sırasıyla %8.4 ve %9.6 verime ulaşılmıştır (Shin ve ark. 2013, Todorov ark. 2010) . Özellikle kesterite CZTS:Se soğurucu yarıiletkenin verim dönüşümünün %12.7 olarak gelecek vaat etmesi, güneş pili uygulamalarındaki gelişmeleri daha fazla teşvik etmiştir. CZTS kimyasal yapısı literatürde rapor edilmiş (Nozaki ve ark. 2012) olup çalışmalar hala devam etmektedir. Yer kürede doğal olarak bulunmakta olup en yaygın türleri kesterite ve stannite yapısıdır. Kesterite fazı stannite yapıya göre termodinamik olarak daha karardır (Schorr 2007). Şekil 1.3’de kesterite kristal yapıda atomların dizilişi görülmektedir.



Şekil 1.3. CZTS kristal yapıları (Paier, 2009)

Ayrıca CZTS ince filmlerinin üretiminde (özellikle Sn yerine) yeni elementlerin etkisi deneysel ve teorik olarak incelenmektedir. Sn atomlarını Ti atomları ile yer değiştirmemizdeki amaç $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ 'deki üretim maliyetini azaltmak ve ışığın



Şekil 1.4. Cu, Zn, Sn, S, In, Ga ve Ti elementlerinin yeryüzünde bulunma oranları ve uluslararası piyasada fiyatları (Ti bulunma oranı çok yüksek olduğundan onda birlik kısmı grafik üzerine yansıtılmıştır) (Wikipedia, in, 2014)

absorpsiyonunu artırmaktır. Literatürde Sn yerine Ti kullanıldığında CZTiS ve CZTiS:Se yarıiletkenlerinin teorik bant aralığının 1.2-1.4 eV aralığında olduğu ve soğurma katsayılarının CZTS ve CZTSe'nin yaklaşık iki kat daha fazla olduğu gösterilmiştir. Eşsiz karakteristikli CZTS:Se soğurucular biriktirmek çok önemlidir. Bu sebepten dolayı CZTS:Se ince film üretmede çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler dönel kaplama (spin coating) (Wang ve ark. 2014), sprey kaplama (spray prolysis) (Larramona ve ark. 2015), elektro kaplama (electro deposition) (Scragg ve ark. 2008), termal buharlaştırma (thermal evaporation) (Shi ve ark. 2012), pulsed laser deposition (Moholkar ve ark. 2011) ve magnetron saçtırmadır (sputtering) (Fernandes ve ark. 2009). CZTS:Se ince filmlerin oluşturulmasında en önemli problemlerin başında CZTS:Se fazının elde edilebilmesi ve sitokiyometrinin ayarlanması gelmektedir. Magnetron saçtırma yöntemi homojen ve kontrollü filmlerin elde edilmesi hususunda en iyi kaplama yöntemlerinin başında gelmektedir. Reaktif saçtırma yöntemi ile CZTS:Se tabanlı fotovoltaik gözeler üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır.

Bu çalışmada literatürde her geçen gün daha fazla yer edinmeye başlayan CZTiS:Se ince filmlerin PV sistemlerde daha etkin kullanılabilmesi amacıyla, eş zamanlı reaktif magnetron saçtırma yöntemi kullanılarak CZTiS:Se filmleri camlar üzerine oluşturulmuş, farklı alttaş sıcaklığı ve farklı H₂S oranları ile oluşturulan CZTiS:Se ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin, üretim koşullarına bağlı değişimleri incelenmiştir. Oluşturulan ince filmlerin optik özellikleri UV-VIS verileri yardımı ile ve elektriksel özellikleri, sıcaklığa bağlı iletkenlik, fotoiletkenlik ve Hall Etkisi yöntemi ile ve yapısal özellikleri XRD, SEM, EDS ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile araştırılmıştır.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Fotovoltaik hücreler yeni bir teknoloji olarak kabul edilmelerine rağmen tarihsel gelişimi 1800'lü yıllara dayanmaktadır. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında katıların elektrolitler içindeki davranışları üzerine araştırmalar yapan Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel'in elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin, elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemlemesiyle keşfedilmiştir (Möller 1993). Becquerel'in bu araştırması, metal halojenür tuzu içeren bir çözelti içerisine iki platin elektrotun daldırılarak akım üretilmesi esasına dayanan fotoğrafının keşfi ile ivme kazanmıştır.

G. W. Adams ve R. E. Day tarafından 1876 yılında selenyum (Se) kristallerinde fotovoltaik olayın gözlemlenmesi sonucunda katı maddelerin de fotovoltaik etki oluşturabileceği gözlemlenmiştir (Smith 1873). Charles Fritts 1883'te selenyumu (Se) çok ince bir altın tabakasıyla kaplayarak % 1.1 verim elde ettiği ilk önemli fotovoltaik hücreyi elde etmiştir. İlerleyen zamanlarda bakır-bakır oksit (Cu-CuO) ince film yapılarında da fotovoltaik etkiler görülmüştür (Würfel 2005).

1904'te Albert Einstein tarafından fotoelektrik etki ile ilgili en geniş teorik çalışma yapılmış ve Einstein bu teorik çalışma ile 1921 yılında Nobel ödülünü kazanmıştır. Einstein'in bu teorik çalışması, Robert Millikan tarafından 1916 yılında denenmiş ve fotovoltaik etkinin 1932 yılında Cd-Se yapısında gözlemlendiği açıklanmıştır. İlk silikon fotovoltaik hücre 1954 yılında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından üretilmiş ve bu hücrelerde önceki fotovoltaik hücrelere göre 6 kat yüksek olan ve fotovoltaik sistemler için dönüm noktası olarak görülen % 6 verime ulaşılmıştır (Würfel 2005).

1958 yılında Amerikan Vanguard uydusunda silikon esaslı fotovoltaik hücrelerden elektrik üretiminin ilk teknik uygulaması yapılmıştır. Uydunun haberleşme, kontrol ve kumanda sistemlerinin enerjisinin sağlanmasında uydunun kanatlarına bağlanan panellerden elde edilen elektrik enerjisi kullanılmıştır. Silikon fotovoltaik hücreler 1960'lı yıllarda uzay çalışmalarında geniş ölçekte kullanılmaya başlanmış ve bu sistemler günümüzde de uzay çalışmalarının güvenilir kaynağı olmayı başarmıştır. Fotovoltaik hücre teknolojisinin çok hızlı gelişmesi uzay çalışmalarında kullanımı sayesinde artmıştır ve daha 1960'ların başında verimleri % 15'lere ulaşmıştır.

Uzay uygulamalarında kullanılan silikon kristal tabanlı güneş pillerinin verimliliğini artırma çabaları ve bunlara alternatif olmak üzere çok daha az yarıiletken malzemeye ihtiyaç duyulan ve dolayısıyla çok daha ucuza üretilbilecek ince film güneş pilleri üzerindeki çalışmalara ve daha sonra organik malzemelerle yapılan organik fotovoltaiik hücre çalışmalarına hız verilmiştir. Böylece verimleri artık % 20'yi aşan yüksek verimli silikon güneş pilleri 1985 yılında üretilmiştir.

Çift eklemli GaAs katkılı güneş hücreleri yeni bir yöntem olarak 1980'lerden sonra kullanılmış ve verimi % 22'lere, üç eklemli tandem güneş pillerinin verimleri ise % 24'lere ulaşmıştır (Ishibashi 1985).

1986 yılında ilk organik güneş pili Tang ve arkadaşları tarafından Kodak firmasında üretilmiştir (Tang ve ark. 1986). İki katmanlı bu organik güneş pillerinde güneşten gelen enerji ile oluşan elektron-boşluk çiftinin ayrımı sadece katmanların ara yüzünde olduğundan dolayı % 1 verim elde edilmiştir ve bu keşfinden sonra organik güneş pili araştırmaları adım adım ilerlemeye başlamıştır.

Yu ve arkadaşları 1995 yılında İndiyum Kalay Oksit (ITO) üzerine oluşturdukları ince filmleri poly(2-methoxy-5-(2'ethyl-hexyloxy)-1,4 phenylene vinylene) malzemesi kullanarak organik güneş pillerini üretmişlerdir. Ürettikleri güneş pilinde yaklaşık olarak % 2.9 verim elde etmişler ve pilin açık devre voltajının 0.68 V'dan 0.82 V'a arttığını gözlemlemişlerdir (Yu ve ark.1995).

2000'li yıllarda Takahashi ve arkadaşlarının farklı organik malzemeler kullanarak yaptığı çalışma sonucunda güç dönüşümünü yaklaşık olarak % 3.51 bulmuşlardır. Ayrıca kuantum alanında açık devre voltajını 0.34 V, kısa devre akımını % 42.8, doluluk faktörünü (FF) ise 0.51 olarak hesaplamışlardır. Bu verilerle, üç tabakalı Al/PV/HD/MC/Au yapısının iyi bir güneş pili özelliği gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Takahashi ve ark. 2000)

2005 yılında Drechsel ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonucunda, organik tabanlı tek ve çift katlı güneş pilleri üretilmiştir. Ürettikleri güneş pillerinde tek katlı güneş pilinde güç dönüşümünü % 2.1, çift katlı güneş pillerinde ise verimi % 3.8 olarak bulmuşlardır. Ayrıca yüklerin büyük çoğunluğunun ara yüzeyde kolayca yeniden birleştiğini gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara dayanarak çift katmanlı güneş pillerinin gelecekte organik güneş pillerinin verimin artması için umut ışığı olduğunu dile getirmişlerdir (Drechsel ve ark. 2005).

2008 yılında Kuwabara ve arkadaşlarının çalışmasında bir tarafı ITO diğer tarafı altın ITO/poly(3-hexylthiophene)/poly(3,ethylenedioxylenethiophene):poly(4-styrene sülfürik acid)/Au şeklinde yapıda 1 cm² alana sahip organik güneş pilini elde etmişlerdir. Oluşturdukları güneş pili analiz sonuçlarına göre % 2.47 verim elde etmişlerdir, ayrıca açık devre voltajını 0.52 V olarak doluluk faktörü 0.38 olarak bulmuşlardır (Kuwabara ve ark. 2008).

Kim ve arkadaşları 2009 yılında, vakum ortamında ITO üzerine oluşturdukları ince filmlerde, yaklaşık % 80 soğurma elde etmişlerdir. Sonrasında oluşturulan organik tabanlı P3HT/PCBM hacim heteroeklem güneş pillerinde açık devre voltajını 0.45 V, güç dönüşümünü ise % 1.35 olarak gözlemlemişlerdir (Kim ve ark. 2009).

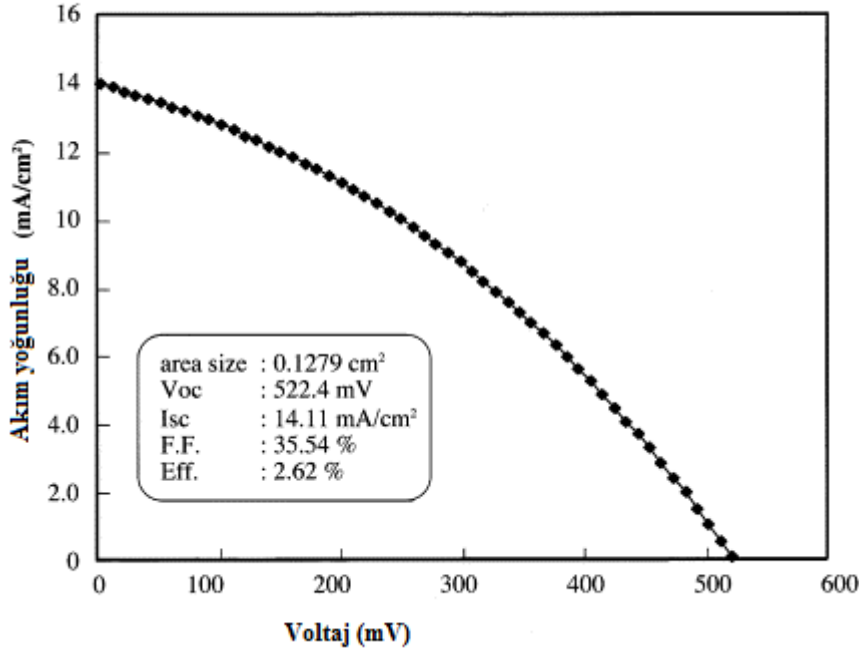
Alman güneş enerjisi teknoloji şirketi Heliatek 2012 yılında organik güneş pili üretiminde iki katmanlı soğurucu tabaka kullanarak yaklaşık % 12 gibi yüksek bir verim elde etmişlerdir (<http://www.heliatek.com>). Organik tabanlı güneş pilleri bu ilerlemelere rağmen anorganiklere göre hala ticari pazarda istenilen yere ulaşamamıştır. Günümüzde fotovoltaik piyasasının büyük bir kısmı anorganik malzemelerle yapılan pillerden oluşmaktadır.

1994'te Kushiya ve arkadaşları (Kushiya ve ark. 1995) iki aşamalı geliştirme yöntemini kullandılar ve CIGS ince filminin geliştirilmesinde % 14.9 verim elde ettiklerini bildirdiler. Bugün % 20 verimlilik elde etme olasılığı ile Ramanathan ve arkadaşları tarafından % 19.3'lük verim elde edilmiştir (Ramanathan ve ark. 2005).

Bu güne kadar CZTS ince filmleri ve CZTS tabanlı güneş gözeleri birçok farklı üretim tekniği ile oluşturulmaya çalışılmıştır. Bunların başında dönel kaplama (spin coater), spreycaplama, elektro kaplama (electrodeposition), termal buharlaştırma ve saçtırma yöntemleri göze çarpmaktadır.

Tanaka ve arkadaşları 4 farklı buharlaştırma kaynağı olan bir vakum sisteminde Cu, Zn, Sn ve S metallerini eş zamanlı olarak 400-600 °C altta sıcaklığına sahip kuvarzlar üzerine buharlaştırmış, oluşturulan filmlerin neredeyse stoikometrik olduğunu göstermiştir (Tanaka ve ark. 2006).

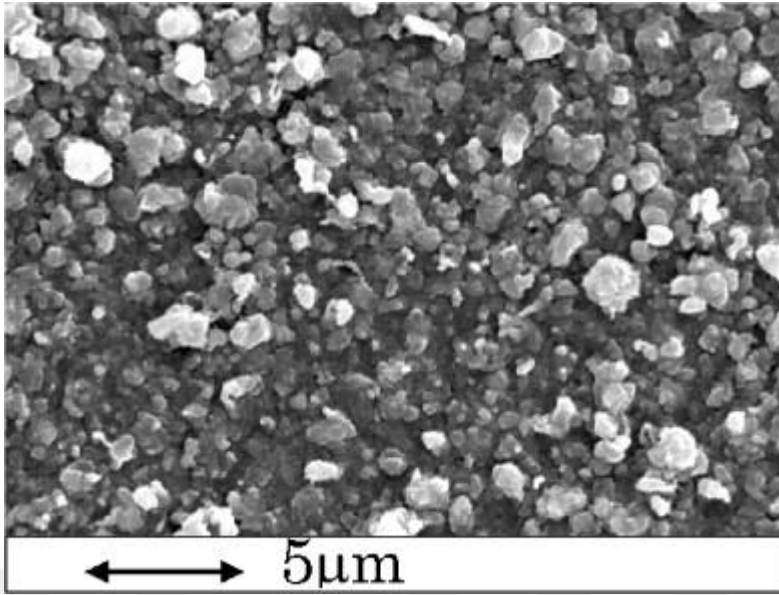
Katagiri ve arkadaşları ZnS, Sn ve Cu bileşik ve elementlerini e-demeti buharlaştırma yöntemi kullanarak buharlaştırmış ardından % 5 oranında H₂S ortamında sülfürizasyon işlemini gerçekleştirmiş ve elde ettiği filmler ile % 2.62 verime sahip güneş gözeleri oluşturmuştur (Katagiri ve ark. 2001).



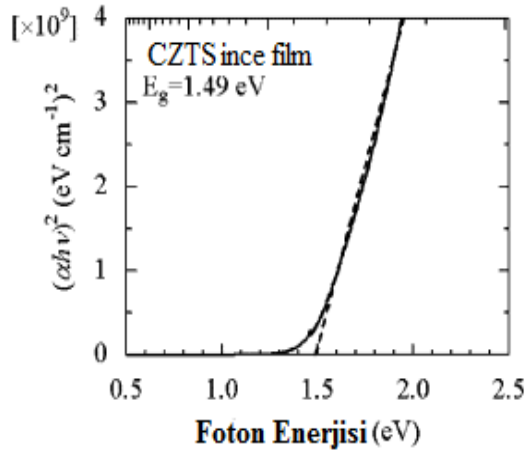
Şekil 2.1. Katagiri ve arkadaşlarının elde ettikleri en iyi sonuçları veren yapıya ait I-V grafiği ve sonuçlar (Katagiri ve ark. 2001).

Moriya ve arkadaşları Cu_2S , ZnS ve SnS_2 tozları ile hazırladıkları CZTS hedefi kullanarak atmalı lazer yöntemi ile CZTS filmleri oluşturmuş ve bu filmleri $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ ortamında 1 saat tavlamışlardır. Bu filmleri kullanarak % 0.64 verimli güneş gözeleri rapor etmişlerdir (Moriya ve ark. 2008).

Literatürde en fazla yer edinen kaplama yöntemlerinin başında sol-gel yöntemi gelmektedir. Bu yöntemde CZTS ince filmlerinin yüzeyler üzerine oluşturulabilmesi için Cu(II) asetat gibi metallerin asetatları veya nitratlarının 2-methoxyethanol gibi değişik çözücüler yardımı ile çözülerek yüzeylere atılması ve daha sonra Sülfürlü ortamlarda tavlamları ile elde edilmektedir. Tanaka ve arkadaşları (Tanaka ve ark. 2007) böyle bir yöntemle elde ettikleri CZTS ince filminin bant aralığını 1.49 eV ve yapının neredeyse sitoikometrik olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 2.2. Tanaka ve arkadaşları tarafından sol-gel yöntemi ile elde edilen CZTS ince filmin SEM görüntüsü (Tanaka ve ark. 2007)

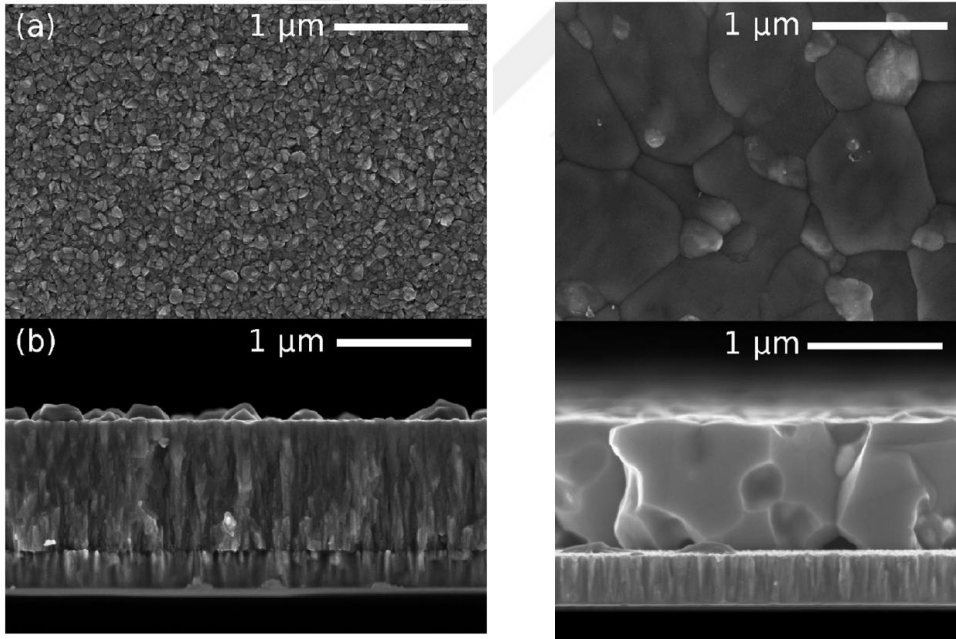


Şekil 2.3. Tanaka ve arkadaşları tarafından sol gel yöntemi ile elde edilen CZTS ince filmin bant aralığı (Tanaka ve ark.2007)

Tüm bu yöntemlerin ötesinde daha kontrollü ve homojen ince filmlerin elde edilebilmesi açısından saçırma yöntemleri üzerine birçok çalışma olmuştur. Song ve arkadaşları (Song ve ark. 2014). RF magnetron saçırma yöntemi ile tek bir CZTS

hedefi kullanarak safir üzerine olarak CZTS filmleri oluşturmuşlardır. İşlem sırasında alttaş sıcaklığı 500 °C olarak tutulmuştur. Elde edilen sonuçlarda filmin S açısından kısmen fakir olduğu ve yapının bant aralığının 1.51 eV olduğu görülmüştür.

Uppsala Üniversitesinden Tove Ericson ve arkadaşları (Tove ve ark. 2012) CuSn ve Zn hedeflerin eş zamanlı farklı H₂S oranlarına sahip atmosferlerde reaktif saçtırılması ile CZTS ince filmler elde etmişler. Erikson ve arkadaşları ayrıca basınç ve alttaş sıcaklığına bağlı olarak yaptıkları bu çalışmalarında kısmi H₂S basıncının S oranını önemli oranda etkilediğini, toplam basıncın etkisinin ise çok az olduğunu, yüksek alttaş sıcaklıklarında kısmen daha yoğun ve daha yönelimli filmler elde ettiklerini belirtmişlerdir. Aynı grup İspanyol ortakları ile yaptıkları çalışmalarından birinde CuSn ve Zn hedefleri H₂S ortamında eş zamanlı saçtırmış (alttaş sıcaklığı 120 °C) ve ardından Argon ortamında 550 °C'de 3 dakika hızlı tavlama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Oluşturulan CZTS ince filmleri ile elde edilen güneş gözesinden % 4.6 verim elde etmişlerdir (Scragg ve ark. 2014).



Şekil 2.4. Hızlı termal tavlama öncesi ve sonrasında CZTS ince filmlerin yüzey ve kesit SEM görüntüleri (Scragg ve ark. 2014).

Kim ve arkadaşları (Kim ve ark. 2014) Cu, ZnS ve SnS ince filmleri sıralı olarak Mo kaplı cam üzerine RF saçtırma yöntemi ile oluşturmuş, daha sonra elde edilen yapıyı 590 °C'lik fırında Se ortamında 20 dakika tavlamıştır. 1.8 µm kalınlığındaki

CZTS:Se filminde Cu/(Zn+Sn) oranı 0.94, Zn/Sn oranı 1.65 ve S/Se oranı ise 0.1 olarak EDS yardımı ile belirlenmiştir. Bu film ile oluşturulan güneş gözesinin verimi % 4.93 olarak hesaplanmıştır.

$Cu_2-II-IV-VI_4$ dörtlü bileşik yarıiletkenlerin yapısal, termodinamik ve optik özellikleri üzerine Matsushita ve arkadaşları (Matsushita ve ark. 2005) bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmalarında $Cu_2-II-IV-VI_4$ bileşiğinde II elementi olarak Zn ve Cd, IV elementleri olarak Si, Ge ve VI elementleri olarak S, Se ve Te seçilmiştir. Toplam 18 farklı bileşik sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada sülfürlü bileşiklerin daha geniş bant aralıklı olduğu ve Tellür ile sentezlenen bileşiklerin ise en düşük bant aralığına sahip olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada ayrıca en yüksek bant aralığına sahip bileşiğin 3.25 eV bant aralığı ile Cu_2ZnSiS_4 ve en düşük bant aralıklı yapının ise 0.96 eV ile $Cu_2CdSnSe_4$ olduğu rapor edilmiştir. (Makalede $Cu_2CdSnTe_4$ bileşiğinin bant aralığı rapor edilmemiştir.)

Wang ve arkadaşları 2012 yılında yayınladıkları bir makalelerinde teorik olarak Cu_2ZnTiS_4 ve $Cu_2ZnTiSe_4$ bileşiklerinin kristal ve elektronik yapıları üzerine sistematik ilk çalışmayı yayınlamıştır. Bu çalışmada Cu_2ZnTiS_4 ve $Cu_2ZnTiSe_4$ bileşiklerinde bant aralığının tamamen dolu Cu 3d değerlik bandı ile dolu olmayan Ti 3d iletim bantlarından meydana geldiği ve klasik $I_2-II-IV-VI_4$ dörtlü bileşik yarıiletkenleri olan Cu_2ZnSnS_4 ve $Cu_2ZnSnSe_4$ bileşiklerinden farklılık gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca yapılan bu çalışmada Cu_2ZnTiS_4 ve $Cu_2ZnTiSe_4$ bileşiklerinin bant aralıklarının 1.2 ile 1.4 eV aralığında değiştiğini ve bu bileşiklerin soğurma katsayılarının CZTS ve CZTSe soğurucularının yaklaşık iki katı olduğunu teorik olarak ispatlamışlardır. Elde edilen sonuçlar kısmen düşük bant aralıklı ve yüksek soğurma katsayılı Cu_2ZnTiS_4 ve $Cu_2ZnTiSe_4$ soğurucularının Ti elementinin hem dünyada Sn'ye oranla çok fazla bulunması ve maliyetlerinin daha düşük olmasından dolayı endüstriyel uygulamalarda daha fazla yer edinilebileceğini göstermektedir.

CZTiS:Se ince filmlerin oluşturulmasında en önemli problemlerin başında CZTiS:Se fazının elde edilebilmesi ve stokiometrinin ayarlanması gelmektedir. Magnetron saçtırma yöntemi homojen ve kontrollü filmlerin elde edilmesi hususunda en iyi kaplama yöntemlerinin başında geldiği için bu çalışmada CZTiS:Se ince filmlerin PV sistemlerde daha etkin kullanılabilmesi amacıyla, eş zamanlı reaktif magnetron

2. KAYNAK ÖZETLERİ

saçtırma yöntemi kullanılarak CZTiS:Se filmleri camlar üzerine oluşturulmuştur ve ardından farklı alttaş sıcaklığı ve farklı H₂S oranları ile oluşturulan CZTiS:Se ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin, üretim koşullarına bağlı değişimleri incelenmiştir.



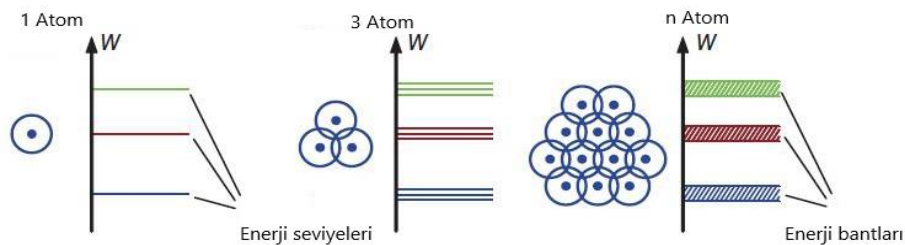
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Yarı İletkenler

Yarı iletkenler elektriksel iletkenliği sıcaklık ve katkılama ile değişen malzemelerdir. Yarı iletken malzemeler, yapısal, elektriksel, optik ve esneklik özellikleri sayesinde günümüz teknolojisinde geniş uygulama alanlarına sahiptir. Birçok araştırmacı tarafından özellikleri, yapıları incelenmiş, geliştirilmiştir ve hala geliştirilmeye açıktır. Yarı iletken teorisi yıllardan beri incelenmektedir. Bunlar, bant aralığı bakımından metaller ve yalıtkanlar arasında yerleştirilen özel malzemelerdir. Dışarıdan müdahale edildiklerinde metallerin veya yalıtkanların özelliklerini gösterebilirler. Dahası, büyüme süreci boyunca doğal kusurlara sahip olabilirler veya kasıtlı olarak farklı elementlerce katkılanabilirler. Böylece, bu kusurlar hakkında bilgi sahibi olmak, yüksek kaliteli cihazlara sahip olmak için önem kazanmaktadır.

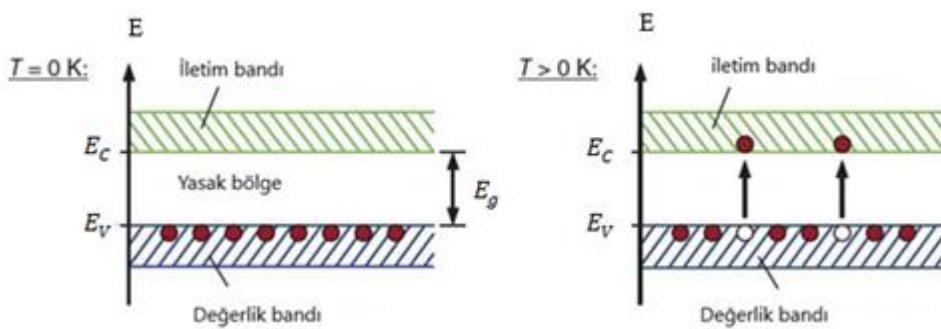
3.1.1. Bir Yarı İletkenin Band Yapısı

Bir yarı iletken malzemenin bant yapısı hakkında bilgi sahibi olmak yarı iletken malzemenin elektronik özelliklerini daha iyi anlamak için önemlidir. Tek bir atomdaki elektronlar için ayrı enerji seviyelerinin tanımlandığını biliyoruz. Peki iki atomu birbirine yaklaştırsak? Atomların karşılıklı eşleşmesi meydana gelir. Enerji koşulları değişir ve her bir durum için iki ayrı durum meydana gelir. Üç bantlı atom durumunda üç yeni seviye ortaya çıkar. Sonsuz sayıda elektron bir araya getirilebiliyorsa ayrı seviyeler oluşacaktır. Bu durumda enerji bantları hakkında konuşabiliriz. Enerji bantları bir elektron için izin verilen tüm enerji seviyelerini gösterir. Şekil 3.1 atomların eşleşmesini ve enerji bantlarının oluşumunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Bir yarı iletken kristalin bant yapısı: Atomun birleşmesi enerji seviyelerinin ayrılmasına neden olur (Mertens, 2014).

Yarı iletkenler, bir yasak enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşur. Elektronlar için ele geçirilen en yüksek bant katı hal cismin elektriksel ilişkisi için belirleyicidir. Bu değerlik elektronu tarafından ele geçirildiği için buna değerlik bandı denir. İlk işgal edilmemiş duruma iletim bandı denir. İletim bandına geçmek için bir elektronun yasak enerji seviyesini geçmesi gerekir (E_g). Yasak enerji seviyesi, değerlik ve iletim bantları arasında kalan bant aralığı olarak adlandırılan enerji seviyesidir ve metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar gibi malzemelerin elektronik özellikleri için önemli bir rol oynamaktadır. Bant aralığı genişliği bir elektronun iletim bandına geçmesi için ihtiyaç duyduğu enerji miktarıdır.

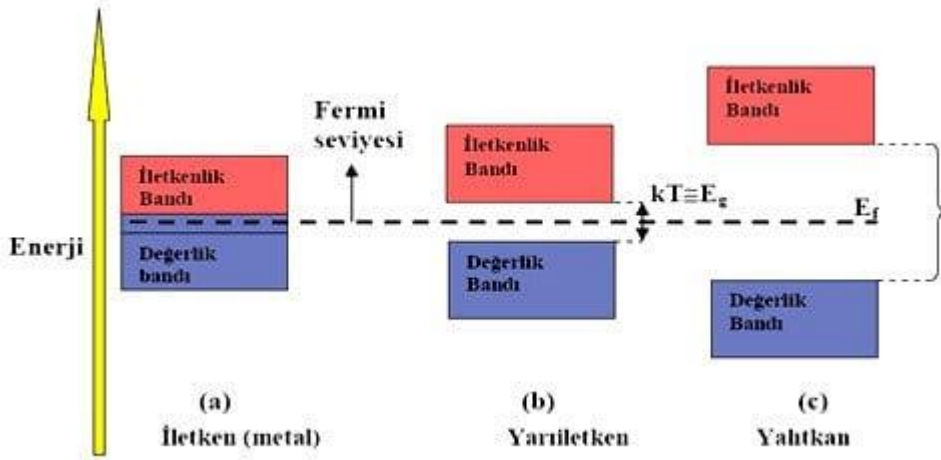


Şekil 3.2. Bir yarı iletken için değerlik ve iletim bandı. Sıcaklıkla elektronlar iletim bandına geçerler (Mertens, 2014).

Mutlak sıfır sıcaklıkta ($T=0\text{K}$) değerlik elektronu kendi bölgesinde sabit kalmaktadır. Bu durumda serbest yük taşıyıcıları olmadığından elektrik akımını iletmez. Sıcaklık artarsa uyarılan elektronlar iletim bandına geçmeye başlar. Şekilde sıcaklığın elektronları nasıl etkilediğini göstermektedir.

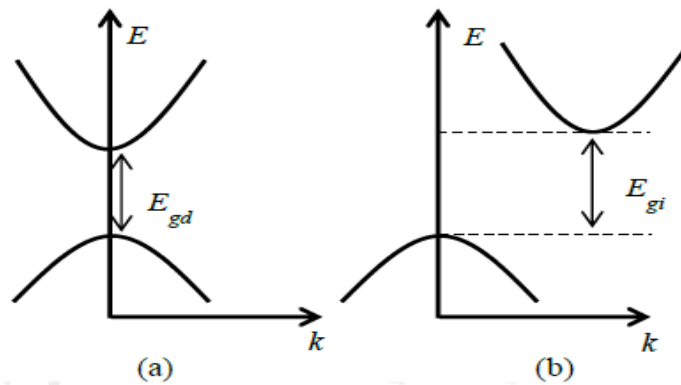
Yalıtkanların bant aralığı çok geniştir. Yalıtkanlar genel olarak bant aralığı yaklaşık 3 eV'dan daha büyük olan malzemelerdir ve bant aralığı elektronların termal yollarla değerlik bandından iletim bandına geçecek enerjii kazanamayacakları kadar geniştir. Bu yüksek sıcaklıklarda neredeyse hiç serbest elektron bulunmadığı anlamına gelmektedir. Fakat yarı iletkenlerde bant aralığı metaller ile yalıtkanlar arasında bir değerde olup, elektronların termal yollarla uyarılması söz konusudur. Diğer bir ifade ile yarı iletkenlerde iletkenliğin sıcaklığa bağlı artışı söz konusudur. Sıcaklığın artmasıyla iletkenlik artmaya başlar. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa iletkenlik o kadar yüksek olur.

Metallerde ise bantlar çakışık olduğundan dolayı elektronların termal yolla uyarılması söz konusu değildir.



Şekil 3.3. Bant yapılarına göre malzemeler.

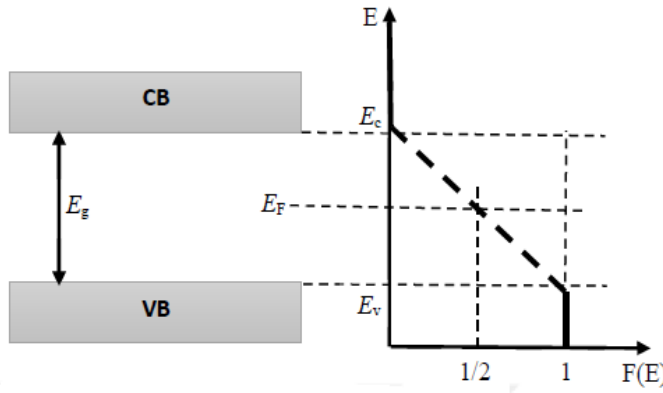
İletken bantlarda momentum yarı iletken malzemeler açısından farklılık gösterir. İletim bandının minimum enerji durumu ve değerlik bandının maksimum enerji durumu aynı momentuma sahip olduğu duruma direkt bant aralığı adı verilir. Böyle bir malzeme için, yeterli enerjiye sahip olan foton ile etkileşim yeterlidir. Öte yandan, dolaylı bant aralığında iletim bandının minimumu ve değerlik bandının maksimumu arasındaki dolaylı geçişli yarı iletkenlerin momentumları eşit değildir (Şekil 3. 4). Bu durum yük taşıyıcılarının ömürleri ve yarı iletkenlerin optik özelliklerinin sonucudur.



Şekil 3. 4. (a) doğrudan ve (b) dolaylı bant yapılarının şematik gösterimi.

3.1.2. Katkısız Yarı İletkenler

Katkısız yarı iletkenler, hiçbir kristal veya örgü kusuru içermeyen ideal kristaller olarak düşünülür. Katkısız yarı iletkenlerin iletkenliği, elektronların bantlar arası geçişleri tarafından kontrol edilir. Mutlak sıfırda, katkısız yarı iletkenlerdeki elektronların hepsi valans bandını işgal eder ve valans bandında bulunan elektron için olasılık fonksiyonu $F(E)$ 1'e eşittir (Şekil 3. 5). Isı artışı valans bandının tepesine yakın olan iletim bandındaki bazı elektronların uyarılmasına yol açar. Bu nedenle, valans bandının tepesine yakın elektron olasılığı $T > 0$ için azalır. İletim bandında $T = 0$ K'de elektron yoktur ve $E > E_c$ için $F(E)$ sıfır olmalıdır. $T > 0$ için, bazı elektronlar iletim bandına uyarılabilir ve valans bandında boşluklar oluşturulur. İletim bantlarına giren uyarılmış elektronlar iletkenliğe katkıda bulunurken, değerlik bandında oluşan boşluklar iletkenlik için de kullanılır. Gerçek bir yarı iletken için olasılık fonksiyonu $F(E) = 1/2$ 'ye karşılık gelen Fermi enerjisi, bant aralığının ortasında ($E_g/2$) bulunur. Valans bandındaki uyarılmış elektronların aynı miktarda boşluğa neden olması nedeniyle, Fermi enerji seviyeside yarı yarıya olmalıdır.



Şekil 3.5. Katkısız bir yarı iletken için Fermi dağılım fonksiyonu

ve Fermi enerjisi diyagramı (Hummel ,1993).

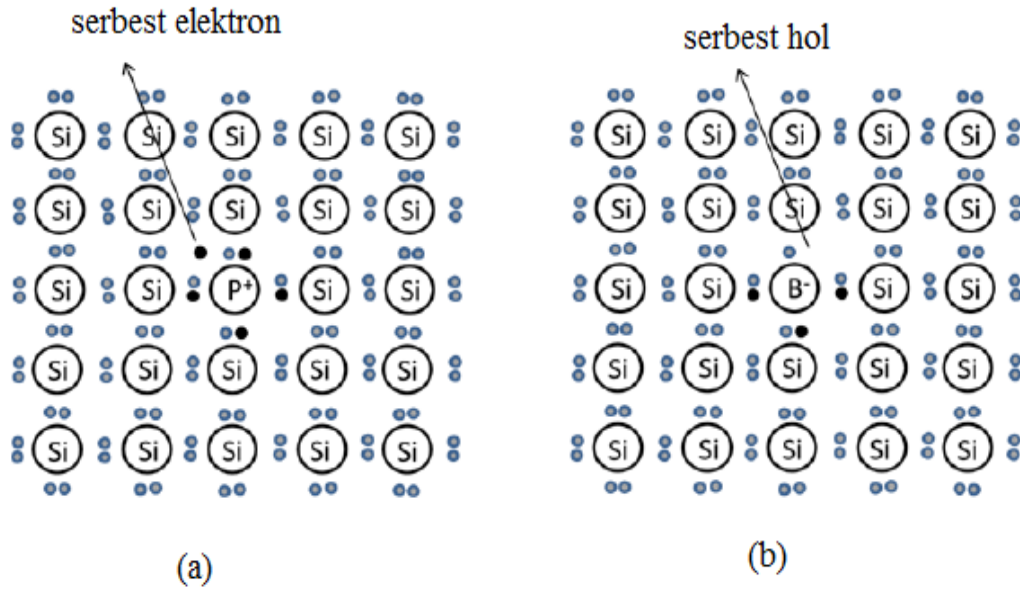
3.1.3. Yarı İletkenlerde Katkılama

Yarı iletkenlerde sıcaklığın yanında iletkenliklerini değiştirebilen başka bir yöntemde katkılama yöntemidir ve iletkenlikleri önemli ölçüde katkılamanın tipine ve yoğunluğuna göre değişir. Katkılama, yarı iletkendeki atomların yerine kendi atomlarından daha fazla veya daha az elektrona sahip atomlar ile yer değiştirmesidir.

Genellikle, periyodik tablodaki III ve V gruplarının elementleri sırasıyla p ve n tipi yarı iletkenleri elde etmek için kullanılabilir.

Verici atomların enerji seviyesi iletken bandın altındadır. Katkı atomu iletim bandına bir elektron katmak için kolayca iyonize edilebilir. Silisyum ve germanyum için periyodik tablonun (N, P, As ve Sb) V grubundan atomlar etkili vericilerdir. Şekil 3. 6'da dört valanslı elektron içeren silikona (Si) fosfor (P) ve bor (B) katkısı gösterilmektedir. P atomları 5 değerlikli elektron içerdiğinden, bunların dördü Si atomuyla elektron çifti bağları oluşturur. Son elektron az miktarda sıcaklık artışı ile atomdan kolaylıkla ayrılabilir. İlave bir elektron sayesinde katkılı p donör olarak adlandırılır (Şekil 3.6a). Elde edilen malzeme n-tipi yarı iletkenidir. n tipi bir yarı iletkenindeki serbest elektronların yoğunluğu (n_0) yaklaşık olarak donör atomlarının durum yoğunluğuna eşittir.

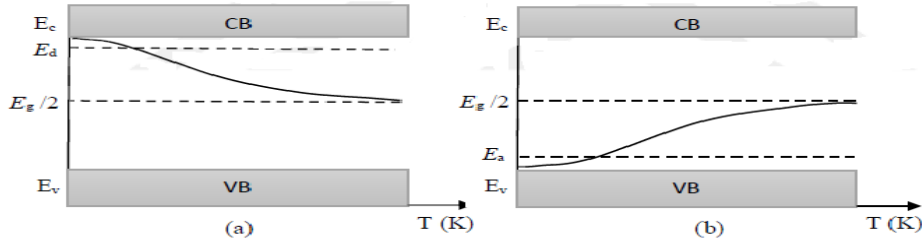
Benzer şekilde, Si atomuna üç valans elektronuna sahip B atomu katkılı olduğunda tüm durumlar için elektron çifti bağları oluşturmak yerine, alıcı olarak bilinen B atomu çevresinde bir pozitif yük oluşur. Bu tür malzemeler p-tipi yarı iletkenlerdir (Şekil 3.6b).



Şekil 3. 6. (a) Fosfor ve (b) Bor Silikon atomuna katkısı.

n-tipi yarı iletken için, Fermi enerjisi Şekil 3.7' de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça azalır(3.7a). Düşük sıcaklıklarda, Fermi enerji seviyesi donör enerji seviyesi ile iletim

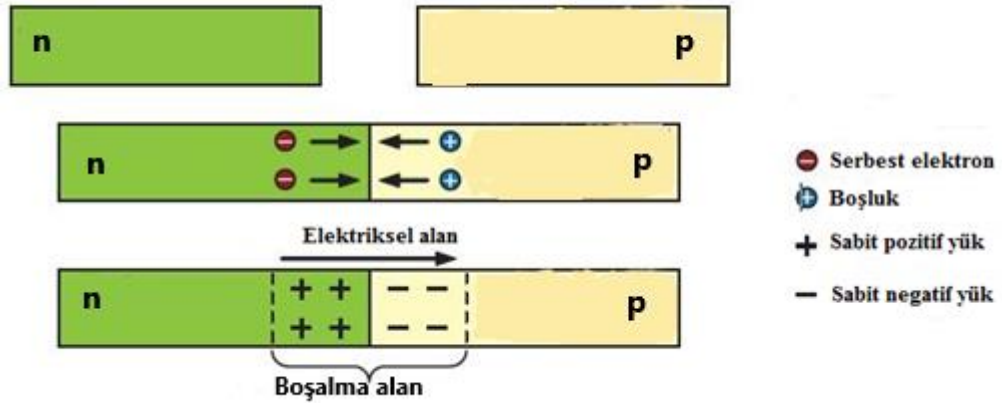
bandı arasındadır. Sıcaklık arttıkça, katkılı yarı iletken katkısız yarı iletken gibi davranmaya başlar ve E_F , $E_g / 2$ 'ye gider. Benzer şekilde, p-tipi yarı iletkenler, yüksek sıcaklıkta bir katkısız yarı iletken gibi işlev görürler. Fermi enerjisi, alıcı seviyesinin altından $E_g / 2$ 'ye yükselir (Şekil 3.7b)



Şekil 3.7. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak (a) n-ve (b) p-tipi yarı iletkenlerin Fermi enerji seviyesi (Hummel ,1993).

3.2. p-n Ekleme

Bir p-n ekleme, ortak yüzeye sahip n tipi bir yarı iletken ile p tipi bir yarı iletkenin kontak haline getirilmesiyle elde edilir. Her iki yarı iletken birbirinden ayrıldığı zaman elektriksel olarak nötr hale geçerler. Temasa geçtiklerinde, elektronlar n-tipi yarı iletken bölgesinden p-tipi yarı iletken bölgesine, hollerde p-tipi yarı iletken bölgesinden n-tipi yarı iletken bölgesine geçmeye başlar. n-tipi bölgeden, p-tipi bölgeye geçen elektronlar geride iyonize olmuş donör atomları bırakırlar. Bu atomlar asıl kristal atomlarının yerine yerleştiği için hareket edemezler. Elektronlardan arındığı için bu pozitif iyonların yerleştiği bölgeye boşaltılmış bölge denilmektedir. Hollerin p tipi bölgeden n tipi bölgeye olan difüzyonu sonucu p tipi tarafında boşaltılmış bölgede bir artma meydana gelir. Bölge hollerden temizlendiği için iyonize olmuş negatif yüklü akseptör atomlarından dolayı negatif bir yük taşır. Şekil 3.8'de bir p-n ekleminin şematik olarak göstermektedir. Elektronlar n tarafından p tarafına akar ve holleri kaplar. n tarafında, sabit pozitif yükler geride kalırken, p tarafında bağlı negatif yükler üretilir (Mertens, 2014).



Şekil 3.8. Bir p-n eklemının şematik gösterimi (Mertens, 2014).

p-bölgedeki iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$p_0 = N_V e \times p \left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T_C} \right) \quad (3.1)$$

Burada N_V değerlik bandının etkin durum yoğunluğudur, E_V bandın üst enerji seviyesidir, E_F Fermi seviyesi ve T_C de ortam sıcaklığıdır. Alıcı yoğunluğu arttıkça E_F , E_V yönünde eğilim gösterir. Buna ek olarak, n_0 konsantrasyonuna sahip çok az miktarda serbest elektron bulunmaktadır. n-bölgedeki elektron yoğunluğu,

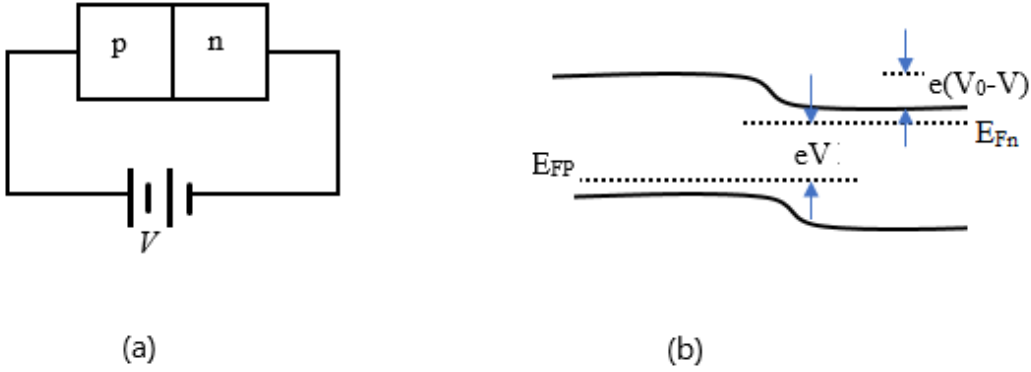
$$n_0 = N_C e \times p \left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T_C} \right) \quad (3.2)$$

Burada, N_C iletim bandının etkin durum yoğunluğudur ve E_C , bandın tabanındaki enerji seviyesidir. $p_0 n_0$ ürünü yabancı maddelerin hem türünden hem de yoğunluğundan bağımsızdır. $E_C - E_V$ yasak band aralığı E_g yarı iletkeninde bulunan bir özelliktir. Denklem (3.1) ve (3.2)'yi kullanarak n_0 ve p_0 'nin çarpımının sabit sıcaklıkta tutulan yarı iletkenin verilen bir parçasıdır. Yani;

$$n_i = \sqrt{n_0 p_0} = \sqrt{N_C N_V} e \times p \left(-\frac{E_g}{2 k_B T_C} \right) \quad (3.3)$$

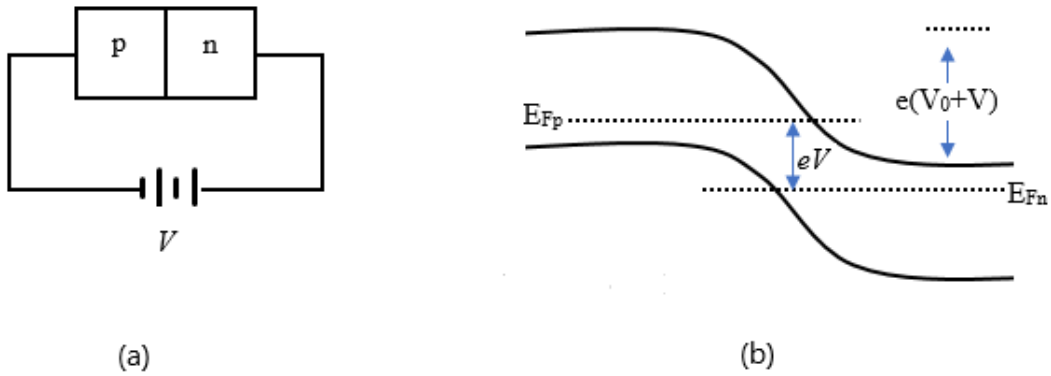
şeklin de ifade edilir. Bu eşitlik yarı iletkenler için kütle eylem kanunudur.

p-n eklemine ileri beslenmiş gerilim uygularsak yani p-tipi yarı iletken tarafına gerilimin pozitif ucu bağlanırsa tükenme bölgesi küçülür. Çoğunluk yük taşıyıcılarının difüzyonu önemli ölçüde artar. p-n bağlantısı iletken olur ve akım üretebilir. Bu durumda akım p' den n bölgesine doğru akar.



Şekil 3.9. (a) Bir p-n eklemeye uygulanan V ileri besleme gerilimi, (b) enerji bant diyagramı.

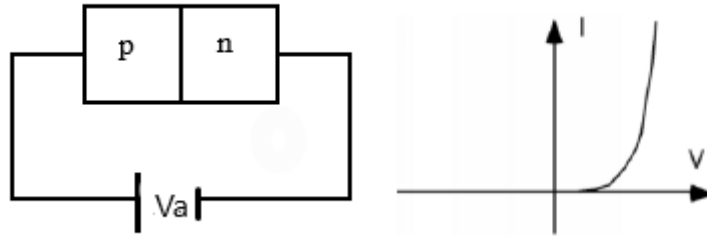
p-n eklemine ters bir gerilim uygularsak yani p bölgesi gerilim kaynağını negatif uca bağlarsak tükenme bölgesi genişler çoğunluk yük taşıyıcılarının difüzyonu baskılanıp sadece küçük bir akım oluşturur. Potansiyel engelin büyüklüğü $V_0 + V$, yani uygulanmış olan potansiyel değeri artar. Bu durumda akım akışı n' den p bölgesine doğrudur.



Şekil 3.10. (a) Bir p-n eklemeye uygulanan V ters besleme voltajı. (b) Enerji bant diyagramı.

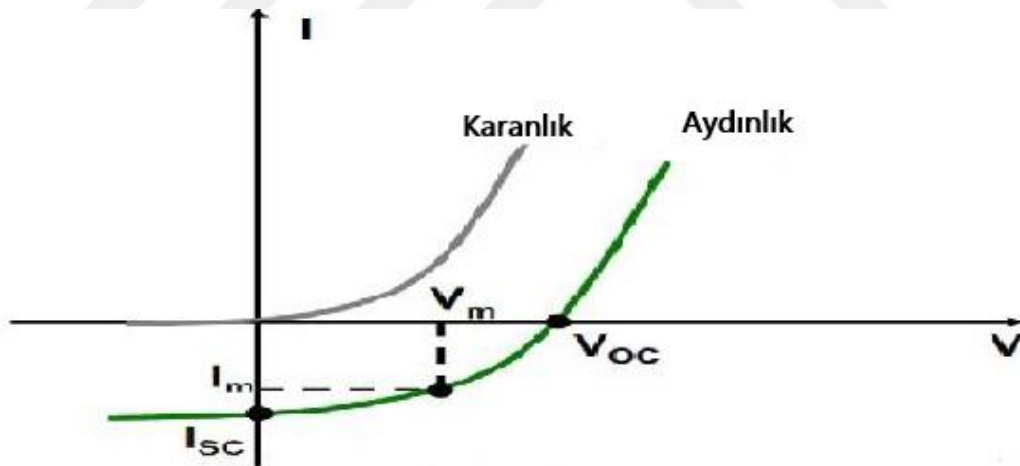
Karanlık ortamda p-n eklemi üzerine gerilim uygularsanız, o zaman bir yönde iletken hale gelen elektriksel eleman olan bir diyot gibi davranır. Ancak, ters besleme uygulandığında akımı keser. p-n eklemesinin özelliği akımı bir yönde sağlamak ve ters

yönde engellemektir. Bundan dolayı akımı doğrultur. Karanlık ortamdaki p-n eklemının akımı ve voltajı arasındaki ilişki şekil 3.11 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Bir p-n eklemının diyot sembolü ve I - V karakteristik eğrisi.

Diyot üzerine ışık düşürüldüğünde, V geriliminden bağımsız ışık tarafından bir akım eklenir. Soğurulan ışık tarafından serbest elektronlar ve boşluklar oluşur, böylece alan yük bölgesi alanından ayrılır. Şekil 3.12 de karanlıkta ve ışık altında p-n diyotunun akım-gerilim özelliği gösterilmiştir. Dikdörtgen alan yük için pil tarafından sağlanan gücü göstermektedir.

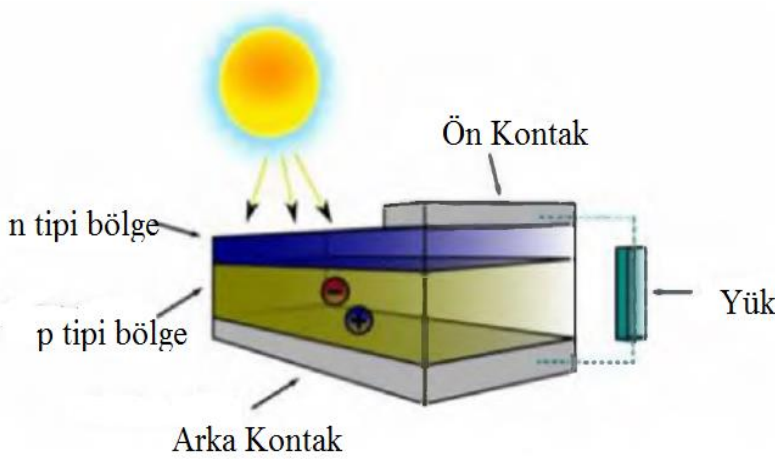


Şekil 3.12. Karanlık ve aydınlık ortamda bir güneş pilinin akım-voltaj özelliği.

3.3. Güneş Pili

Bir opto-elektronik aygıt olan güneş pili fotovoltaik etki ile güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürür. Bir güneş pili hücresi p-n eklemidir. Güneş ışığı soğurulduğunda bir elektron hol çifti oluşur ve üretilen akım gerilim kontakları eklemeler tarafından ayrılır. p-n eklemelerinin kenarlarındaki metal kontaklar yük ile doğrudan bağlantı ettiğinde güç

dağılımını sağlar.



Şekil 3.13. Basit bir güneş pili yapısı.

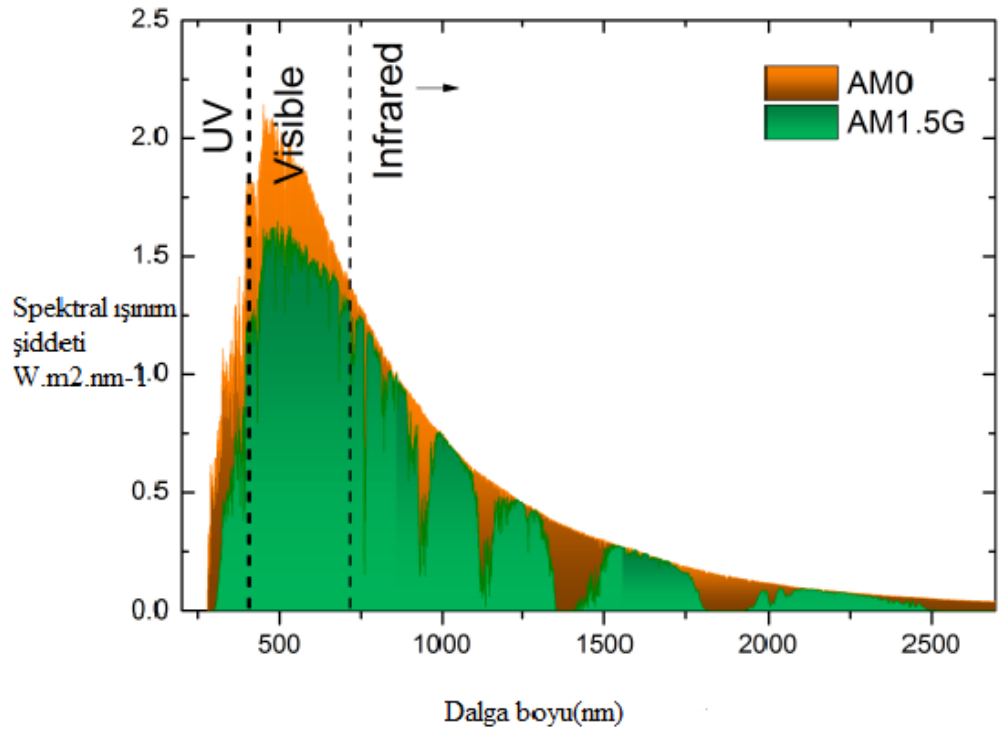
3.4. Güneş Işınımı

Güneş ışınımı, 5762 °K sıcaklığa sahiptir ve ışınım spektrumu bir siyah cisim radyatörünün spektrumuyla kıyaslanabilir. Güneş ışığı atmosferi geçer, ancak saçılma ve soğurma işlemleri onu zayıflatır. Hava Kütlesi (AM), ışığın atmosfere girdiği yol uzunluğudur ve atmosfer tarafından soğurulduğunda ışığın gücündeki azalmayı ölçmek için yararlıdır.

Hava Kütlesi şu şekilde tanımlanmıştır:

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (3.4)$$

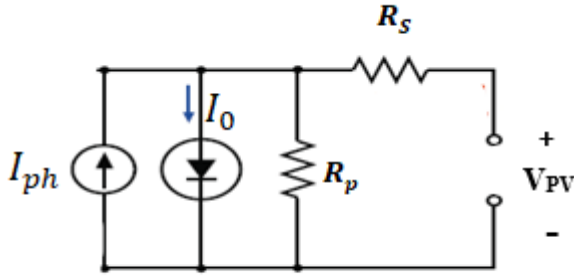
burada θ ışığın geliş açısıdır. Güneş doğrudan yer yüzeyine dikey bir şekilde geldiğinde AM 1'dir. Dünya yüzeyindeki standart spektruma AM1.5G denir (G, küresel anlamına gelir): AM1.5G spektrumu ($\theta = 48.2^\circ$) $1 \text{ kW} / \text{m}^2$ verecek şekilde normalize edilmiştir. Bu spektrum laboratuvarlardaki hücrelerin performansını ölçmek için kullanılan normalize akıdır. Dünya atmosferinin dışındaki standart spektrum AM0 olarak adlandırılır çünkü ışık atmosfer bariyerini aşmaz. Şekil 3.14 'de AM0 ve AM1.5G spektrumları karşılaştırılmıştır. Şekil 3.14 'de görüldüğü gibi, yansımaya, soğurma, ışık yansımaya ve toz parçacıkları nedeniyle güneş ışığı atmosferden geçtiğinde spektrum değişir.



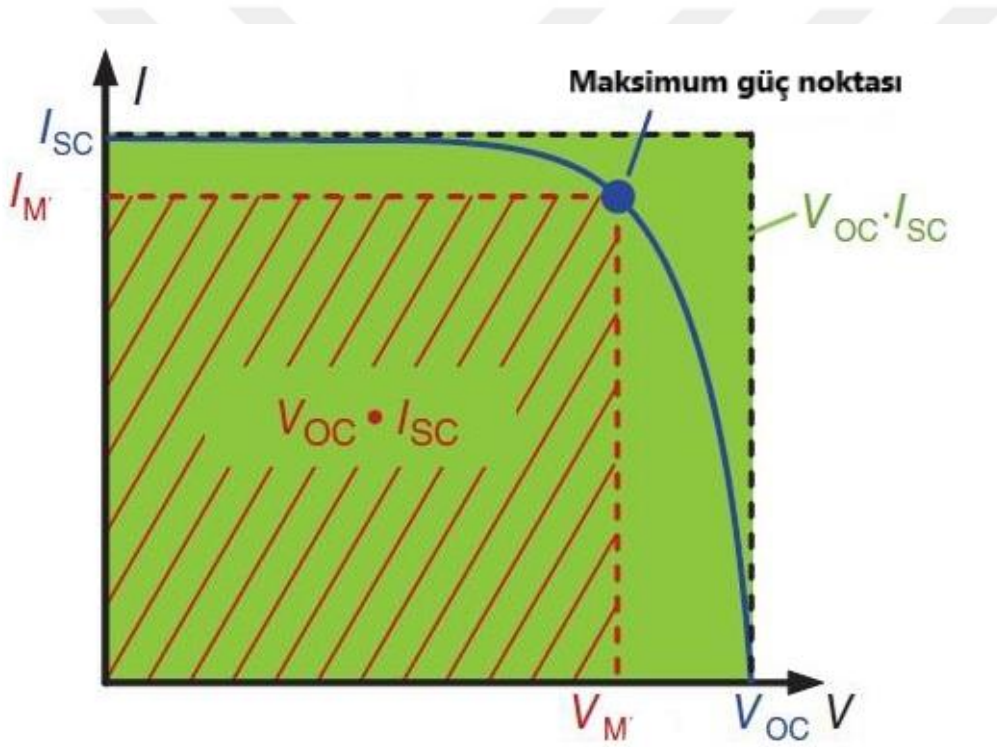
Şekil 3.14. Siyah cisim ışıması, AM0 ve AM1.5 spektrumları.

3.5. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

Fotovoltaik enerji dönüşümünde iki temel aşama vardır. Birincisi, soğurulan ışık tarafından elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması; ikincisi, güneş pilinde oluşan elektron-boşluk çiftlerinden elektronların negatif kısma boşlukların ise pozitif kısma gidecek şekilde ayrılmasıdır. Bu şekilde elektriksel güç üretilmiş olur. Bir güneş pilinin PCE'sini (Güç Dönüşüm Verimliliği) belirleyen ana elektronik devre özellikleri açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}) ve doluluk faktörüdür (FF). Bu özellikler güneş pillerinin I-V karakteristiğinden belirlenebilir. Açık devre gerilimi, temelde, cihaz herhangi bir akımdan ayrıldığında, elektrotlar arasındaki elektriksel potansiyel farkıdır. Kısa devre akımı, açık devre gerilimi sıfıra gittiğinde geçerli olan değerdir. Yüklerin yayılma uzunluklarıyla orantılıdır. Şekilde 3.15'de görüldüğü gibi bir güneş pili doğrultucu bir diyota bağlanmış bir akım kaynağı olarak gösterilebilir. I_0 doyma akımı ve I_{ph} ışık tarafından oluşturulan akımdır.



Şekil 3.15. Bir güneş piline ait eşdeğer devre gerilimi.



Şekil 3.16: Bir güneş hücresinin akım (I)-voltaj (V) karakteristiği.

Şekil 3.16'da kısa devre akımı (I_{sc}), voltaj sıfır olduğunda meydana gelir ve ışık tarafından oluşturulan I_{ph} değerine eşittir. Bu, en yüksek değer akımıdır. Açık devre voltajı (V_{oc}), akım sıfır olduğunda meydana gelir ve (3.5) denkleminde ifade edilir. Bu en yüksek voltajdır. Şekildeki büyük dikdörtgenin boyutları V_{oc} ve I_{sc} tarafından belirlenir.

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad (3.5)$$

burada k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, q elektron yüküdür. Bir güneş pili verimliliği için hesaplamalar aşağıdaki gibidir: I-V eğrisindeki gerilimin ve akımın en yüksek noktasında olduğu noktaya maksimum güç noktası denir ve güneş gözlerinden elde edilen maksimum güç değeri,

$$P_{max} = V_{max} \cdot I_{max} \quad (3.6)$$

olarak yazılır. Güneş gözesinin güç dönüşüm değeri veya verimi (η), gözeden elde edilen maksimum gücün göze üzerine düşürülen ışığın gücüne oranıdır. Güneş gözesinin verimi,

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in} \times S} \quad (3.7)$$

olarak yazılır. Burada P_{in} pil yüzeyine düşürülen ışığın gücü S de pilin etkin alanıdır. Güneş gözelerinin karakterizasyonun da kullanılan diğer bir parametre olan doluluk oranı, elde edilen maksimum gücün açık devre gerilimi ile kısa devre akımlarının çarpımına oranıdır ve güneş pilinden elde edilebilecek maksimum gücü belirleyen bir parametredir. Doluluk oranı,

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} = \frac{\eta \times P_{in}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (3.8)$$

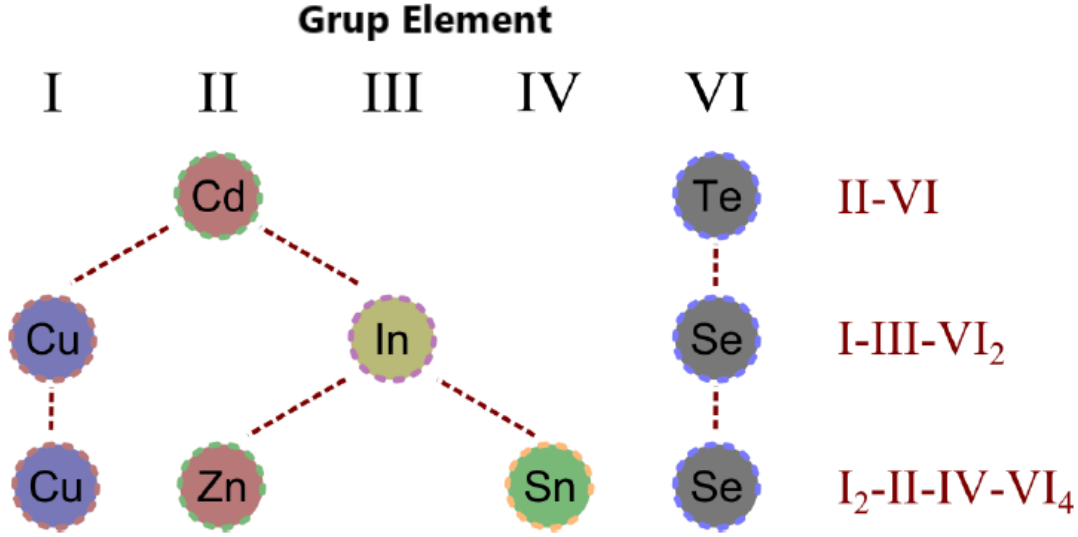
olarak verilir (Gray 2003). Güneş gözelerinde, maksimum gücün elde edildiği V_m ve I_m noktalarının gösterimi ile ifade edilir.

3.6. Cu₂ZnSn (S, Se)₄ Güneş Pilleri

3.6.1. Materyal Özellikleri

Kesterit türü yapının adlandırıldığı dörtlü CZTSSe bileşiği doğal mineral kesterit olarak bilinir. Son yıllarda CZTSSe bileşiklerinin oluşum mekanizmasını ve fiziksel özelliklerini anlamak için teorik düzeyde çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir. CZTSSe gibi I₂-II-IV-VI₄ bileşiklerinin oluşumu II-VI yarı iletkenindeki ardışık

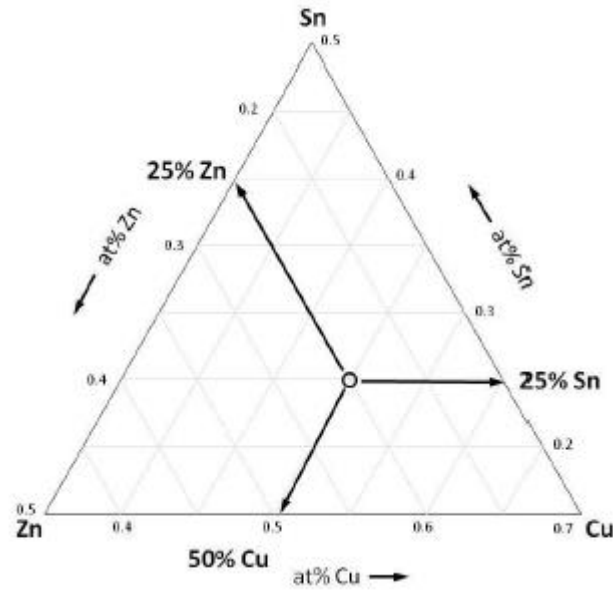
katyonların yer değiştirilmesi ile elde edilebilir. Burada oktet kuralına uyulur toplam yük nötr kalır.



Şekil 3.17. Sitokiyometrik I₂-II-IV-VI₄ bileşiklerinin oluşumu (Ruault ve ark. 1994)

CdTe gibi ikili bileşikler, iç içe geçmiş yüzey merkezli kübik kristallerinin bulunduğu kübik çinko blend yapısında kabul edilir (Ruault ve ark. 1994). CIS I-III-VI₂ gibi üçlü yarı iletken bileşikler ise, I. ve III. grup iki atom ile II. grup atomun yer değiştirilmesiyle oluşturulabilir (Chen ve ark. 2009). Her zaman oktet kuralına uyularak, In atomunun Zn ve Sn ile yer değiştirilmesiyle kesterit kristal yapısında CZT(S,Se) I₂ – II – IV – VI₄ gibi dörtlü yarı iletkenler oluşturmak mümkündür.

Kalkojenler (S,Se) bağımsız bir değişken olmadığı için alaşımın üçlü faz diyagramında temsil edilmesini sağlar. Aslında alaşımda bulunan anyonların miktarı katyonların miktarına ve değerliklerine bağlıdır: Cu (I), Sn (IV) ve Zn (II). CZTSSe literatüründe, atom yüzdeleri $[Cu] / ([Zn] + [Sn])$ ve $[Zn] / [Sn]$ genellikle alaşımdaki katyonların kompozisyonunu temsil etmek için kullanılır. Malzeme stokiyometrik olduğunda her iki oran da eşittir. Fakat bu oranlar bağımsız değildir ve bundan dolayı belirli bir durumda stokiyometriden açık bir sapma göstermezler. Bir üçlü faz diyagramı, Cu-Zn-Sn sistemindeki bileşimleri özetlemek için en faydalı yoldur. Üçlü faz diyagramına bir örnek Şekil 3.18'de gösterilmektedir. Parselin her biri yanı, üç metal elementlerden birinin atom yüzdesini gösterir. Diyagramdaki herhangi bir noktada, eksenlerden okunan üç değer in toplamı şeklindedir

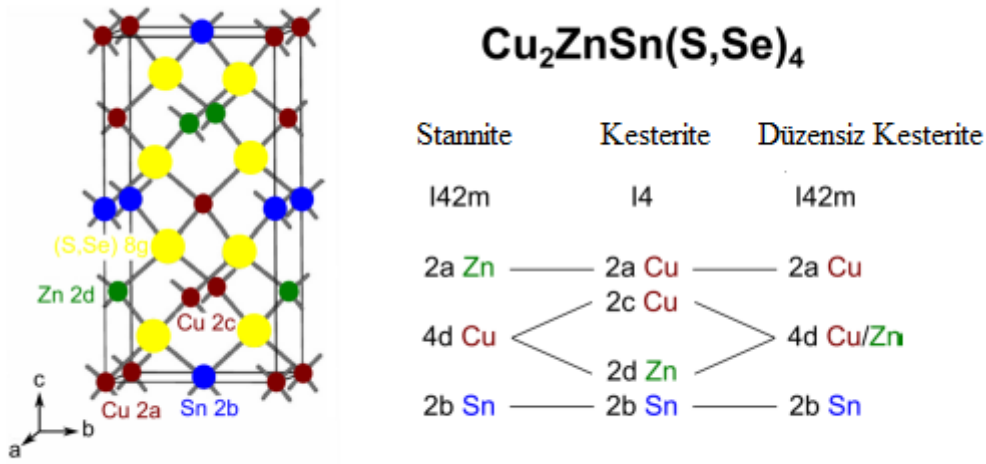


Şekil 3.18. Üçlü faz diagramı yapısının şematik gösterimi
(Olekseyuk ve ark. 2004).

"Cu fakir ve Zn bakımından zengin" terimi, p tipi kesterit CZTS yapısının oluşturulması için önemli bir faktördür, ancak bu terminolojiyle ilgili ikincil fazlara neden olabilir. "Zn bakımından zengin" faz, 3.5 eV bant boşluğuna sahip olan çinko sülfid ikincil fazlarının oluşmasına neden olabilir. Bu faz, geniş bant aralığı nedeniyle CZTS yapısında bir yalıtkan gibi davranır ve p-n bağlantısı arasındaki aktif alanı azaltır. "Zn zayıf faz, CZTS film yapısında yapı olarak metalik olarak davranan Cu_2S ve CTS (Cu_2SnS_3) fazlarını da oluşturabilir. CZTS, bu ikincil fazlarla ince film güneş hücresinde bir soğurucu tabaka olarak kullanıldıysa, iki temas, bu fazlarla birbirlerini bağlayabilir ve cihaz şöntlenir. 2.2 eV bant aralığı ile n tipi malzeme özelliklerine sahip SnS_2 fazı, "Sn bakımından zengin" kompozisyona sahip CZTS yapısında oluşabilir. SnS_2 'nin ikincil fazı, CZTS film yapısında p-n birleşme yaratabilir.

CZTSSe; kesterit, stannit olabilen bir yapıda kristalleşir (Walsh ve ark. 2012). Susanne Siebentritt ve Susan Schorr 2011 yılında yaptıkları makalede, dünyadaki bol miktarda, düşük maliyetli ve toksik olmayan malzemelerden elde edilen Kesterit malzemelerden ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}:\text{Se})_4$) yapılan güneş pilleriyle ilgili yapısal ve elektronik malzeme verilerini ortaya koymuşlardır. Hem $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 'ün hem de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 'ün

kesterit yapısına sahip olduğu, stannit yapısının dezavantaj olarak görülen daha düşük bir bağlanma enerjisine sahip olduğu bildirilmektedir. Stannit yapısının bant boşluğu, kesterit bant boşluğundan yaklaşık 100 meV daha düşüktür. Daha önce stannit kesterit güneş pillerine katkıları örneklerin kusurlarını gösterecektir. Etkili bir cihaz için, saf kesterit fazının, herhangi bir stannit faz katkısı olmadan büyütülmesi esastır. Kesterit durumunda, Cu / Zn tabakaları rastgele dağıldığından dolayı, "düzensiz kesterite" olarakta adlandırmak mümkündür (Valakh ve ark. 2013). Lafond ve arkadaşları, düzensiz kesterit ve kesterit modellerinin çok benzer ve neredeyse ayırt edilemez olduklarından hala tartışmaya açık olduklarını dile getirmişlerdir (Lafond ve ark 2012).



Şekil 3.19. Stannit, kesterit ve düzensiz kesterit yapılarındaki katyonların kristalografik konumları arasındaki ilişki (Lafond ve ark 2012).

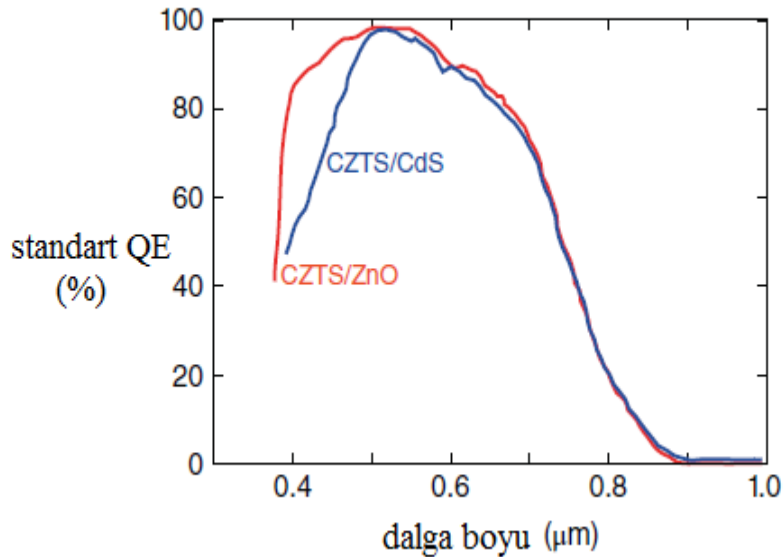
Bir CZTS ince filminin, güneş pilleri için 1.4 ile 1.6 eV arasında değişen optimum doğrudan bir bant aralığına ve görünür güneş spektrum dalga boylarında 10^4 cm^{-1} yüksek soğurma katsayısı ve iç nokta kusurlarından kaynaklanan bir p-tipi iletkenliğe sahiptir ve bu değer güneş pilinin emici tabakası için gereken optimum değere yakındır. Bu değerler, CIS 'ninkine neredeyse eşdeğerdir.

3.7. Tampon Tabaka

CZTS tabanlı ince film güneş pili, donör tipteki sığ yabancı maddeler veya kusurlara katkıda bulunmadığından bir p-tipi polikristal emici tabakadan oluşur. Burada n-tipi bir yarıiletken ihtiyacı duyulur ve bu yarıiletken güneş hücresine yakından temas

eder ve daha sonra hücreye güneş radyasyonu ile uyarılan elektronları ve holleri ayıran bir elektrik alanı sağlar. Hücrenin ince bölgesi bir pencere tabakası ve emici katman arasında bulunduğu için genellikle bir tampon tabaka olarak adlandırılır. Tampon tabaka için önkoşullar şunlardır: bant aralığı, güneş ışığının tampon katmanında önemli soğurma kaybı olmadan emiciye erişebilmesi için yeterince geniş olmalıdır; p-n-hetero birleşimi iletim bandı ivmesi ΔE_c olan çökme tipine ait olmalıdır; hetero bağlantısının kafes uyumsuzluğu, sarkan bağ yoğunluğunu azaltmak için mümkün olduğunca küçük olmalıdır; biriktirme, emicinin yüzeyine zarar vermez, bu nedenle, emdirme için saçtırma kullanılması tercih edilmemektedir ve aynı zamanda soğurucu katmanın pürüzlü bir yüzeyi olsa bile, pencere ve emici arasındaki doğrudan temastan kaçınılmalıdır (Bu açıdan, tampon tabakalarının vakumla buharlaştırılması uygun değildir).

CdS ince filmi, tampona uygun bir malzeme olarak sıklıkla kullanılır, çünkü yukarıda bahsedilen önkoşulları büyük ölçüde karşılamaktadır. Tampon katmanın direnci karanlıkta $10^{8-10} \Omega \cdot \text{cm}$ 'dir. Işık altında da 5 derece büyümektedir. CdS tabakasını bir tampon olarak kullanmak çevresel açıdan istenmemektedir. Bu yüzden alternatif tampon tabaka olarak ZnO ince filmi de kullanılmaktadır.



Şekil 3.20. ZnO / CZTS ve CdS / CZTS ince film güneş pillerinin standart spektral kuantum verimliliği.

3.8. İnce Film Teknolojisi

3.8.1. En Fazla Kullanılan Yöntemler

Büyütme yöntemleri temel olarak fiziksel ve kimyasal teknikler olmak üzere iki ana başlık altında incelenir. Fiziksel yöntem fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal yöntem ise kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve kimyasal çözücü biriktirme yöntemlerini içerir. (PVD) ile bir malzeme atomik ölçekte buharlaşma veya püskürtme yoluyla gaz fazına dönüştürülür. Gaz, kaplanacak numunelere çarpar ve deney süresine bağlı olarak, orada nanometre-mikrometre kalınlığında bir tabaka halinde biriktirilir. Tüm kaplama işlemi boyunca - gaz fazına dönüşüm, numunelere hareket ve numunenin yüzeyinde yoğunlaşma - sadece malzemenin toplam durumu değişir: "katı" veya "sıvı" dan "gaz"a ve tekrar " katıya" geçiş. Bu bölümde en yaygın olarak kullanılan fiziksel yöntemler tanımlanacaktır.

3.8.2. Sputter Kaplayıcı'nın Özellikleri

Sputter (saçtırma), tabakalardaki düzgün büyüme ve kompozisyonu sağlayan manyetik, yarı iletken ince filmlerin büyümesi için avantajlı ve uygulanabilir tekniklerden biridir; buna ek olarak, daha az malzeme kaybı meydana gelir. Yüksek erime noktalı maddelerin birikiminde, vakum buharlaştırma zor bir teknik olduğu için saçtırma kaçınılmazdır. Son yıllarda optik ve elektrik uygulamaları için ısı direnci, korozyon direnci, düşük sürtünme, dekoratif kaplamalar vb. büyümesi için bilinen alternatif bir tekniktir. 1852'de Grove ilk saçtırma işlemi buldu. Saçtırma sistemi, ince film uygulamaları için optik, manyetik ve iletken kaplamalar gibi bazı uygulamalarda sadece basit değil aynı zamanda derin ve sürdürülebilir bir tekniktir. Filmler saçtırma yoluyla büyütülürse substrata yapışma ve yoğunluğu yüksek olacaktır. Argon düşük basınçta hazneye sokulurken anod ve katot arasında yüksek DC voltajı uygulanır. Gazlı ışımada deşarjı, vakum altında katot ve anot arasında oluşur. Serbest iyonlar ve elektronlar, karşıt elektrotlar tarafından çekilmektedir. Plazma veya kendi kendini sürdüren ışımada deşarjını sürdürmek için, katottan üretilen ikincil elektronlar, daha fazla Ar⁺ iyonu oluşturmaya katılırlar. Hızlı enerjik iyon, seri çarpışmalar alarak enerjisi hedef atomlara dönüştürür. Katottan salınan elektronlar, argon atomlarını iyonize edip elektronları serbest bırakırlar. Elektronlar, nötr Ar atomlarının dış kabuğunun elektronlarıyla etkileşime giren katottan uzaklaşır. Salınan serbest elektronlar Argon atomlarıyla çarpışır ve daha fazla elektron ve foton salınır. Bu süreç bir döngü halinde devam eder ve plazma üretilir. Plazma katı, sıvı

ve gaz arasında dördüncü madde olarak tanımlanan nötr gaz atomları, iyonları ve elektronları içerir. Plazmanın gerçekleştiği sputter cihazı bazı standart parçalara sahip olmalıdır.

Sputter kaplayıcıların standart parçaları:

Oda basıncını yaklaşık 1×10^{-6} torr'a düşürecek pompalama kapasitesi

Basınç ölçerler

Kızdırma deşarj kaynakları durumunda, odanın basıncını, saçıtırma işlemi için yaklaşık 5×10^{-3} torr'a yükseltmek için bir araç; Örneğin, kütle akış kontrolörlerinin bir kombinasyonu ve pompalama hızını azaltmak için bir değişken delik valfi (gaz kelebeği)

Sputter kaynağı ve güç kaynağı; ve Yüzey tutucusu.

Buna ek olarak, kaplayıcı şu donanımlara sahip olabilir:

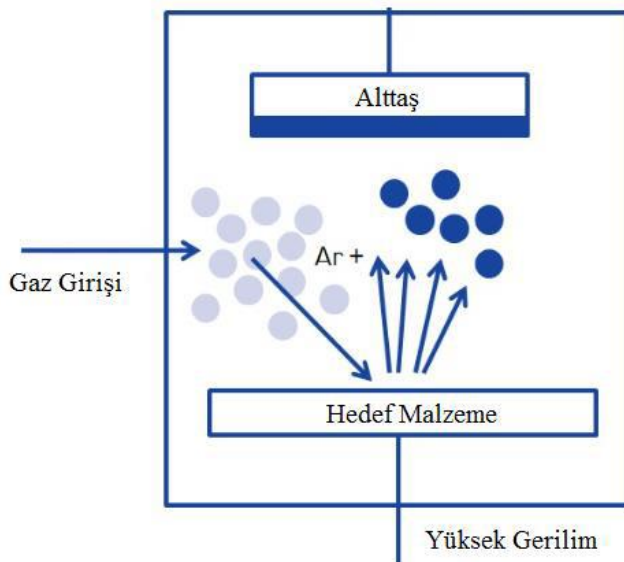
Yüzey ısıtıcısı

Alt tabakaya bir voltaj uygulamak için güç kaynağı (bias sputtering için)

Büyüyen filmin bombardımanı için ayrı iyon kaynağı

Ortak saçıtırma için çoklu saçıtırma kaynakları

Otomasyon kontrol sistemi.



Şekil 3.21. Saçıtırma sisteminin şematik gösterimi.

3.8.2.1.Magnetron saçtırma

Magnetron saçtırma sistemi, film kalınlığını angstrom aralığından mikrometre aralığına kadar büyütme kapasitesine sahiptir. Magnetron saçtırma, atomların yüksek enerjili parçacıklarla çarpışması sonucunda bir maddenin yüzeyinden koparılmasını sağlayan bir mekanizmadır. Magnetron saçtırma, atom veya moleküllerde yüksek enerjili parçacık bombardımanı ile bir hedef materyalden dışarı atılan fiziksel bir buhar çöktürme (PVD) tekniğidir; böylece saçılan atomlar veya moleküller bir substrat üzerine ince bir film olarak birikebilir. Al, Au, Cu, Cr, Ti ve Pt gibi çeşitli hedef maddelere sahip olabilen malzemelerin birikim için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Genellikle ince film biriktirme, gravürleme (aşındırma) ve analitik teknikler için kullanılır. Serbest elektronlar negatif yüklü elektrottan (katot) uzaklaşır. Bu hızlandırılmış elektronlar nötr gaz atomlarıyla çarpışırlar. Gaz atomlarının negatif yüklü elektronlardan daha fazla pozitif yüklü protonları vardır. Dolayısıyla artık nötr bir gaz atomu değil, pozitif yüklü bir "iyon" şeklini almıştır (örneğin Ar⁺). Bu pozitif yüklü iyonlar negatif yüklü elektroda hızlandırılır (katot = hedef). Bu arada bu iyonlar elektronları atmaya başlayan hedefi vururlar. Bu elektronlar enerji yasasının korunması nedeniyle zemin durumuna döndüklerinde nötr gaz atomları enerji kazanır ve aynı enerjiyi bir foton formunda serbest bırakır. Plazmanın parlıyor gibi görünmesinin sebebi bu fotonların salınmasıdır. Bir magnetronun artan iyonizasyon verimliliği hedef bölgede yoğun bir plazma ile sonuçlanır. Böylece, hedefin iyon bombardımanı artar, daha yüksek saçtırma oranları sağlanır ve bunun sonucunda substratta daha yüksek çökeltme oranları elde edilir. Buna ek olarak, magnetron modunda elde edilen artan iyonizasyon verimliliği, temel saçtırma modundakinden daha düşük çalışma basınçlarında ve daha düşük çalışma voltajlarında muhafaza edilir (Kelly P. J. ve ark. 2000).

Magnetron saçtırmada, uygulanan güç manipüle edilebilir. Uygulanan güç parçacık boyutu ve birikim oranı üzerinde etkiye sahiptir. Yüksek güç değeri ile büyük partiküller atılırken, düşük güçle de çok homojen ince filmlere sahip olan küçük parçacıklar elde edilir. Bu yüzden, magnetron saçtırma ile herhangi bir numuneyi büyütürken, uygulanan güce dikkat edilmesi gerekir. Bu ince filmlerin düzgünlüğü ve kalitesi için gereklidir.

Magnetron saçırma ultra-ince filmleri büyötmek için çok faydalı bir yöntemdir ve birçok avantaja sahiptir. Temelde magnetron saçırma mıknatıslardan oluşur. Mıknatıslar, büyüme için çok önemli olan iyonlaşma olgularına katılan elektronların yüzdesini arttırmak için kullanılır. Argon çarpıcı elektron olasılığını ve elektron yol uzunluğunu artırır, böylece iyonlaşma etkinliği önemli ölçüde artar.

Magnetron saçırmanın birçok avantajı vardır. Bu avantajlardan bazıları;

- 1) Düşük plazma empedansı (iç direnç) ve 1 A'dan 100 A'a kadar yüksek deşarj akımları.
- 2) 1 A/s ile 10 nm/s aralığında kontrol edilebilir kaplama hızları.
- 3) Alt tabakaya düşük veya yüksek termal yük.
- 4) Biriktirme düzgünlüğü.
- 5) Yoğun ve iyi yapışan kaplamalar.
- 6) Geniş bir hedef materyal alanı.

Magnetron saçırma avantajından dolayı ultra ince film büyümesi için magnetron saçırma kullanılır. Magnetron saçırma endüstriyel alanda kolaylıkla kullanılabilir. Çünkü büyüme için geniş bir hedef ve substrat kullanmak mümkündür. Bu nedenle, yeni malzemeler yapabilmek ve endüstriyel uygulamalarda kullanabilmek çok önemlidir. Ayrıca, aşağıda belirtilen sebeplerden dolayı endüstriyel işlerde kullanılır. Ayrıca, avantajlarından dolayı magnetron saçırma, optik, metalik ve sert kaplamalar uygulaması gibi geniş alanlarda yaygın olarak kullanılan bir kaplama tekniğidir (Mientus ve ark. 2005).

Magnetron saçırma avantajının yanı sıra, dikkat edilmesi gereken bazı ana parametreler de vardır.

- 1) Argon basıncı
- 2) Saçırma voltajı
- 3) Yüzey sıcaklığı
- 4) Yüzey ile hedef mesafesi
- 5) Biriktirme süresi

Mükemmel ince filmler üretmek için sistemin çalışması sırasında bu parametrelere dikkat etmek gerekir. Yukarıdaki herhangi bir parametre değişikliği ince filmleri etkileyebilir. Magnetron saçtırmada sıklıkla saçtırma gazı olarak argon kullanılır. Alternatif olarak, reaktif magnetron saçtırma için, oksitleyici veya nitridik filmler üretmek üzere oksijen veya azot gibi diğer gazlar, argon gazına ek olarak saçtırma odasına beslenir. Ayrıca mükemmel ince filmler elde etmek için büyüme sırasında oksit ve nitrür ince filmler, argon, oksijen ve azot kısmi basıncı da önemlidir.

Saçtırma sistemi fiziksel bir buhar biriktirme sistemidir. Bombardıman işlemi, hedef atomların uzaklaştırılmasına veya püskürtülmesine neden olur; bu da bir substrat üzerinde ince bir film olarak birikme işlemi gerçekleşir. İkincil elektronlar, iyon bombardımanının bir sonucu olarak hedef yüzeyden de salınır ve bu elektronlar, plazmayı muhafaza etmede önemli bir rol oynamaktadır (Kelly P. J. ve ark. 2000).

Büyüme odası, birikim yapmak için iki farklı saçtırma tabancasına sahiptir. Hedef tabancalar numune tutucusuna paraleldir. Hatta büyüme sırasında numuneye paraleldir. İlk hedef saçtırma işlemi sırasında shutter numunenin kirlenmesini önler. Herhangi bir büyüme işlemine başlamadan önce hedef yüzeydeki herhangi bir kontaminasyonu önlemek için bölmeyi argon gazı ile besleyerek temizlemek gerekir.

Yukarıda belirtildiği gibi, büyüme odası birikim yapmak için iki farklı saçtırma tabancasına sahiptir. RF genellikle yalıtkanlar ve manyetik malzemeler için kullanılan yöntemlerden biridir. Bununla birlikte, DC ile hedef yüzeydeki yük oluşumu nedeniyle yalıtım malzemesinin büyümesi mümkün değildir. Bu, hedef zehirlenmeye neden olur. Hedef zehirlendiğinde, büyüme yavaş yavaş azalır ve sonunda durur. Bundan dolayı iletken malzemeler için DC saçtırma tabancası kullanılır. Ayrıca RF'ye kıyasla çok hızlıdır. Diğer saçtırma tabancası yöntemlerinden biri de Pulsed DC saçtırma tabancasıdır. RF ve DC saçtırma tabancalarına alternatiftir. Her iki yöntem yerine kullanılabilir ve 10 ile 100 kHz aralıkları arasında bir frekansa sahiptir.

3.8.2.2. DC Magnetron Saçtırma İşlemi

DC-Magnetron Saçtırma ile pratik olarak daha önce belirtildiği gibi, hedefe yaklaşık 1000 Volt civarında potansiyel fark uygulanabilir. Plazma içindeki iyonlar katoda doğru ivme kazanır ve hedef maddeye çarptığında maddeyi serbest bırakır, böylece enerji transferi ile hedef atomlar istenilen yüzeye saçtırılır. Bu yöntemde hedef katot olarak kullanılır. Burada hedef iletken madde olmalıdır. DC Magnetron Saçtırma,

magnetron saçtırma yöntemleri arasında daha hızlı bir yöntemdir.

Fakat oksitlenmiş numuneler için ince filmler biriktirmek zordur. Çünkü DC hedefi zehirli veya arklar oluşturabilir. Bu nedenle, DC saçtırma tabancasıyla biriktirme ince filmlerin büyümesine izin vermez. Çünkü eğer hedef zehirliyse, biriktirme duracaktır.

3.8.2.3 RF Magnetron Saçtırma

Magnetron saçtırmanın bir başka yöntemi de RF saçtırma yöntemidir. DC ile ortaya çıkan problemler RF saçtırmayla aşılmaya çalışılmıştır. DC saçtırmada yüzeyde ark, oksidasyon ve şarj birikimi gibi sorunlar ortaya çıkmıştır. DC sistemlerde pozitif yük katot üzerinde birikir ve yalıtkan hedeflerin saçtırılması ile çok yüksek gerilime ihtiyaç vardır. Yüksek gerilimde kolayca atlama olur ve hedef kaynağa ve üretilen malzemeye zarar verir. Bu nedenle bu tür problemleri gidermek için RF magnetron saçtırma önerilmektedir. Pozitif iyonlarla iletken olmayan bir hedefin bombardımanı, yüzeyin şarj edilmesine ve daha sonra elektrik alanının korunmasına yol açar ve iyon akımı kesilir. Bu nedenle, DC saçtırma, metaller veya katkılı yarı iletkenler gibi iletken malzemelerle sınırlandırılmıştır. RF saçtırma tabancasında hedefe AC voltaj uygulanmaktadır. G.K Wehner tarafından 1955 yılında geliştirilen yöntemde, 13.5 MHz radyo frekansına sahip alternatif bir akım DC sisteme uygulanmıştır. Alternatif karakteristik ile pozitif yük plazma bölgesinde kalır ve katotta birikmez. Böylece, katot yüksek gerilime maruz kalabilir ve saçtırma işlemi devam edebilir. Hem iletken hem de iletken olmayan malzemeler saçtırılabilir. Dolayısıyla, dielektrik filmler büyüyebilir. RF Magnetron Saçtırma ile düşük basınçta yüksek saçtırma hızı elde edilebilir.

3.8.2.4. Reaktif Saçtırma

Reaktif saçtırma, atılan hedef materyal ile hedef yüzey arasında kütle ile kimyasal olarak reaksiyona giren gazların mevcudiyetinde temel hedeflerin püskürtülmesi olarak tanımlanabilir. Reaktif saçtırma çeşitli uygulamalara yönelik çok çeşitli kaplamalar özellikle geçiş metallerinin karbürlerinin depolanması (Ti, Cr, W, Zr, Nb, Hf,) ve ince filmlerin üretilmesi için reaktif gazların (N_2 , C_2H_2 , CH_4) reaktif saçtırma koşullarını sağlamak için odaya verilmesiyle elde edilen güçlü ve evrensel bir araçtır (Rickerby ve ark, 1991). Reaktif magnetron saçtırmada, saçtırma hedefinin durumuna bağlı olarak iki farklı çalışma modu bulunmaktadır (Berg, S ve ark. 2015). Saf Ar ile çalışma ile başlanır ve hedef yüzey metaliktir. Reaktif gazın kütle akışının artmasıyla hedef yüzeyde bir bileşik oluşmaya başlar; yüzey bu tabaka tarafından tamamen kaplandığında, hedefin

bileşik modda olduğu söylenir. Malzeme sistemine, metal ile bileşik arasındaki saçırma verimi farkına ve saçırma sisteminin konfigürasyonuna bağlı olarak, bu iki mod arasındaki geçiş ani veya kademeli olabilir. Ani bir geçiş durumunda, genellikle bir histerezis etkisi görülür. Yüzey kompozisyonundaki değişim, iyonun indüklediği sekonder elektron verimi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir ve bu da sekonder elektron verimi deşarj voltajının ana belirleyicisidir. Deşarj gerilimi bu nedenle hedefin yüzey durumunun bir ölçüsü olarak kullanılabilir. Bir bileşiğin yüzeyde oluşturulması, aynı zamanda, saçırma veriminde bir değişiklik ve dolayısıyla modlar arasındaki geçişin bir ölçümü olarak da kullanılabilen birikim hızıyla birlikte ortaya çıkar. Bir saçırma işlemini karakterize etmek için, genellikle bir işlem eğrisi kullanılır. Reaktif gaz akışının bir fonksiyonu olarak depozisyon oranı veya deşarj voltajı ile temsil edilir.

Reaktif olarak püskürtülmüş kaplamaların iki kuşağı (üretim) sanayide hali hazırda kullanılmaktadır ve üçüncü nesil-çok tabakalı ve süper-tabakalı kaplamalar ticari olarak mevcut hale gelmektedir. Saçırma işlemi üzerine yapılan araştırma çalışmaları, proses parametrelerinin, birikmiş kaplamaların yapısı ve özellikleri üzerindeki güçlü etkisini gösterdi. Kaplama oluşumu açısından, yoğunlaşma, iyonizasyon hızı, biriktirilen akışların bileşimi ve enerjisi, kontrol edilmesi gereken belirleyici faktörlerdir. Saçırma hızlarını arttırmak ve iyon / nötr akı oranını kontrol etmek amacıyla farklı saçırma kaynakları düzenlemeleri geliştirildi. Manyetik alan ve elektrik alanlarının kesiştiği alanlarda tutulan elektronlarla güçlendirilmiş magnetron saçırma daha başarılı olduğu kanıtlanmıştır. İç ve dış mıknatıslar için farklı manyetik alan kuvvetlerine sahip dengesiz magnetronlar elektronları odacıkların ortasında yakalamak ve yakında manyetik alan konfigürasyonuna yerleştirerek iyonlaşma seviyesini artırır. Yüksek iyonlaşma seviyesi, negatif substrat eğilim değiştirilmesiyle elde edilen parçacıkların varış enerjisinin kontrolünü basitleştirir.

Hedef yüzeydeki yüksek seviyede ısıya dayanıklı bileşiklerin (hedef "zehirlenme" etkisi) oluşması nedeniyle, reaktif gaz akış-basınç eğrisinde kesiklik varlığı nedeniyle, reaktif saçırmada plazma bileşimi kontrolü daha karmaşıktır. Yüksek hassasiyetli basınç göstergeleri, kuadropole kütle analizörleri (QMA), optik emisyon gazı kontrolü (OGC) veya plazma emisyon denetimi (PEM) üzerine kurulu olan biriktirme akışlarının bileşimini kontrol etmek için çeşitli sistemler vardır. Bu sistemler genellikle bir gaz akışı

kontrol cihazı ile kapalı bir döngü geribildirimine yerleştirilir, böylece reaktif gazın istenen kısmi basıncı korunabilir. Üçüncü üretim çok bileşenli ve çok katmanlı kaplamalarının birikimi, birikim akı yoğunluğunu, bileşimi, iyonizasyon hızını ve varış enerjisini, tabakadan tabakaya ve prosesden prosese kadar tüm parametrelerin yüksek tekrarlanabilirlik derecesi ile birlikte hızlı bir şekilde değiştirme kabiliyetini gerektirir. Bu taleple bağlantılı olarak, reaktif prosesi otomatik kontrol etmeye ihtiyaç duyulmaktadır.

3.8.3. Termal Buharlaştırma Yöntemi

Termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanan malzeme, ısı etkisi ile buharlaştırılır ve buharlaşan atomlar kaplanan malzeme (substrat) üzerinde yoğunlaşırlar. Buharlaşma işlemi 10^{-5} - 10^{-6} torr basınçlı vakum ortamında gerçekleşir. Kaplanacak malzemeyi buharlaştırmada birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler;

- a) İndüksiyon ocağı ile ısıtma,
- b) Elektrik arkı oluşturulması,
- c) Buharlaştırılacak malzemenin doğrudan konduğu potaya direnç olarak bağlanması,
- d) Lazer ışını uygulanarak ısıtma sistemi ile buharlaştırma işlemi.

Bu yöntemde vakum, ark, indüksiyon, elektron tabancası ile ışın bombardımanı ve direnç en önemlileridir. Buharlaştırıcı potalar refrakter metallere (Mo, W, Ta), grafitten veya oksitlerden (Al_2O_3 , SiO_2 , ThO) yapılmaktadır.

Termal buharlaştırma yöntemi ile ince film oluşturulurken önemli bazı faktörler vardır;

- a) Ortamın vakum değeri
- b) Buharlaştırılacak toz maddelerin süresi
- c) Uygulanacak akım

Termal buharlaştırma anında kaplanacak malzemenin kaynağa en yakın bölümün, kaplanacak malzemeye dönme hareketi uygulayarak daha kalın olmasının önüne geçilebilir. Başka bir yöntem olarak da vakum odasına 0.005-0.2 Torr basınçlı bir soygaz vererek, buhar atomlarının birbirleriyle çarpışıp, kaplanacak malzeme üzerinde eşit miktarda birikmesini sağlayabiliriz. Bu teknik ile homojen bir kaplama elde edilebilir. Termal buharlaşma işleminde buharlaşan atomların kinetik enerjileri düşük olduğu için

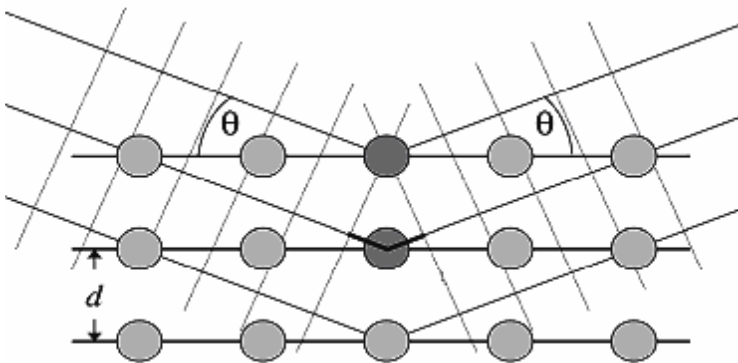
kaplama malzemesi seçiminde geniş imkanlar sağlamasıdır.

Buharlaştırmanın ısı rezitansı ile oluştuğu durumlarda, çevresine rezitans teli sarılmış yüksek sıcaklığa dayanıklı pota içerisinde malzemeler ısıtılmaktadır. Su soğutmalı bakır tel sarılmış sıcaklığa dayanıklı akım uygulanarak yapılan buharlaştırma işlemi ise indüksiyon akımı ile yapılmaktadır. Bu yöntem daha ucuz olmasına rağmen bazı dezavantajları vardır. Geometrik faktörler sebebiyle büyük çaplı üretimler çok zordur. Düşük erime sıcaklığına sahip malzemeler için ancak kullanılabilir. Bazı durumlarda potada sıcaklıktan etkilenerek buharlaşır ve kaplama bozulabilir ([http://www. Academia.edu](http://www.Academia.edu)).

3.9. Analiz Yöntemleri

3.9.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-Işını Kırınımı (XRD), bir malzemenin kristalografik ve yapısal özelliklerini tanımlamak için kullanılan güçlü bir tekniktir. Bir kristal üzerine gelen X-ışınlarının kristalle etkileşmesi sonucunda X-ışınları kristaldeki atomlar tarafından saçılarak kırınım ve girişim olayını meydana getirir. Örneğin; X-ışınlarının eşit aralıklarla sıralanmış paralel örgü düzlemleri üzerine θ açısıyla geldiğini varsayalım (Şekil 3.22). Bu durumda ardışık iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Burada “d” düzlemler arası mesafedir. Yapıcı girişim oluşması için, bu yol farkları dalga boyunun tam katları şeklinde olmalıdır ($2d\sin\theta=n\lambda$, $n=0, 1, 2, 3\dots$) (Guinier, 1994; Küçükgenç, 2008).



Şekil 3.22. Bir kristalde X-ışını kırınımı.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.9)$$

olmalıdır. n bir tam sayıdır. Işınlara θ açısıyla kırınımına uğraması Bragg yasası olarak ifade edilir ve θ Bragg açısı olarak bilinir. Kırınımın gerçekleşebilmesi için d uzaklığı $\lambda/2$ 'den daha küçük olmalıdır.

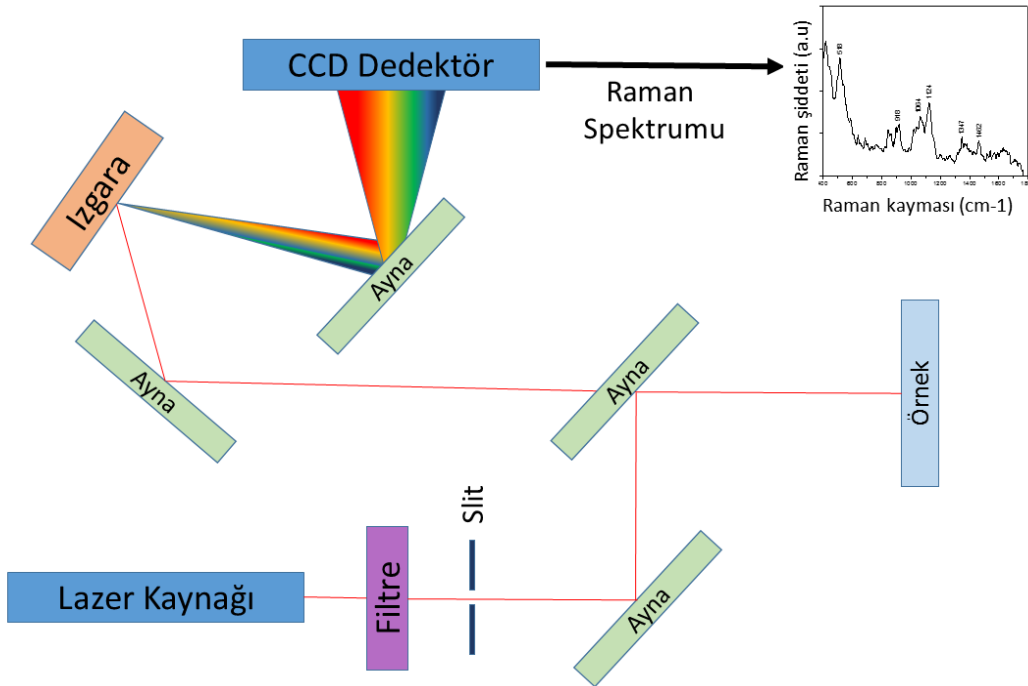
Modern X-ışını cihazlarında, kırınımına uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)'nın, kırınımına uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir.

3.9.2.Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi mor ötesi, görünür ve yakın kızılaltı bölgede ışığın elastik olmayan saçılmasına dayanan bir olgudur. Fakat bu süreç “zayıf” bir süreçtir ve saçılma molekül başına yaklaşık 10^{-31} cm^2 civarındadır. Raman spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örnekler için kullanıma uygun tahribatsız bir yöntemdir (Csilla ve ark. 2013). Raman spektroskopisinin ilk ortaya çıkışı 19. Yüzyılın başlarında Avusturyalı kuantum fizikçisi A. Smekal'ın frekans değişikliği ile monokromatik bir kaynaktan gelen ışının saçılması olayını incelemesiyle ortaya çıkmıştır. 1871 yılında Rayleigh birçok alanda ışığın saçılmasını incelemiştir. Einstein 1910 yılında saçılma olayını incelemiştir fakat Compton tarafından gözlemlenen X ışını spektral bölgesindeki belirli saçılma türleri dışında gelen ışığın dalga boyunda hiçbir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu geçmiş çalışmalar ışığında bazı bilim adamları ışığın elastik olmayan saçılması ile ilgilenmişlerdir. 1928 yılında C.V Raman kendi adını verdiği Raman saçılmasını bulmuş ve bu buluşundan ötürü 1931 Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır (Laserna ve ark. 2001). C.V. Raman'a göre, belirli moleküllerce saçılan ışının ufak bir kesrinin görünür alandaki dalga boyu, gelen ışığın dalga boyundan farklıydı ve ışının dalga boylarında kaymalar vardı. Işının dalga boylarındaki bu kaymalar saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısından dolayı ortaya çıkmaktaydı.

Raman spektroskopisi, 1940 ve 1950 yılları arasında güçlü bir uyarıcı kaynak eksikliği nedeni ile “niş” tekniği olarak anılıyordu. İlk yıllarda uyarıcı kaynak olarak cıva lambası ile dar bir dalga boyu aralığını geçiren filtreler kullanılıyordu fakat Raman sinyali son derece zayıftı. 1960'lı yıllardan itibaren lazer kaynaklarının artan kullanılabilirliği

sonucu spektroskopik araştırmalar geniş bir yelpazede ivme kazanmıştır (Kogelnik ve ark. 1963). Lazer ışması, 1960'lı yılların öncesinde Raman kaynağı olarak kullanılan cıva lambasından daha yoğundur ve çok daha dar çizgi genişliğine sahiptir. Lazerlerin keşfi ile daha zayıf Raman saçılmaları gözlenmiş ve yüksek çözünürlük elde edilmiştir (Hollas J. M 2004). 1960'lı yıllarda lazerlerin gelişmesi ile birlikte Raman spektroskopisi büyük önem kazanmıştır. İlk olarak 1963 yılında He-Ne kırmızı dalga boylu sürekli atım lazer kaynağı Raman Spektroskopisi çalışmalarında kullanılmıştır. 1970'lı yıllarda Argon (Ar) ve Kripton (Kr) lazerleri gibi lazerlerinin geliştirilmesiyle görünür ve morötesi (UV) bölgelerinde Raman spektroskopisi uygulamaları gerçekleştirilmiştir. 1980'lerde ise katıhal lazerlerin (YAG lazer, 1064 nm) gelişmesiyle birlikte Raman spektroskopinin çalışma alanları genişlemiştir (Li ve ark. 2004). Teknolojinin gelişmesi ile birlikte gelişmiş lazer, spektrometre, detektör gibi Raman sistemini oluşturan bileşenlerin oluşmasıyla daha kompakt ve gelişmiş Raman spektroskopi sistemleri ortaya çıkmıştır. şekil 3.23'de Raman spektroskopisi sisteminin şematik şekli gösterilmiştir.



şekil 3.23. Raman spektroskopisi sisteminin şematik gösterimi (Application Notes).

Bir Raman spektroskopik ölçümü, bir nesneyi genellikle görünür, kızılötesi veya ultraviyole bölgede bir lazerden gelen ışığın molekülle etkileşmesi sırasında oluşan ve onun tarafından yayılan saçılmayı incelemek suretiyle yapılır. Foton maddeyle temas ettiğinde, molekülün enerjisi temel durumdan sanal duruma yükselir. Sanal durumlar gerçek durumlar değildir ve yalnızca lazer elektronlarla etkileşime girdiğinde ve kutuplaşmaya neden olduğunda oluşur. Sanal duruma geçtikten sonra, molekül hemen bir foton yayarak ilk elektronik duruma geri döner. Bir Raman spektrumu, gelen ve saçılan ışınlar arasındaki enerji farkının bir fonksiyonu olarak esnek olmayan saçılmaların grafiğidir. Gelen ve saçılan fotonlar arasındaki bu frekans farkı, ayrı ayrı moleküller için benzersiz olan ve cm^{-1} olarak temsil edilen Raman kayması olarak adlandırılır.

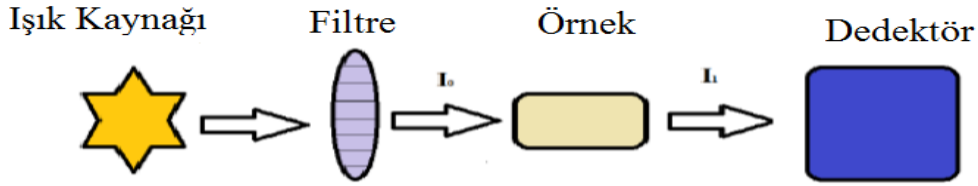
3.9.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunelerin yüzeyini incelemek için baskın tekniklerden biridir. SEM'in önemli özelliklerinden biri, örneğin görüntüsünün üç boyutlu görünüşüdür. SEM yerel ölçekte yüzeyler üzerindeki heterojen organik ve inorganik materyallerin gözlem ve karakterizasyonu için kullanılan yüksek çözünürlüklü güçlü bir cihazdır. Tarama elektron mikroskobunda görüntü incelemesi, numunenin elektron demeti ile olan çok çeşitli etkileşimleri değerlendirilerek yapılır. Tarama elektron mikroskobunun optik kolonunda; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti toplama ve yönlendirmede kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlamada kullanılan apertürler, numune yüzeyini taraması için demeti istenilen şekilde saptıran tarama bobinleri bulunur. Tarama elektron mikroskobunun optik kolonunu geçtikten sonra numune odasına giren elektron demeti numune yüzeyine tek bir noktadan çarpar. Çarpma sonucu ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, soğurulmuş elektronlar ile karakteristik ve sürekli x ışınları gibi sinyaller ortaya çıkar. Numune yüzeyi üzerindeki her bir noktadan gelen sinyallerin tek tek toplanmasıyla tarama işlemi gerçekleştirilmiş olur. Bu sinyallerin uygun alıcılar tarafından toplandıktan sonra şiddetlendirilip bir katot ışınları tüpüne aktarılmasıyla görüntü elde edilir (Dulda, 2006).

3.9.4. UV-vis

UV-vis absorpsiyon spektrofotometresi spektroskopi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonra ışının azalması esasına dayalı olarak ölçülmesidir. UV-Vis radyasyonları, elektronu düşük enerjili HOMO'dan

(en yüksek kullanılan moleküler orbital) yüksek enerjili LUMO'ya (en düşük boş moleküler orbital) kadar uyarır. Her bir elektronik geçiş, UV-Vis spektrumunun özel dalga boyunda meydana gelir ve emilen ışık miktarı detektör tarafından analiz edilir. Çoğunlukla π -elektronları veya bağlanmayan elektronları içeren bileşikler UV-Vis spektroskopisi için aktiftir. Numune tarafından emilen UV-Vis ışığının miktarı Beer-Lambert yasası ile belirlenir. Bu kanuna göre, çözeltinin emilimi doğrudan maddenin konsantrasyonu, hücrenin yol uzunluğu ve molar emme katsayısı ile doğrudan ilişkilidir. Molar emme katsayısı, her madde için sabittir ve bir maddenin birim konsantrasyonu başına emilen radyasyon miktarının bir ölçüsüdür. Bu teknik genellikle yüksek oranda konjuge organik bileşikler, geçiş metalleri ve biyolojik makromoleküller gibi birçok analitin kalitatif ve kantitatif incelemesi için kullanılır. Işık kaynağı olarak Döteryum ve Tungsten lambalar kullanılmaktadır. Absorbans (A), transmitansın negatif logaritması (T) olarak tanımlanır; burada I_0 ve I , sırasıyla, gelen ışık ve iletilen ışığın yoğunluğudur.



Şekil 3.24. Absorpsiyon ölçümünün şematik gösterimi.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.10)$$

$$A = -\log T \quad (3.11)$$

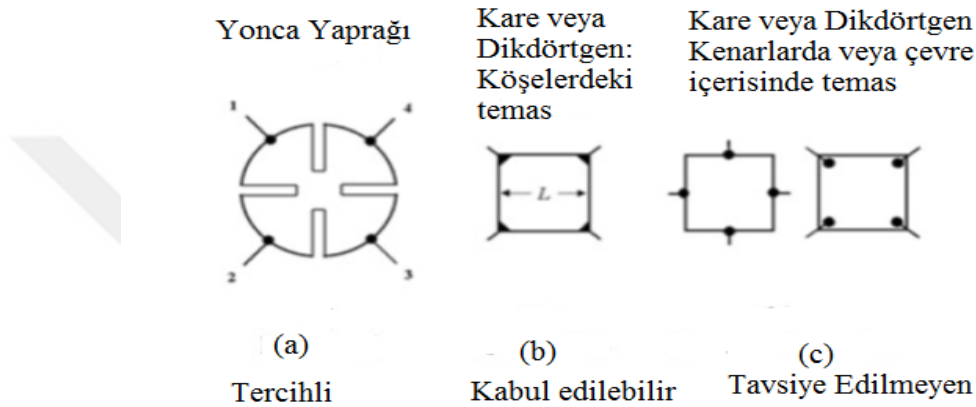
Ayrıca, Beer-Lambert yasası vasıtasıyla, epitaksiyal tabaka soğurma katsayısı ' α ' elde edilebilir.

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha l} \quad (3.12)$$

burada l malzemenin kalınlığıdır.

3.9.5. Hall-Etkisi

Hall-etkisi, yarı iletkenlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için basit bir analiz yöntemidir. Hall etkisi ölçümü, yarı iletkenin dirençliliğini, hareketliliğini ve taşıyıcı konsantrasyon türünü verir. Şekil 3.25'de gösterildiği gibi van Der Pauw geometrisindeki dört omik kontaklı kullanarak yarı iletken levha direnci (R_s), denklem (3.13) kullanılarak yatay ve dikey taraflardaki direnci ölçerek hesaplanabilir. Şekil 3.25'de uygun temas hazırlama seçenekleri gösterilmektedir.



Şekil 3.25. Örnek yüzeydeki metal temas yüzeyleri.

$$e^{-\pi R_{dikey}/R_s} + e^{-\pi R_{yatay}/R_s} = 1 \quad (3.13)$$

Burada R_s levha direncidir, R_{dikey} örneğin dikey yanlardaki direncidir ve R_{yatay} da yatay yanlarındaki direncidir.

$M_{nn} \gg \mu_{pp}$ gibi bir n-türü materyal düşünelim, levha direnci ve elektron hareketliliği arasındaki ilişki şu şekilde yazılabilir;

$$R_s = \frac{1}{qn_s \mu_n} \quad (3.14)$$

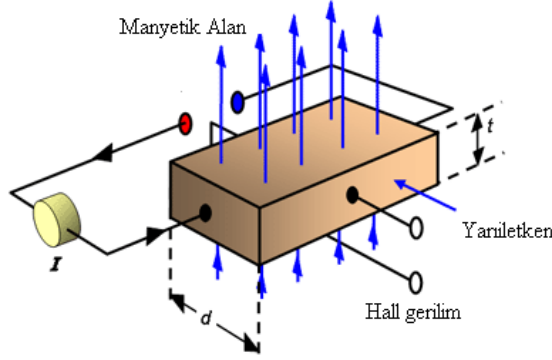
$$\mu = \frac{1}{qn_s R_s} \quad (3.15)$$

Hareketliliği ve taşıyıcı konsantrasyonu belirlemek için, van der Pauw yöntemi kullanılır ve bunlar direnç ve Hall ölçümleri diye iki kısma ayrılır. Direnç ölçümleri,

numunenin bir kenarına bir voltaj uygulayarak karşı kenar boyunca akan akımı ölçerek yapılır. Hall ölçümlerinde manyetik alan, numunede akan akıma dik olarak uygulanır. Hem akım hem de manyetik alana dik bir voltaj oluşur. Hall voltajından, taşıyıcı konsantrasyonu ve hareketliliği hesaplanabilir.

$$V = \frac{IB}{qn_s} \quad (3.16)$$

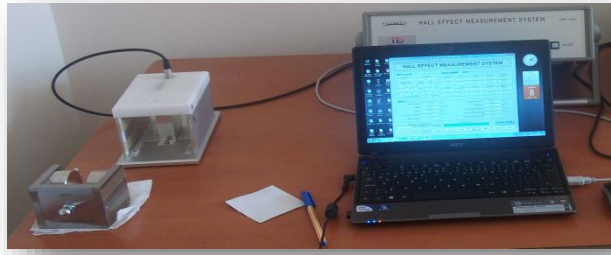
burada I akım, B manyetik alanın kuvveti, q temel yük ve n_s , çoğunluk taşıyıcıların tabaka yoğunluğudur.



Şekil 3.26. Hall olayı.

Hall Etkisi Ölçüm sistemi (0.58 T manyetik alan) kullanılarak ince filmlerin

- Yarı iletkenlik türleri,
- Öz dirençleri,
- İletkenlikleri,
- Taşıyıcı yoğunlukları
- Taşıyıcıların hareketlilikleri ölçülecektir.



Şekil 3.27. HMS 3000 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi.

3.9.6. Foto iletkenlik

Güneş ışığının belirli katı maddeler içerisindeki akıma etkisi Gudden ve Pohl tarafından 1920'lerde gözlemlendi. Foto iletkenlik, aydınlatılmış malzemelerin elektriksel iletkenliğinde artış anlamına gelir. Foto iletkenlik optik ve elektriksel bir olgudur ve taşıyıcı uyarılma, radyasyon ve radyasyonsuz rekombinasyon, tutma ve uzatılmış durum iletiminin çeşitli taşıma mekanizmaları ile bağlantılıdır. Malzemenin taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliği radyasyon altında değişebilir. n-tipi bir malzemenin koyu iletkenliği;

$$\sigma = ne\mu_n \quad (3.17)$$

ile verilir ve aydınlatma ile artar. İletkenlik değişimi aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$\sigma + \Delta\sigma = q(n_0 + \Delta n)(\mu_0 + \Delta\mu_0) \quad (3.18)$$

Burada n_0 başlangıç taşıyıcı yoğunluğu ve μ_0 da mobilitedir. Δn taşıyıcı yoğunluğundaki değişimdir ve $\Delta\mu$ taşıyıcı hareketliliğindeki değişimdir. Taşıyıcı yoğunluğundaki değişim genellikle

$$\Delta n = G\tau_n \quad (3.19)$$

ile verilir. Burada G ışık eksitasyonu ve τ_n serbest elektron ömrüdür.

Böylece, aydınlatmaya bağlı iletkenlik değişimi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Delta\sigma = e\Delta\mu n + eG\tau_n \mu_0 \quad (3.20)$$

Taşıyıcı hareketliliğini değiştirebilecek çeşitli mekanizmalar vardır:

Yükli kirliliklerin yoğunluğu ve kesit alanı.

Taşıyıcılar, farklı bir mobilité ile banta doğru hareketlenebilir.

Foto uyarma, azalma bölgesinin genişliğini ve kristalin malzemelerdeki engellerin yüksekliğini azaltabilir.

3.10. Deney Basamakları

Bu çalışmada CZTS:Se ince filmlerin PV sistemlerde daha etkin kullanılabilmesi amacıyla, eş zamanlı reaktif saçtırma yöntemi kullanılarak, $Cu_2ZnTi(S,Se)_4$ filmler camlar üzerine oluşturulup, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin, üretim koşullarına bağlı değişimleri incelendi. Oluşturulan ince filmlerin optik özellikleri UV-VIS verileri yardımı ile; elektriksel özellikleri, sıcaklığa bağlı iletkenlik, foto iletkenlik ve Hall Etkisi yöntemi ile ve yapısal özellikleri XRD, SEM, EDS ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile araştırıldı.

Optik, elektriksel ve yapısal özellikleri tayin edilen ince filmler kullanılarak güneş gözeleri oluşturuldu ve bu gözelerin elektriksel ve fotovoltaiik özellikleri incelenerek elde edilen ince filmlerin PV performansına etkisine bakıldı.

3.10.1 Kaplama İşlemi

Kaplama işlemleri için 26×76 mm boyutlarında ön temizlenmiş cam alttaşlar kullanılmıştır. İdeale yakın bir yarı iletken hazırlayabilmek için yarı iletkenin kimyasal olarak çok iyi temizlenmesi gerekmektedir. İyi bir temizleme işlemi ile bir yarı iletkende birçok sayıda yüzey kusuru ortadan kaldırılabilir. Kristal yüzeyindeki organik ve diğer kirleri temizlemek ve yüzeydeki pürüzleri gidermek için yarı iletkenin tüm kimyasal temizleme ve durulama işlemleri ultrasonik banyo içinde gerçekleştirildi. Bu çalışmada cam alttaşların temizlenmesin de RCA prosedürü uygulandı.

RCA Kimyasal Temizlik İşlem Basamakları

1. Ethanolde 10 dk. ultrasonik yıkama,
2. Duruluma,
3. RCA1: ($H_2O:H_2O_2:NH_4OH$; 5:1:1) içinde $75^\circ C$ 15 dk bekletme,
4. Durulama,
5. RCA2: ($H_2O:H_2O_2:HCl$; 5:1:1) içinde $75^\circ C$ 15 dk. bekletme,

6. Durulama

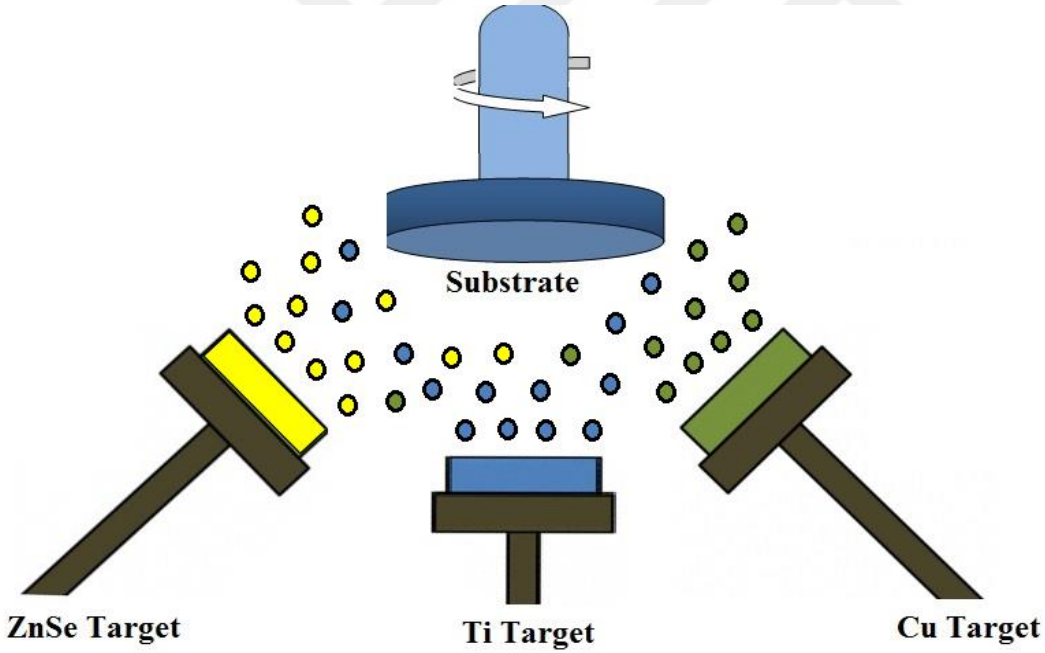
7.Kuru azot gazı ile kurutma

CZTiS:Se ince filmlerin biriktirilmesi Nanovak NVTS 400 vakum sisteminde gerçekleştirilmiştir. Vakum odası 3×10^{-6} Torr mertebesine ulaşmaya kadar vakuma difüzyon pompası ve mekanik pompa kullanılır. Basıncın düşürülmesinin nedeni; vakum odasını havadaki diğer gazlardan temizlemek ve iyonize olmuş parçacıkların ortalama serbest yolunu arttırarak yüksek enerjili çarpışmalar elde etmektir. Böylece plazması oluşturmak istenen materyalin saflığı ve kalitesi arttırılabilir (Grill, 1993). Daha sonra ortamı ince film kaplamaya uygun hale getirebilmek için difüzyon pompasını vakum odasına bağlayan geçiş vanası $\frac{1}{4}$ oranında açık bırakılarak basıncın 10^{-4} Torr mertebelerine gelmesi sağlandı. Başlangıç basıncı 1.8×10^{-4} Torr olarak kaydedildi. Plazma oluşturmak için %99,999 saflıkta argon gazı akış hızı 20 sccm olmak üzere kaplama odasına gönderildi. Argon gazı belirtildiği gibi ortamda plazma oluşumunu sağlamakta, asal gaz olması nedeniyle reaksiyona girmemektedir. Reaktif gaz olarak H_2S belli akış hızlarında ortama verildi. Kaplama ortam basıncı 8,0 mTorr' da kararlı oluncaya kadar beklendikten sonra bir DC iki RF güç kaynağı kullanılarak eş zamanlı olarak saçtırma işlemine başlandı. Alttaş temizliği için beş dakikalık ön sıçratama işleminden sonra alttaş tutamağı hedef malzemenin önüne getirilerek ince film kaplama işlemine başlandı. Biriktirme işlemi için yüksek saflıkta Cu, ZnSe ve Ti hedefler kullanılmıştır. Cu hedefe doğru akım (DC), ZnSe ve Ti hedeflerine alternatif akım (AC) uygulanmıştır.

İlk olarak cam üzerine Mo metali kaplanarak CZTiS:Se için altlık oluşturuldu. Ardından cam üzerine yüksek saflıkta Cu, ZnSe ve Ti hedefleri önce ayrı ayrı saçtırılarak, saçtırma parametrelerine bağlı olarak filmler oluşturuldu. Elde edilen filmler ile kalınlık kalibrasyonu gerçekleştirildi. Ardından her üç hedef eş zamanlı saçtırma ile Cu, ZnSe ve Ti için 2:1:1 oranı yakalanana kadar saçtırma işlemleri yapıldı. Eş zamanlı saçtırma işleminin gerçekleştirildiği vakum sistemi ve eş zamanlı saçtırma esnasında oluşan plazma görüntüsü Şekil 3.28'de, 3.29'da da ZnSe, Cu ve Ti hedeflerinin eş zamanlı saçtırmasının şematik görünümü gösterilmiştir.



Şekil 3.28. a) Saçtırma işlemleri için kullanılan NVTS-400 saçtırma sistemi b) eş zamanlı reaktif saçtırma işlemi esnasında çekilen fotoğraf.



Şekil 3.29. ZnSe, Cu ve Ti hedeflerinin eş zamanlı saçtırmasının şematik görünümü.

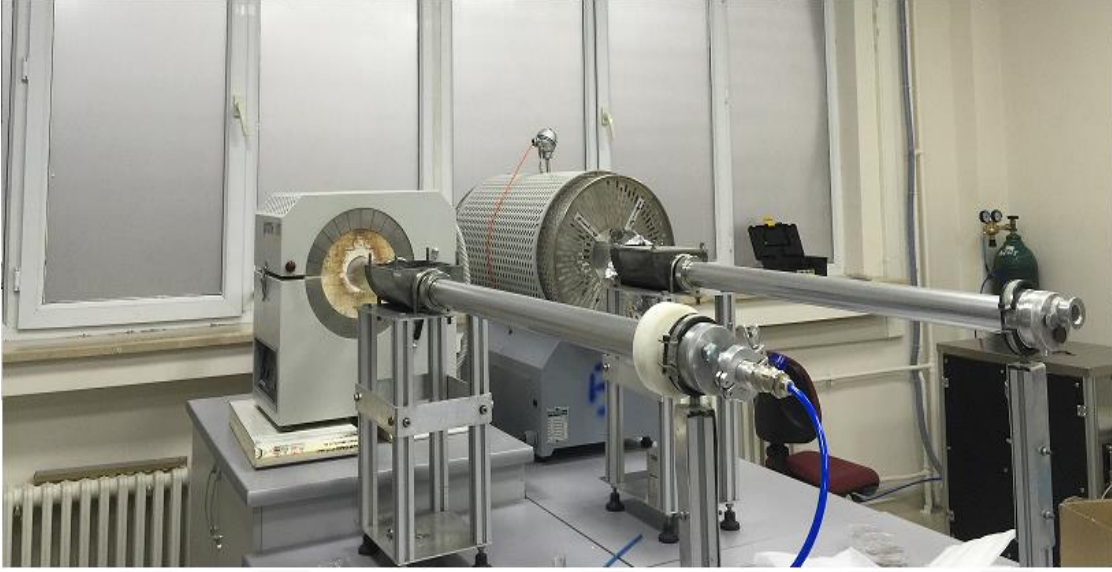
İstenilen orana ulaşıldıktan sonra, 2:1:1 oranlarının saçtırma parametreleri kullanılarak CZTS:Se ince filmlerin büyütülmesine başlanmıştır. Saçtırma işlemleri esnasında farklı alttaş sıcaklıkları ve reaktif saçtırma işlemi için farklı akış hızlarında

%10 H₂S içeren Ar:H₂S karışımı kullanılmıştır. Çizelge 3.1.'de ve deney parametreleri verilmiştir.

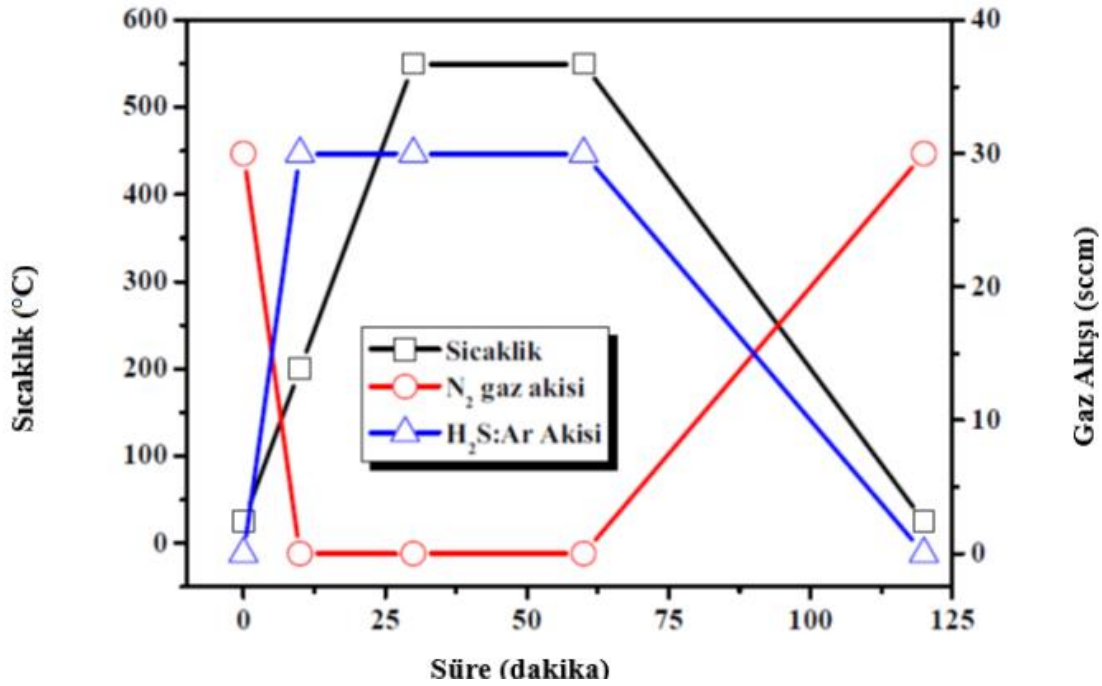
Çizelge 3.1. CZTS:Se ince filmlerin büyütme parametreleri.

Örnek Adı	Güç (Watt)			Akış Hızı (sccm)		Sıcaklık(°C)
	Cu	Ti	ZnSe	Ar	Ar+H ₂ S	
DS34	25	85	80	20	-	100
DS35	25	85	80	20	-	175
DS36	25	85	80	20	-	250
DS55	25	85	80	20	5	100
DS56	25	85	80	20	5	175
DS57	25	85	80	20	5	250
DS58	45	80	80	20	10	100
DS59	45	80	80	20	10	175
DS60	45	80	80	20	10	250

Büyütülen CZTS:Se ince filmleri H₂S ortamında yüksek sıcaklıkta (550 °C) 1 saat tavlansmıştır. Bu işlem için önce Şekil 3.30'da gösterilen yüksek sıcaklık fırınları içerisine örnekler yerleştirilmiş, ardından yüksek saflıkta N₂ gazı geçirilerek sistemdeki oksit ve benzeri reaktif gazların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra sistem 550 °C kadar çıkartılıp 50 sccm %10'luk H₂S karışımı (%90 Argon balanslı H₂S gazı) fırından geçirilmiştir. 1 saat tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bir saatten sonra sistem kapatılıp, fırının üst kısmı açılmış ve sistemden gaz geçişi sağlanmıştır. Örnekler sistemi sıcak kısmından çekildikten sonra sistemden yüksek saflıkta N₂ gazı geçirilerek sistemdeki H₂S karışımı uzaklaştırılmış ve ardından örnekler alınmıştır. Şekil 3.31'de gaz akış miktarlarının ve fırın sıcaklığının zamana bağlı değişimleri verilmiştir.



Şekil 3.30. Tavlama işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın sistemi.



Şekil 3.31. Tavlama işlemleri esnasında fırından geçen gazların akış ve fırının sıcaklık diyagramları.

3.10.2. Fotovoltaik Hücre Üretimi

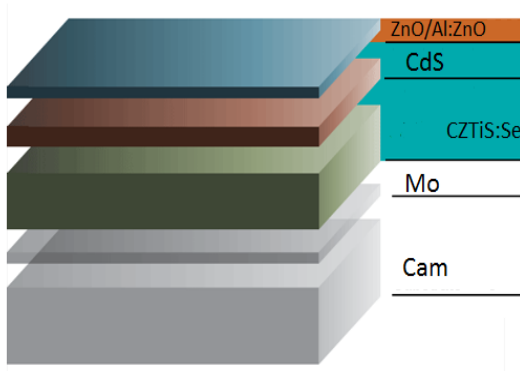
Çalışmamızın bu basamağında iki katmanlı (bilayer) Mo ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için öncelikle yüzeyindeki organik kirlilik ve diğer iyon ya da metal kirliliğinden kurtulmak için cam altlıklar RCA yöntemiyle temizlenmiştir. Camların yüzeyine farklı üretim koşullarında Mo biriktirilmiştir. Büyütme koşullarına

bağlı olarak kalınlık kalibrasyonu biriktirilen Mo ince filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri incelenerek yapılmıştır. Cam altlıklar saçtırma sistemi içine yerleştirildi. 5×10^{-6} Torr taban basınca ulaşıldıktan sonra vakum odasına yüksek saflıkta argon gazı verildi. 8 mtorr basınçta yüksek saflıktaki Mo hedefe DC güç uygulanmıştır ve 1 saat süreyle saçtırma işlemi yapılmıştır. Ardından düşük dirençli ($<1\Omega$) bilayer Mo ince filmler (yaklaşık 1 μm) biriktirmeye başlanmıştır. Üretilen Mo kaplı camların XRD desenleri incelenmiş ve tek yönelime sahip Mo ince filmlerin üretildiği gözlemlenmiştir.

Daha sonra Mo/CZTiSSe/CdS/ZnO/Al:ZnO yapılarının üretiminde kullanılacak CdS, ZnO ve AZO ince filmlerin kalibrasyonu gerçekleştirildi. CdS, ZnO ve Al:ZnO ince filmleri biriktirme işlemleri güneş gözesi üretiminde vakum bozulmadan sıralı olarak yapılacağından göze üretiminde kullanılacak kaynaklar kullanılarak kalibrasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yani CdS için 1. Nolu RF, ZnO için 2. Nolu RF ve Al:ZnO için DC güç kaynağı kullanılmıştır. Saçtırma işlemlerinde yüksek saflıkta CdS, ZnO ve %2 Al katkılı ZnO hedefler kullanıldı. Bu saçtırma işlemleri esnasında sülfür ve oksijen gibi herhangi bir reaktif gaz kullanılmadı. Filmler hem cam hem de Silikon alttaş üzerinde büyütülmüştür. Cam üzerindeki filmler yardımı ile hem soğurma-dalga boyu verileri incelenmiş hem de XRD desenleri incelenmiş ve Si alttaş üzerindeki filmler yardımı ile film kalınlıkları analiz edilmiştir.

Ardından yüksek saflıkta, 50 mm çapında CdS hedef kullanılarak CdS tabakasının biriktirilmesi işlemine başlandı. CdS ince filminin biriktirilmesinde önce 40 W RF güç CdS hedefe uygulanmış ve alttaş sıcaklığı 150 °C olarak sabitlenmiştir. Bunun sebebi farklı sıcaklıklarda yaptığımız CdS ince filmi biriktirilmesinde en iyi kristallenmenin 150 °C'de olduğu gözlemlenmiştir. 150 °C şartlarında üretilen filmin kalınlığı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizinde 600 nm olarak belirlendi.

CdS ince filmlerin biriktirilmesinden sonra ZnO ve Al:ZnO ince filmlerin biriktirilme işlemi gerçekleştirilmiştir. ZnO film üretimi için %99.99 saflıkta ZnO hedef kullanıldı. 2 nolu RF kaynak kullanılarak oda sıcaklığında yine 40 W'da 1 saat ZnO ince filmi biriktirilmiştir. Benzer şekilde şeffaf iletken oksitler için de %2 Al katkılı ZnO (AZO) ince filminin biriktirilmesinde DC kaynak kullanılarak oda sıcaklığında 40 W güç hedefe uygulanmış ve 1 saat süreyle ince film oluşturulmuştur. Daha sonra termal buharlaştırma yöntemi ile Ag gridleri oluşturulup yapı tamamlanmıştır.



Şekil 3.32. Ürettiğimiz fotovoltaik gözelerin şematik gösterimi.

3.11. Yarı İletken İnce Filmlerin Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

Eş zamanlı reaktif saçırma yöntemi kullanılarak büyütülen ve büyütme sonrası farklı sıcaklık ve H₂S ortamında tavlanan ince filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Bruker Discover D8 x-ışını difraktometresi (XRD) ölçümleri 20-60 derece aralığında gerçekleştirilmiş olup sonuçlar cihazın kütüphanesi kullanılarak analiz edilmiştir. Yapı analizinde ayrıca Raman spektrometresi kullanılmıştır. CZTiSe ince filmlerin morfolojik özellikleri FEI Quanta 250 FEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz belirlenmiştir. Ayrıca bu sisteme monte edilmiş olan EDAX marka EDS ile ince filmlerin elementel oranları belirlenmiştir. Filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için Shimadzu UV-Vis-NIR model spektrofotometre kullanılmıştır. Filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde ise HMS 3000 Hall Etkisi Ölçüm sistemi ve ölçümleri Keithley 2400 sourcemeter kullanılmıştır.

Oluşturulan gözelerin fotovoltaik analizleri bulunan karakterizasyonunun belirlenmesi için yapının akım-gerilim (*I-V*) ölçümleri Keithley 2400 sourcemeter cihazı kullanılarak AM 1.5 filtreye ve 100 mW/cm² ışık yoğunluğuna sahip güneş simülatörü altında gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde eş zamanlı reaktif magnetron saçırma yöntemi kullanılarak, camlar üzerine büyütülen CZTiS:Se filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin üretim koşullarına bağlı değişimleri (karakterizasyonu) incelenmiştir. Oluşturulan ince filmlerin optik özellikleri UV-VIS verileri yardımı ile ve elektriksel özellikleri, iletkenlik, fotoiletkenlik ve Hall Etkisi yöntemi ile ve yapısal özellikleri XRD, SEM, EDS ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir.

4.2 Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi

4.2.1 X Işını Kırınım Ölçümleri

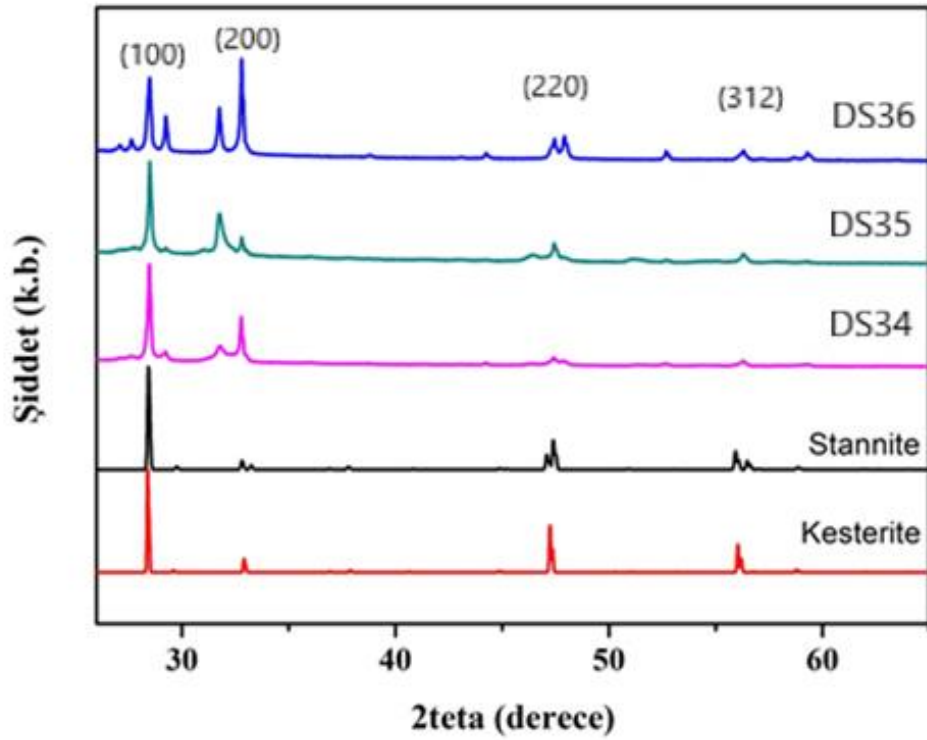
İnce filmlerin kristal yapıları Bruker D8 Davinci x-ışını cihazında $\lambda=1.5413 \text{ \AA}$ dalga boylu ışık kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ sınır değerlerinde incelenmiştir.

4.2.1.1. CZTiS:Se İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

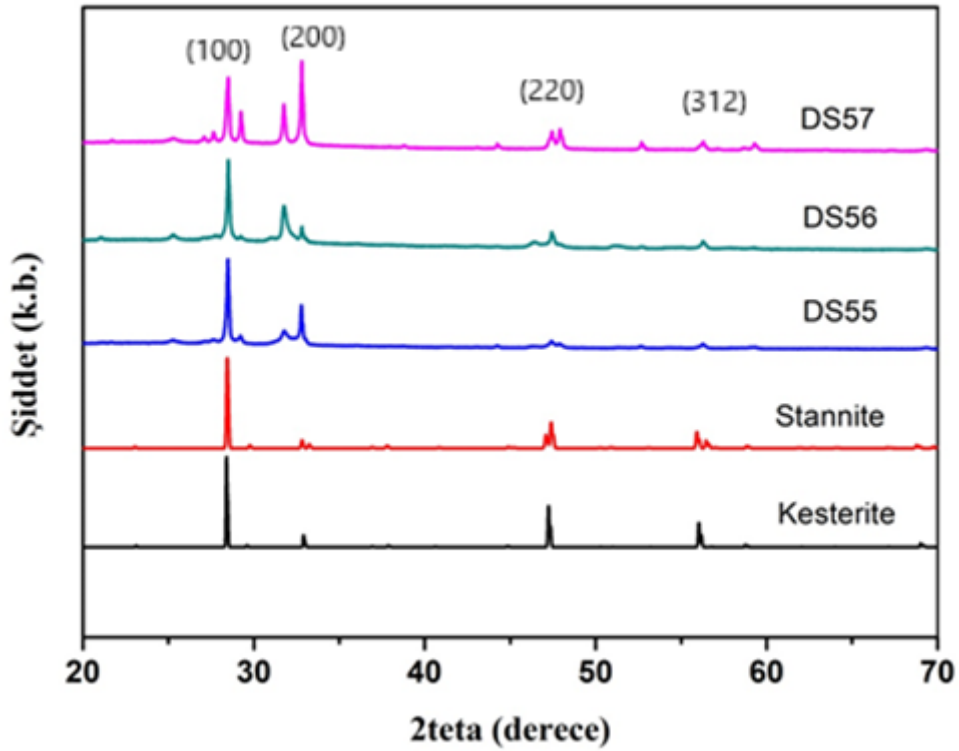
CZTiS:Se tabakasının kristal fazlarının varlığı ve bileşimini XRD analizleri incelenmiştir. Literatürde CZTiS:Se ile ilgili sentez ve karakterizasyon üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. CZTiS:Se ile ilgili birkaç teorik çalışma bulunmasına rağmen, bu çalışmalar bant yapıları üzerine yoğunlaştığından XRD ile ilgili herhangi bir bilgi içermemektedir. Diğer taraftan, CZTiS:Se kristal yapısının adementin ailesine ait olması beklenmektedir. Bu ailede en yakın süper yapı CZTS bileşiklerine aittir. CZTS yapısına göre sadece katyon (Sn yerine Ti) geldiğinden dolayı ve yapıyı S anyonu belirlediğinden dolayı CZTS'nin XRD deseni CZTiS:Se için bu çalışmada yol aydınlatıcı olarak kullanılmaktadır. Oluşturulan CZTiS:Se filmlerine ait XRD verilerinin ICDD kart no 04-005-0388 ile verilen CZTS ait x-ışını kırınım desenleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar CZTiS bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Tavlanmış CZTiS:Se ince filmlere ait x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1. ve 4.3. arasında verilmiştir. H₂S olmaksızın 100 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmin pikleri 28.21, 28.60, 31.78, 32.79, 46.89, 47.41 ve 56.27,

H₂S olmaksızın 175 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmin pikleri 28.73, 31.75, 32.81, 47.60, 46.52 ve 56.27 ve H₂S olmaksızın 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmle ilgili pik noktaları da 28.67, 31.75, 32.80, 46.27, 47.54 ve 56.45 derecedir. 5 ccm %10'luk H₂S ortamında 100 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmin pik noktaları 28.64, 47.51, ve 56.45 derece, 5 ccm %10'luk H₂S ortamında 175 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmin pik noktaları 28.01, 29.28, 32.88 ve 52.77 derece, 5 ccm %10'luk H₂S ortamında 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmin pik noktaları 46.89, 52.93 ve 57.20 derece, 10 ccm %10'luk H₂S ortamında 100 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmin pik noktaları 27.49, 28.50, ve 56.30 derece, 10 ccm %10'luk H₂S ortamında 175 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10 H₂S ortamında tavlanan ince filmin pik noktaları 27.66, 28.19, 28.45 ve 47.48 derece, 10 ccm %10'luk H₂S ortamında 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmin pik noktaları 27.73, 28.54, ve 56.30 derece olarak tespit edilmiştir.

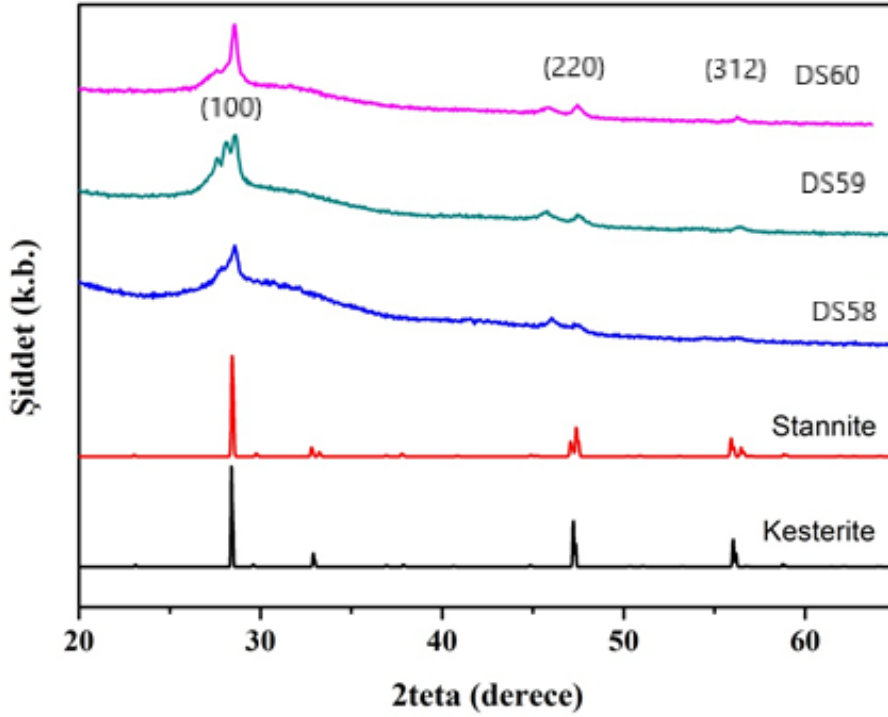
Çalışmamızda, 100°C 'de elde edilen film için, 28.21 ve 28.60'taki en yakın pikler (112) ikiz düzlemlere, 31.78 ve 32.79'daki pikler (200) ikiz düzlemlere ve 46.89 ve 47.41 deki piklerde (220) ikiz düzlemlerine bağlanabilir. Çalışmamızdaki diğer filmler için elde edilen pikler de aynı şekilde değerlendirilebilir. Bu nedenle, bu çalışmanın sonuçları, CZTSSe fazının benzer XRD desenine sahip Cu₂ZnTi(S:Se)₄ ince filmlerin oluşumunu doğrulamaktadır. Bilindiği gibi, Cu₂ZnSnS₄'ün XRD desenlerinin ve Cu₂S ve ZnS gibi ikincil fazların birbirine çok benzer olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, filmlerin yapısal özelliklerini anlamak için başka bir önemli analiz yöntemi olan Raman spektroskopisi gereklidir.



Şekil 4.1. H₂S akışı olmadan biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmlerin XRD kırınım desenleri.



Şekil 4.2. 5 ccm%10'luk H₂S ortamında biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmlerin XRD kırınım desenleri.



Şekil 4.3. 10 ccm %10'luk H₂S ortamında biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan ince filmlerin XRD kırınım desenleri.

4.2.2. Raman Spektroskopisi ile Atomik Yapı Analizi

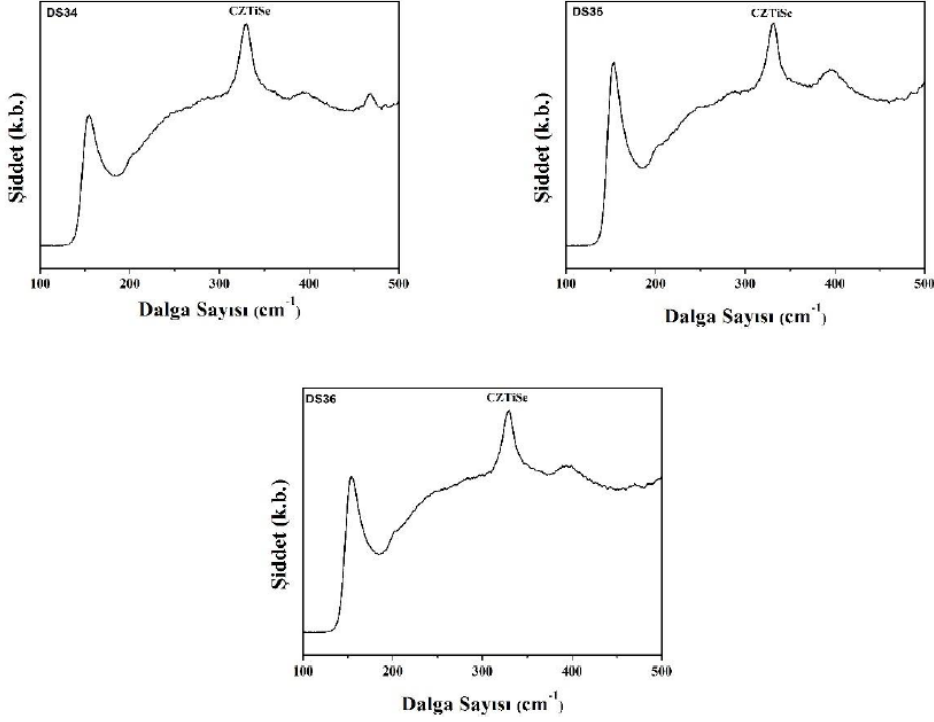
XRD analizi, CZTiS:Se'nin hangi yapıda kristalleştiğini değil aynı zamanda CZTS:Se'de reaksiyon veya tavlama işlemi sırasında oluşabilen ikili ve üçlü (ZnSe, Cu₂S ve Cu₂SnSe₃) ikincil fazların kırınım desenleri hakkında da bilgi vermektedir. Dörtlü CZTiS:Se kristal yapısını olası ikincil fazlar arasında tespit etmek zor olmuştur çünkü bu bileşiklerin X ışını kırınım desenleri CZTiS:Se'nin fazı ile aynıdır. Bu durumlarda Raman spektrumuna ihtiyaç vardır. Raman saçılımı analizi, elde edilebilecek olası ikincil fazlar hakkında ilave bir bilgi vermektedir.

Raman analizlerinde 532 nm dalga boylu lazer kullanılarak 0-1200 cm⁻¹ aralığında ölçüm alınmıştır. Tavlama öncesi ve tavlama sonrası farklı üretim koşullarında biriktirilen CZTiS:Se ince filmlerin raman spektrumları alınmıştır. Şekil 4.4-4.6 arasındaki CZTiS:Se örneklerinin Raman spektrumları verilmiştir. Tavlanmamış örneklerde Raman pikleri gözlenmemiştir Daha önce XRD analizlerinde bahsedildiği gibi CZTiS:Se yapısına ait herhangi bir deneysel çalışma olmadığı için; Raman piklerinin pozisyonları kütle, bağ kuvveti ve yapıya bağlı olduğundan ve Raman

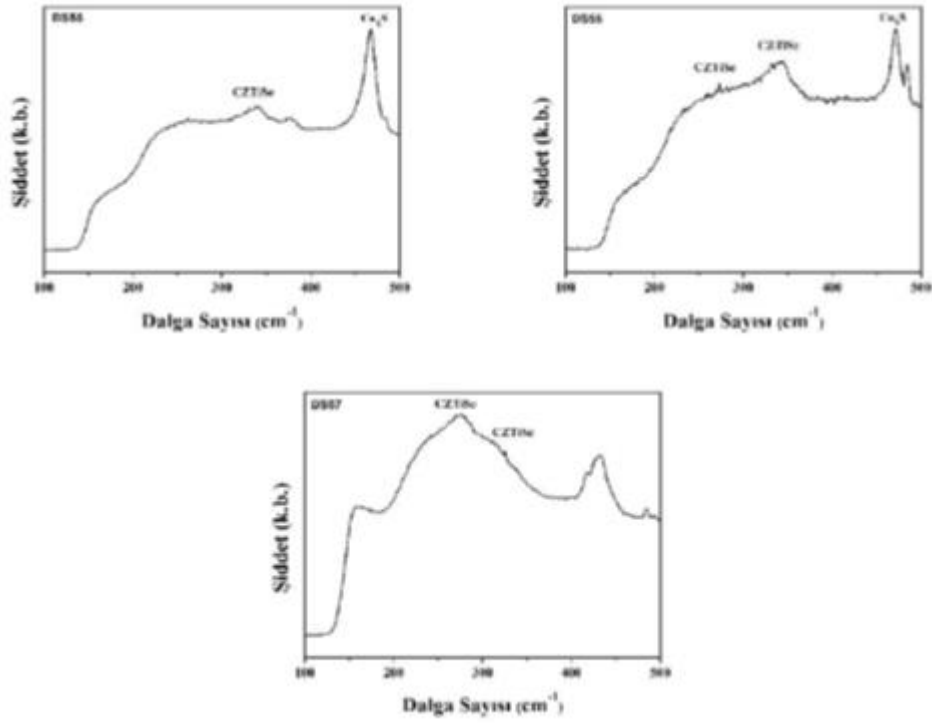
kaymasının pozisyonunu belirleyen saydığımız faktörler CZTS ve CZTiS bileşikleri için birbirine yakın olduğundan CZTS Raman kaymaları CZTiS:Se Raman kaymalarının açıklanmasında yol gösterici olarak kabul edilebilir. Şekil 4.4-4.6'da CZTiSe ince filmlerine ait Raman spektrumları verilmiştir. Bu spektrumların tamamında 330-332 cm^{-1} civarında Raman pikleri gözlemlenmiştir. Daha önce yapılan birçok çalışmada $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) ince filmlerinin Raman spektrumları incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda CZTSe ince filmlerinin CZTS ince filmlerine göre daha düşük frekanslarda salınım yaptığı görülmüştür. CZTSe yapısına ait esas pikleri 169-172, 191-196, 231-233 ve 243-249 cm^{-1} olarak rapor edilmiştir (Stanchik vd. 2018). Altosaar vd. (2008) tarafından $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ ince filmleri üzerine yapılan çalışmada $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmlerin asıl Raman pikleri 196 cm^{-1} ve 173 cm^{-1} rapor edilirken, zayıf pik pozisyonlarının 231-253 cm^{-1} de olduğu gösterilmiştir. Ayrıca tüm CZTiS:Se ince filmler 329 cm^{-1} 'de bir pike sahip olup DS34 numunesi Cu dan kaynaklı 470 cm^{-1} 'de ikincil bir Raman piklerine sahip olduğu görülmüştür. CZTiS:Se'nin Raman tepe pozisyonları 329 cm^{-1} olarak rapor edilir. Pikler, 336 cm^{-1} 'de CZTiS tepe pozisyonundan daha düşük bir frekansa kaymıştır ve 336 cm^{-1} civarında bir tepe genişlemesi gözlemlenmiştir. Bu gözlem, CZTiS yapısını değiştirmeden S atomlarının atomik konumlarının Se atomları ile doldurulduğunu göstermektedir. Raman piklerinin frekansları, bağların titreşim frekansı ile ters orantılıdır ve titreşim frekansı da azalan atom kütlesi ile ters orantılıdır. CZTiS yapısında, Se atomuyla değiştirilen S atomunun titreşim frekansının azalması beklenir. XRD sonuçlarıyla uyumlu olarak Raman piklerinin yapının hem CZTiS hem de CZTiS:Se'ye sahip olduğu için düşük frekansa kaydığı söylenebilir ve bu yapının, iki yapının titreşim frekansının bir sonucu olarak daha büyük olduğu gözlenir.

Ayrıca biriktirilen ince filmlere ait EDS tabloları incelendiğinde Se/(Se+S) oranının oldukça düşük olduğu görülecektir. Çizelge 4.1. incelendiğinde en yüksek Se/(Se+S) oranının DS36 nolu örneğe ait olup 0,36 civarında olduğu ve bu oranın DS55 için 2,61 DS56 için 1,89 ve DS57 için 3,46 olduğu görülecektir. Bu durumda oluşturulan filmlerde CZTiS yapısının baskın olması beklenen bir sonuç olarak kabul edilebilir. H_2S olmaksızın biriktirilen CZTiSe ince filmlerin Raman spektrumlarında 154 cm^{-1} civarında bir omuz olarak nitelendirilen durumun varlığının söz konusu olduğu görülmektedir. Kullanılan Raman cihazında mevcut filtrelerin varlığından dolayı 150

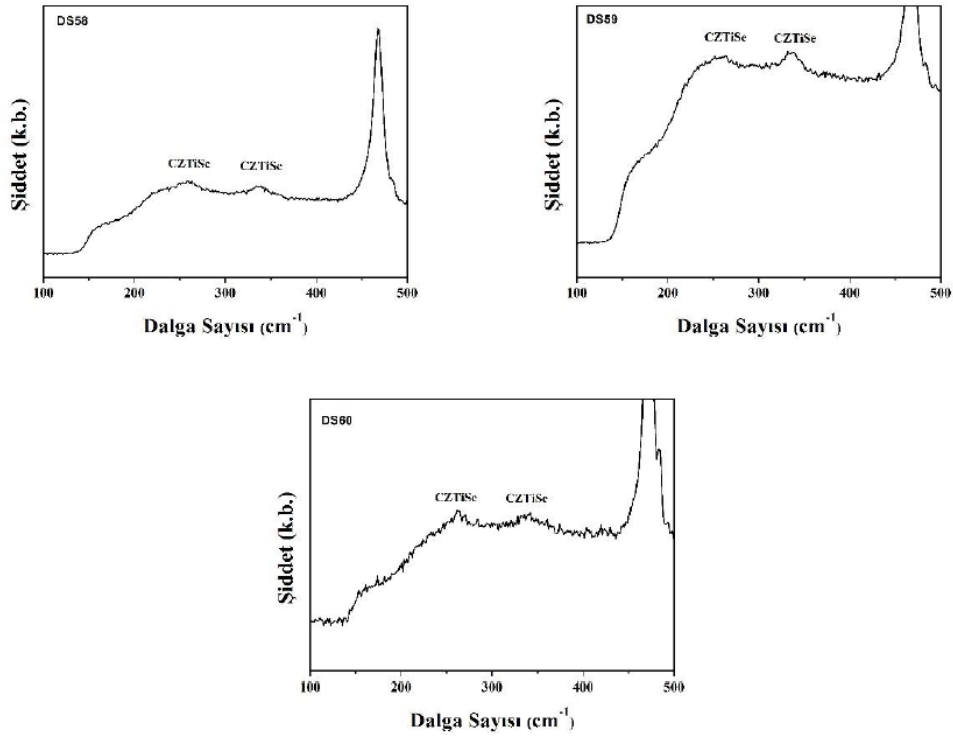
cm^{-1} altı pikler gözlemlenememektir. Bu durumda Şekil 4.4'de 150 cm^{-1} 'den daha düşük değerlerde Raman piklerinin varlığını sebebiyle omuz oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.4. H_2S olmaksızın biriktirilip 50 ccm %10'luk H_2S ortamında tavlanan CZTiSe ince filmlerin Raman spektrumları.



Şekil 4.5. 5 ccm %10'luk H₂S ortamında biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiSe ince filmlerin Raman spektrumları.

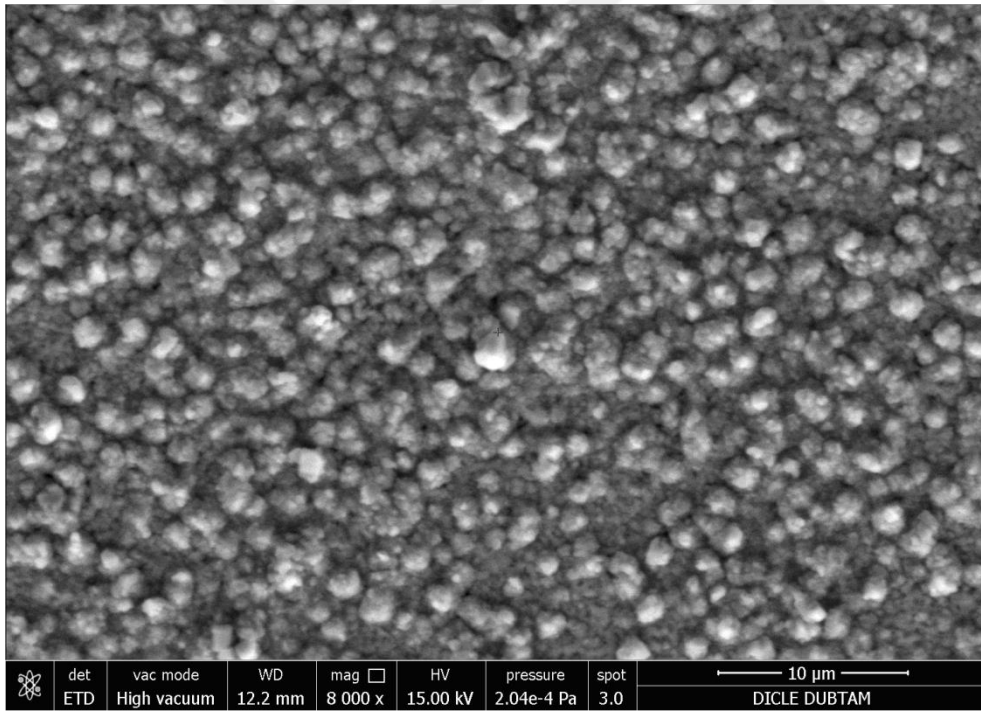


Şekil 4.6. 10 ccm %10'luk H₂S ortamında biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiSe ince filmlerin Raman spektrumları.

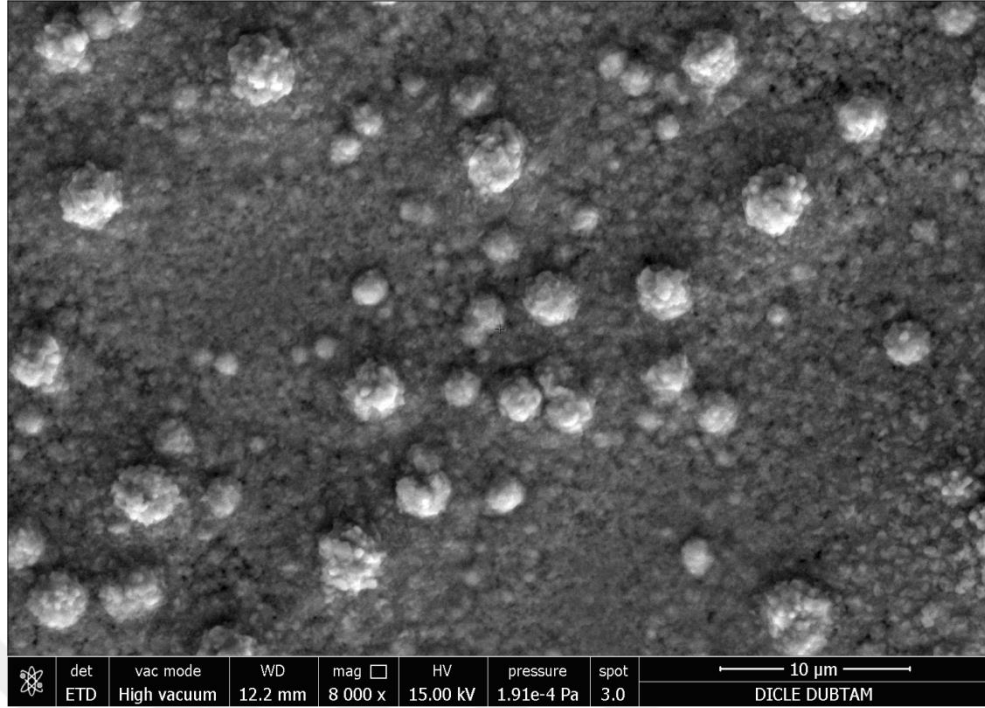
4.2.3. SEM ile Yüzey Görüntüleme

Farklı H₂S ortamlarında (0, 5 ve 10 ccm) ve farklı alttaş sıcaklıklarında (100, 175 ve 250 °C) biriktirilen ardından 50 ccm H₂S ortamında 550 °C’de tavllanmış CZTiS:Se ince filmlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri 4.7-4.15 arasında gösterilmektedir. Tüm örnekler 8.000x taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilmiştir. Tüm Cu₂ZnTi(S:Se)₄ ince filmlerin homojen bir yüzey sahip olduğu görülmektedir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere genel olarak alttaş sıcaklığı arttıkça yüzeylerdeki topaklanma miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

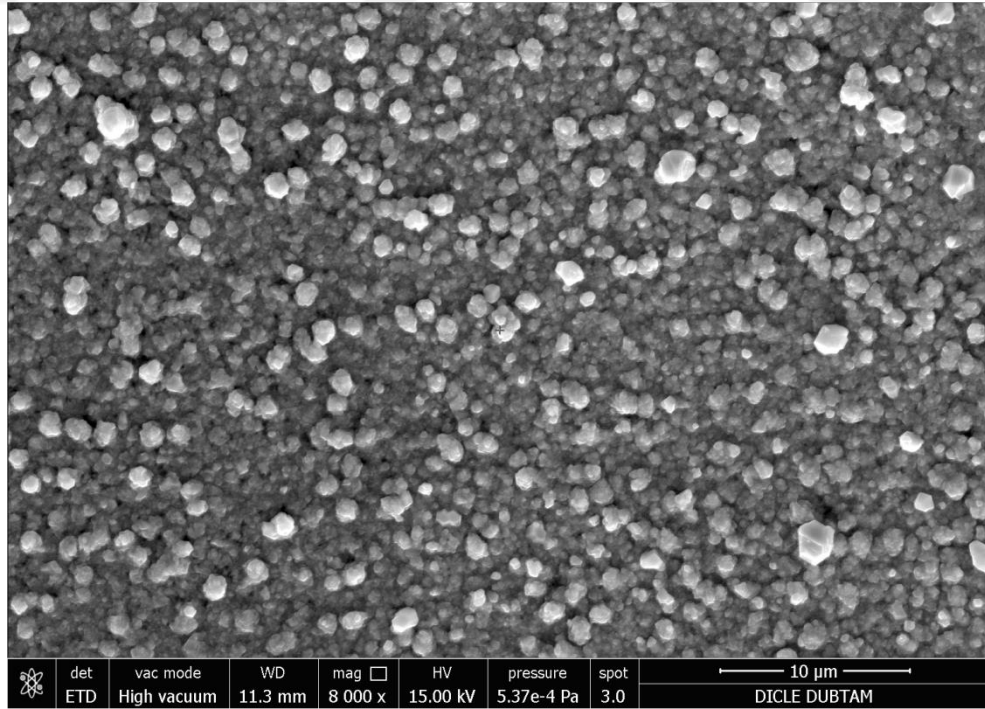
Büyütülen CZTiS:Se ince filmlerindeki yüksek alttaş sıcaklığındaki alt mikrometre büyüklüğündeki topaklanmanın çok sayıda olması yüksek alttaş sıcaklığındaki CZTiS:Se ince filminin daha iyi kristalleştiğini göstermektedir.



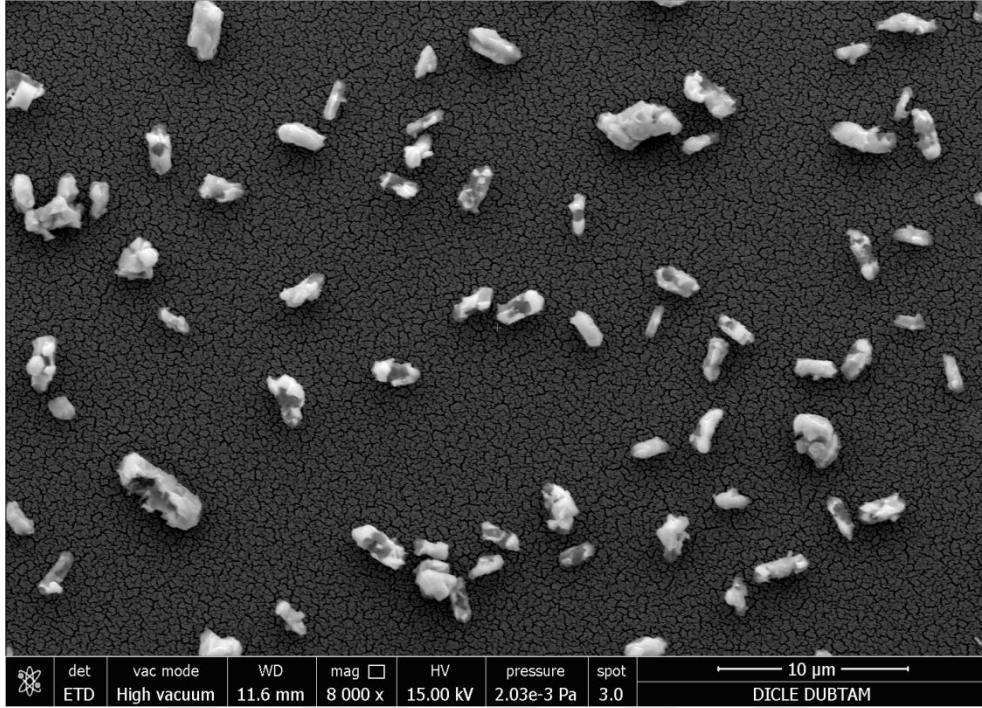
Şekil 4.7. H₂S olmaksızın 100 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü



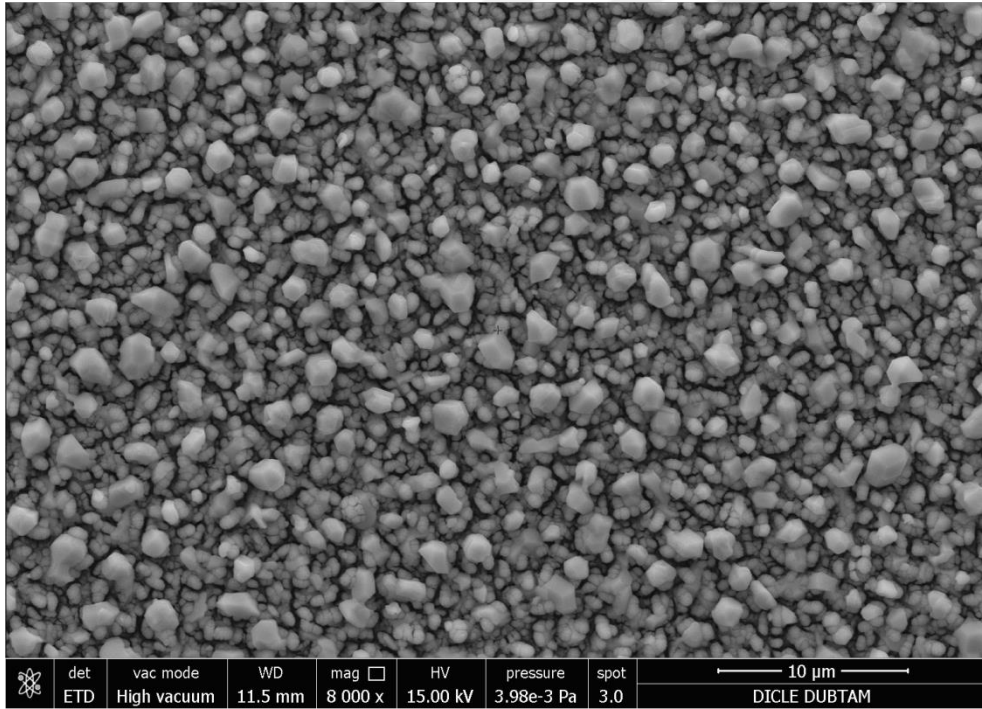
Şekil 4.8. H₂S olmaksızın 175 °C ve sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü



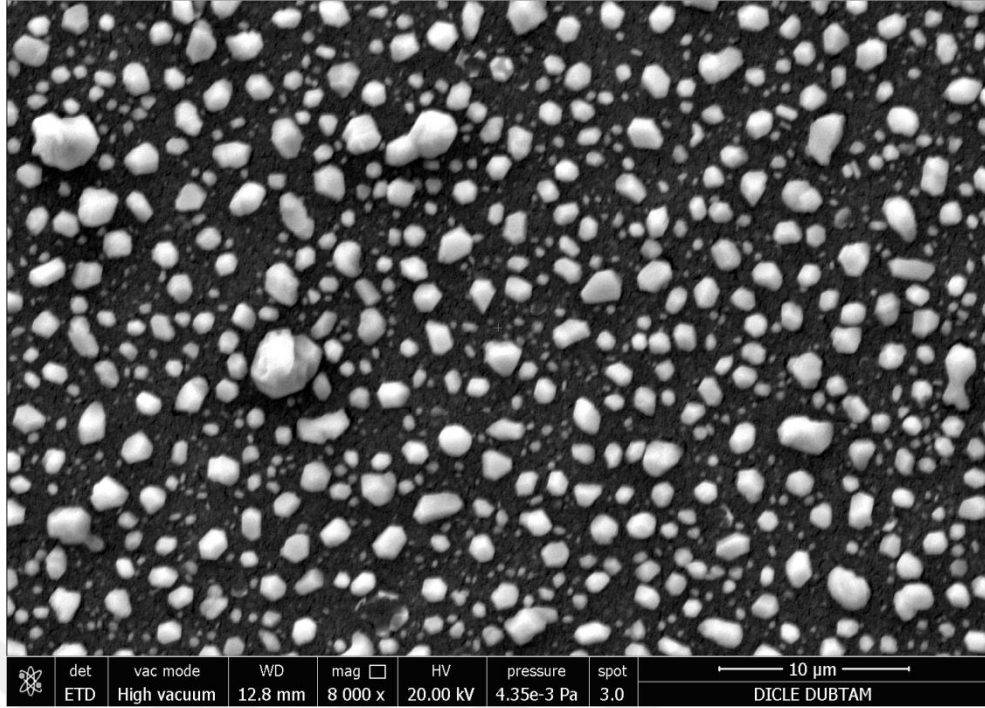
Şekil 4.9. H₂S olmaksızın 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü



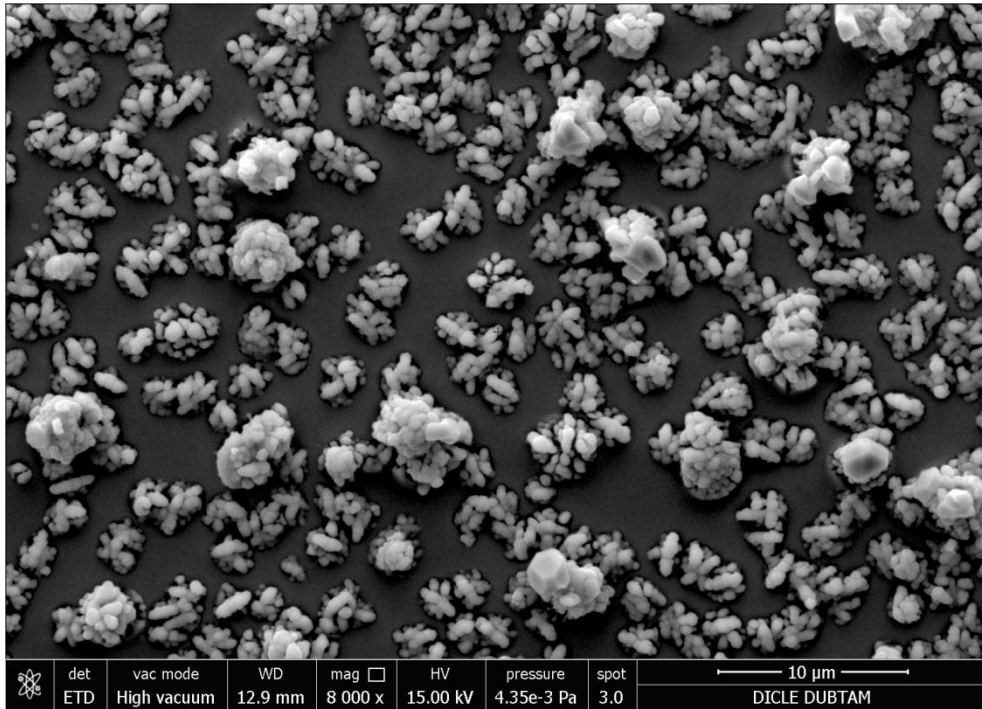
Şekil 4.10 5 ccm %10'luk H₂S ortamında 100 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü



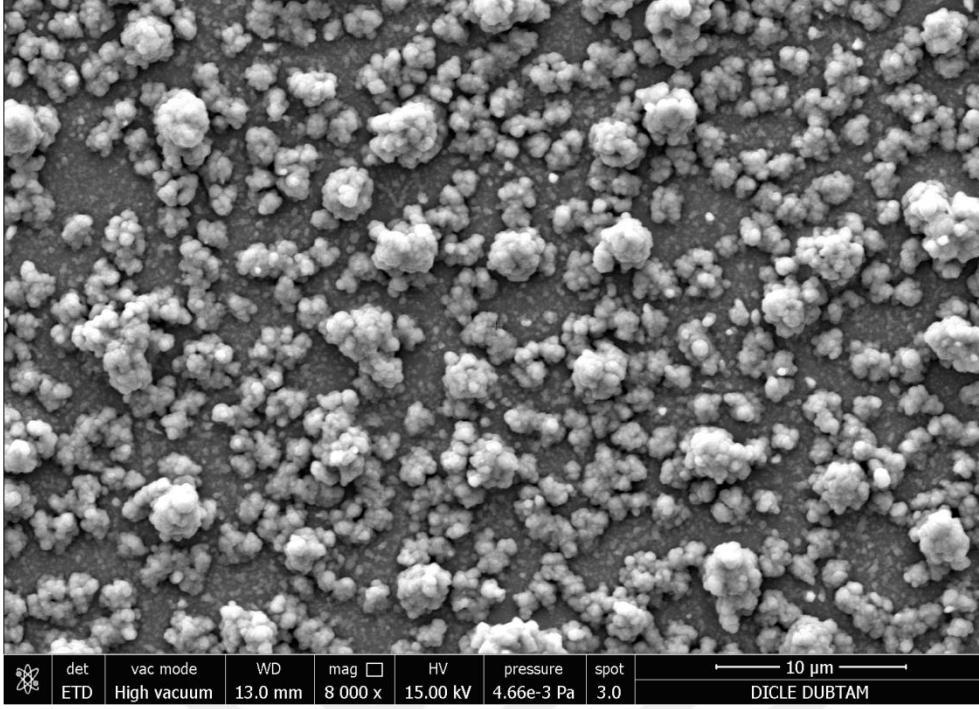
Şekil 4.11. 5 ccm %10'luk H₂S ortamında 175 °C ve sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü



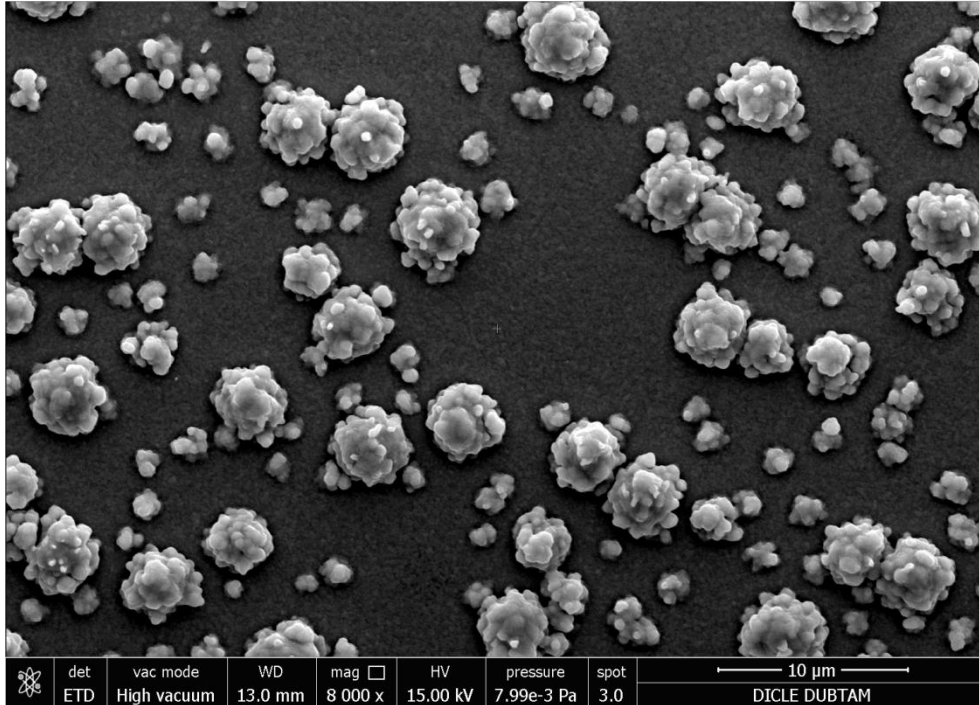
Şekil 4.12. 5 ccm %10'luk H_2S ortamında $250\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H_2S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.13. 10 ccm %10'luk H_2S ortamında $100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H_2S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü



Şekil 4.14. 10 ccm %10'luk H₂S ortamında 175 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü



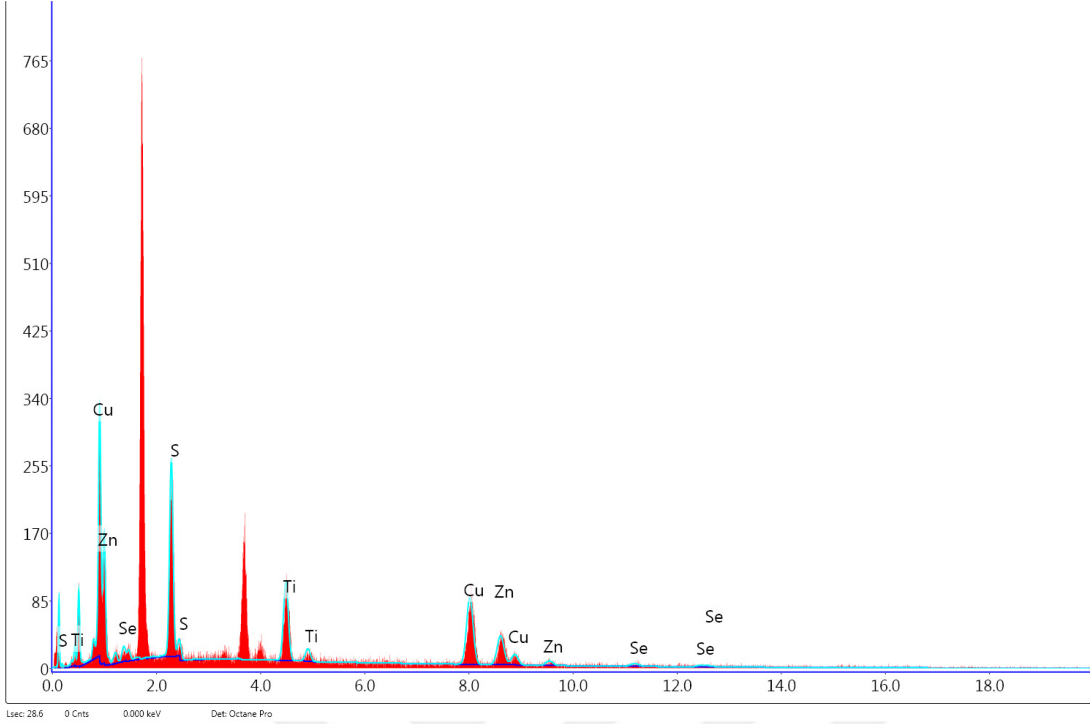
Şekil 4.15. 10 ccm %10'luk H₂S ortamında 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filminin SEM görüntüsü

4.2.4. Elementel Kompozisyon Analizi

Elementel analiz, yüksek vakumda EDS metoduyla 30 kV elektron bombardımanı altında yapıldı. Daha uzun süre ölçüm alınarak hata payı anlamlı düzeye çekildi. Yapılan analizlerde elementlerin atomik oranları yaklaşık olarak sitokiyometrik olduğu görülmüştür (Cu:Zn:Ti:(S:Se)) (2:1:1:4). EDS analizlerine bağlı olarak tüm örnekler için Cu/Ti+Zn, Zn/Ti ve Se/(S+Se) ve (S+Se)/metal oranları çizelge 4.2'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi, tüm tavlama sonrası ince filmler için Cu: Zn: Ti oranı 2: 1: 1'e sabitlenmiş olmasına rağmen tavlama sonrasında, Cu ve Ti metallerine kıyasla daha düşük bir buharlaşma sıcaklığına sahip olan Zn metalinin, CZTiS₂Se yapısında sıcaklık artışıyla neredeyse bütün örneklerde daha düşük oranda olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki Zn atomlarındaki düşüş, daha yüksek alttaş sıcaklıklarında elde edilen Cu ve Ti bakımından zengin, Zn bakımından fakir yapılara yol açmıştır. Ayrıca Se oranı 5 ccm H₂S akışı ile biriktirilen örneklerde diğer örneklere göre daha az bulunmaktadır. En düşük S oranı D59 (10 ccm H₂S akışı ve 175 °C) örneği iken, en düşük Se oranına sahip örnek D56 (5 ccm H₂S akışı ve 175 °C) örneğidir. Se / (S + Se) oranı 0.04 ile 0.27 arasındadır ve (S + Se) / metal oranı tüm numuneler için neredeyse idealdir.

Çizelge 4.1. Farklı alttaş sıcaklığı ve H₂S oranlarında biriktirilen Cu₂ZnTi(S:Se)₄ ince filmlerin EDS sonuçları

Örnek	Cu	Ti	Zn	S	Se	Cu/(Zn+Ti)	Zn/Ti	Se/(S+Se)	(S+Se)/Metal
DS34	23.70	11.39	13.46	38.60	12.84	0.95	1.18	0.25	1.06
DS35	25.09	12.58	12.78	41.06	8.49	0.99	1.02	0.17	0.98
DS36	26.85	13.85	9.68	36.89	12.93	1.14	0.70	0.26	0.99
DS55	24.58	15.61	12.31	44.90	2.61	0.88	0.79	0.05	0.90
DS56	25.96	12.45	14.34	45.37	1.89	0.97	1.15	0.04	0.90
DS57	20.74	12.65	15.29	47.86	3.46	0.74	1.21	0.07	1.05
DS58	29.20	10.28	12.82	39.23	8.46	1.26	1.25	0.18	0.91
DS59	29.04	9.60	12.46	35.67	13.43	1.32	1.30	0.27	0.96
DS60	30.3	10.1	12.7	36.6	10.3	1.33	1.26	0.22	0.88



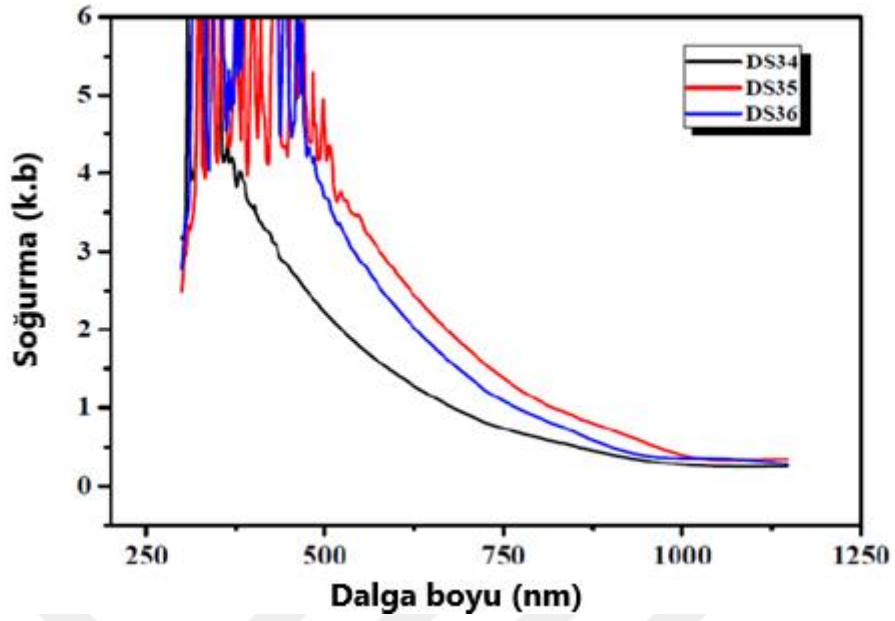
4.16. 550 °C’de tavllanmış örnek için EDS ölçümü.

4.3. Optik Ölçümler

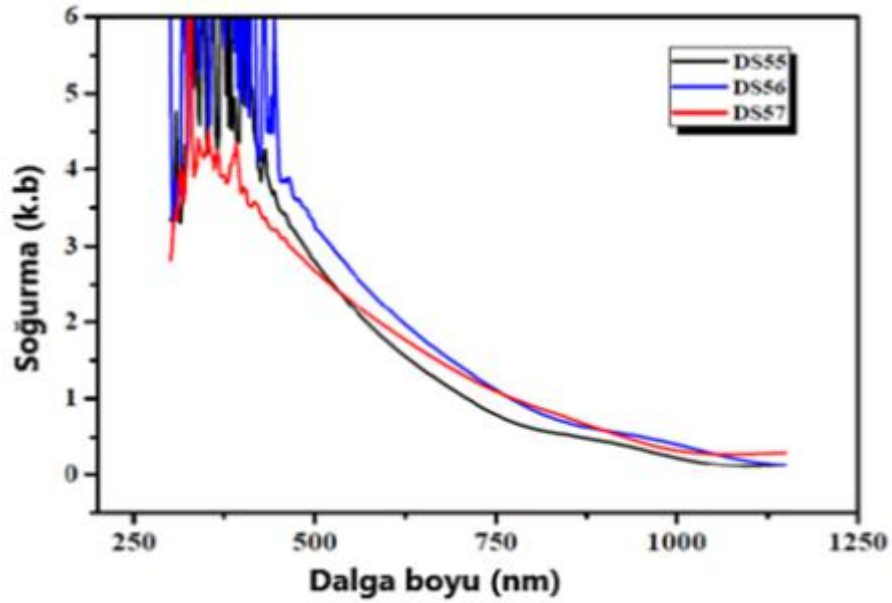
Güneş pili için en önemli parametrelerden bir tanesi soğurma ve geçirgenlik parametresidir. Üretilen filmlerin soğurma ve geçirgenlik ölçümleri, oda sıcaklığında ve 300-2600 nm aralığında 1 nm aralıklarda monokromatik ışık altında Shimadzu UV–3600 UV–VIS– NIR spektrofotometre cihazı ile ölçüldü.

4.3.1. $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ İnce Filmlerin Bant Aralıkları

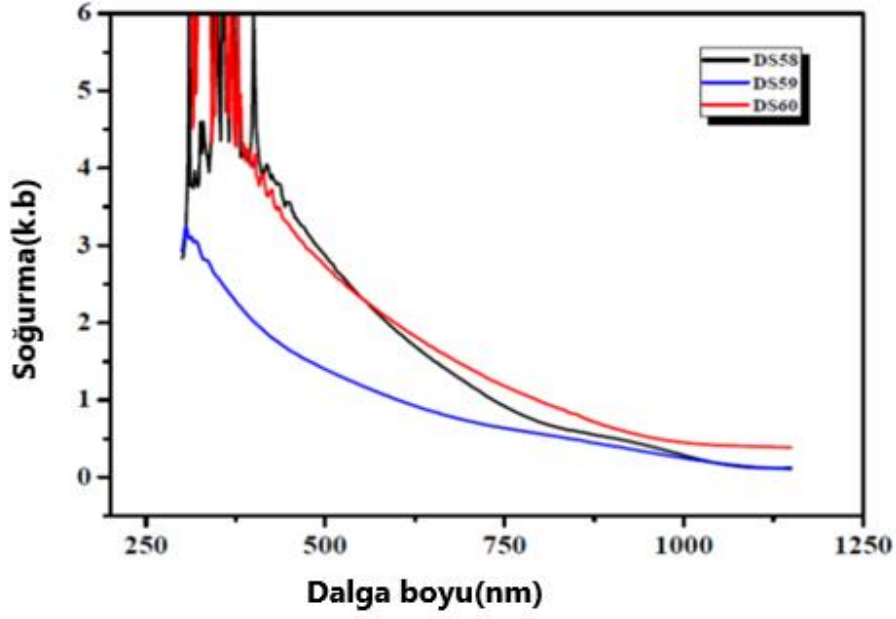
Çalışmanın bu kısmında farklı alttaş sıcaklığı ve H_2S oranlarında biriktirilen ve ardından 550 °C’de tavlanan örneklerin soğurma-dalga boyu grafikleri aşağıda verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi $\text{CZTiS}:\text{Se}$ ince film dalga boyu grafikleri ultraviyole bölgesinden kızılötesi bölgeye kadar büyük absorband değerine sahiptir ve bu iyi bir soğurma için tercih edilir. Filmlerin direkt bant aralıklı olduğu ve alttaş sıcaklığı arttıkça hemen hemen bütün filmlerin bant aralıklarının arttığı görülmüştür. Ardından $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ eğrileri çizilmiş ve bu grafikler şekilde 4.17-4.22 arasında verilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen band aralıkları ise çizelge 4.3’de verilmiştir. Tüm örneklerde 550 °C’de H_2S gazı ortamında tavllanmış örneklerin soğurma değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir.



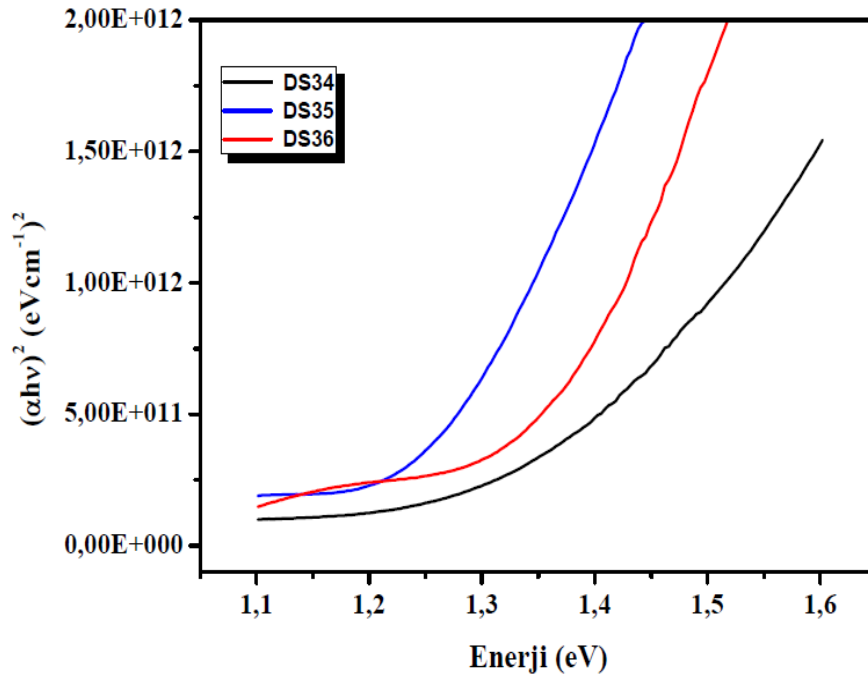
Şekil 4.17. H₂S olmaksızın a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlere ait soğurma-dalga boyu grafikleri



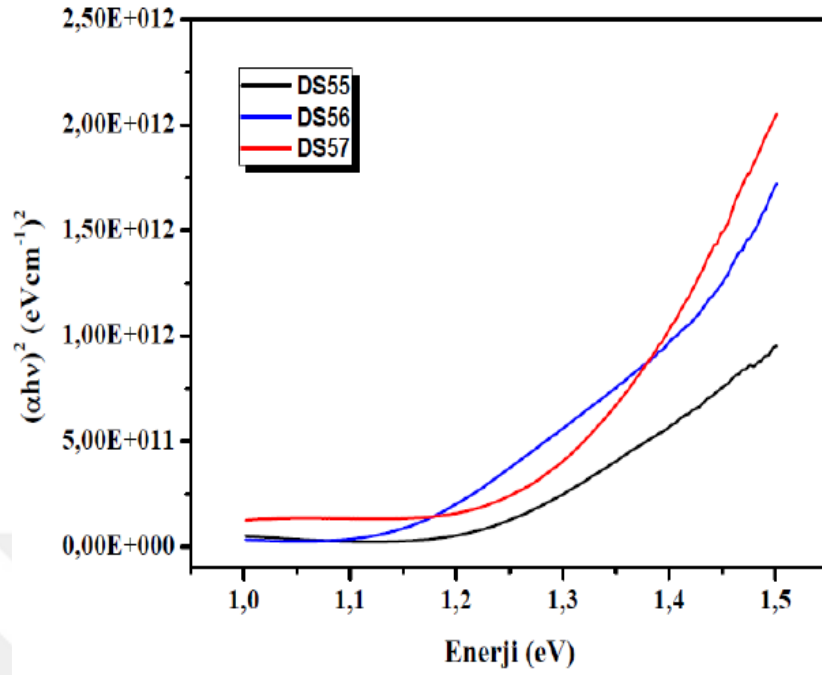
Şekil 4.18. 5 ccm %10'luk H₂S ortamında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlere ait soğurma-dalga boyu grafikleri



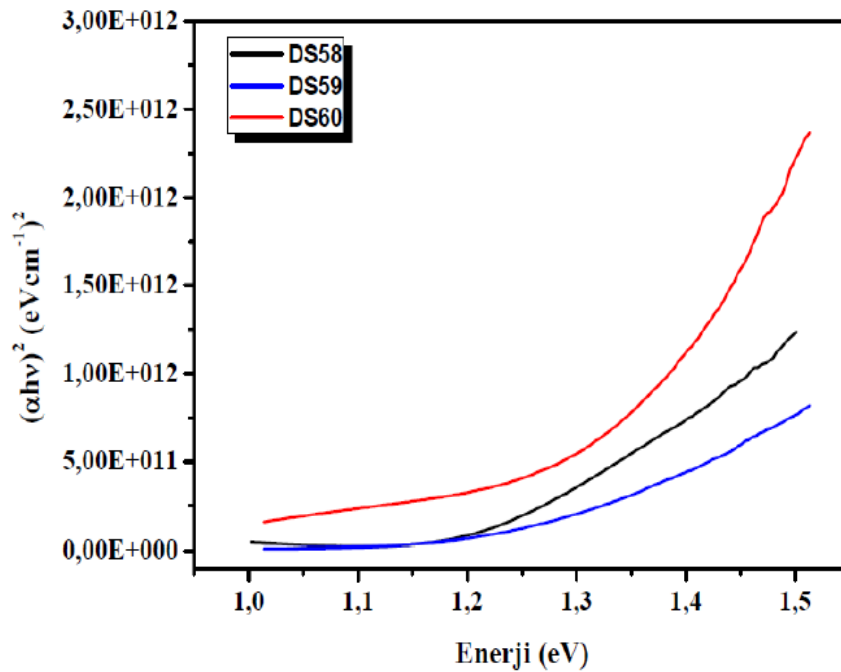
Şekil 4.19. 10 ccm %10'luk H₂S ortamında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlere ait soğurma-dalga boyu grafikleri



Şekil 4.20. H₂S olmaksızın a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlerin $(\alpha hv)^2 - hv$ eğrileri



Şekil 4.21. 5 ccm %10'luk H₂S ortamında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlerin $(\alpha hv)^2 - hv$ eğrileri



Şekil 4.22. 10 ccm %10'luk H₂S ortamında a) 100 °C b) 175 °C ve c) 250 °C sıcaklıkta biriktirilip 50 ccm %10'luk H₂S ortamında tavlanan CZTiS:Se ince filmlerin $(\alpha hv)^2 - hv$ eğrileri

Shockley ve Queisser ilişkisine göre, 1.1 eV civarındaki bant aralığı değerleri, heterojen solar hücrelerin üretimi için çok uygundur (Shockley, W., ve ark.) ve geleneksel $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ince filmi, 1.51 eV bant aralığı değerine sahiptir (Seol, J., ve ark.). Çizelge 4.2’de bazı Cu_2ZnMS_4 ve $\text{Cu}_2\text{ZnM (S:Se)}_4$ (M = Sn, Si, Ge ve Ti) ince filmlerin biriktirme ve tavlama parametrelerini ve bunların optik bant aralığı değerlerini göstermektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ve $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ yarı iletkenlerin bant aralığı değerleri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ince filmlerin bant aralığından daha yüksek iken, $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ve $\text{Cu}_2\text{Zn(Sn:Se)}_4$ yarı iletkenlerin bant aralığı ise daha düşüktür. Sonuçlar, Wang ve arkadaşları tarafından $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ve $\text{Cu}_2\text{ZnTiSe}_4$ bileşiklerinin elektronik yapısı üzerinde yapılan teorik çalışmayı doğrular(Wang, X., ve ark.) ve $\text{Cu}_2\text{ZnTi (S:Se)}_4$ ince filmlerin güneş pili üretimi için uygunluğunu gösterir. Ayrıca filmlerin daha yüksek absorpsiyonu, $\text{Cu}_2\text{ZnTi(S:Se)}_4$ ’ün, ince film güneş pillerinin oluşturulması için uygun bir soğurucu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Bazı Cu_2ZnMS_4 ve $\text{Cu}_2\text{ZnM (S:Se)}_4$ (M = Sn, Si, Ge ve Ti) ince filmlerin biriktirme ve tavlama parametrelerini ve bunların optik bant aralığı değerleri

İnce Film	Biriktirme		Tavlama			Bant aralığı (eV)	Referans
	Kullanılan Hedef/Metal	Metod	Sıcaklık (°C)	Atmosfer	Zaman (dak.)		
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{S/ZnS/SnS}_2$	Eş zamanlı saçtırma	400	Ar + S ₂	Zaman verilmemiş	1.51	Seol ve ark. 2003
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	Cu/ZnS/Si	Eş zamanlı saçtırma	800	Sülfür	10/20	3.09/2.71	Vishwakarma ve ark.2018
$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$	Cu/ZnS/Ti	Eş zamanlı saçtırma	580	Sülfür	120	1.42	Jia ve ark.2017
$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$	Cu/ZnS/Ti	Reaktif saçtırma	400	Ar:H ₂ S	60	1.11-1.28	Adigüzel ve ark. 2017
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	Ge/Zn/Cu	Sıralı saçtırma	550	Şülfür	25	1.85	Huang ve ark. 2015
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	Cu/Zn/Si	Elektron demeti buharlaştırma	490	H ₂ Se/N ₂	15	2.20	ElAnzeery ve ark. 2015
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	Cu/Zn/Ge	Sıralı saçtırma	460	H ₂ Se/N ₂	15	1.50	Buffiere ve ark. 2015
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	Cu/Zn/Sn	Sıralı saçtırma	500	Se/Ar	30	0.90	Zoppi ve ark. 2009
$\text{Cu}_2\text{ZnTi (S:Se)}_4$	Cu/ZnSe/Ti	Eş zamanlı saçtırma	550	Ar:H ₂ S	60	1.17-1.33	Bu çalışma

Çizelge 4.3. $\text{Cu}_2\text{ZnTiS:Se}_4$ ince filmlerin band aralıkları

Örnek kodu	Bant Aralığı (eV)	Örnek kodu	Bant Aralığı (eV)	Örnek kodu	Bant Aralığı (eV)
DS34	1.29	DS55	1.23	DS58	1.21
DS35	1.25	DS56	1.17	DS59	1.24
DS36	1.33	DS57	1.30	DS60	1.28

4.4. $\text{Cu}_2\text{ZnTi(S:Se)}_4$ İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Çalışmamızın bu aşamasında laboratuvarımızda bulunan şekil 4.23’de gösterilen HMS 3000 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi kullanılarak tüm örneklerin elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Kullanılan sistemde şekil 4.23’de gösterilen örnek tutucu yardımı ile sabitlenen 0.58 T manyetik alan uygulanmış ve Wan-der Pauw Metodu ile ölçümler yapılmıştır. Tüm $\text{Cu}_2\text{ZnTi(S:Se)}_4$ ince filmlerin belirlenen elektriksel özellikleri çizelge 4.4’de verilmiştir. Çizelgede verildiği gibi $\text{Cu}_2\text{ZnTi(S:Se)}_4$ ince ince filmlerin taşıyıcı yoğunluklarının 10^{16} ile 10^{18} cm^{-3} civarında olduğu görülmüştür. Genel olarak Raman spektrumunda CuS pikleri görülen örneklerin taşıyıcı yoğunluklarının diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.23. HMS3000 Hall etkisi ölçüm sistemi ve yaylı örnek tutucusu

Çizelge 4.4. Cu₂ZnTi(S:Se)₄ ince filmlerin bazı elektriksel özellikleri

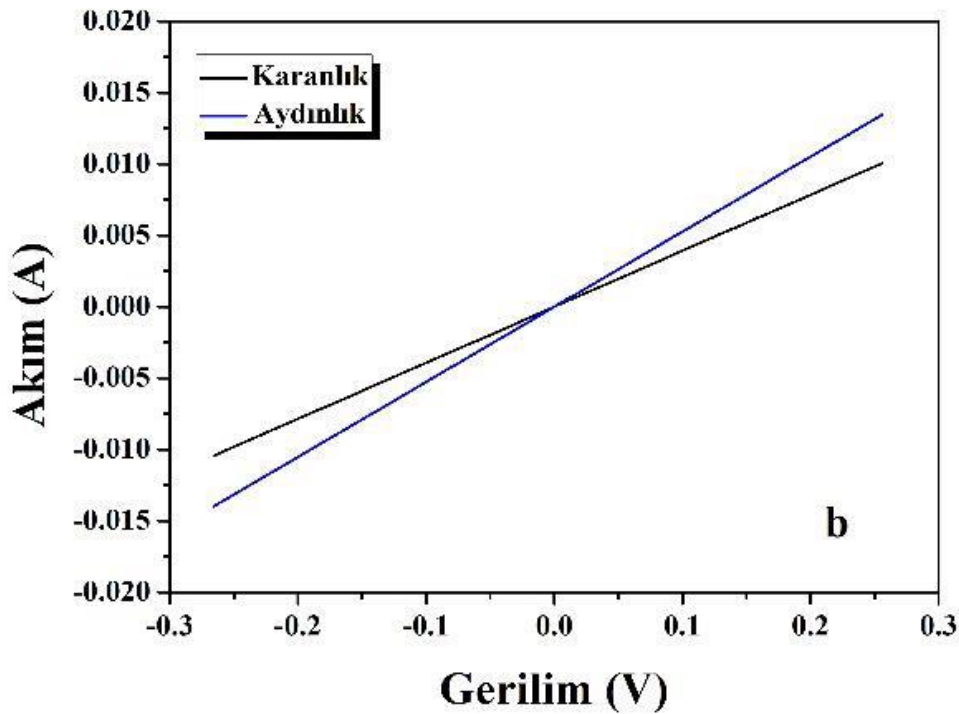
Örnek Kodu	Taşıyıcı Yoğunluğu cm ⁻³	Mobilite (cm ² /Vs)	ÖzDirenç (Ω.cm)
DS34	1,90x10 ¹⁷	1,03	4,26x10 ²
DS35	5,02x10 ¹⁷	0,623	1,98x10 ²
DS36	7,23x10 ¹⁷	0,385	1,28x10 ²
DS55	9,64x10 ¹⁶	2,57	3,02x10 ²
DS56	7,00x10 ¹⁷	0,718	2,87x10 ²
DS57	6,89x10 ¹⁷	0,098	2,97x10 ²
DS58	3,10x10 ¹⁸	0,254	1,50x10 ²
DS59	3,24x10 ¹⁸	1,28	2,75x10 ²
DS60	1,78x10 ¹⁸	0,645	3,28x10 ²

Cu₂ZnSnSe₄ ince filmlerin taşıyıcı yoğunluğu (N), mobilite (μ) ve öz direnç (ρ) değerleri birçok çalışmada belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda ince filmlerin N, μ ve ρ değerlerinin sırası ile 10¹⁶–10¹⁹ cm⁻³, 10⁻¹-10³ Ω.cm ve 0.01–100 cm²/Vs aralığında oldukları gösterilmiştir (Jia ve ark. 2017). Çalışmamızda elde edilen sonuçlar literatürdeki CZTS sonuçları ile uyumludur. Örneğin Tanaka ve ark. hibrit saçırma sistemi ile elde ettikleri CZTS ince filmleri 400 °C’de tavlamaşlar ve bu filmlerin öz direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerini sırasıyla 0,13 Ωcm, 8.0×10¹⁸ cm⁻³ and 6.0 cm²/Vs olarak rapor etmişlerdir (Tanaka ve ark. 2005). Yapılan bu çalışmada taşıyıcı yoğunluğunun yaklaşık 10¹⁹ cm⁻³ mertebesinde olmasının nedeninin yapıdaki CuS’den kaynaklandığı belirtilmiştir. Benzer bir şekilde Scragg ve ark. elektrokimyasal yöntem ile oluşturup sülfür ortamında tavladıkları CZTS ince filmlerin taşıyıcı yoğunluğunu 0.5–5×10¹⁶ cm⁻³ aralığında bulmuşlardır (Scragg ve ark. 2008). Yapılan çalışmalar CZTS ince filmlerin elektriksel özelliklerinin üretim koşullarına ve dolayısı ile yapıda oluşan kusur ve/veya ikincil fazların etkisine bağlı olduğunu göstermiştir.

Jia ve ark. yaptıkları çalışmalarında Cu₂ZnTiS₄ ince filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemiş ve bu filmler ile güneş gözeleri oluşturmuşlardır (Jia ve ark. 2017). Bu çalışmada Cu₂ZnTiS₄ ince filmlerinin öz direncinin 2.32 Ωcm, taşıyıcı yoğunluğunun 3.65x10¹⁷ cm⁻³ ve mobilite değerlerinin ise 5.2 cm²/Vs olarak rapor etmişlerdir. Bu çalışmada literatürde Cu₂ZnTiS₄ ince filmlerinin elektriksel özellikleri üzerine yapılmış tek yayındır. Çizelge 4.4’de bu çalışmada elde edilen ince filmlere ait elektriksel

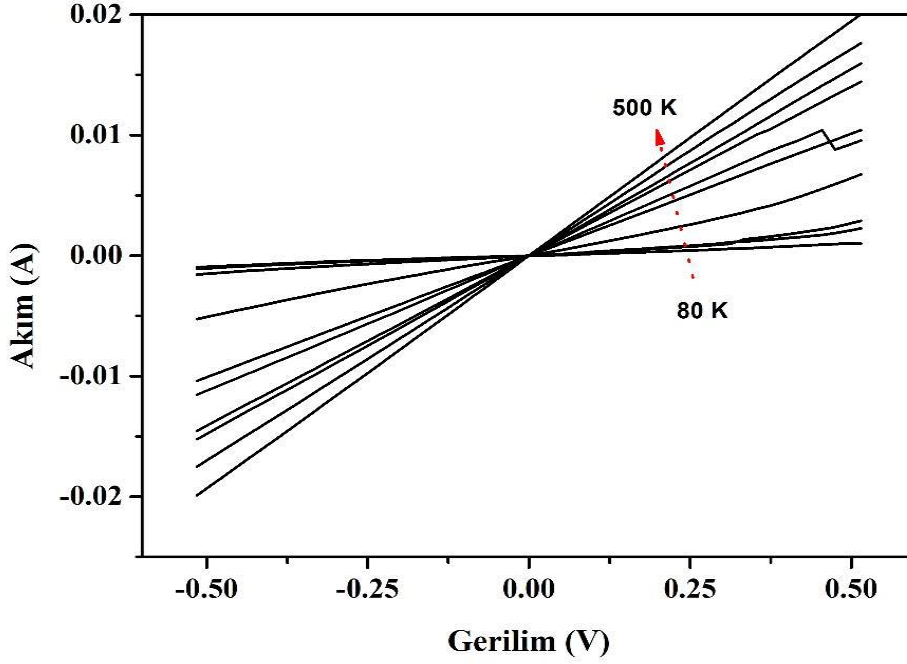
özellikler incelendiğinde filmlerin taşıyıcı yoğunluğu, mobilite ve özdirenç değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu ve genel olarak Raman spektroskopisi ile yapılan analizlerde yapısında CuS pikleri görülen ince filmlerin taşıyıcı yoğunluğunun diğerlerinden daha fazla olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada ayrıca $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S:Se})_4$ ince filmlerinden birer örnek seçilmiş ve bu filmlerin fotoiletkenlik ve iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir. Şekil 4.24'de $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S:Se})_4$ (DS35) ince filminin 100 mW/cm^2 ışık altında ve karanlıkta akım-gerilim (I - V) ölçümleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S:Se})_4$ ince filminin iletkenlikleri ışık altında artmaktadır. Bu artma değerleri yaklaşık %34 olarak hesaplanmıştır. Lu ve ark. CZTS nanokristallerin iletkenliklerinin 100 mW/cm^2 ışık altında yaklaşık 2 kat arttığını göstermişlerdir (Lu ve ark. 2011). Wang ve ark. ise screen printing yöntemi ile oluşturdukları CZTS ince filmleri farklı sıcaklıklarda tavlama ve bu filmler arasında en fazla akım artışını (maksimum fotoiletkenlik değerini) %14 olarak rapor etmişlerdir (Wang ve ark. 2012).



Şekil 4.24. $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S:Se})_4$ ince filminin 100 mW/cm^2 ışık altında ve karanlıkta akım-gerilim (I - V) ölçümleri

Ayrıca $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S:Se})_4$ ince filmlerinden seçilen bir örneğin (DS35) akım-gerilim ölçümleri 80-500 K aralığında ölçülmüştür. Yapılan ölçümler şekil 4.25’de verilmiştir. Şekilde de görüleceği gibi ince filmlerin iletkenlikleri sıcaklıkla artmaktadır. Bu durum ince filmlerin yarı iletkenlik özelliği gösterdiğini ortaya koymaktadır. Yarıiletkenlerin iletkenlikleri sıcaklıkla artmaktadır.



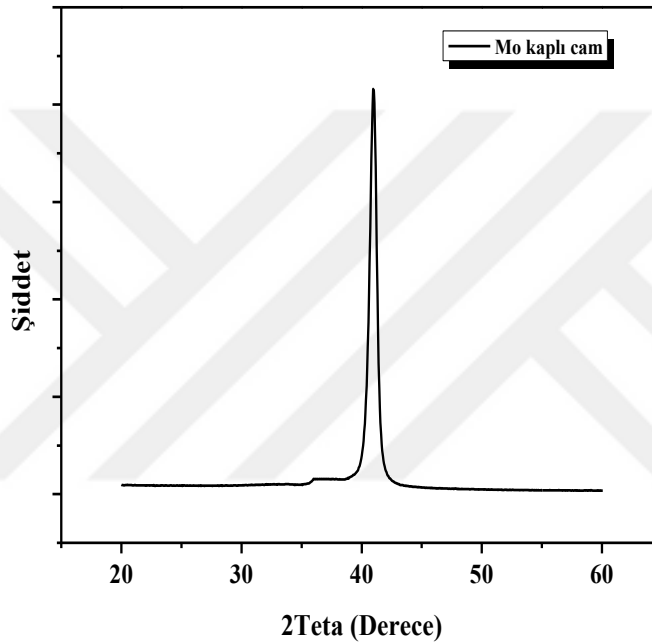
Şekil 4.25. DS35 ince filmine ait sıcaklığa bağlı akım-gerilim (I-V) ölçümleri

4.5. Fotovoltaik Gözelerin Karakterizasyonu

Saçtırma (sputter), tabakalardaki düzgün büyüme ve kompozisyonu sağlayan manyetik, yarı iletken ince filmlerin büyümesi için avantajlı ve uygulanabilir tekniklerden biridir; buna ek olarak, daha az malzeme kaybı meydana gelir. Yüksek erime noktalı maddelerin birikiminde, vakum buharlaştırma zor bir teknik olduğu için saçtırma kaçınılmazdır. Son yıllarda optik ve elektrik uygulamaları için ısı direnci, korozyon direnci, düşük sürtünme, dekoratif kaplamalar vs. büyümesi için bilinen alternatif bir tekniktir. Bu çalışmada da erime noktası oldukça yüksek olan molibden elementinin ($2623\text{ }^\circ\text{C}$) kaplanmasında bu teknik kullanılmıştır.

CZTiS:Se tabanlı güneş göze oluşturulabilmesi için önce iki katmanlı (bilayer) Mo ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için önce klasik yöntemlerle

temizlenen camların yüzeyine farklı üretim koşullarında Mo biriktirilmiştir. Büyütme koşullarına bağlı olarak kalınlık kalibrasyonu biriktirilen Mo ince filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri incelenerek yapılmıştır. Ardından düşük dirençli ($<1\Omega$) bilayer Mo ince filmler (yaklaşık $1\ \mu\text{m}$) biriktirmeye başlanmıştır. Üretilen Mo kaplı camların XRD desenleri incelenmiş ve tek yönelime sahip Mo ince filmlerin üretildiği gözlemlenmiştir. Tüm CZTiSSe filmler hem cam yüzeylere hem de Mo kaplı cam yüzeylere biriktirilmiştir.

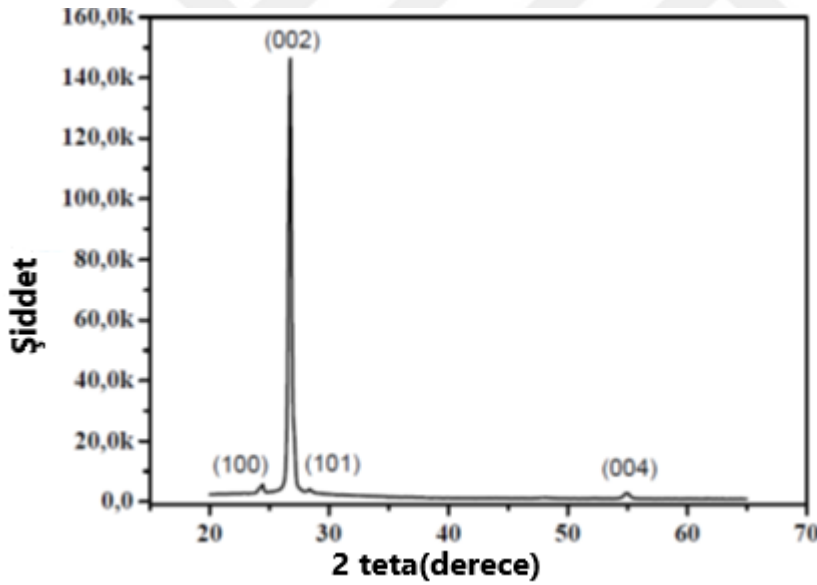


Şekil 4.26. Mo kaplanmış Cam'a ait XRD deseni

CZTiSSe tabanlı güneş gözlerinin üretimine başlanılmadan önce ayrıca CdS, ZnO ve AZO ince filmlerin kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. CdS, ZnO ve Al:ZnO ince filmleri biriktirme işlemleri güneş gözesi üretiminde vakum bozulmadan sıralı olarak yapılması planlandığından göze üretiminde kullanılacak kaynaklar kullanılarak kalibrasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yani CdS ve ZnO için RF ve Al:ZnO için DC güç kaynakları kullanılmıştır. Saçırma işlemlerinde yüksek saflıkta CdS, ZnO ve %2 Al katkılı ZnO hedefler kullanılmıştır. Bu saçırma işlemleri esnasında sülfür ve oksijen gibi herhangi bir reaktif gaz kullanılmamıştır. Filmler hem cam hem de Silikon alttaşı üzerinde büyütülmüştür. Cam üzerindeki filmler yardımı ile hem soğurma-dalga boyu

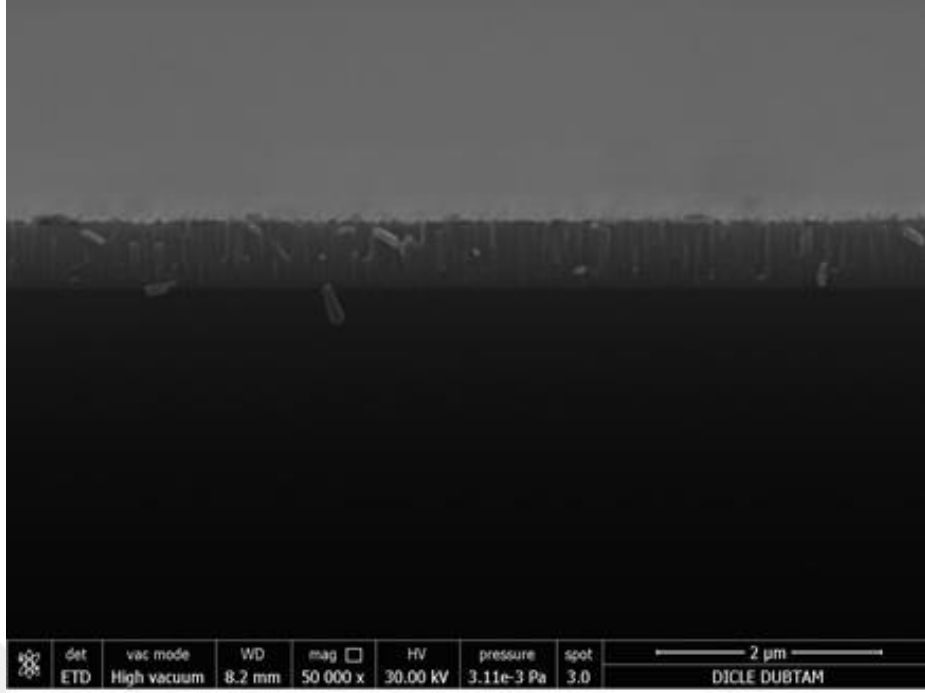
verileri incelenmiş hem de XRD desenleri incelenmiş ve Si alttaş üzerindeki filmler yardımı ile film kalınlıkları analiz edilmiştir.

Göze üretimi için CdS ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. CdS ince filminin biriktirilmesinde önce 40 W RF güç CdS hedefe uygulanmış ve alttaş sıcaklığı 150 °C olarak sabitlenmiştir. Bunun sebebi, farklı sıcaklıklarda yaptığımız CdS ince filmi biriktirilmesinde en iyi kristallenmenin 150 °C’de olduğunun gözlemlenmesidir. CdS ince filmlere ait XRD deseni şekil 4.27’de görülmektedir. XRD desenlerinden görüleceği gibi CdS ince filmlerinde temel yönelimin (002) yönelimi olduğu görülmüştür. Ayrıca CdS ince filmlerinde (100), (101) ve (004) yönelimleri de gözlemlenmiştir. CdS üretiminde 1 saatte yaklaşık 600 nm CdS ince filminin biriktirildiği belirlenmiştir. Bu sonucun gözlemlendiği SEM resmi şekil 4.28’de verilmiştir.

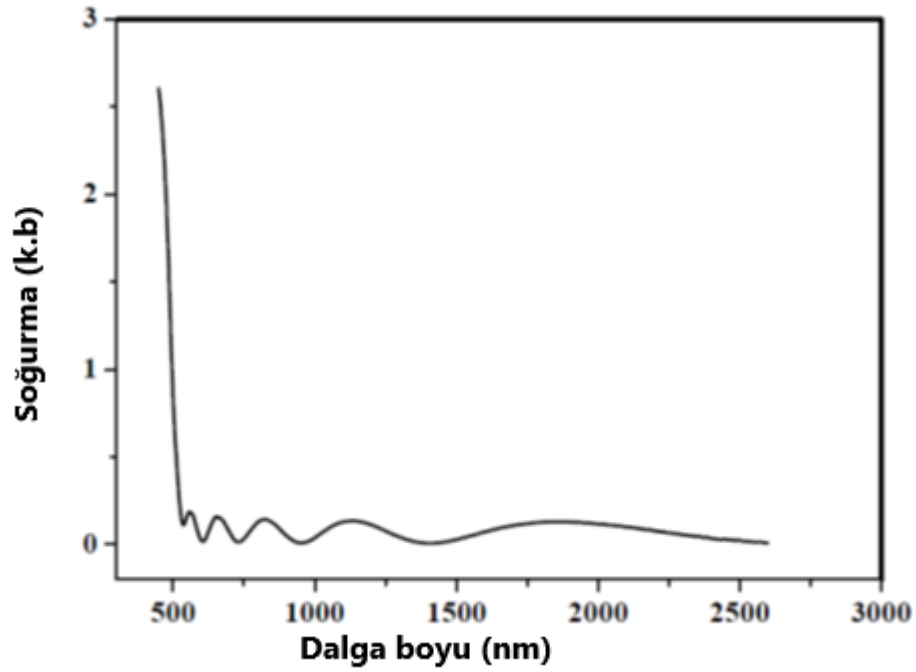


Şekil 4.27. 40 W güç uygulanarak 150 °C’de 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen CdS ince filmine ait XRD deseni

Ayrıca CdS ince filmlerine ait soğurma-dalga boyu grafikleri şekil 4.29’da sunulmuştur. Şekilden de anlaşılacağı gibi CdS ince filmlerin dalgalı soğurma grafiğine sahip olduğu görülmektedir. CdS ince filmlerine ait band aralığı $(\alpha h\nu)^2-(h\nu)$ grafiği kullanılarak 2,47 eV olarak hesaplanmıştır.

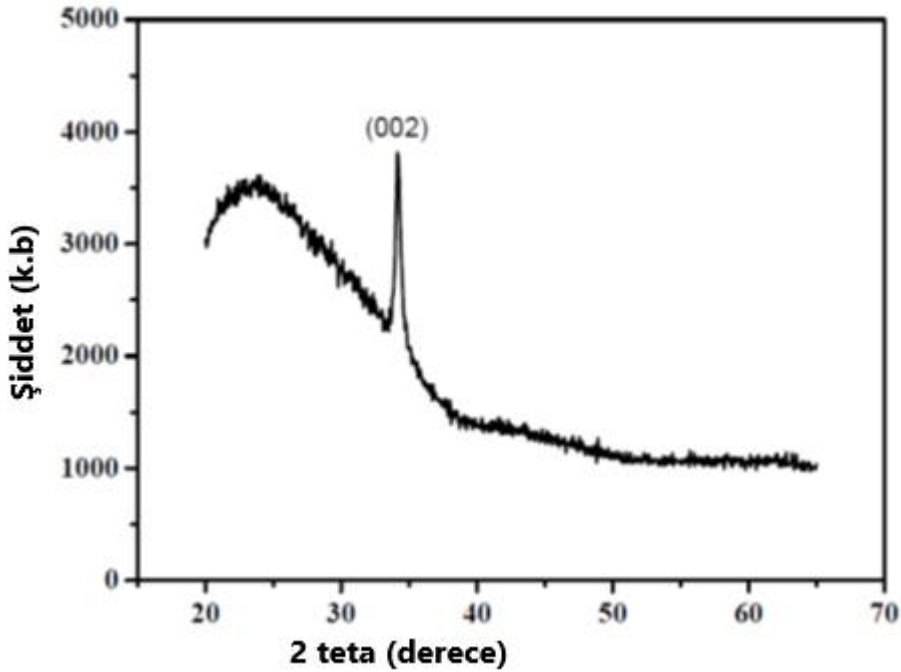


Şekil 4.28. 40 W güç uygulanarak 150 °C’de 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen CdS ince film kesitinin SEM görüntüsü

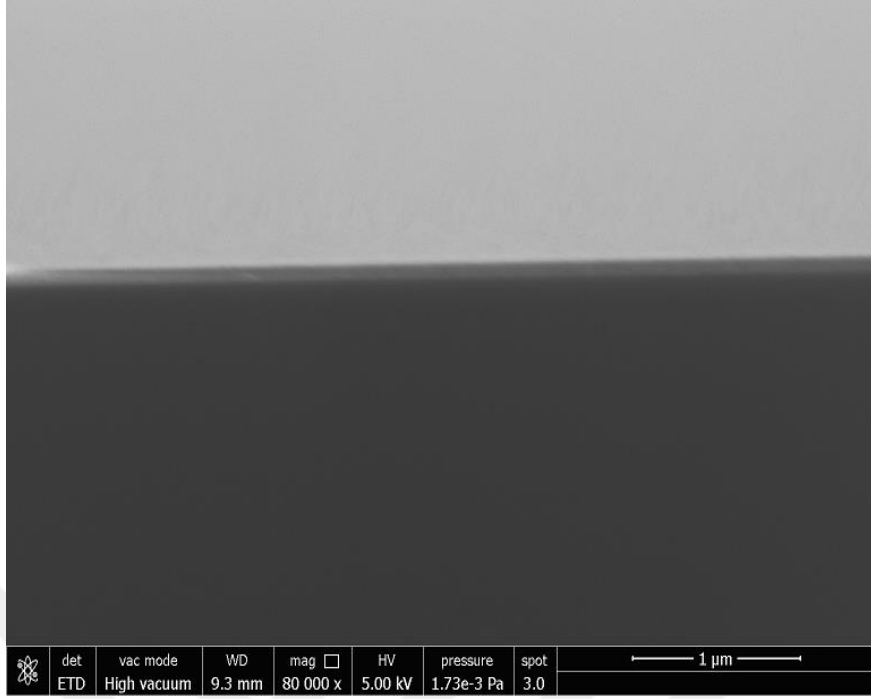


Şekil 4.29. 40 W güç uygulanarak 150 °C’de 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen CdS ince film kesitinin soğurma-dalga boyu grafiği

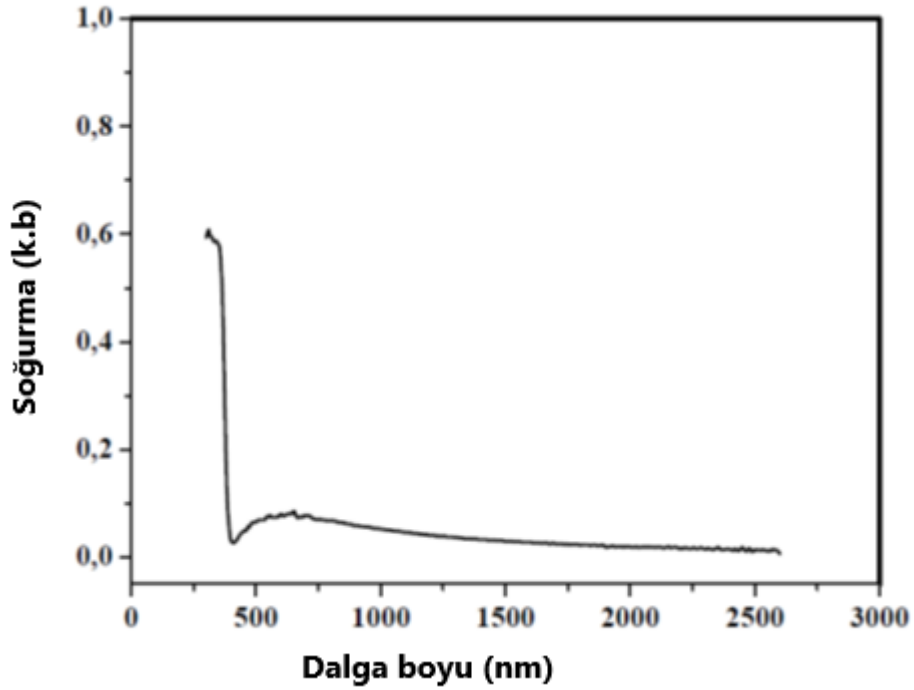
CdS ince filmlerin kalibrasyonundan sonra ZnO ve Al:ZnO ince filmlerin kalibrasyonları gerçekleştirilmiştir. RF kaynak kullanılarak yine 40 W'da 1 saat ZnO ince filmi biriktirilmiştir ve filmin yaklaşık 100 nm biriktiği belirlenmiştir. ZnO ince filmin band aralığı $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiği kullanılarak 3,27 eV olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu sonuç literatür ile uyumludur. Şekil 4.30, 4.31 ve 4.32'de sırasıyla ZnO ince filmlere ait XRD deseni, SEM ile alınan kesit resmi ve soğurma grafikleri verilmiştir. Şekilden de net bir şekilde görüldüğü gibi ZnO ince filmleri literatürde belirtildiği gibi tercih edilen (002) yönelimine sahiptir.



Şekil 4.30. 40 W güç uygulanarak 1 saat saçırma yapılarak biriktirilen ZnO ince filmine ait XRD deseni

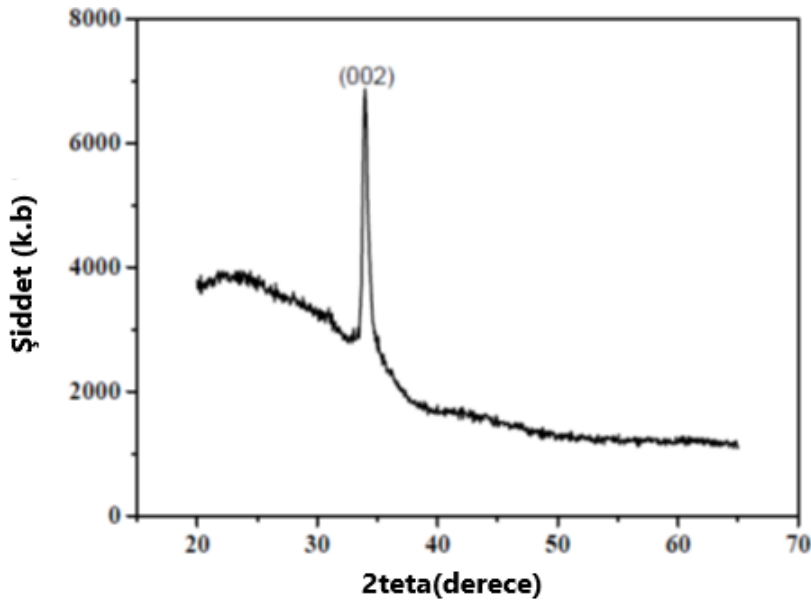


Şekil 4.31. 40 W güç uygulanarak 1 saat saçırma yapılarak biriktirilen ZnO ince film kesitinin SEM görüntüsü

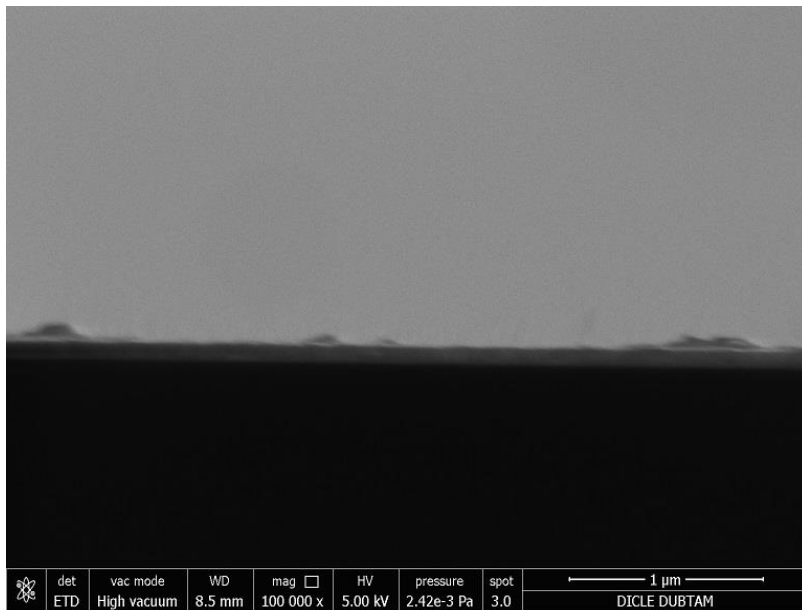


Şekil 4.32. 40 W güç uygulanarak 1 saat saçırma yapılarak biriktirilen ZnO ince film kesitinin soğurma-dalga boyu grafiği

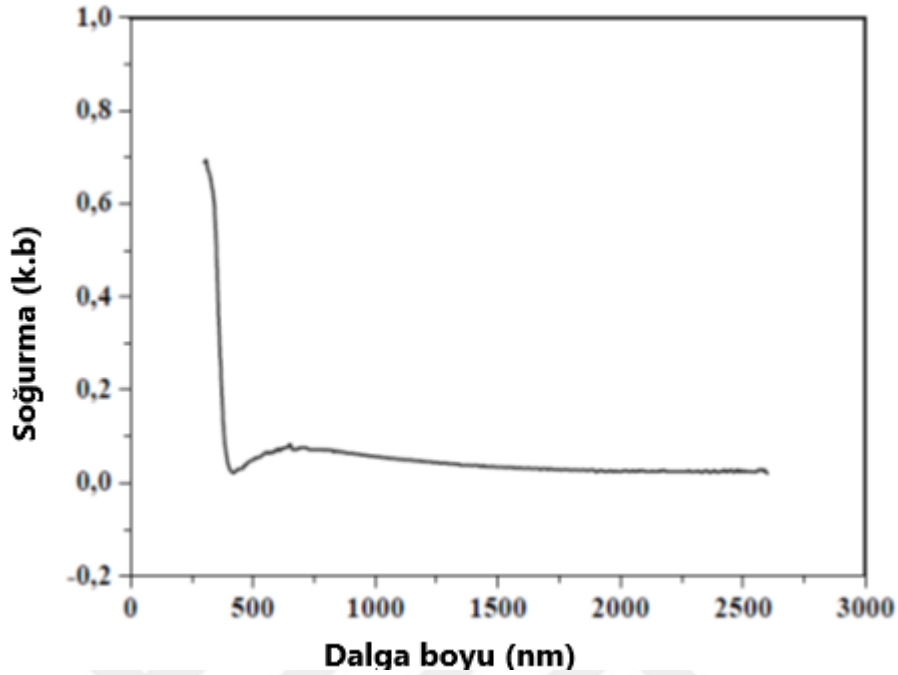
Benzer şekilde Al:ZnO ince filminin kalibrasyonunda DC kaynak kullanılarak 40 W güç hedefe uygulanmış ve 1 saatte ince film oluşturulmuştur. Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35’de sırasıyla Al:ZnO ince filmlere ait XRD deseni, SEM ile alınan kesit resmi ve soğurma grafikleri verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda Al:ZnO ince filmlerinin ZnO ince filmleri gibi (002) yönelime sahip oldukları görülmüş, film ve band aralığı 3.33 eV olarak bulunmuştur. Al: ZnO ince filminin bandının klasik ZnO ince filminden 0,06 eV fazla olduğu görülmüştür. Bu durum yapıya giren Al metalinin band yapısını az dahi olsa arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4.33. Al:ZnO ince filmine ait XRD deseni



Şekil 4.34. Al:ZnO ince film kesitine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.35. 40 W güç uygulanarak 1 saat saçtırma yapılarak biriktirilen Al:ZnO ince film kesitinin soğurma-dalga boyu grafiği

Mo kaplı camlar üzerine biriktirilen CZTiS:Se ince filmler üzerine sırasıyla 50 nm CdS, 100 nm ZnO ve 300 nm Al:ZnO ince filmler büyütülmüş ardından Ag grid atılarak Mo/CZTiS:Se/CdS/ZnO/AZO/Ag heteroeklem yapıları oluşturulmuştur. Oluşturulan tüm yapıların akım-gerilim ölçümleri oda sıcaklığında ve AM1.5 global filtreye sahip 100 mW/cm^2 ışına gücüne sahip güneş simülatörü altında alınmıştır.

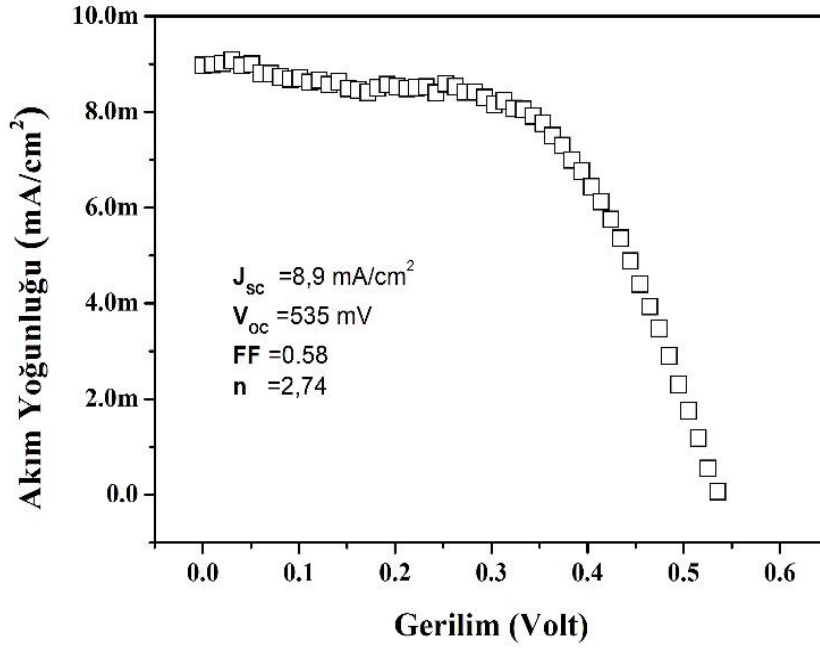
Mo/CZTiSe/CdS/ZnO/AZO/Ag heteroeklem yapılarına ait fotovoltaik parametreler çizelge 4.5'de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere Mo/CZTiSe/CdS/ZnO/AZO/Ag yapıları arasında en yüksek verim değeri ise 2.74 verim değeri ile DS35 nolu örneğe aittir. DS35 nolu örneğe ait akım yoğunluğu-gerilim ($J-V$) grafiği şekil 4.36'da verilmiştir. Tablo dikkatlice incelendiğinde Raman sonuçlarına göre yapıda CuS fazları görülen örneklerin verim değerlerinin diğer örneklerden düşük olduğu, CuS ikincil fazın yarıiletkenlerin yapısal ve elektriksel özelliklerine ciddi etkilerinin olduğunu, CuS fazının yapının elektriksel özelliklerine etkilerinden dolayı,

verim değerini düşürdüğü görülmektedir. Jai ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada eş zamanlı saçırma yöntemi ile Cu_2ZnTiS_4 ince filmleri elde etmiş ve bu filmler yardımı ile $Mo/Cu_2ZnTiS_4/CdS/ZnO/Al$ yapısı oluşturmuşlardır. Yapılan analizlerde $Mo/Cu_2ZnTiS_4/CdS/ZnO/Al$ güneş gözesinin verim değerini %0,86 olarak hesaplamışlardır. Ericson ve ark. (2012) $CuSn$ ve Zn hedeflerin eş zamanlı farklı H_2S oranlarına sahip atmosferlerde reaktif saçırılması ile CZTS ince filmler elde etmişler. Erikson ve arkadaşları ayrıca basınç ve alttaş sıcaklığına bağlı olarak yaptıkları bu çalışmalarında kısmi H_2S basıncının S oranını önemli oranda etkilediğini, toplam basıncın etkisinin ise çok az olduğunu, yüksek alttaş sıcaklıklarında kısmen daha yoğun ve daha yönelimli filmler elde ettiklerini belirtmişlerdir. Aynı grup İspanyol ortakları ile yaptıkları çalışmalarından birinde $CuSn$ ve Zn hedefleri H_2S ortamında eş zamanlı saçtırmış (alttaş sıcaklığı $120\text{ }^\circ\text{C}$) ve ardından Argon ortamında $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 dakika hızlı tavlama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Oluşturulan CZTS ince filmleri ile elde edilen güneş gözesinden %4.6 verim elde etmişlerdir (Scragg ve ark. 2012) Katagiri ve ark. (2001) ZnS , Sn ve Cu bileşik ve elementlerini e-demeti buharlaştırma yöntemi kullanarak buharlaştırmış ardından % 5 oranında H_2S ortamında sülfirizasyon işlemi gerçekleştirmiş ve elde ettiği filmler ile % 2.62 verime sahip güneş gözeleri oluşturmuştur. Moriya ve ark. (2008) Cu_2S , ZnS ve SnS_2 tozları ile hazırladıkları CZTS hedefi kullanarak atmalı lazer yöntemi ile CZTS filmleri oluşturmuş ve bu filmleri N_2+H_2S ortamında 1 saat tavlamışlardır. Bu filmleri kullanarak %0.64 verimli güneş gözeleri rapor etmişlerdir. Kim ve ark. Cu , ZnS ve SnS ince filmleri sıralı olarak Mo kaplı cam üzerine RF saçırma yöntemi ile oluşturmuş, daha sonra elde edilen yapıyı $590\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik fırında Se ortamında 20 dakika tavlamıştır. $1.8\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki CZTS:Se filminde $Cu/(Zn+Sn)$ oranı 0.94, Zn/Sn oranı 1.65 ve S/Se oranı ise 0.1 olarak EDS yardımı ile belirlenmiştir. Bu film ile oluşturulan güneş gözesinin verimi % 4.93 olarak hesaplanmıştır (Kim ve ark. 2014).

CZTSe tabanlı güneş gözelerinde en yüksek verim dönel kaplama yöntemi ile ve hidrazin çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $Cu_2ZnTiS:Se_4$ ince filmlerin farklı yöntemlerle ve farklı üretim koşullarında üretilmesi ile daha yüksek verimli güneş gözelerinin oluşturulabilmesi mümkün olabilir. Bu açıdan bu çalışma dünyada ilklerden olması sebebiyle önem taşımaktadır.

Çizelge 4.5. $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S:Se})_4$ tabanlı güneş gözlerinin fotovoltaik parametreleri

Örnek Kodu	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _m (mV)	J _m (mA/cm ²)	FF	n (%)
DS34	505	9,50	272	7,21	0,41	1,96
DS35	535	8,90	353	7,76	0,58	2,74
DS36	505	7,56	363	5,81	0,55	2,11
DS55	495	7,87	334	6,53	0,56	2,18
DS56	484	9,32	313	7,46	0,52	2,33
DS57	464	7,26	253	6,19	0,46	1,57
DS58	484	10,28	272	5,53	0,30	1,50
DS59	383	6,21	242	4,96	0,50	1,20
DS55	384	9,17	212	5,52	0,33	1,17



Şekil 4.36. Mo/CZTiSe/CdS/ZnO/AZO/Ag (DS35) heteroeklem yapısına ait J-V eğrisi



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında günümüzde CIGS güneş gözelerine alternatif olarak çalışılmakta olan $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}:\text{Se})_4$ güneş gözelerinin üretiminde maliyet etkin soğurucu katmanların geliştirilmesi için Sn yerine dünyada bulunma oranı daha yüksek ve düşük maliyetli olan Ti elementi kullanılarak reaktif saçtırma yöntemi ile $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmler cam yüzeyler üzerine biriktirilmiş ve karakterize edilmiştir. Bu filmler biriktirilirken ZnS, ZnSe, Cu ve Ti hedefler Cu, Zn, Ti, S ve Se kaynağı olarak kullanılmıştır. Biriktirme işlemleri esnasında farklı alttaş sıcaklığı (100, 175 ve 250 °C) ve $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$ (0, 5 ve 10 ccm) akış oranları kullanılmıştır.

Oluşturulan filmler yine H_2S ortamında yüksek sıcaklıkta tavlansmıştır. Böylece eş zamanlı reaktif saçtırma yöntemi ile ilk defa $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmleri biriktirilmiştir. Oluşturulan filmlerin yapısal özellikleri XRD ve Raman spektroskopisi ile incelenmiş, ince filmlerin klasik CZTS ile benzer yapısal özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin CZTiSe kristal yapılarının adementin ailesine ait olması gösterilmiştir. Bu ailede en yakın süper yapı CZTS bileşiklerine aittir. CZTS yapısına göre sadece katyon (Sn yerine Ti) geldiğinden dolayı ve yapıyı S anyonu belirlediğinden dolayı CZTS'nin XRD deseni ve Raman Spektroskopisi sonuçlarının CZTiSe için bu çalışmada yol aydınlatıcı olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Filmlerin morfolojik özellikleri incelendiğinde film yüzeylerin homojen olduğu ve alttaş sıcaklığı arttıkça yüzeyde topaklaşmanın arttığı gözlemlenmiştir. EDS sonuçları incelendiğinde genel olarak alttaş sıcaklığı arttıkça Cu oranı artmakta ve Ti ve Zn oranları azalmaktadır. Bu sonuçlar, reaktif saçtırma yöntemi ile biriktirilen $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmlerin biriktirilmesi sırasında reaktif gaz oranının ve alttaş sıcaklığının önemini göstermiştir. Ayrıca Se oranı 5 cmm H_2S akışı ile biriktirilen örneklerde diğer örneklere göre daha az bulunmaktadır. En yüksek S oranı 10 ccm H_2S akışı ve 175 °C koşullarında biriktirilen örnek iken, en düşük Se oranına sahip örnek 5 ccm H_2S akışı ve 175 °C koşullarında biriktirilen örnek olduğu görülmüştür.

$\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmlerin optik özellikleri incelendiğinde ise bu filmlerin bant aralıklarının 1.11 ile 1.33 eV arasında değiştiği ve hesaplanan bu değerlerin tek katmanlı heteroeklem güneş gözeleri için ideal aralıkta olduğu görülmüştür (Peter ve

ark. 2011). Ayrıca $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmlerin soğurma katsayılarının klasik CZTS ince filmlerin soğurma katsayılarından daha yüksek olduğu görülmüştür.

Oluşturulan ince filmler kullanılarak klasik CZTS güneş gözesi yapısına uygun olarak Mo/CZTiSe/CdS/ZnO/AZO/Ag gözeleri oluşturulmuştur. Oluşturulan yapılarda en yüksek güç dönüşüm değeri %2.74 olarak rapor edilmiştir. Tez çalışması süresince ilk defa reaktif saçırma yöntemi kullanılarak CZTiS:Se ince filmleri oluşturulmuş ve bu filmler soğurucu katman olarak kullanılarak güneş gözeleri elde edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen verim değerleri her ne kadar klasik CZTS güneş gözelerinin verim değerlerinden düşük olsa da Jai ve ark. tarafından yapılan çalışmada belirtilen değerden daha yüksektir(Jai ve ark. 2017) Elde edilen sonuçlar, $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ tabanlı güneş gözeleri için gelecek vaat edici sonuçlardır. CZTSe tabanlı güneş gözelerinde en yüksek verim dönel kaplama yöntemi ile ve hidrazin çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmlerin farklı yöntemlerle ve farklı üretim koşullarında üretilmesi ile daha yüksek verimli güneş gözelerinin oluşturulabilmesinin mümkün olacağı düşünülmektedir.

Kısacası bu tez çalışmasında $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmlerde Sn yerine daha ekonomik olan Ti metali kullanılmıştır. $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmleri yüksek soğurma katsayısına ve 1-1.5 eV bant aralığına sahip olmasından dolayı $\text{Cu}_2\text{ZnTi}(\text{S}:\text{Se})_4$ ince filmler kullanıldığında güneş pillerinde soğurucu katman kalınlığının azaltılması ve böylece daha ince filmler ile daha fazla miktarda ışık soğurulması ve maliyeti daha ekonomik güneş pillerinin oluşturulması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adiguzel, S., Kaya, D., Genisel, M.F., Celik, O., Tombak, A., Ocak, Y.S., Turan, R. 2017. Reactively sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ thin Film as low-cost earth-abundant absorber. *J. Electron. Mater.*, 46 (7): 3976-3981
- Altosaar, M., Raudoja, J., Timmo, K., Danilson, M., Grossberg, M., Krustok, J., Mellikov, E. 2008. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells. *Physica Status Solidi (a)*, 205(1):167-170.
- Berg, S., Nyberg, T. 2005. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*. 476(2): 215–230.
- Buffiere, M., ElAnzeery, H., Oueslati, S., Messaoud, K.B., Brammertz, G., Meuris, M., Poortmans, J. 2015. Physical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ thin films from annealing of Cu-Zn-Ge precursor layers *Thin Solid Films*, 582: 171-175
- Chen, S., Gong, X.G., Walsh, A., Wei, S.W. 2009. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds. *Physical Review B*, 79: 165211.
- Csilla, M. 2013. Characterization, detection and monitoring of harmful substances in food, using Raman spectroscopic techniques, Ph.D Thesis, Faculty of Physics, Romania.
- Drechsel, J., Manning, B., Kozłowski, F., Pfeiffer, M., Leo, K., Hoppe, H. 2005. Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers. *Applied Physics Letters*, 86: 244102-244105.
- Dulda, A. 2006. II-VI Grubu Nanoyapıların Sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- ElAnzeery, H., Buffiere, M., Messaoud, K.B., Oueslati, S., Brammertz, G., Daif, O.E., Poortmans, J. 2015. Multistep deposition of $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{S},\text{Se})_3$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ high band gap absorber materials for thin film solar cells. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.*, 9 (6): 338-343.
- Ericson, T., Kubart, T., Scragg, J.J., Platzer Bjorkman, C. 2012. Reactive sputtering of precursors for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 520: 7093-7099.
- Fernandes, P.A., Salome, P.M.P., Cunha, A.F. 2009. Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Thin Solid Films*, 517: 2519–2523.
- Gall, S., Rech, B. 2013. Technological status of polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:306–308.
- Gray J.L. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Luque A.; Hegedus, S. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- Grill, A. 1993. Cold Plasma in materials fabrication, **IEEE Pres.**
- Guinier, A.1994. Diffraction of X-rays by Crystals, in X-ray Diffraction in Crystals, Dover Publications, Inc., New York, USA.

http://www.academia.edu/ince_film_kaplama

http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-olarzellenheliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuehrer/?lang=en

Hollas, J. M. 2004. Modern Spectroscopy, 4th ed., Wiley , Chichester.

Huang, L., Deng, H., He, J., Meng, X., Sun, L., Yang P., Chu, J. 2015. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ thin film via sulfurization of RF magnetron sputtered precursor. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 26 (6): 3984-3988

Hummel, R.E. 1993. Electrical Properties of Materials. Springer-Verlag, New York.

International Energy Outlook 2017.

Ishibashi, A. (1985). Optical properties of $(\text{AlAs})_n(\text{GaAs})_n$ superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 58: 2691-2696.

Jia, X., Guo, H., Ma, C., Zhang, K., Yuan, N., Ding, J. 2017. Theoretical and experimental study on the optical and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ and its photovoltaic applications. *Applied Physics Letters*, 111(2), 023901

Katagiri, H., Saitoh, K., Washio, T., Shinohara, H., Kurumadani, T., Miyajima, S. 2001. Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cell*, 65 :141-148.

Kelly, P.J., Arnell, R.D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3): 159-172.

Kim, Y.D., Jegadesan, S., Sarasquate, G., Franky, S., Haunjun, D. (2009). The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 95: 9-12.

Kim, G.Y., Jeong, A.R., Kim, J.R., Jo, W., Son, D.H., Kim, D.H., Kang, J.K. 2014. Surface potential on grain boundaries and intragrain of highly efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin-films grown by two-step sputtering process. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 127:129–135.

Kogelnik, H., Porto, S. 1963. Continuous helium neon red laser as a Raman source. *Journal of the Optical Society of America*, 53: 1446–1447

Kushiya, K., Shimizu, A., Yamada, A., Konagia, M. (1995) .Development of High-Efficiency $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ Thin-Film Solar Cells by Selenization with Elemental Se Vapor in Vacuum. *Jpn. J. Applied Physics*, 34: 54-60.

Kuwabara, T., Nakayama, T., Uozomi, K., Yamaguchi, T., Takahashi K. (2008). Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92:1476-1481.

Küçükgenç, Ö. 2008, Güneş Işığı Kollektörlerinde Kullanılan Soğurucu Filmlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye.

- Lafond, A., Choubrac, L., Guillot-Deudon, C., Deniard, P., Jobic, S. 2012. Crystal Structures of Photovoltaic Chalcogenides, an Intricate Puzzle to Solve: the Cases of CIGSe and CZTS Materials. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 638:2571-2577.
- Larramona, G., Levchenko, S., Bourdais, S., Jacob, A., Choné, C., Delatouche, B., Moisan, C., Just, J., Unold, T., Dennler, G. 2015. Fine-tuning the Sn content in CZTSSe thin films to achieve 10.8% solar cell efficiency from spray-deposited water-ethanol-based colloidal inks. *Advanced Energy Materials*, 5: 1501404.
- Laserna, J. 2001. An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles, Department of Analytical Chemistry, University of Malaga, Spain.
- Li, Z., Deen, M., Kumar, S. Selvaganapathy, P. 2014. Raman Spectroscopy for In-Line Water Quality Monitoring, Instrumentation and Potential. *Sensors*, 14: 17275- 17303.
- Lu, X., Zhuang, Z., Peng, Q., Li, Y. 2011. Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: a novel quaternary semiconductor. *Chemical communications*, 47(11), 3141-3143.
- Matsushita, H., Ichikawa, T., Katsui, A. 2005. Structural, thermodynamical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternary compounds. *Journal of Materials Science*, 40: 2003-2005.
- Mertens, K. 2014. Photovoltaics Fundamentals, Technology and Practice Book John Wiley and Son Ltd. ISBN 9781118634165.
- Mientus, R., Grötschel, R., Ellmer, K. (2005). Optical and electronic properties of CrOxNy films, deposited by reactive DC magnetron sputtering in $\text{Ar/N}_2/\text{O}_2(\text{N}_2\text{O})$ atmospheres. *Surface and Coatings Technology*, 200(1):341-345.
- Moholkar, A.V., Shinde, S.S., Babar, A.R., Sim, K.U., Kwon, Y.B., Rajpure, K.Y., Patil, P.S., Bhosale, C.H., Kim, J.H. 2011. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate. *Solar Energy*, 85: 1354–1363.
- Moriya, K., Tanaka, K., Uchiki, H. 2008. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Annealed in H_2S Atmosphere for Solar Cell Absorber Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47: 602-604.
- Möller, H.J. 1993. Semiconductors For Solar, Artech House, Boston.
- Nozaki, H., Fukano, T., Ohta, S., Seno, Y., Katagiri, H., Jimbo, K. 2012. Crystal structure determination of solar cell materials: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using X-ray anomalous dispersion. *Journal of Alloys and Compounds*, 524: 22-25.
- Olekseyuk, I.D., Dudchak, I.V., Piskach, ., L.V. 2004. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 368: 135-143.
- Öztürk, H.H., Kaya, D. 2013. Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi: Fotovoltaik Teknoloji, Umuttepe Yayınları, Yayın No: 97, ISBN:978-605-5100-00-1.

- Paier, J., Asahi, R., Nagoya, A., Kresse, G. 2009. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study. *Physical Review B*, 79: 115126.
- Rajeshmon, V.G., Kartha, C.S., Vijayakumar, K.P., Sanjeeviraja, C., Abe, T., Kashiwaba, Y. 2011. Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Solar Energy*. 85: 249–255.
- Raman Spectroscopy Basics, Princeton Instruments (PDF), Application Notes.
- Ramanathan, K., Teeter, G., Keane, J.C., Noufi, R. (2005). Properties of high-efficiency CuInGaSe_2 thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481:499-502.
- Rickerby, D.S., Matthews, A (Eds). 1991. *Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering*, Blackie, Glasgow.
- Ruault, M.O., Kaitasov, O., Triboulet, R., Crestou, J., Gasgnier, M. 1994. Electron microscopy observation of phase separation in bulk $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ crystals. *Journal of Crystal Growth*, 143: 40-45
- Schorr, S. (2007). Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films*, 515: 5985-5991.
- Scragg, J.J., Dale, P.J., Peter, L.M. 2008. Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Electrochemistry Communications*, 10: 639–642.
- Scragg, J.J., Ericson, T., Fontane, X., Izquierdo-Roca, V., Perez-Rodriguez, A., Kubart, T., Edoff, M., Platzer-Bjorkman, C. 2014. Rapid annealing of reactively sputtered precursors for CuZnSnS solar cells. *Progress in Photovoltaics*, 22:10-17.
- Seol, J., Lee, S., Lee, J., Nam, H., Kim, K. 2003. Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75: 155–162.
- Shi C.W., Shi, G.Y., Chen, Z., Yang, P.F., Yao, M.2012. Deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by vacuum thermal evaporation from single quaternary compound source. *Materials Letters*, 73: 89–91.
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bofarczuk, N.A., Chey, S.J., Guha, S. 2013. “Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber”. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1): 72-76.
- Shockley, W., Queisser, H.J. 1961. Detailed balance limit of efficiency of p–n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32:510-519
- Smith, W. (1873). Effect of light on selenium during the passage of an electric current. *Nature*, 7: 303-310.
- Song, N., Wang, Y., Hu, Y., Huang, Y., Li, W., Huang, S., Hao, X. 2014. Heteroepitaxial growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film on sapphire substrate by radio frequency magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 104: 092103.

Stanchik, A.V., Gremenok, V.F., Bashkirov, S. A., Tivanov, M. S., Juškėnas, R.L., Novikov, G.F., Saad, A.M. 2018. Microstructure and Raman Scattering of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films Deposited onto Flexible Metal Substrates. *Semiconductors*, 52(2): 215-220.

Stannowski, B., Gabriel, O., Calnan, S., Frijnts, T., Heidelberg, A., Neubert, S., Kirner, S., Ring, S., Zelt, M., Rau, B., Zollondz, J.H., Bloess, H., Schlattmann, R., Rech, B. 2013. Achievements and challenges in thin film silicon module production. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:196–203.

Tanaka, T., Nagatomo, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q., Wakahara, A., Ogawa, H. 2005. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(11): 1978-1981.

Tanaka, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Gu, Q.X., Ogawa, H. 2006. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co-evaporation. *Physica Status Solidi C*, 3: 2844-2847.

Tanaka, K., Moritake, N., Uchiki, H. 2007. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91:1199-1201.

Tang, C.W. (1986). Layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48: 183-185.

Todorov, T.K., Reuter, K.B., Mitzi, D.B. 2010. High Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid Processed Absorber. *Advanced materials*, 22 (20):E156-E159.

Valakh, M.Y., Dzhagan, V.M., Babichuk, I.S., Fontane, X., Perez Rodriguez, A., Schorr, S. 2013. Optically induced structural transformation in disordered kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *JETP Letters*, 98: 255-258.

Vishwakarma, M., Varandani, D., Shivaprasad, S.M., Mehta B.R. 2018. Structural, optical, electrical properties and energy band diagram of $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174: 577-583.

Walsh, A., Chen, S., Wei, S.H., Gong, X.G. 2012. Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Advanced Energy Materials*, 2:400-409.

Wang, X., Li, J., Zhao, Z., Huang, S., Xie, W. 2012. Crystal structure and electronic structure of quaternary semiconductors $\text{Cu}_2\text{ZnTiSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ for solar cell absorber. *Journal of Applied Physics*, 112: 023701.

Wang, Y., Huang, Y., Lee, A. Y., Wang, C. F., & Gong, H. (2012). Influence of sintering temperature on screen printed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) films. *Journal of Alloys and Compounds*, 539, 237-241.

Wang, J., Zhang, P., Song, X., Gao, L. 2014. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: spin coating synthesis and photoelectrochemistry. *RSC Advances*, 4: 21318–21324.

Würfel, P. (2005). Physics of solar cells: from principles to new concepts, Wiley-VCH, Weinheim.

Wikipedia, in, 2014.

Zoppi, G., Forbes, I., Miles, R.W., Dale, P.J., Scragg, J.J., Peter, L.M. 2009. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 17 (5): 315-319.

Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F., Heeger, A.J. 1995. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270: 1789-1793.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Derya BATIBAY

Doğum Yeri :DİYARBAKIR

Doğum Tarihi :13.02.1984

Medeni Hali :Evli

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Fizik Bölümü 2009

Yüksek Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2013

Doktora : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2019



DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ

ADI VE SOYADI	Derya BATIBAY
ÖĞRENCİ NO	13802502
EĞİTİM - ÖĞRETİM YILI	
YARIYIL	<input checked="" type="checkbox"/> Güz <input type="checkbox"/> Bahar
ANABİLİM DALI	
PROGRAM	Doktora
TEZ KONUSU	Saçtırma Yöntemi İle $Cu_2ZnTi(S:Se)_4$ Soğurucu Katman Biriktirilmesi ve Güneş Gözesi Üretiminde Kullanılması

İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ

RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	109
BENZERLİK ORANI	%10
RAPORLAMA TARİHİ	03/01/ 2020

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 109 sayfalık kısmına ilişkin, 03/01/2020 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 10 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- Kabul/Onay sayfaları hariç,
 Kaynakça hariç
 Alıntılar hariç/dâhil
 Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Derya BATIBAY
03.01.2020

03.01.2020

Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK
Tez Danışmanı

03.01.2020

Prof. Dr. Hadice BUDAK GÜMGÜM
Anabilim Dalı Başkanı

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.