

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) TABANLI İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİNDE FİLM
HOMOJENLİĞİNİN HÜCRE VERİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mehmet Ali OLĞAR

**HAZİRAN 2017
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Fizik Anabilim Dalında
Mehmet Ali OLĞAR Tarafından Hazırlanan**

**Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) TABANLI İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİNDE FİLM
HOMOJENLİĞİNİN HÜCRE VERİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 13 /06 /2017 gün ve 1706 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

Üye : Prof. Dr. Emin BACAKSIZ

Üye : Prof. Dr. Olkan ÇUVALCI

Üye : Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

Üye : Doç. Dr. Murat TOMAKİN

Şakir Aydoğan
Emin Bacaksız
Olkan Çuvalcı
Tayfur Küçükömeroğlu
Murat Tomakin

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda "Doktora Tezi" olarak gerçekleştirildi.

Bu çalışmada, Cu_2ZnSnS_4 ince film soğurma katmanları DC magnetron ve hızlı tavlama yöntemleri (RTP) kullanılarak üretildi. İki farklı katman dizilimi kullanılarak uygun olan katman dizilimi belirlendi ve devamında Cu-Sn alaşımının ve tavlama sıcaklığının etkisi incelendi. Üretilen CZTS örneklerinin kimyasal kompozisyon homojenliği, kristal yapısı ve optik özellikleri incelendi. Üretilen CZTS ince filmlerin geçirgenlik verileri dışındaki bütün üretim ve analiz çalışmaları Almanya'nın Berlin şehrindeki Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) araştırma merkezinde gerçekleştirildi. CZTS ince filmlerin geçirgenlik ölçümleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesinde Doç. Dr. Murat TOMAKİN tarafından gerçekleştirildi.

Yurtdışında bir yıl süreyle araştırma olanağı sunan Yüksek Öğretim Kurulu'na ve Karadeniz Teknik Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım. Doktora eğitimim süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Emin BACAKSIZ'a ve ikinci danışmanlığımı yürüten ve beni bu konuda çalışmaya teşvik eden değerli hocam Prof. Dr. Lütfi ÖZYÜZER'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Yurtdışı araştırmalarım süresince görüş ve yardımlarını esirgemeyen değerli bilim insanları Dr. Thomas UNOLD, Dr. Roland MAINZ ve Dr. Joachim KLAER'e özel teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanması aşamasında her türlü maddi ve manevi yardımı esirgemeyen Prof. Dr. Uğur ÇEVİK'e, Arş. Gör. Yavuz ATASOY'a ve doktora öğrencisi Ali ÇİRİŞ'e teşekkür ederim.

Son olarak doktora eğitim ve çalışmalarım boyunca bana her türlü maddi ve manevi desteği gösteren ve her zaman arkamda durarak bu günlere gelmemi sağlayan başta değerli eşim Seren OLGAR olmak üzere bütün aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Ali OLGAR

Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Tabanlı İnce Film Güneş Hücrelerinde Film Homojenliğinin Hücre Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Emin BACAKSIZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

28/06/2017

Mehmet Ali OLGAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Materyallerin Sınıflandırılması	6
1.2.1. Yarıiletkenlerin Bant Yapısı	7
1.2.2. Özden Yarıiletkenler	9
1.2.3. Katkılı Yarıiletkenler	10
1.2.4. p-n Eklemi.....	12
1.2.5. Doğrudan ve Dolaylı Geçişler	16
1.2.6. Yarıiletken Malzemeler.....	19
1.2.7. Güneş Pili.....	20
1.2.8. Güneş Pili Parametreleri	21
1.2.8.1. Güneş Radyasyonu.....	22
1.2.8.2. Akım-Gerilim Karakteristiği.....	24
1.2.8.3. Kısa-Devre Akımı	26
1.2.8.4. Açık-Devre Gerilimi	27
1.2.8.5. Doldurma Faktörü	27
1.2.8.6. Güç Dönüştürme Verimliliği	28
1.2.8.7. Güneş Hücresindeki Kayıplar	29
1.2.9. İnce Film Güneş Pilleri	30
1.2.9.1. İnce Film Güneş Hücresinin Yapısı	30
1.3. İnce Film Güneş Hücresi Malzemeleri	32
1.3.1. Cu_2ZnSnS_4 (CZTS).....	34

1.3.1.1.	Yapısal ve Optik Özellikler.....	34
1.3.1.2.	Cu-Zn-Sn Faz Diyagramı.....	36
1.3.1.3.	İkincil Fazlar	41
1.3.1.4.	CZTS Oluşum Reaksiyonları	42
1.3.2.	Literatür Özeti	44
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	51
2.1.	Giriş.....	51
2.2.	CZTS Soğurma Katmanının Üretimi	51
2.2.1.	Giriş.....	51
2.2.2.	Cam Altlıkların Temizlenmesi.....	52
2.2.3.	DC Magnetron Saçırma Yöntemi ve Mo-Cu-Zn-Sn İnce Film Tabakalarının Kaplanması	52
2.2.4.	Cu-Zn-Sn Katmanlarının Hızlı Tavlama Yöntemiyle (RTP) Cu_2ZnSnS_4 Yapısına Dönüştürülmesi.....	56
2.2.5.	CZTS Örneklerinin KCN Çözeltisinde Dağlanması.....	62
2.2.6.	X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)	62
2.2.7.	Işımalı Deşarj Optik Emisyon Spektrometresi (GDOES).....	64
2.2.8.	X-Işını Kırınımı (XRD)	64
2.2.9.	Raman Spektroskopisi	66
2.2.10.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	68
2.2.11.	Optik Ölçümler	69
2.2.12.	CdS / i-ZnO / ZnO:Al Katmanlarının Kaplanması ve Güneş Hücresinin Oluşturulması	71
2.2.13.	Işık Altında Akım-Gerilim Ölçümü.....	72
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	73
3.1.	Giriş.....	73
3.2.	Metalik Katman Sıralamasının ve Sülfürleme Sıcaklığının Etkisinin İncelenmesi	73
3.2.1.	Cu:Sn Alaşımının Kompozisyonunun ve Tavlama Sıcaklığının Belirlenmesi... 73	
3.2.2.	Kimyasal Kompozisyon Miktarının XRF Yöntemiyle Belirlenmesi.....	75
3.2.3.	GDOES Tekniği ile Kimyasal Kompozisyonun Derinlik Profilinin İncelenmesi	79
3.2.4.	Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katmanlı CZTS İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	85
3.3.	Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu Katman Diziliminde Ön Tavlama İşleminin Etkisinin İncelenmesi.....	96
3.3.1.	Cu:Sn Alaşımı İçin Ön Tavlama Sıcaklığının Belirlenmesi	96

3.3.2.	CZTS İnce Filmlerin Kimyasal Kompozisyonlarının XRF Tekniği ile İncelenmesi	101
3.3.3.	GDOES ile CZTS İnce Filminin Kimyasal Kompozisyonun Derinlik Profiline İncelenmesi	103
3.3.4.	Ön Tavlama İşleminin Metalik Katman ve CZTS İnce Filmlerinin Kristal Yapısı Üzerindeki Etkisinin XRD ile İncelenmesi	106
3.3.5.	CZTS İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Raman Spektrometresi ile İncelenmesi	110
3.3.6.	CZTS İnce Filmlerinin Yüzey ve Kesit Alanlarının SEM ile İncelenmesi	111
3.3.7.	CZTS İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi	115
3.3.8.	İnce Film CZTS Güneş Hücre Parametrelerinin Ölçülmesi	117
4.	SONUÇLAR	120
5.	ÖNERİLER	123
6.	KAYNAKLAR	124
	ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) TABANLI İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİNDE FİLM HOMOJENLİĞİNİN HÜCRE VERİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Ali OLĞAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Emin BACAŞIZ
2017, 133 Sayfa

Bu çalışmanın ilk aşamasında, değişik metalik katman dizilimleri kullanılarak en uygun katman dizilimi belirlendi. İkinci aşamada ise önerilen katman diziliminde (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu), Mo/Cu/Sn yapısına uygulanan ön tavlama işleminin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) bileşiğinin karakteristik özellikleri üzerindeki etkisi incelendi. CZTS ince filmler, molibden (Mo) kaplı cam üzerine DC magnetron ve devamında hızlı tavlama yöntemleri kullanılarak büyütüldü. Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu metalik katman dizilimleri, 500, 550 ve 600 °C değerleri ise sülfürleme sıcaklıkları olarak belirlendi. GDOES verileri, artan sülfürleme sıcaklığının filmin homojenliğini iyileştirdiği ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminin daha iyi sonuçlar verdiğini gösterdi. XRD ve Raman spektrumları CZTS fazı oluşumunun yanında ikincil fazların oluştuğunu ve 600 °C sıcaklıkta sülfürlenen örneklerin kristal kalitesinin daha iyi olduğunu gösterdi. Çalışmanın ikinci kısmında, Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimindeki Mo/Cu/Sn yapısı 200 ve 380 °C sıcaklıklarda ön tavlama işlemlerine maruz bırakılarak ön tavlama işleminin ve sıcaklığının örnekler üzerindeki etkisi incelendi. XRD ve Raman spektrum verileri CZTS yapısının oluştuğunu gösterdi. GDOES verileri ön tavlama işleminin kimyasal kompozisyon dağılımını iyileştirici yönde etki ettiğini gösterdi. PL ve yasak enerji verileri, ön tavlama işleminin optik özellikler üzerinde önemli bir değişikliğe sebebiyet vermediğini gösterdi. En iyi güneş pili hücre performansı % 2,2'lik verim değeri ile 200 °C ön tavlama işlemine tabi tutulan örneklerde elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletken, Kesterit, Ön Tavlama, Saçtırma, Hızlı Tavlama, CZTS

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF EFFECTS OF THE FILM HOMOGENEITY ON THE CELL EFFICIENCY OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) BASED THIN FILM SOLAR CELL

Mehmet Ali OLGAR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Emin BACAKSIZ
2017, 133 Pages

In the first stage of this study, various metallic stacking order layers were utilized and the most promising one determined. In the second stage of this study, the effect of pre-annealing treatment of Mo/Cu/Sn in the determined stacking order (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films was investigated. CZTS thin films were grown on Mo coated glass by DC magnetron sputtering deposition of metallic precursor layers, followed by a thermal annealing step in Rapid Thermal Processing (RTP) system. Mo/Zn/Sn/Cu and Mo/Cu/Sn/Zn/Cu were used as metallic stacking order layers, 500, 550, and 600 °C values were selected as the reaction temperatures. The GDOES data showed that increasing the reaction temperature gave rise to enhancement in the homogeneity of the films and Mo/Cu/Sn/Zn/Cu stacking order was appeared more promising one in terms of the homogeneity of the film. XRD and Raman spectra of the films exhibited and proved formation of CZTS structure and other secondary phases. In the second stage of this study, the Mo/Cu/Sn structure of the Mo/Cu/Sn/Zn/Cu stacking order was exposed to pre-annealing treatment at 200 and 380 °C to see impact of the pre-annealing treatment and pre-annealing temperature. XRD and Raman spectra of the films proved formation of CZTS structure. GDOES data revealed that pre-annealing treatment enhanced homogeneity of films. PL and optical band gap values showed that the pre-annealing treatment did not change the optical properties of the films. The best solar cell performance was achieved with 2.2 % conversion efficiency in the CZTS samples which are pre-annealed at 200 °C.

Key Words: Semiconductor, Kesterite, Preannealing, Sputtering, Rapid Thermal Annealing, CZTS

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Fosil yakıt kullanımını sonucu karbon salınımının yıllara göre değişimi (URL-1, 2015).....	2
Şekil 1.2. Güneş pillerinde en çok kullanılan elementlerin göreceli olarak doğadaki rezervleri ve maliyetleri.....	4
Şekil 1.3. Zaman içerisinde elementlerin yer değişimi ile birlikte elde edilen soğurma katmanları	5
Şekil 1.4. Metal (iletken), yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin bant diyagramı	6
Şekil 1.5. Yarıiletken malzemelerin değerlik ve iletim bant yapısı.....	7
Şekil 1.6. Özden bir yarıiletkenin enerji bantlarının (a) ve enerji bant diyagramlarının şematik gösterimi (Caferov, 1998).	9
Şekil 1.7. Donör tipli yarıiletken malzemelerin enerji-band yapısı.....	11
Şekil 1.8. Akseptör tipli yarıiletken malzemelerin enerji-band yapısı	12
Şekil 1.9. Temas haline getirilen p-n eklemi (a) ve denge halinin şematik gösterimi (b) (URL-2, 2016).	13
Şekil 1.10. p-n ekleminin oluşum aşamasındaki enerji düzeylerinin değişimi ve denge hali (Rajeshmon, 2013).....	14
Şekil 1.11. p-n ekleminde ön besleme ile gerçekleşen fiziksel olgular(URL-3, 2016).....	15
Şekil 1.12. p-n ekleminde geri besleme ile gerçekleşen fiziksel olgular (URL-3, 2016)....	16
Şekil 1.13. Direkt bant yapılı yarıiletken malzemelerde soğurma (sol) ve ışıma (sağ) geçişleri (URL-4, 2016).....	17
Şekil 1.14. İndirekt bant yapılı yarıiletken malzemelerde soğurma (sol) ve ışıma (sağ) geçişleri (URL-4, 2016).....	19
Şekil 1.15. İnce film güneş pilinin kesit alanı	21
Şekil 1.16. AM0 ve AM1.5 elektromanyetik spektrumu	23
Şekil 1.17. Standart bir diyoda ait I-V karakteristiği.....	25
Şekil 1.18. Karanlık ve ışık altında güneş piline ait I-V eğrisi.....	26
Şekil 1.19. I-V grafiğinden doldurma faktörünün (FF) çıkarımı.....	28

Şekil 1.20. Gerçek bir güneş hücresinde seri ve paralel dirençlerin gösterimi	30
Şekil 1.21. CZTS tabanlı bir güneş hücresine ait kesit alanındaki katman kalınlıkları ve sıralaması	31
Şekil 1.22. Güneş pili uygulamalarında kullanılan soğurma katmanları.....	33
Şekil 1.23. CZTS bileşiğinin kesterit (a), stanit (b) ve PMCA (c) kristal yapıları	35
Şekil 1.24. Üçlü faz diyagramında stokiometrik CZTS yapısının konumu.....	37
Şekil 1.25. Cu_2S-SnS_2-ZnS fazlarının reaksiyonu sonucu oluşan CZTS ve yabancı fazların faz diyagramı (Olekseyuk vd., 2004).	38
Şekil 1.26. Elementel Cu, Zn ve Sn kullanımıyla üçlü faz diyagramında CZTS ve diğer fazların oluşum şemasının gösterimi (Scragg, 2010).	39
Şekil 1.27. Elementel kompozisyonlara göre oluşan fazların kompozisyon dağılımı (Scragg, 2010).....	40
Şekil 2.1. Saçırma (sputtering) sisteminin şematik gösterimi (Chawla, 2011).	54
Şekil 2.2. DC saçırma (sputtering) sisteminin görüntüsü.....	55
Şekil 2.3. Kullanılan hızlı tavlama yönteminin (RTP) görüntüsü	58
Şekil 2.4. Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminin oluşturulması ve CZTS yapısının elde edilmesi.....	59
Şekil 2.5. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminin ön tavlama işlemi ve ön tavlama olmadan üretilerek CZTS yapısının elde edilmesi.....	60
Şekil 2.6. RTP sisteminde örneklerin konulduğu kuvartz haznesi	61
Şekil 2.7. Kimyasal kompozisyon ölçümü için kullanılan XRF (EDAX) cihazı	63
Şekil 2.8. X-ışını difraktometresinin (XRD) görüntüsü (URL-6, 2014).	65
Şekil 2.9. Raman ve Rayleigh saçılmalarında enerji geçişleri	67
Şekil 2.10. Raman ölçümleri için kullanılan mikro-raman cihazı.....	68
Şekil 2.11. Gemini Leo 1530 Taramalı Elektron Mikroskopu (URL-7, 2016).	69
Şekil 2.12. Üretilen katmanlı CZTS güneş hücresinin üç boyutlu gösterimi	72
Şekil 3.1. Cu:Sn yapısına ait faz diyagramı (Saunders ve Miodownik, 1990).....	74
Şekil 3.2. Ön ısıl işlem yapılan Mo/Cu/Sn katmanına ait XRD kırınım deseni	75
Şekil 3.3. A600 (Zn/Sn/Cu) örneğine ait atomik oran dağılımı	79

Şekil 3.4. Mo/Zn/Sn/Cu katman sıralamasının 500, 550 ve 600 °C sülfürleme sıcaklıklarında elde edilen a) A500, b) A550, c) A600 örneklerin GDOES ile belirlenen kimyasal derinlik profilleri	81
Şekil 3.5. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminin 500, 550 ve 600 °C sülfürleme sıcaklıklarında elde edilen a) B500, b) B550, c) B600 örneklerinin GDOES ile belirlenen kimyasal derinlik profilleri	84
Şekil 3.6. A serisi (Mo/Zn/Sn/Cu) CZTS ince filmlerin değişik sülfürleme sıcaklıklarına karşılık gelen XRD kırınım desenleri	87
Şekil 3.7. B serisi (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) CZTS ince filmlerin değişik sülfürleme sıcaklıklarına karşılık gelen XRD kırınım desenleri	88
Şekil 3.8. KCN çözeltilisinde dağlanan A (Mo/Zn/Sn/Cu) serisi ince filmlerin	91
Şekil 3.9. KCN çözeltilisinde dağlanan B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi ince filmlerin Raman spektrumları.....	92
Şekil 3.10. CZTS A500 (a), A550 (b), A600 (c), B500 (d), B550 (e) ve B600 (f) örneklerinin SEM yüzey fotoğrafları.....	93
Şekil 3.11. A600 (a) ve B600 (b) CZTS ince filmlerinin SEM kesit alan fotoğrafları	95
Şekil 3.12. Cu-Sn alaşımlarını gösteren faz diyagramı	97
Şekil 3.13. Mo/Cu/Sn yapısının 3 (a), 5 (b) ve 10 (c) dakikalık ön tavlama işlemlerinden sonraki GDOES grafikleri.....	99
Şekil 3.14. I nolu CZTS örneğinin atomik oran dağılımı	103
Şekil 3.15. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimi ve 600 °C sülfürleme sıcaklığında üretilen a) I, b) II, c) III nolu prekürsör katmanları kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerin GDOES profilleri.....	105
Şekil 3.16. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu metalik katman diziliminde Mo/Cu/Sn katmanlarının ön tavlama işlemi uygulanmamış (a), 200 °C (b) ve 380 °C'de (c) ön tavlama işlemi uygulanan örneklerinin XRD kırınım desenleri.....	107
Şekil 3.17. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerinin XRD kırınım desenleri.....	109
Şekil 3.18. I, II ve III nolu CZTS ince filmlerinin Raman spektrumları	110
Şekil 3.19. I (a), II (b) ve III (c) nolu CZTS örneklerinin SEM yüzey fotoğrafları	112
Şekil 3.20. I (a), II (b) ve III (c) nolu CZTS örneklerinin SEM kesit alan görüntüleri	114
Şekil 3.21. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerinde $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi.	116

Şekil 3.22. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerin
fotoluminesans spektrumları..... 117

Şekil 3.23. Kesterit CZTS güneş hücrelerinin J-V karakteristiği 118



TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralıkları ve örgü parametreleri (URL-5, 2008).	20
Tablo 1.2. Kompozisyon dağılımına göre oluşumu beklenen ikincil fazlar.....	40
Tablo 3.1. Katman dizilimi ve sülfürleme sıcaklığına göre örneklerin isimlendirilmesi	76
Tablo 3.2. Metalik filmlerin sülfürleme işleminden önceki atomik oranları.....	76
Tablo 3.3. A (Mo/Zn/Sn/Cu) ve B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi CZTS ince filmlerin KCN işleminden önce ve sonraki atomik oranları	77
Tablo 3.4. Tercihli (112) yansıma düzleminin FWHM değerleri.....	89
Tablo 3.5. CZTS ince film için üretilen metalik katmanların ön tavlama ve sülfürleme parametreleri	101
Tablo 3.6. Metalik katmanların ve CZTS ince filmlerin kimyasal kompozisyonları.....	102
Tablo 3.7. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS güneş hücrelerinin fotovoltatik parametreleri	119

SEMBOLLER DİZİNİ

AM	: Hava kütlesi
AZO	: Alüminyum katkılı ZnO
c	: Işık hızı
CBD	: Kimyasal Banyoda Çökertme
CIGS	: Cu(In,Ga)Se ₂
CZTS	: Cu ₂ ZnSnS ₄
CZTS(e)	: Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄
E _a	: Akseptör katkı enerji seviyesi
E _c	: İletim bandının taban enerji seviyesi
E _d	: Donör katkı enerji seviyesi
E _f	: Fermi enerji seviyesi
E _g	: Yasak enerji aralığı
E _v	: Değerlik bandının tavan enerji seviyesi
FF	: Doldurma faktörü
GDOES	: Işımalı deşarj optik emisyon spektrometresi
I _{MP}	: En yüksek güçteki akım
I _{sc}	: Kapalı devre akımı
k	: Dalga vektörü
PL	: Fotolüminesans
R _s	: Seri direnç
R _{sh}	: Paralel direnç
RTP	: Hızlı tavlama işlemi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
V _{MP}	: En yüksek güçteki gerilim
V _{oc}	: Açık devre gerilimi
XRD	: X-ışını kırınımı
XRF	: X-ışını floresans spektrometresi
α	: Soğurma katsayısı
h	: Planck sabiti

- λ : Işıık dalga boyu
 Ω : Fonon dalga vektörü
 ω : Foton açısıl frekansısı
 ν : Foton frekansısı
 η : Güneş pili verimi
 q : Yük



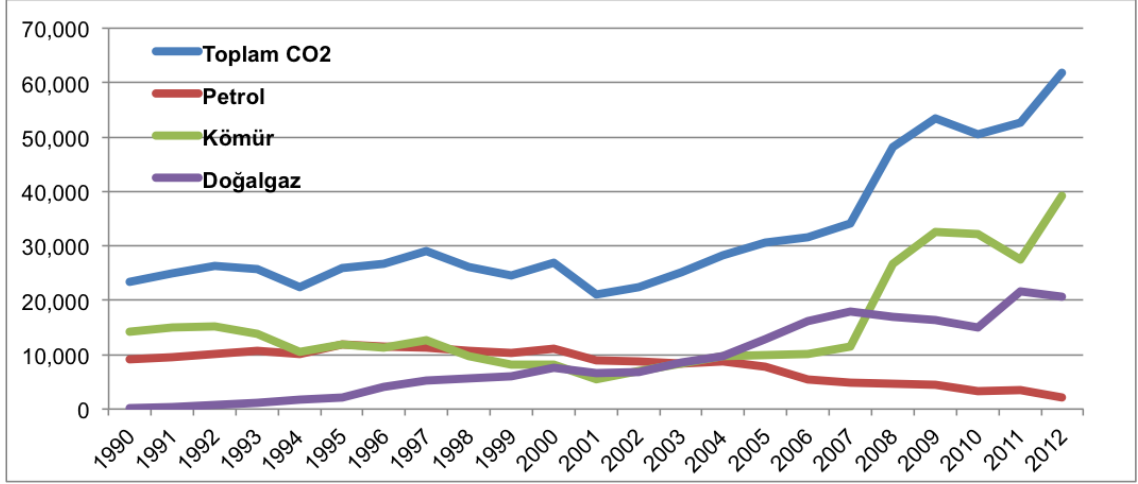
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Dünya genelinde sürekli artan nüfus ve sanayileşme sonucu enerji tüketiminin arttığı görülmektedir. Ortaya çıkan bu enerji ihtiyacını karşılamak için, bilim insanları alternatif enerji kaynakları üzerinde çalışmalarını sürdürmektedirler. Günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtlarının yakın gelecekte tükeneceği tahmin edilmektedir. Aynı zamanda bu yakıtların kullanılması ile ortaya çıkan gazların sera etkisine neden olduğu bilinmektedir. Sera gazlarının atmosferde artışı ile dünyanın ortalama sıcaklığı artmaktadır. Şekil 1'de 1990-2012 yılları arasında fosil yakıtlı kaynakların kullanımı sonucu atmosfere salınan toplam karbondioksit (CO₂) miktarı gösterilmektedir. Şekil 1'de görüldüğü gibi yıllara göre atmosfere salınan karbon miktarının önemli ölçüde arttığı gözlenmektedir. Karbon tabanlı gazların atmosferde birikmesi, hem doğaya hem de canlılara zarar verebilecek vahim sonuçlar doğurduğu bilinmektedir.

Yaygın olarak kullanılan diğer bir enerji kaynağı ise atom çekirdeğinden elde edilen nükleer enerjidir. Nükleer enerji her ne kadar düşük maliyette elde edilebilse de, nükleer atıklarının imha edilme yöntemlerinin hala tartışılır halde olması, bu tür enerji kaynaklarının kullanımının yaygınlaşması önünde engel teşkil etmektedir. Ayrıca nükleer enerji kullanımının önündeki en büyük engel bir nükleer reaktördeki olası arıza sonucu, oluşabilecek patlamaların doğaya ve insanlığa verebileceği kalıcı hasarlardır. Bu tür kazalara verilebilecek en belirgin ve hafızalarda kalıcı izler bırakan örnek yakın zamanda meydana gelen Fukushima nükleer kazasıdır. Bu kazanın çevreye ve canlılara vermiş olabileceği kalıcı hasarlar hala araştırma konusu olarak incelenmektedir. Nükleer enerji kullanımının diğer bir tehlikesi, nükleer atık depolarından sızabilecek radyasyonun yer altı sularına karışarak nükleer kirlilik oluşturabilmesidir. Böyle bir durumun evrendeki bütün canlılar için büyük bir tehdit unsuru oluşturduğu öngörülebilmektedir.

Dünyamızı tehdit eden küresel ısınma ve radyoaktif kaynakların doğurabileceği öngörülen bu tehlikeli durumlar karşısında almamız gereken en önemli tedbir şüphesiz ki alternatif, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını yaygınlaştırmak ve teşvik etmektir.



Şekil 1.1 Fosil yakıt kullanımı sonucu karbon salınımının yıllara göre değişimi (URL-1, 2015).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının başında güneş, rüzgar, biyo-kütle ve jeotermal enerji kaynakları gelmektedir. Bu kaynakların temiz ve geniş rezervlere sahip olması kullanımlarını cezbedici hale getirmektedir. Fakat dünya genelinde terawattlık mertebedeki enerji ihtiyacı hesaba katıldığı zaman, sonsuz enerji kaynağına sahip güneş enerjisi diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasından sıyrılıp önemli bir enerji kaynağı konumuna gelmektedir. Güneşin elektromanyetik radyasyon yoluyla yeryüzüne göndermiş olduğu enerji miktarı $\sim 10^{14}$ TW olduğu bilinmektedir. Yapılan araştırmalar, yeryüzünün % 0,16'lık alanının %10'luk güneş enerjisi dönüştürme verimine sahip güneş panelleri ile kaplanması halinde 20 TW'lık bir güç elde edileceğini öngörmektedir. Bu enerji dünya genelinde fosil yakıtlar kullanılarak elde edilen enerjinin iki katına karşılık gelmektedir (Mkawi vd., 2013). Böylesine muazzam bir enerji kaynağının daha verimli kullanılması durumunda, fosil yakıt kullanımına olan bağımlılığın ortadan kalkacağı öngörülmektedir. Sahip olduğu limitsiz enerji kaynağının yanı sıra, güneş panellerinin gerek kırsal alanlarda gerekse de uzay araçları gibi değişik alan uygulamalarında kullanılması, güneş enerjisini diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasında daha tercihli bir konuma getirmektedir (King vd., 2002). Bu nedenle, enerjiye ihtiyaç duyulan hemen hemen her yerde güneş enerjisinden yararlanmak mümkündür.

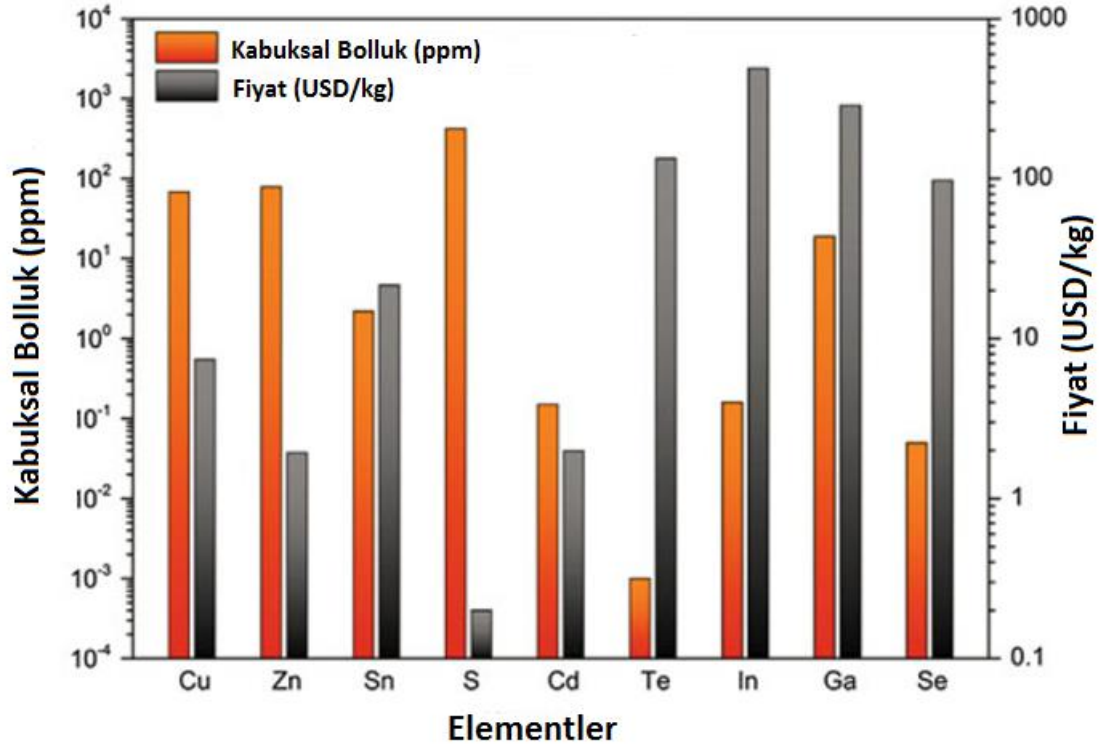
Bu enerji çeşidinin diğer avantajları; güneş dışında hiçbir şeye bağımlılığının olmaması, kurulumunun kolay olması, kurulan sistemlerin maliyetinin düşük olması, güvenilir ve sessiz bir enerji kaynağı olması şeklinde sıralanabilir. Bu kadar önemli özelliklere sahip olan güneş pillerinin enerji kaynağı olarak az kullanılmasının ve yaygın

olmamasının önündeki en büyük engel maliyetinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu temiz enerji kaynağının daha yaygın ve elektrik üretiminde başlıca kaynak haline getirilebilmesi için pazara sunulacak maliyetinin diğer enerji kaynaklarıyla rekabet edebilecek duruma getirilebilmesiyle sağlanabilir. Dünya çapında kullanılan fotovoltaik sistemler göz önüne alındığında, piyasaya sunulan güneş panellerinin büyük oranını (%71) kristal silisyum (c-Si) teknolojisinin oluşturduğu görülmektedir (Van Sark vd., 2007). Fotovoltaik sistemlere olan ilginin artmasına rağmen, c-Si tabanlı fotovoltaik sistemlerinin maliyetinin yüksek olması c-Si teknolojisine olan ilginin azalmasına sebebiyet vermektedir (Komoto vd., 2008). Si-tabanlı güneş pillerinin yüksek maliyetli olmasının yanı sıra, yapının ışıkla etkileşmesi esnasında oluşan yarı-kararlı halleri de (Staebler-Wronski effect) yaygın kullanımını kısıtlayan sebeplerden bir tanesi olarak gösterilmektedir (Vora vd., 2014). Güneş pili uygulamaları için aday olarak gösterilen yüksek verimli bir diğer güneş pili çeşidi ise çok eklemlili güneş pilleridir. Tibbits ve arkadaşları çok eklemlili InP/GaInAs/GaInPAs/GaAs/GaInP yapısını kullanarak %46 rekor verimi elde etmeyi başardılar (Tibbits vd., 2014). Fakat çok eklemlili güneş pillerinde gerek üretim esnasında kullanılan epitaksiyel yöntemin gerekse de kullanılan malzemelerin maliyetinin yüksek olması, bu yapıların sadece uzay ve uydu uygulamaları gibi kısıtlı alanlarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

Fotovoltaik sistemlerin maliyetinin düşürülmesi ve piyasadaki diğer enerji kaynakları ile yarışabilir hale getirilebilmesi için c-Si tabanlı ve çok eklemlili fotovoltaik sistemlere alternatif olabilecek daha uygun maliyetli, alternatif malzeme keşfetme çalışmaları başlatıldı. 1980'li yıllardan itibaren, kristal tabanlı malzemelere alternatif olabilecek ince film güneş pili uygulamaları hayata geçirildi. İnce film teknolojisinde kullanılan malzemenin miktarına bağlı olarak maliyetinin düşük olması, geniş alanlarda üretime olanak vermesi ve en önemlisi yüksek enerji verimine sahip olması ince film çalışmalarına olan ilginin artmasına katkıda bulundu.

CdTe ve Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) inorganik tabanlı malzemelerinin farklı ince film kaplama teknikleri kullanılarak çok ince bir film katmanı şeklinde düşük maliyetli altlık (cam) üzerine büyütme işlemi başarıyla gerçekleştirildi. Bu yarıiletken malzemeler içerdikleri doğal kusurlar sayesinde p-tipi iletkenliğe ve yüksek soğurma katsayılarına sahip olmaları sayesinde de güneş pili uygulamalarında ideal bir soğurma katmanı olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ticari olarak üretilen CdTe ve CIGS tabanlı güneş pilleri verim olarak Si-tabanlı güneş pillerinin seviyelerine yaklaşmasına rağmen, daha

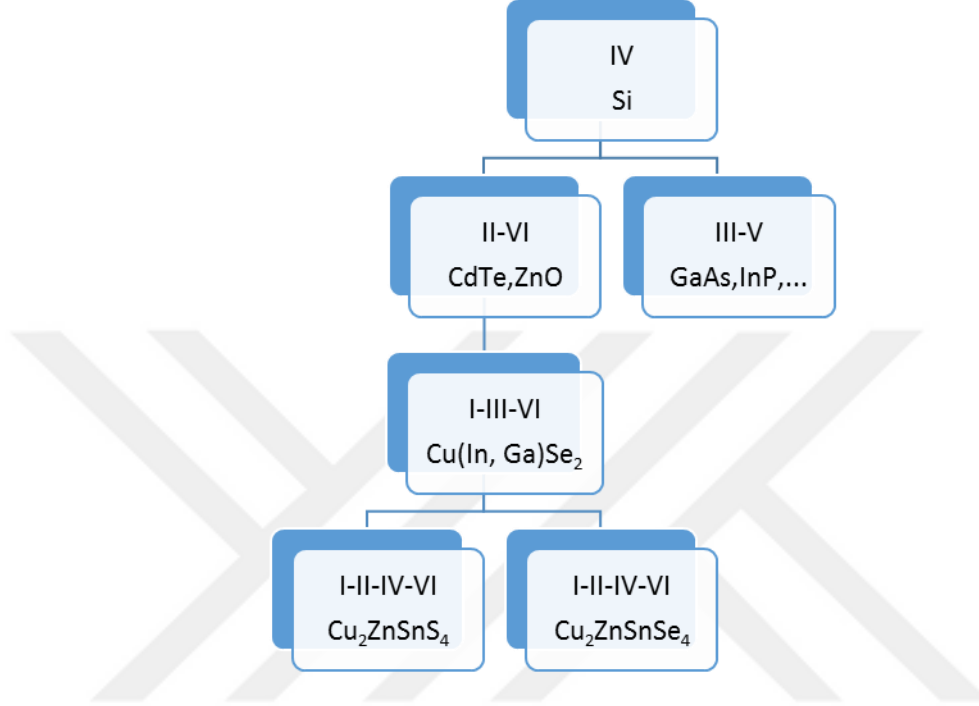
düşük maliyette üretilebilmektedir. Fakat Şekil 1.2’de görüldüğü gibi, hem CdTe hem de CIGS yarıiletken malzemelerin ihtiva ettiği elementler açısından geniş alanlı güneş pili uygulamaları için çok elverişli olmadığı görülmektedir (Das vd., 2016). Kadmiyum elementinin zehirli bir malzeme olması ve Tellür rezervinin doğada sınırlı olması nedeniyle CdTe tabanlı güneş pillerinin geniş çapta uygulanmasının önündeki engellerden bazılarıdır (Sinha vd., 2008). Diğer taraftan, İndiyum ve Galyum elementlerinin maliyetinin çok yüksek olmasına ek olarak, In elementinin doğadaki rezervlerinin yetersiz olması CIGS tabanlı güneş pillerine olan ilginin azalmasına sebep olmuştur (Fthenakis, 2009).



Şekil 1.2. Güneş pillerinde en çok kullanılan elementlerin göreceli olarak doğadaki rezervleri ve maliyetleri

CdTe ve CIGS soğurma katmanları, içerdiği düşük rezervli, yüksek maliyetli ve doğaya dost olmayan elementler yüzünden bilim insanlarını bu katmanlara alternatif olabilecek yeni soğurma katmanı arayışlarına sevketmiştir. İçerdiği elementler bakımından hem doğaya dost hem de doğal rezervlerinin yüksek oluşundan dolayı, düşük maliyetli alternatif bir soğurma katmanı adayı olarak $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS(e)) katmanı gösterilmektedir.

CZTS soğurucu katmanı I-III-VI yarıiletken grubuna ait CIGS soğurma katmanındaki IIIA grubuna ait elementlerin Zn ve Sn elementleri ile yer değiştirmesi sonucu (Lewerenz ve Jungblut, 2013) elde edilen yarıiletken bir bileşiktir (Şekil 1.3).

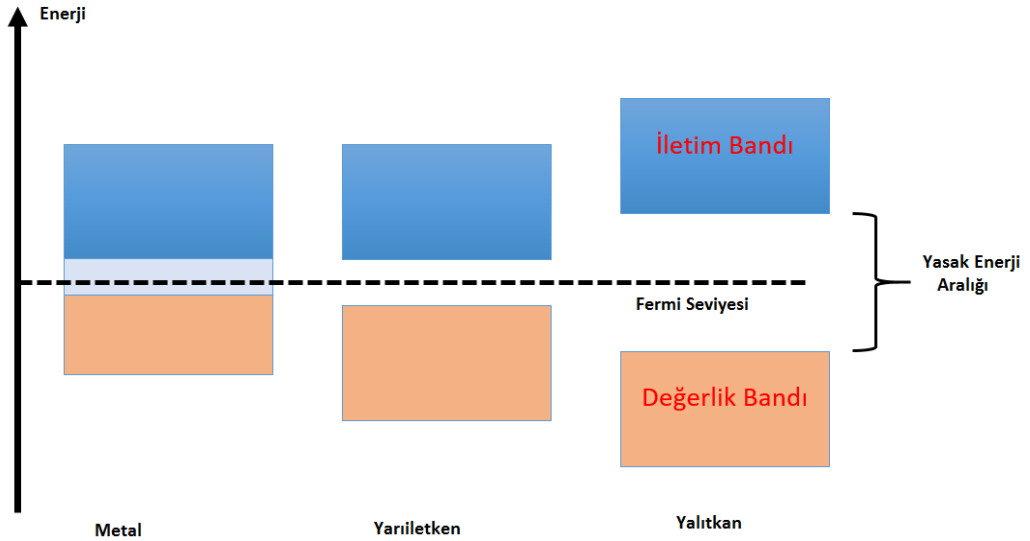


Şekil 1.3. Zaman içerisinde elementlerin yer değişimi ile birlikte elde edilen soğurma katmanları

Bu yarıiletken bileşik sahip olduğu kristal yapı ve optik özellikler bakımından CIGS soğurucu tabakasıyla benzer özellikler göstermektedir. Direkt geçişli bant yapısına sahip olmasının yanında yaklaşık 1,5 eV yasak enerji aralığına ve yüksek soğurma katsayısına ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) sahip olması, CZTS soğurma katmanının güneş pili uygulamalarında elverişli olmasını sağlamaktadır (Riha vd., 2009). Shockley-Queisser teorik verim hesaplamalarına göre CZTS tabanlı p-n eklemine sahip bir güneş pili hücresinden elde edilebilecek maksimum verim %32,4 civarındadır (Shockley ve Queisser, 1961). CZT(S,Se) tabanlı güneş pillerinde teorik verim yüksek olmasına rağmen, günümüzde $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ yarıiletken bileşiği kullanılarak elde edilen verim %9,6 (Kato vd., 2012) iken selenyum ve sülfür birlikte katkılanması sonucu üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ soğurma katmanından maksimum % 12,6 civarında verim elde edilebildi (W. Wang vd., 2014). Deneysel olarak elde edilen verim ile teorik olarak öngörülen verim arasındaki farkın azaltılabilmesi ve yüksek verimlere çıkılabilmesi için daha fazla bilimsel araştırmaların yapılması gerekmektedir.

1.2. Materyallerin Sınıflandırılması

Doğada bulunan malzemeler sahip oldukları özellikler bakımından sınıflandırılabilirler. Katıhal fiziğinde malzemeleri sahip oldukları elektriksel özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. Bu özellik malzemelerin sahip olduğu elektronik bant yapısı ile yakından ilgilidir. Doğadaki malzemeleri genellikle yalıtkan, yarıiletken ve iletken olarak gruplandırabiliriz. Bu tip malzemelere ait enerji-bant diyagramları şematik olarak Şekil 1.4'te verildi.



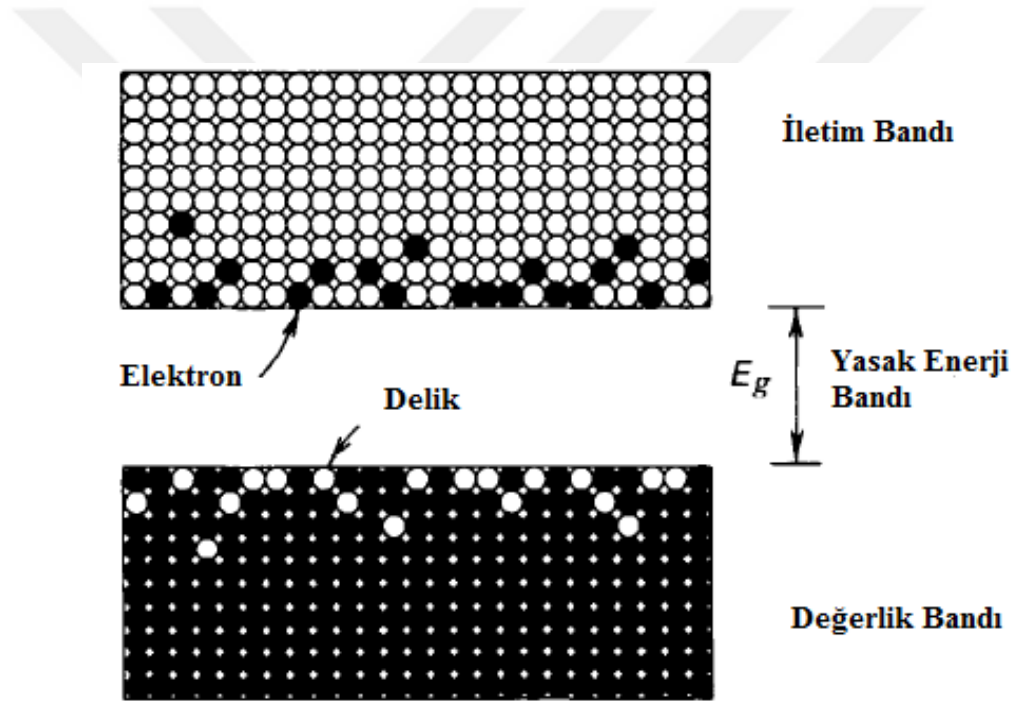
Şekil 1.4. Metal (iletken), yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin bant diyagramı

Şekil 1.4' te gösterildiği gibi malzemelerin sahip oldukları yasak bant aralıkları değişkenlik göstermektedir. Yalıtkan malzemelerdeki yasak enerji aralığı yarıiletken ve metallere göre çok daha büyük değerlere sahiptir ve çok az sayıda taşıyıcı ihtiva etmektedir. Dolayısıyla serbest yük taşıyıcıları iletim bandına geçemedikleri için iletme katkıda bulunamamaktadır. Bir yalıtkan malzemenin iletkenliğinin iyi olmaması bu nedenden kaynaklanmaktadır. Bir iletkende ise değerlik bandı ile iletim bandı adeta iç içe geçmiş durumdadır. Dolayısıyla yasak enerji aralığından bahsetmek mümkün değildir. Metallerde serbest elektronlar çok sayıda bulunmaktadır. Dışardan fazladan enerji uygulamaya gerek kalmadan elektronlar değerlik bandından iletim bandına geçip iletme katkıda bulunabilmektedir. Yarıiletken malzemeler ise iletkenlerden farklı ve yalıtkanlara

benzer bir yasak enerji aralığına sahiptir. Fakat bu yasak enerji aralığı yalıtkan malzemeler kadar büyük bir değere sahip değildir. Başka bir deyişle yarıiletkenler, yasak enerji aralığı bakımından yalıtkanlardan daha küçük, iletkenlerden daha büyük bir değere sahiptir.

1.2.1. Yarıiletkenlerin Bant Yapısı

Katıların kuantum teorisine göre izole edilmiş bir atomda elektronların sahip oldukları enerji seviyeleri kesiklidir. Bu enerji seviyelerine, Pauli dışarlama ilkesine göre spinleri ters yönlenmiş en çok iki elektron yerleşebilmektedir. Değerlik elektronların dizilimi sonucu oluşan enerji bandı değerlik bandı olarak tanımlanır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Yarıiletken malzemelerin değerlik ve iletim bant yapısı

Atomlardaki değerlik elektronlarının uyarılması sonucu kopan elektronların enerji seviyelerinden oluşan banda iletim bandı (E_c) adı verilmektedir. Değerlik bandının tavan enerji seviyesi (E_v) ile iletim bandının taban enerji seviyesi arasındaki enerji aralığı yasak enerji aralığı (E_g) olarak tanımlanmaktadır. Bu enerji aralığına karşılık gelen matematiksel ifade aşağıda ifade edilmiştir;

$$E_c - E_v = E_g \quad (1)$$

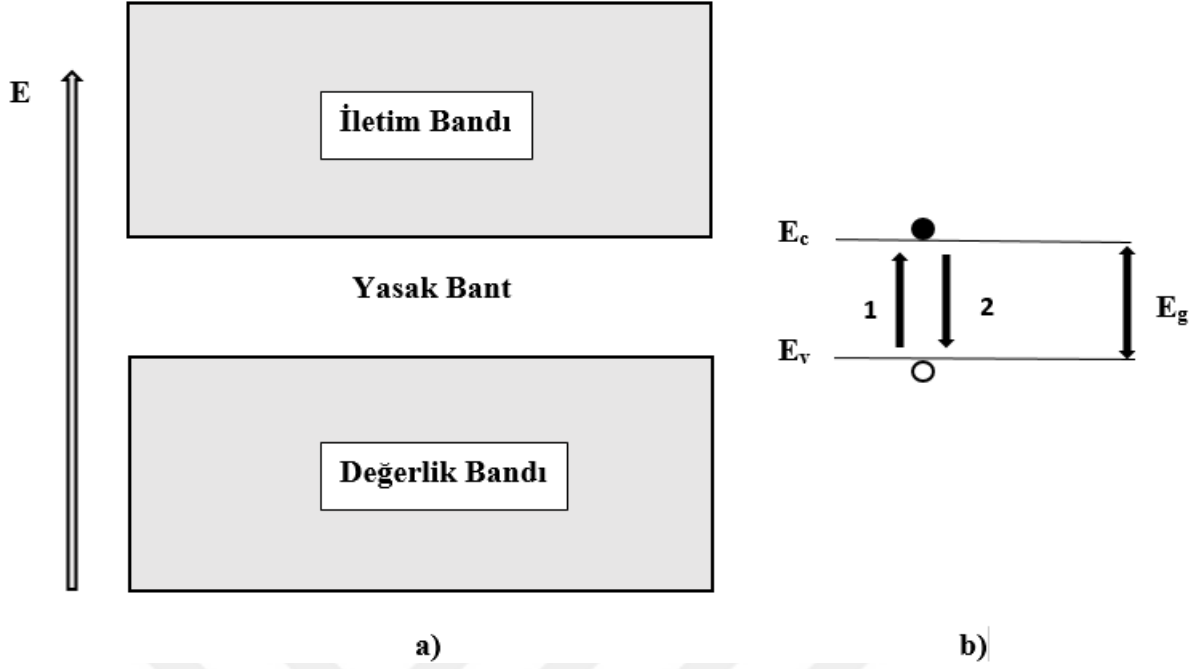
Özden yarıiletkenlerde yasak enerji aralığında herhangi bir yük taşıyıcısı bulunmamaktadır. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji genişliği atomların türüne ve oluşturdukları kimyasal bağ türüne göre değişkenlik göstermektedir. Yarıiletken malzemelerin yasak bant enerjisi 0,1-5 eV değerleri arası değişkenlik gösterebilmektedir (Caferov, 1998).

Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığına etki eden parametrelerden bir tanesi de sıcaklıktır. Yarıiletken malzemelerin sıcaklığının değişmesiyle sahip oldukları yasak enerji aralığı da değişim göstermektedir. Bu değişimin nedeni kristal örgüdeki atomların ısısal titreşim genliğinin ve atomlar arası uzaklığının büyümesidir. Atomlar arası mesafenin artması elektronun kendi üzerinde hissedeceği potansiyelin azalmasına dolayısıyla bant genişliğinin azalmasına yardımcı olacaktır. Bant genişliğinin sıcaklık ile değişimini ifade eden matematiksel bağıntı Varshni bağıntısı ile verilmektedir (Varshni, 1967);

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

$E_g(0)$, α ve β denklemdaki fitleme parametreleridir.

Sıcaklığın diğer bir etkisi kristaldeki atomlar arası bağların kopmasına ve kopan elektronunun serbest kalmasını sağlayabilmesidir. Atomik bağdan kopan elektronun yerinde bir boşluk meydana gelir ve oluşan bu boşluk delik olarak tanımlanmaktadır. Meydana gelen bu olay bir elektron-delik çiftinin oluşumuna (veya jenerasyonuna) sebebiyet vermektedir. Bu olayın sonucunda iletim bandında serbest bir elektron, değerlik bandında ise serbest bir delik oluşmaktadır. Yarıiletken malzemedeki gerçekleşen bu fiziksel olayın tam tersinin gerçekleşmesi de mümkündür. Ters olayda elektron-delik çifti birleşmesi (rekombinasyonu) sonucu serbest taşıyıcılar ortadan kaybolur.



Şekil 1.6. Özden bir yarıiletkenin enerji bantlarının (a) ve enerji bant diyagramlarının şematik gösterimi (Caferov, 1998).

Şekil 1.6'da yarıiletken bir malzemedeki değerlik ve iletim bantları arasındaki elektronik çiftinin oluşumu veya rekombinasyonu 1 ve 2 numaralı geçişlerde açıkça gösterilmektedir. Bahsedilen geçişler sadece termal yollarla değil aynı zamanda ışık, elektrik alanı, basınç vb. etkiler sayesinde de gerçekleşebilmektedir. Yarıiletken malzemelerde yük taşınımı elektron ve deliklerle gerçekleşmektedir. Dolayısıyla malzemede oluşan akımda hem elektronların hem de deliklerin katkısı vardır. Yarıiletken malzemeler özden (saf) ve katkılı olmak üzere iki sınıfta incelenebilir.

1.2.2. Özden Yarıiletkenler

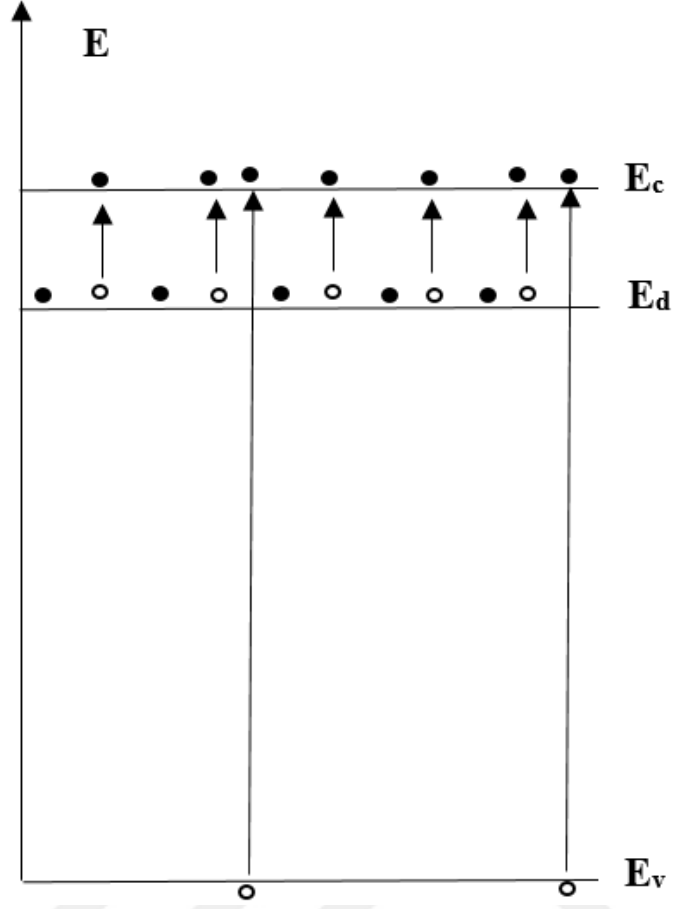
Özden yarıiletkenler yarıiletken teknolojisi uygulamalarında en çok kullanılan yarıiletken malzeme çeşidi olup, periyodik cetvelin IV. grup elementleri olan Si ve Ge bu tip yarıiletkenlere gösterilebilecek en güzel örneklerdir. Bu malzemeler kovalent bağ yapısına sahip olup, kübik yapı şeklinde kristalleşmektedir. Bu tip malzemeler yeterli bir dış uyarıcı ile uyarıldığı zaman, değerlik bandındaki bir elektron kazandığı enerji ile beraber yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına geçebilir ve arkasında bir serbest delik bırakır. Değerlik bandındaki elektron deliği başka elektronlar tarafından işgal edilerek,

deliklerin hareketi sağlanmış olur. Özden yarıiletkenlerde iletim bandına atlayan her elektron arkasında bir delik bıraktığından serbest yük taşıyıcıları olan elektronların ve deliklerin sayısı birbirine eşittir.

1.2.3. Katkılı Yarıiletkenler

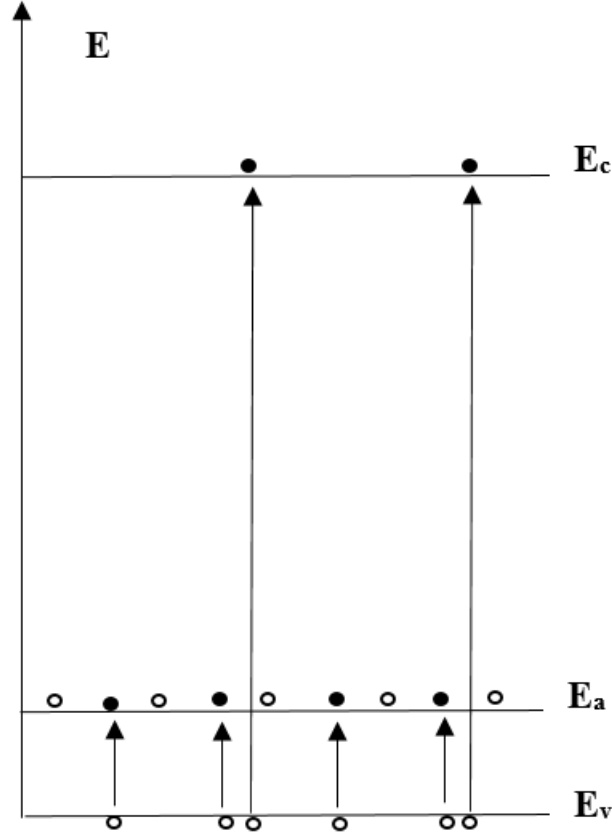
Katkılı yarıiletkenler sahip olduğu iletkenliği içerdiği katkılara bağlı olan yarıiletken malzemelerdir. Yapılan katkı çeşidine göre malzemenin içindeki çoğunluk taşıyıcı tipi değişiklik göstermektedir. Çoğunluk taşıyıcısına göre n-tipi veya p-tipi yarıiletken olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tip iletkenler, iletkenliği kontrollü bir şekilde arttırmak için özden yarıiletken malzemeye katkılama (doping) işlemi yapılarak elde edilmektedir. p ve n tipi malzemelerin temelinde mono kristal yapıdaki özden yarıiletkenler bulunmaktadır. Bu yarıiletken malzemelere belli teknikler yardımıyla katkılandırma yapılması sonucu malzemelerin taşıyıcı tipi ve konsantrasyonu değiştirilmektedir. Katılan maddeye göre yarıiletken malzeme p veya n tipi halini alır (katkılama sonucu elde edilen malzemenin çoğunluk taşıyıcısı elektronlar ise n-tipi, delikler ise p-tipi olarak sınıflandırılır).

Yarıiletkenlerde elektron veren katkı atomlarına verici veya donör denir. İletkenliği verici katkısıyla karakterize edilen yarıiletken malzemelere n-tipi yarıiletken malzemeler denir. Bu tip yarıiletken malzemelerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar, azınlık taşıyıcıları ise deliklerdir. Donör tipi katkılama, yarıiletken malzemenin içinde iletim bandına yakın izin verilmiş enerji düzeyinin (E_d) oluşmasına sebep olur (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Donör tipli yarıiletken malzemelerin enerji-band yapısı

Yarıiletkenlerde elektronları alan katkı atomlarına alıcı veya akseptör atomları denir. Benzer şekilde iletkenliği alıcı atomları ile karakterize edilen yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir. Bu tip yarıiletken malzemelerde çoğunluk yük taşıyıcıları delikler, azınlık taşıyıcıları ise elektronlardır. Akseptör tipli katkı sonucu yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı içinde değerlik bandına yakın izinli enerji seviyesi (E_a) oluşur (Şekil 1.8) (Caferov, 1998).



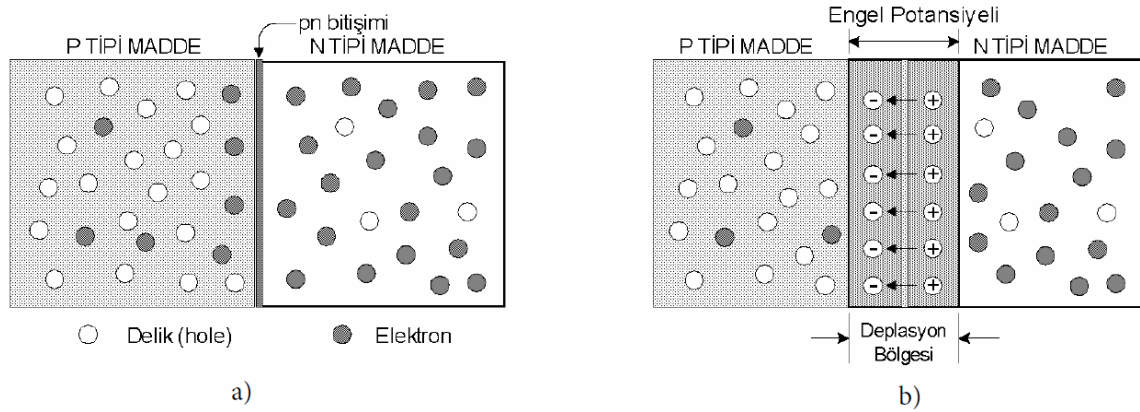
Şekil 1.8. Akseptör tipli yarıiletken malzemelerin enerji-band yapısı

1.2.4. p-n Eklemi

Bir p-tipi ve n-tipi yarıiletken malzemenin bir araya getirilmesiyle elde edilen yapıya p-n eklemi (kavşağı) adı verilir. Bu yapıda kullanılan n-tipi ve p-tipi malzemeler aynı maddeden yapılmış ise bu yapılar homo eklem, farklı malzemeler kullanılarak elde edilmiş ise hetero eklem olarak tanımlanmaktadır. p-n eklemleri yarıiletken teknolojisinde kullanım alanlarının çeşitliliği bakımından önemli bir yere sahiptir.

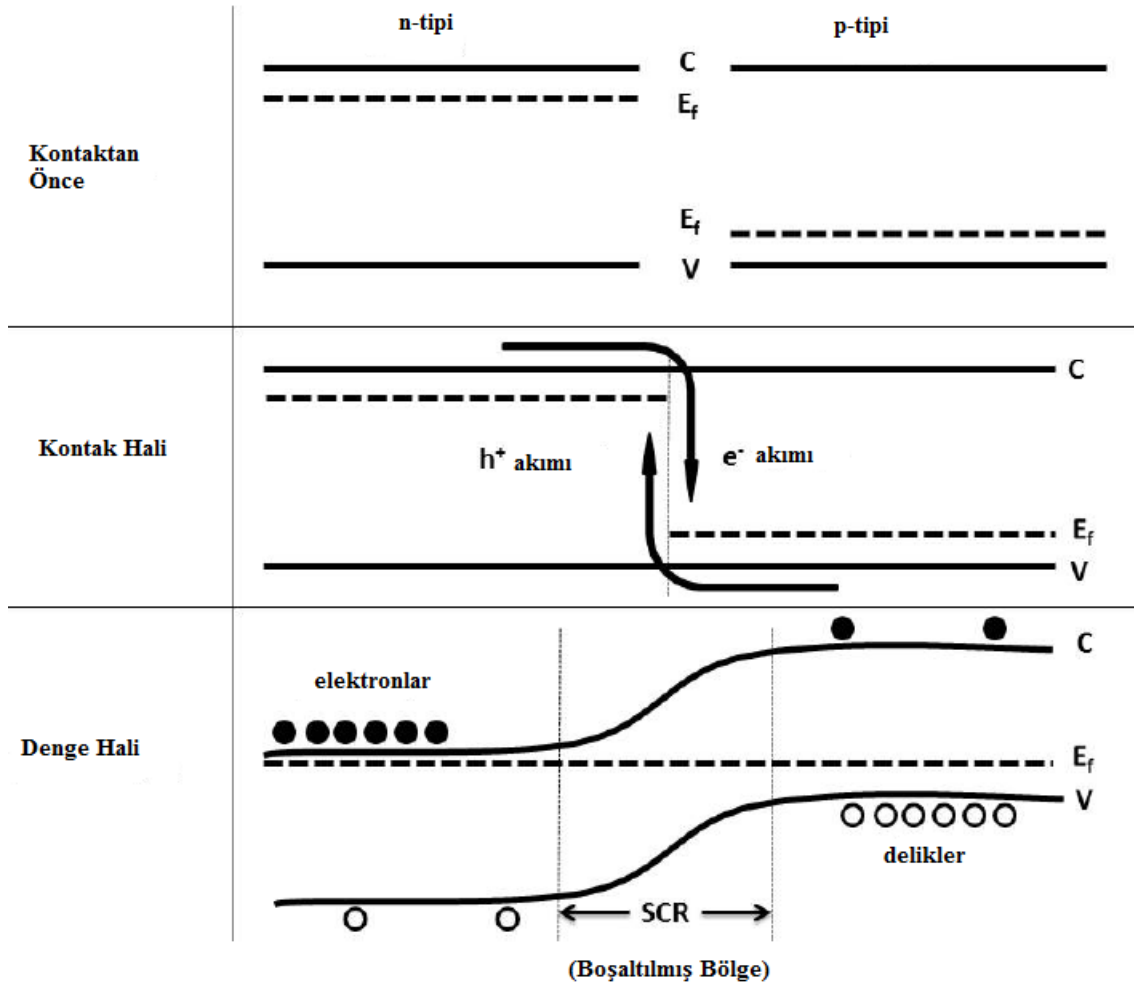
Şekil 1.9'da p-n eklemin şematik bir gösterimi verilmektedir. p-tipi ve n-tipi yarıiletken malzemeler bir araya getirildiği zaman, n-tipi tarafında bulunan çoğunluk taşıyıcıları (elektronlar) p-tipi tarafına difüz etmeye başlayacaktır. Aynı durum p-tipi tarafındaki çoğunluk taşıyıcıları (delikler) içinde geçerli olacaktır. n-tipi tarafındaki elektronlar difüz edip p-tipi tarafına geçtikçe arkalarında pozitif yüklü iyonlaşmış atomlar bırakacaktır. p-tipi tarafındaki pozitif yüklü delikler n-tipi tarafa difüz ettikçe arkalarında negatif yüklü iyonlara sahip atomlar bırakacaktır. Geride kalan pozitif ve negatif iyonlar

arasında belli bir elektrik alan oluşmaktadır. Sabit negatif ve pozitif iyonlarının yakınında bulunan serbest elektron ve delikler oluşan elektrik alanı sayesinde sırasıyla pozitif ve negatif iyonlara doğru çekilecektir. Bir taraftan yoğunluk taşıyıcılarının gradyanı yüzünden oluşan difüzyon akımı, diğer taraftan iyonlaşmış atomlar arasındaki elektrik alanı yüzünden meydana gelen sürüklenme akımı termal dengeye ulaşana kadar devam eder ve denge anında net akımın sıfır olmasını sağlarlar. Pozitif ve negatif iyonlarının kutuplaşması sonucu p tarafı ile n tarafı arasında serbest yüklerin hiç olmadığı bir bölge oluşur. Bu bölge boşaltılmış bölge (deplasyon bölgesi) olarak adlandırılmaktadır.



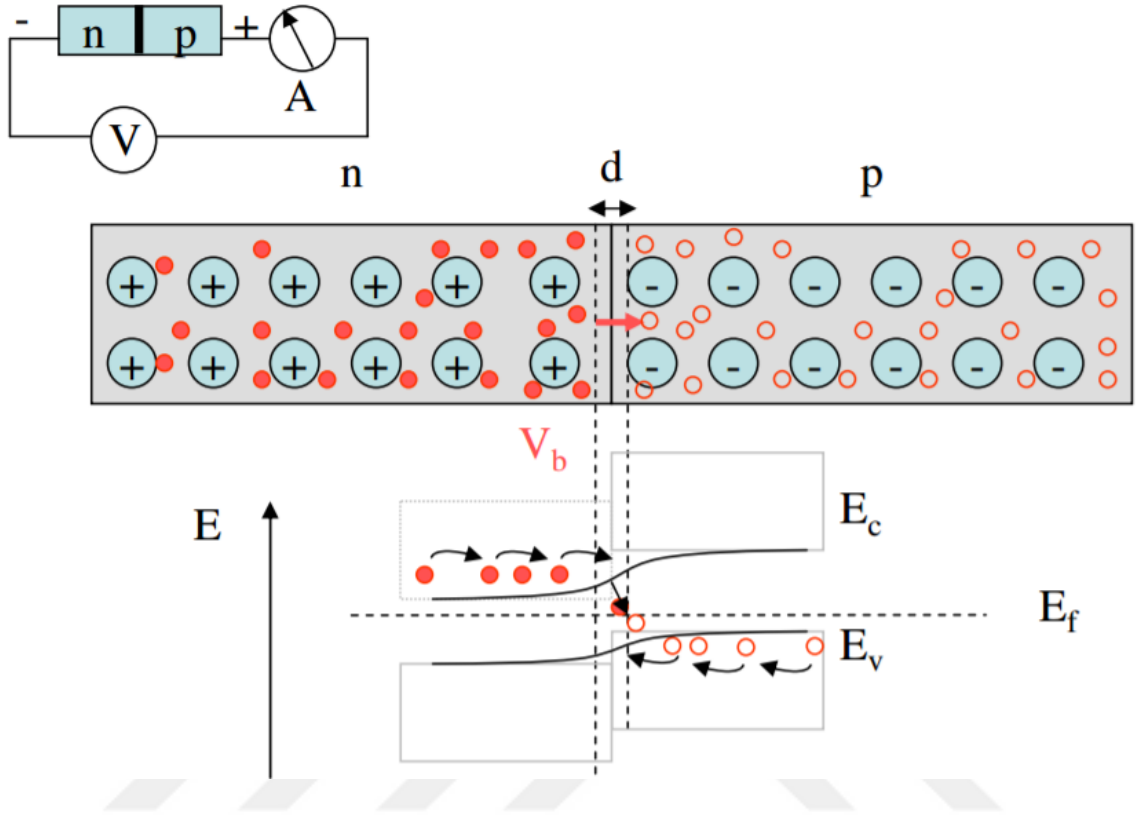
Şekil 1.9. Temas haline getirilen p-n eklemi (a) ve denge halinin şematik gösterimi (b) (URL-2, 2016).

p-n eklemindeki asıl olan işlevsellik, eklem bölgesinde gerçekleşen enerji düzeylerindeki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Eklemin her iki tarafındaki düzeylerin pozisyonlarını kontrol eden olgu, düzgün bir kimyasal potansiyelin gerekliliğinden ileri gelmektedir. Boşaltılmış tabakanın n-tarafındaki pozitif yüklü iyonlar ve p-tarafındaki negatif yüklü iyonlar, elektron enerji düzeylerinin n kenarında azalmasına ve p kenarında ise artmasına sebebiyet verir. Şekil 1.10'da p-n eklemi oluşum esnasında gerçekleşen fiziksel olaylar ve enerji seviyelerinin değişimi özetlendi.



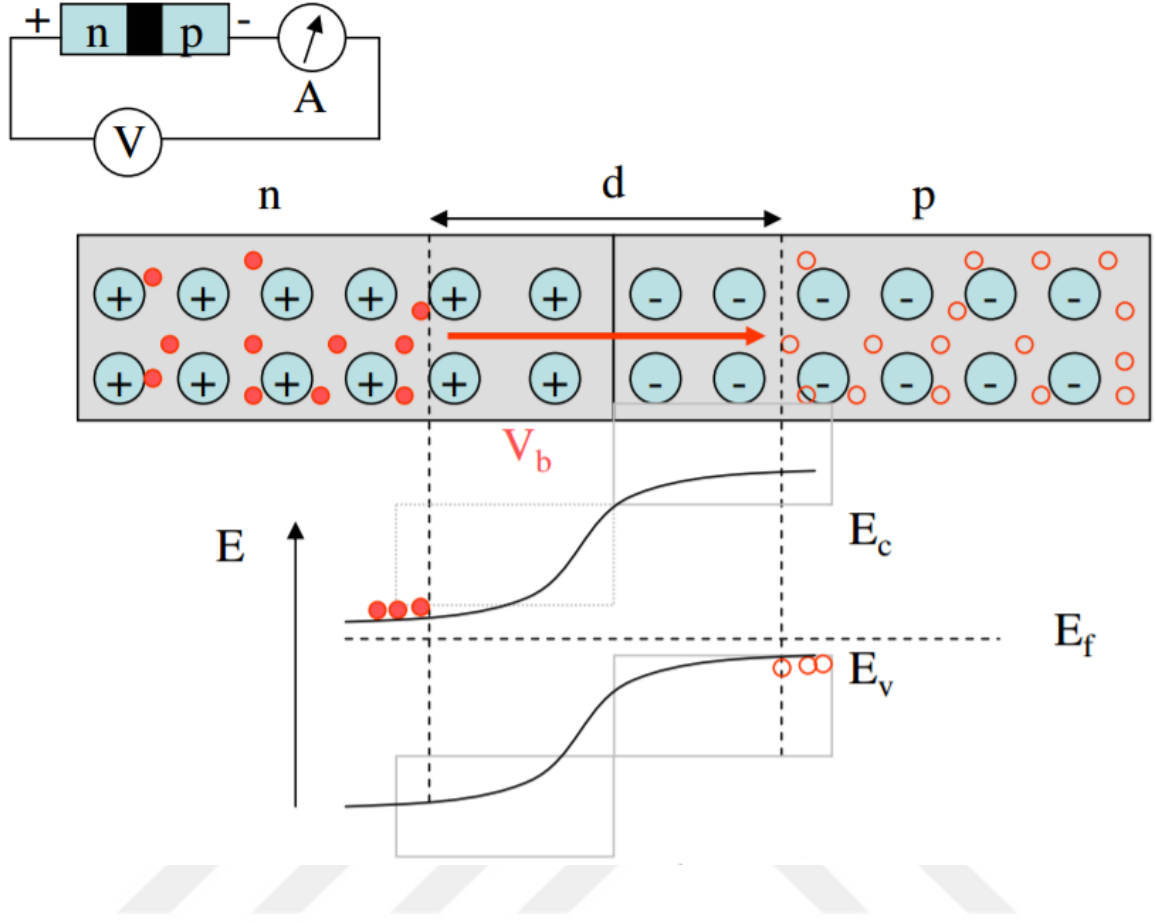
Şekil 1.10. p-n eklemine oluşum aşamasındaki enerji düzeylerinin değişimi ve denge hali (Rajeshmon, 2013).

p-n eklemlerinin gelişen elektronik sektöründe birçok uygulaması mevcuttur. Özellikle p-n eklemine ön ve geri beslenmesiyle p-n eklemine boşaltılmış tabakasında gerçekleşen fiziksel olaylar, bu yapıların uygulama alanlarını genişletmektedir. Bu bölgenin genişliği dış bir elektrik alan (ön ve geri besleme) ile daraltılabilir veya genişletilebilir. Bu yüzden p-n eklemleri gerilime bağlı bir direnç devresi olarak kullanılabilir. Eğer pozitif bir dış gerilim p tarafından n tarafına doğru uygulanırsa ön besleme yapılmış olur. Bunun sonucunda p-n eklemine oluşan elektrik alanın tersi yönünde bir elektrik alanı uygulandığı için net elektrik alanı küçülmeye başlar. Dolayısıyla boşaltılmış bölgenin genişliği daralır ve aradaki direnç azalır.



Şekil 1.11. p-n eklemde ön besleme ile gerçekleşen fiziksel olgular(URL-3, 2016).

Eğer negatif bir dış gerilim p tarafından n tarafına doğru uygulanırsa geri besleme yapılmış olur. Uygulanan dış elektrik alan ile p-n eklemde oluşan elektrik alan aynı yönde olur ve net elektrik alan büyür. Dolayısıyla boşaltılmış bölge genişler ve direnç artar.

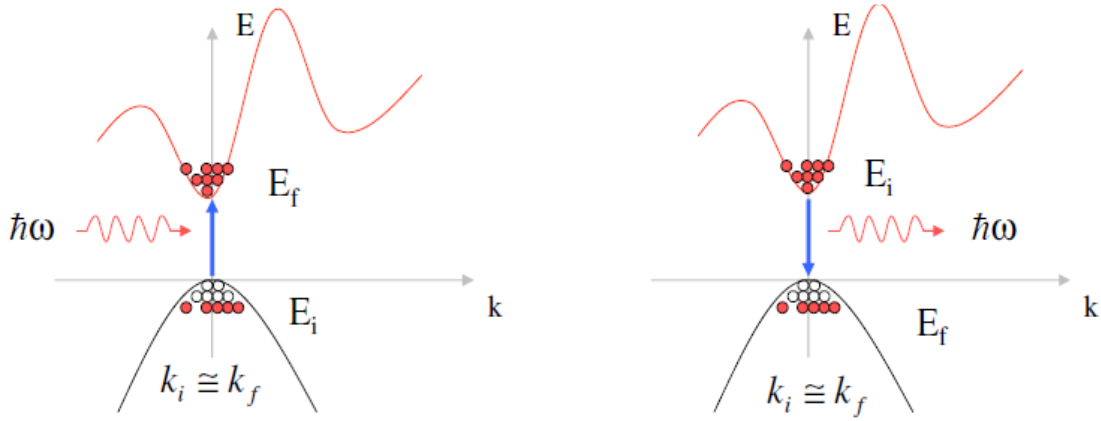


Şekil 1.12. p-n eklemünde geri besleme ile gerçekleşen fiziksel olgular (URL-3, 2016).

1.2.5. Doğrudan ve Dolaylı Geçişler

Yarıiletken malzemeler elektromanyetik ışımaya bırakıldığında zaman, gelen elektromanyetik dalga ile etkileşime girmektedirler. Gelen fotonun yarıiletken malzeme tarafından soğurulabilmesi için foton enerjisinin malzemenin sahip olduğu yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha büyük olması gerekmektedir. Gelen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından daha küçük değerlere sahip olduğu zaman yarıiletken malzemede bulunan atomlarla çok az bir şekilde etkileşir ve malzemenin içinden geçerek elektron-delik çifti oluşturmadan yapıdan ayrılır. Fakat gelen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük değerlere sahip olduğunda, fotonun enerjisi elektron tarafından soğurulur ve değerlik bandındaki bir elektronun iletim bandına geçişine neden olur. Bu olayın sonucunda elektron, değerlik bandında boşluk bırakarak elektron-delik çiftinin oluşmasını sağlar. Sürekli bir spektruma sahip elektromanyetik dalga yarıiletken bir malzeme üzerine gönderildiğinde, soğurmanın tam başladığı andaki fotonun enerjisi

yarıiletken malzemenin sahip olduğu yasak bant aralığıyla ilgili bilgi vermektedir. Değerlik bandından koparılan bir elektronun iletim bandına geçişi iki farklı şekilde gerçekleşebilmektedir. Değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu aynı k (dalga vektörü) değerinde olan bir yarıiletken, direkt bant yapılı yarıiletken olarak tanımlanır ve elektronun bantlar arası geçişi banttan banda (band to band) geçiş olarak tanımlanır. Şekil 1.13'te görüldüğü gibi soğurma ve ışıma geçişlerinde k_i (değerlik bandı dalga vektörü) ve k_f (iletim bandı dalga vektörü) değerleri aynı olduğu için momentum korunmaktadır.



Şekil 1.13. Direkt bant yapılı yarıiletken malzemelerde soğurma (sol) ve ışıma (sağ) geçişleri (URL-4, 2016).

İletim ve değerlik bantları arasındaki geçişlerde elektronların sahip olduğu k değerleri aynı olduğundan momentumun korunumu için üçüncü bir parçacığa (fonon) ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu tip geçişli yarıiletken malzemeler güneş pili uygulamalarında aranan bir özelliğe sahip olduklarından tercih edilen malzemelerin başında gelmektedir. Doğrudan geçişli malzemelerde enerji ve momentum korunumunun matematiksel ifadesi;

Enerjinin korunumu:

$$E_i + \hbar\omega = E_f \quad (3)$$

Momentum korunumu:

$$\hbar k_i + \hbar q = \hbar k_f \quad (4)$$

şeklinde verilmektedir. Bu denklemlerde q foton dalga vektörü, ω foton frekansı ve k elektronun dalga vektörünü temsil etmektedir.

Doğrudan geçişli yarıiletken malzemelerin soğurma katsayısı α ,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

bağıntısından yararlanılarak bulunmaktadır. Bu denklemde A bir sabit ve E_g yasak enerji aralığıdır. Bu bağıntı kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre grafiği çizdirildiğinde lineer bir değişim göstermesi beklenmekte ve $h\nu$ eksenini kestiği nokta yardımıyla yasak enerji aralığı yaklaşık olarak saptanmaktadır.

Optik geçişlerden diğer bir tanesi ise dolaylı (indirekt) geçişlerdir. Böyle geçişlere sahip yarıiletken malzemelerde iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu farklı k dalga vektörlerine sahiptir (örneğin Si, Ge). Dolaylı bant aralığından dolayı iletim ve değerlik bandına geçiş yapan elektronun geçiş sonrası sahip olduğu k değeri farklı bir değere sahip olmaktadır. Momentumun korunumu için üçüncü bir parçacığa (fonon) ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden optik geçişler verimli değildir. Böyle bir bant yapısına sahip bir yarıiletken malzemeye ait soğurma ve ışıma geçişleri Şekil 1.14'te gösterilmektedir. Enerji ve momentum korunumu ile ilgili matematiksel bağıntılar;

Enerjinin korunumu:

$$E_i + \hbar\omega = E_f \quad (6)$$

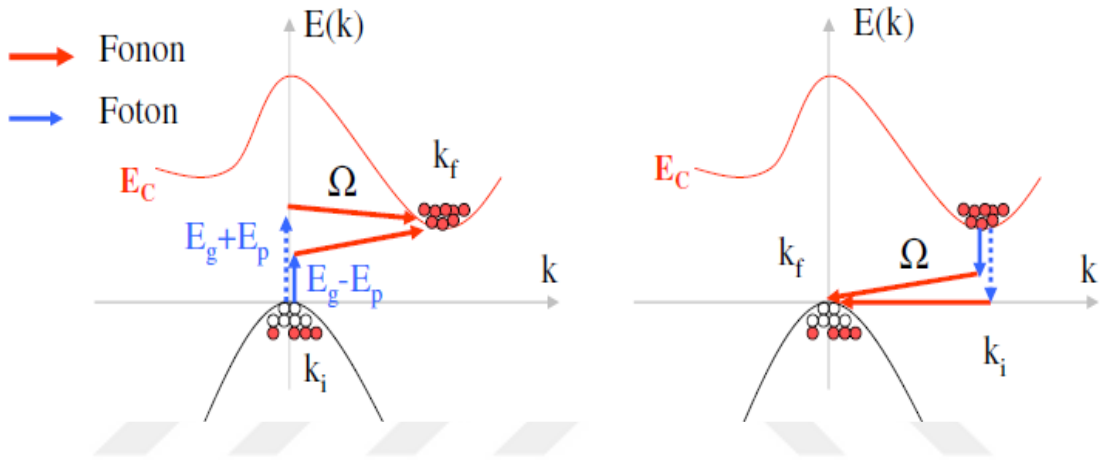
Momentum korunumu:

$$\hbar k_i + \hbar q \pm \hbar\Omega = \hbar k_f \quad (7)$$

6 ve 7 nolu denklemlerde \mathbf{q} foton dalga vektörünü, ω foton frekansını, \mathbf{k} elektron dalga vektörünü ve $\mathbf{\Omega}$ fonon dalga vektörünü temsil etmektedir. Dolaylı geçişe sahip yarıiletken malzemelerdeki soğurma katsayısı,

$$\alpha_{hv} = A^* (hv - E_g \pm \hbar\Omega)^2 \quad (8)$$

bağıntısı ile elde edilmektedir.



Şekil 1.14. İndirekt bant yapılı yarıiletken malzemelerde soğurma (sol) ve ışıma (sağ) geçişleri (URL-4, 2016).

1.2.6. Yarıiletken Malzemeler

Yarıiletken malzemeleri elementel ve birleşik malzemeler olarak iki ayrı sınıfta inceleyebiliriz. Periyodik tablonun IVA grubunda bulunan Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) en iyi bilinen elementel yarıiletken malzemelerdir. Birleşik yarıiletkenler ise genellikle III-V ve II-VI grubu elementlerin birleşimi şeklinde oluşturulabilmektedir. Tablo 1’ de yaygın olarak kullanılan elementel ve birleşik yarıiletken malzemelerin listesi ve bu yarıiletkenlere ait yasak enerji aralıkları ve örgü parametreleri verildi.

Si elementi yarıiletken teknolojisinde en çok kullanılan yarıiletken malzemelerin başında gelmektedir. Elementel yarıiletken malzemeler, genel olarak elmas yapıda kristalleşmiş tek tip atomlardan oluşmaktadır. Si elementinin en son kabuğunda çiftlenmemiş dört elektron bulunmaktadır. Geri kalan elektronlar ise çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlıdır. Bir Si kristalinde, her bir Si atomu en yakın komşusu olan dört Si atomu

ile bağ yapar ve her bir bağ iki elektron ihtiva eder. Bu şekilde elektronların ortak kullanılması sonucu oluşan bağa kovalent bağ denir.

Birleşik yarıiletkenler iki, üç ve hatta daha fazla farklı tipteki atomların bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Bu yapıların genellikle çinko sülfür (Zinc blende) veya hekzagonal (Wurtzite) yapıda kristalleştikleri görülmektedir. Birden fazla farklı elementten oluşabilen yapılar olan ikili, üçlü, dördü ve hatta daha karmaşık yapılar değişik elementlerin kullanımına olanak sağlamaktadır. Örneğin CuInSe_2 yapısında, In elementinin yerine Zn ve Sn ile yer değiştirmesiyle $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ yapısının oluşumu sağlanabilmektedir.

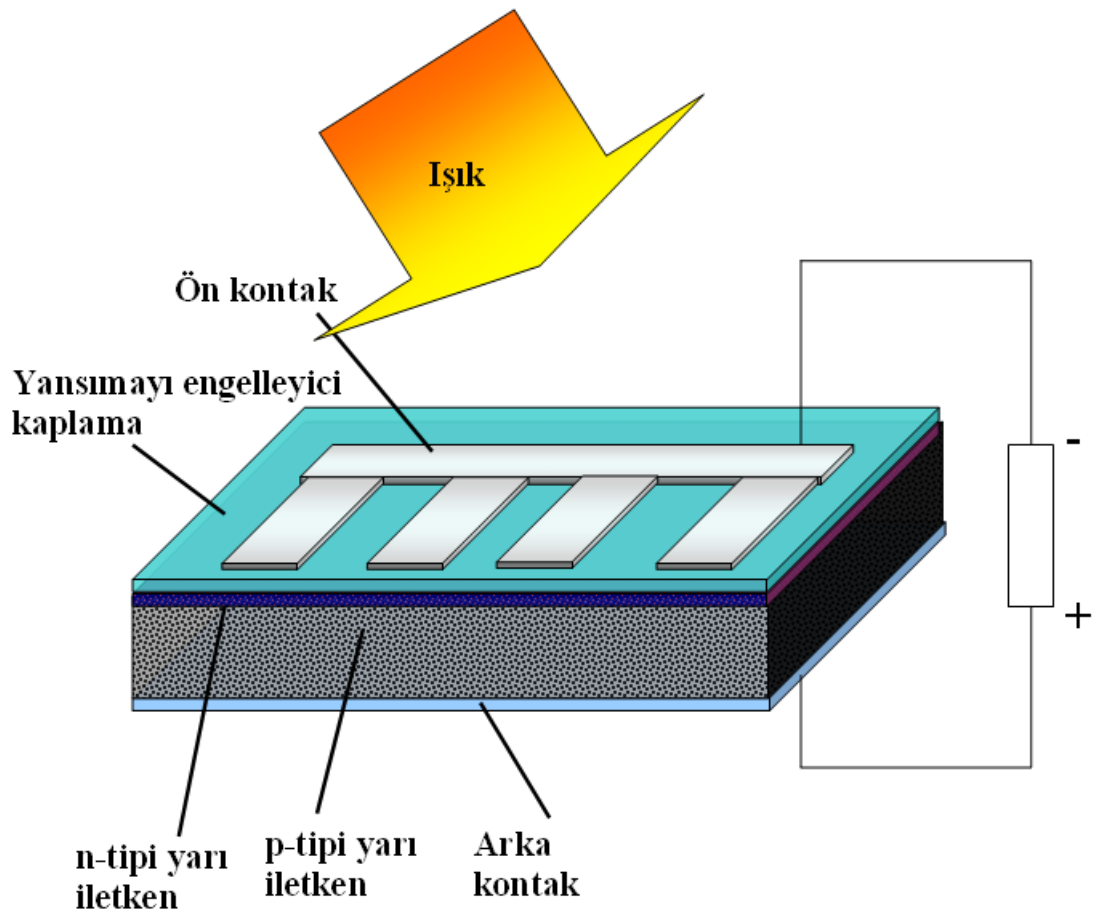
Tablo 1.1. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralıkları ve örgü parametreleri (URL-5, 2008).

Yarıiletken Malzeme	Yasak Enerji (eV)	Örgü Parametreleri (nm)
Si	1,12	$a = 0,543$
Ge	0,67	$a = 0,564$
AlP	2,50	$a = 0,546$
AlAs	2,12	$a = 0,566$
GaP	2,26	$a = 0,545$
GaAs	1,42	$a = 0,565$
InP	1,34	$a = 0,586$
ZnO	3,30	$a = 0,325$ $c = 0,52$
CdS	2,42	$a = 0,416$ $c = 0,675$
CdTe	1,50	$a = 0,648$
$\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS)	1,0-1,70	$a = 0,56 - 0,58$ $c = 1,10 - 1,15$
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)	1,40-1,50	$a = 0,54$ $c = 1,08$

1.2.7. Güneş Pili

Güneş pili hücresi opto-elektronik bir yarıiletken aygıt olup, fotoelektrik etki prensibine dayalı çalışan ve üzerine düşen güneş ışınlarını elektrik sinyaline dönüştüren bir

cihazdır. Çalışma prensibi önceki bölümlerde bahsedilen p-n eklemine dayanmaktadır. Gelen güneş ışığının hücre içindeki soğurma katmanı tarafından soğurulması sonucu elektron delik çifti oluşur. p-n eklemine oluşan elektron-delik çifti, devrede belli potansiyelin oluşmasına sebebiyet verir. p-n eklemine her iki tarafına konulan kontaklar sayesinde gerekli olan elektriksel ölçümler alınabilmektedir. Fakat bu kontaklar aynı zamanda güç kaybına da neden olabilmektedir. İnce film güneş pillerinin yapısını ve katman sıralamasını gösteren temsili görüntü Şekil 1.15'te verildi.



Şekil 1.15. İnce film güneş pilinin kesit alanı

1.2.8. Güneş Pili Parametreleri

Güneş pili hücresi karakterizasyonunu bazı önemli parametrelerin incelenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bunlardan bazıları, bir güneş hücresine ait I-V ölçümü sonucu elde

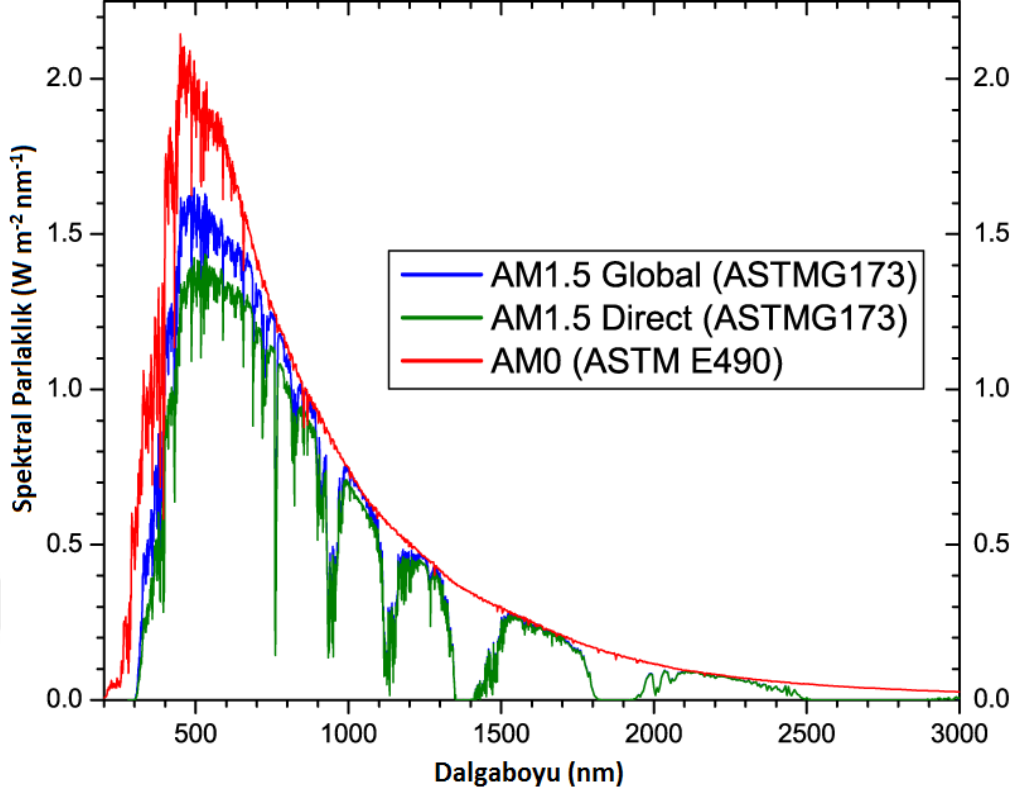
edilen kısa-devre akımı (I_{sc}), açık-devre gerilimi (V_{oc}), güneş pili verimi vb. Bu bölümde bu parametreler kısaca özetlenecektir.

1.2.8.1. Güneş Radyasyonu

Foton, güneş tarafından salınan temel bir parçacık olup değişken bir enerjiye ve sabit bir hıza sahiptir. Güneş ışınları, ışığın sahip olduğu dalga karakterini sergilemektedir. Sahip oldukları enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (9)$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıda, c ışık hızı (2.998×10^8 m/s), h Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) ve λ gelen ışığın dalga boyunu temsil etmektedir. Güneş tarafından salınan ve yeryüzüne ulaşan fotonların sahip olduğu dalga boyu yaklaşık olarak 100 nm ile 10^4 nm arasında değişkenlik göstermektedir. Bu dalga boylarına karşılık gelen enerji aralığı ise 12,4 eV-0,124 eV arasında değişmektedir. Güneş tarafından gönderilen elektromanyetik dalgaların bir kısmı yeryüzüne ulaşmadan ozon tabakası, su buharı, oksijen vb. diğer moleküller tarafından soğurulma ve saçılmaya uğratılmaktadır. Dolayısıyla güneş tarafından gönderilen elektromanyetik ışık spektrumu ile yeryüzüne ulaşan spektrum arasında bazı farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Şekil 1.16'da güneşin yaymış olduğu elektromanyetik spektrum ile AM1.5 ışınım spektrumları gösterilmektedir. AM1.5 spektrumu, gelen elektromanyetik dalganın bahsi geçen maddelerle (ozon tabakası, su buharı vb.) etkileşmesi sonucu oluşmaktadır.



Şekil 1.16. AM0 ve AM1.5 elektromanyetik spektrumu

Güneş pili uygulamalarında önemli olan parametrelerden biri de güneş ışığının gelme açısıdır. Güneş pilinin sahip olduğu opto-elektronik özellikler standart bir spektrum olan AM1.5 kullanılarak karakterize edilmektedir. AM (Air Mass) bir elektromanyetik dalganın atmosfer boyunca aldığı yolun bir ölçüsüdür. Elektromanyetik dalganın atmosfer içinde hareketi boyunca emilim veya saçılım sonucu kaybettiği güç hakkında nicel bir bilgi vermektedir. AM şu şekilde tanımlanabilir:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (10)$$

θ , gelen güneş ışığının dünyanın normaliyle yaptığı açıyı temsil etmektedir. Güneş ışını dünya yüzeyine dik açıyla geldiği zaman AM1 olur. Dünya yüzeyi için standart olarak kullanılan spektrum ise AM1.5'tur. Birim yüzey alana gelen ışık şiddetinin 1000 W/m^2 olması için θ açısının $48,2^\circ$ olması gerekmektedir. Bu spektrum, üretilen güneş pili hücrelerinin standart bir şekilde karakterize edilebilmesi için normalize edilmiş bir

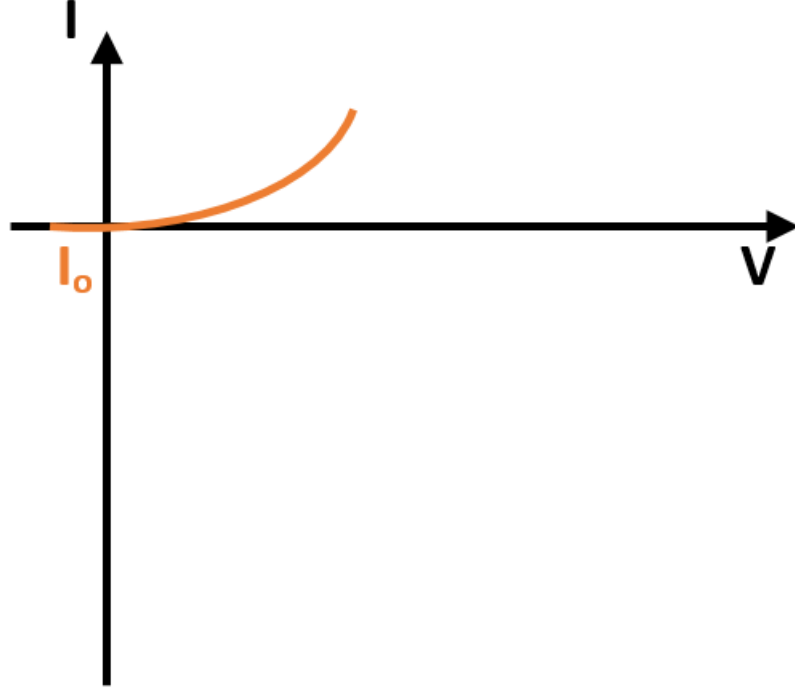
spektrumdur. Güneş pili hücrelerinin göstermiş olduğu opto-elektronik özelliklerin sertifikasyonu standart test ölçümleri sonucunda yapılmaktadır. Bu test ölçümleri 1000 W/m² güç ve güneş hücre sıcaklığının 25 °C olduğu AM1.5 spektrumu ortamında gerçekleştirilmektedir.

1.2.8.2. Akım-Gerilim Karakteristiği

Güneş piline ait akım-gerilim (I-V) karakteristiğini anlayabilmek için öncelikle basit bir diyoda ait I-V karakteristiğinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Diyot, bir p-n eklemının her iki tarafından omik kontak alınarak elde edilir. Bir diyottaki I-V karakteristiğini ifade eden bağıntı;

$$I(V) = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (11)$$

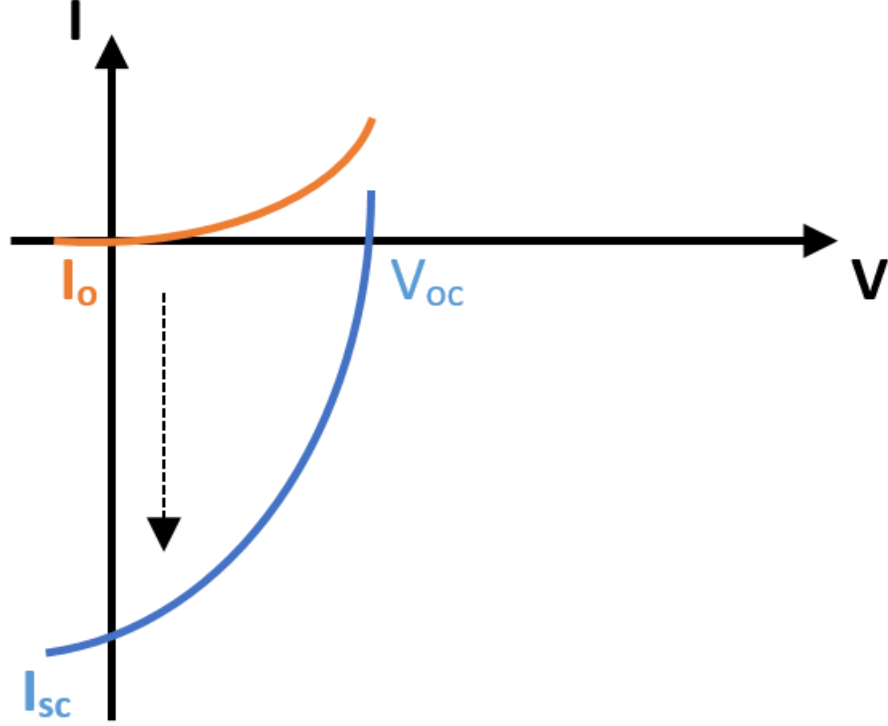
şeklinde ifade edilmektedir. Bu denklemde , I diyottaki net akımı, I_0 ters-besleme doyum akımını, V uygulanan gerilimi, n idealite faktörünü, k Boltzmann sabitini ve T ise sıcaklığı temsil etmektedir. Bir diyoda ait akım-gerilim karakteristiğini gösteren devre ve grafik Şekil 1.17' de temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.17. Standart bir diyoda ait I-V karakteristiği

Bir diyotun sahip olduğu idealite faktörü (n), I-V değişim grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır. İdeal bir p-n eklemde, idealite faktörünün 1 civarında olması beklenir. Ancak, idealite faktörü değişik rekombinasyon mekanizmalarından dolayı 1'den büyük değerler olabilir. Güneş pillerinde, idealite faktörü hesaplanarak akım mekanizmaları detaylı olarak tartışılabilir.

Güneş pillerinin yapıları basitçe bir p-n eklemde oluşan diyotlara benzer. p-n ekleminden farklı olarak, eklemde bir tarafı (p-tarafı) ışık soğurma tabakası olarak kullanılır. Diyottaki akım denklemine ek olarak soğurulan ışığın oluşturduğu akımın da (I_L) bir katkısı olacaktır. I_L akımı, bir diyoda ait I-V grafiğinde akım ekseninin eksi yönde ötelenmesine neden olur. Şekil 1.18'de karanlık ve ışık altına ölçülen güneş pilinin karakteristik I-V eğrisi verilmektedir.



Şekil 1.18. Karanlık ve ışık altında güneş piline ait I-V eğrisi

Güneş pilinin I-V karakteristik değişimini veren ifade, diyot yasasında kullanılan denklemin üzerinde değişiklik yapılması sonucu elde edilir. Diyoda ait formüle, ışık etkisiyle oluşan akımın katkısı eklenerek yeni bir ifade elde edilir. Dolayısıyla güneş pilinin I-V değişimi denklem (12) ile verilir:

$$I(V) = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - I_L(V) \quad (12)$$

1.2.8.3. Kısa-Devre Akımı

Bir güneş pilinde her iki ucunun kısa devre edilmesi (iki ucu arasındaki direnç sıfır) sonucu devreden geçen akım (I_{sc}) olarak tanımlanmaktadır. Başka bir deyişle, güneş hücresinin veya panelinin uçları arasındaki gerilimin sıfır olduğu durumda devreden geçen akım olarak tasvir edilmektedir. Matematiksel formül olarak $I_L(0)$ olarak

tanımlanabilmektedir. Kısa devre akımına etki eden belli başlı etmenler: ışık şiddeti, hücrenin optik özellikleri, p-n eklemının kalınlığı vb. (Luque ve Hegedus, 2011).

1.2.8.4. Açık-Devre Gerilimi

Güneş hücre analizlerindeki önemli parametrelerden birisi de açık devre gerilimidir (V_{oc}). Açık devre gerilimi, güneş hücresinin veya panelinin artı ve eksi uçları arasında herhangi bir yük yok iken ölçülen devre gerilimidir. Açık devre gerilimi ölçümü esnasında net akım sıfırdır ($I=0$) ve açık devre gerilimi denklem (13)'te gösterildiği gibi hesaplanabilir:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (13)$$

Denklemdaki I_0 akımı güneş hücresindeki rekombinasyonlara bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Dolayısıyla, açık devre geriliminin büyüklüğü hücrenin içindeki rekombinasyonlara bağlılık göstermektedir.

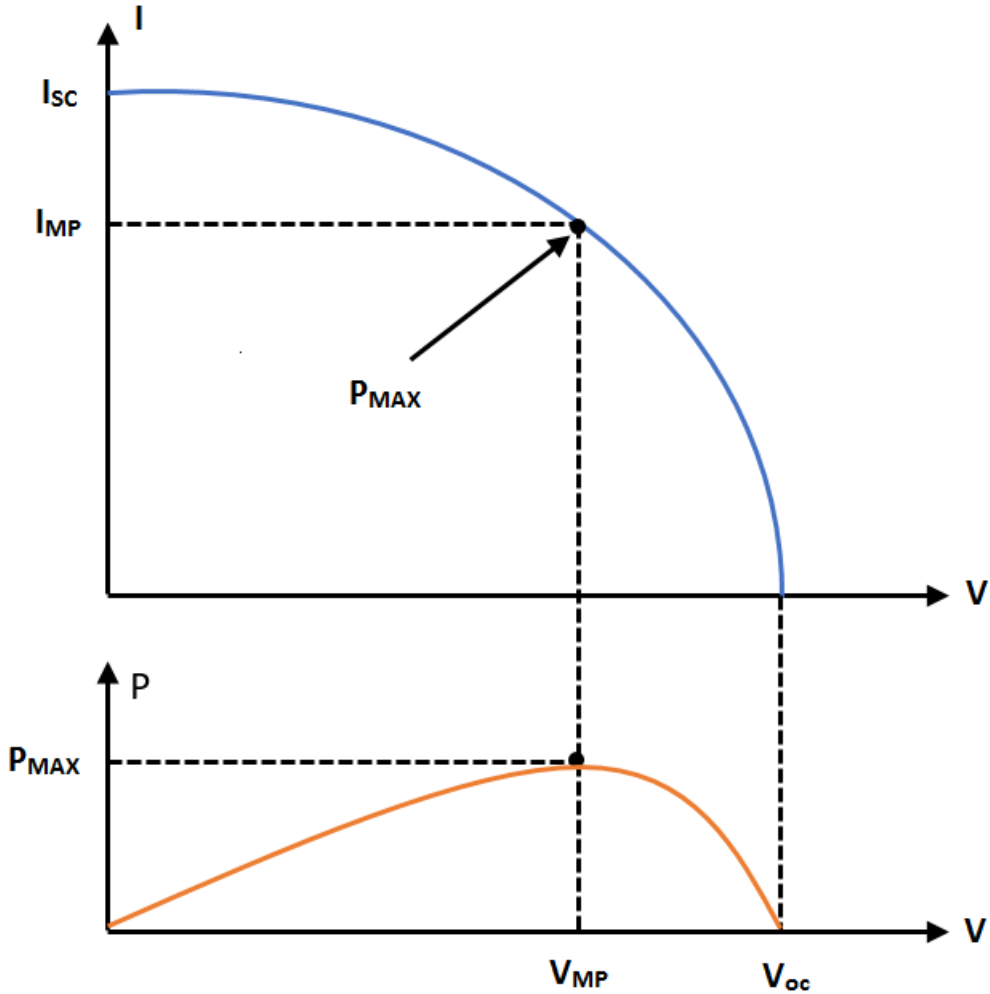
1.2.8.5. Doldurma Faktörü

Güneş hücresinin karakterizasyonundaki bir diğer önemli parametre doldurma faktörüdür (FF). Dolum oranını tarif edebilmek için en yüksek güçteki akım (I_{MP}) ve gerilim değerlerini (V_{MP}) değerlerini tespit etmek gerekmektedir. Her iki parametre de güneş hücresinin I-V eğrisi kullanılarak tespit edilen en yüksek akım ve gerilim değerleridir. Dolum oranı I-V grafiğinde maksimum gücün, maksimum açık devre gerilimi ve kısa devre akımı kullanılarak elde edilen gücün oranına eşittir (Şekil 1.19).

Doldurma faktörü matematiksel formül olarak;

$$FF = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (14)$$

denklemleri ile ifade edilebilmektedir. Yüksek verimli güneş pili hücrelerinde $FF \sim 1$ değeri civarında olması beklenmektedir. FF değerini maksimum seviyede elde edebilmek için hücre içindeki kayıplara sebep olan seri ve paralel devre dirençlerinin azaltılması gerekmektedir.



Şekil 1.19. I-V grafiğinden doldurma faktörünün (FF) çıkarımı

1.2.8.6. Güç Dönüştürme Verimliliği

Güç dönüştürme verimliliği (PCE) veya hücre verimliliği (η), güneş hücrelerini veya panellerini kıyaslamada kullanılan en önemli parametrelerin başında gelmektedir. PCE, hücreden veya panelden alınabilen maksimum elektriksel güç (P_{MP}) ile üzerine düşen

ışınım gücü (P_{IN}) arasındaki orandır. PCE, matematiksel formülasyon olarak denklem (15)'te gösterildiği gibi ifade edilebilmektedir:

$$PCE = \frac{P_{MP}}{P_{IN}} = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{P_{IN}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{IN}} \quad (15)$$

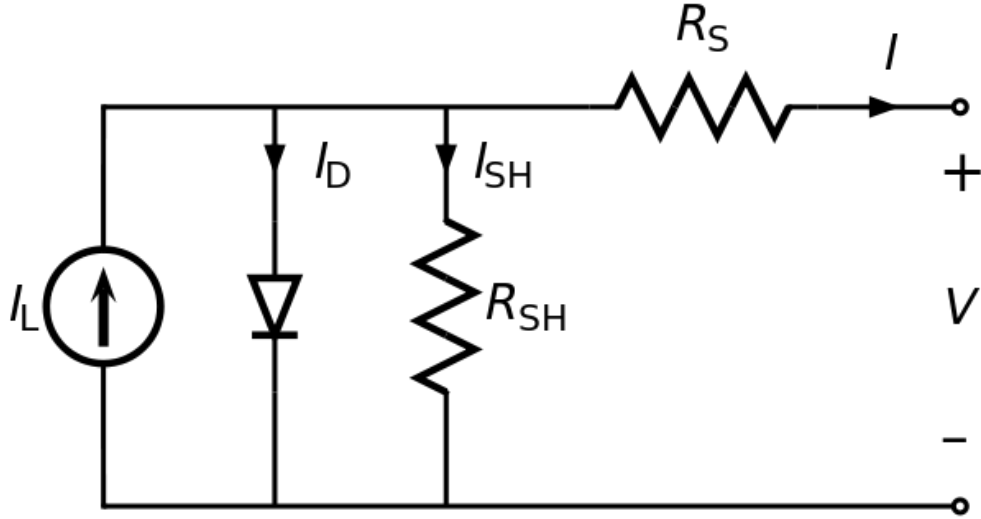
PCE değeri bazı parametrelere göre değişkenlik gösterebilmektedir; gelen ışığın şiddeti, ışık spektrumu, güneş hücresinin çalışma sıcaklığı vb. Bu yüzden, iki farklı güneş pilini karşılaştırırken PCE ölçümünün alındığı koşullar dikkatli bir şekilde incelenmelidir.

1.2.8.7. Güneş Hücresindeki Kayıplar

Güneş pili için üretilen (12) nolu denklem ideal bir güneş hücresi için uygulanabilir. Fakat gerçek bir güneş hücresi denkleminde seri (R_s) ve paralel (R_{sh}) devre dirençlerinin de hesaba katılması gerekmektedir. Bahsedilen parametrelerin (12) nolu denkleme eklenmesiyle gerçek bir güneş hücresi için denklem;

$$I(V) = I_0 \left(e^{\frac{q(V-IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - I_L(V) - \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (16)$$

şeklinde ifade edilebilir. Seri ve paralel devre dirençlerin (parazitik dirençler) daha önce bahsedildiği gibi FF değerini azaltıcı etkisi bulunmaktadır. Şekil 1.20'de parazitik dirençlerin, bir güneş hücresini temsil eden devredeki pozisyonları gösterilmektedir. Burada R_s ve R_{sh} güneş pilinin verimini etkileyen seri ve paralel direnç etkilerini göstermektedirler. Paralel direnç (R_{sh}), yarıiletken kristalin veya ince filmin büyümesi sürecinde oluşan kusurlardan kaynaklanmaktadır. Seri direnç (R_s), yarıiletken malzemeye yapılan metal kontaklar (ön ve arka), yarıiletken malzeme içindeki tabakaların iç dirençleri ve gözenin üst yüzeyindeki metalik parmak kontak dirençlerinden oluşmaktadır. Paralel direnç, pilin açık devre gerilimini ve dolun faktörünü azaltan bir etkendir. Seri direnç ise pilin kısa devre akımını ve dolun faktörünü azaltan bir etkendir (Ozcalık vd., 2013).

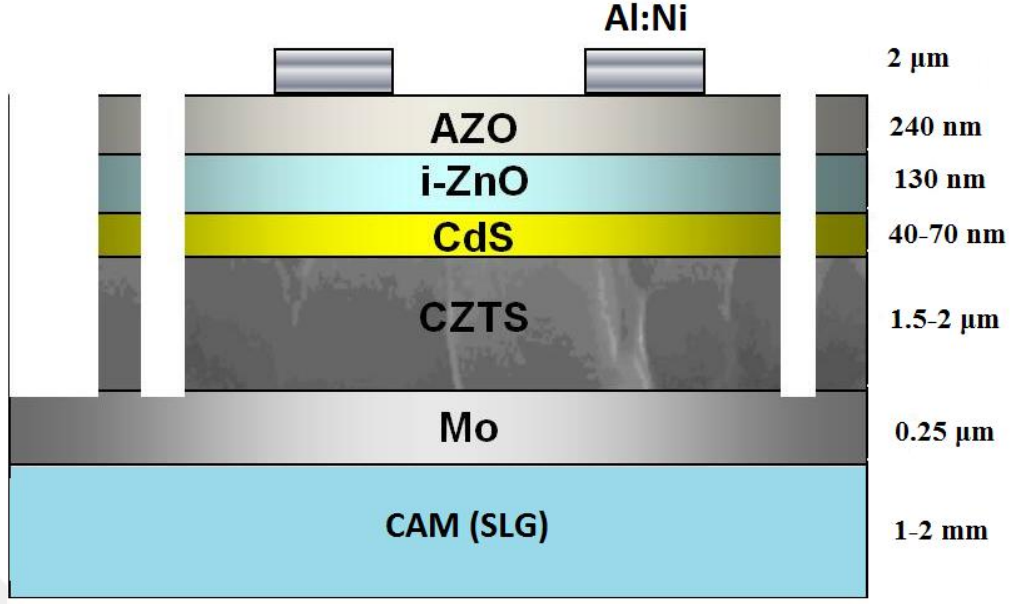


Şekil 1.20. Gerçek bir güneş hücresinde seri ve paralel dirençlerin gösterimi

1.2.9. İnce Film Güneş Pilleri

1.2.9.1. İnce Film Güneş Hücresinin Yapısı

CdTe/CdS, CuInGa(S,Se)₂/CdS ve Cu₂ZnSn(S,Se)₄/CdS ince film güneş pillerinde soğurma katmanı olarak kullanılan yarıiletken bileşikler farklılık göstermesine rağmen, genellikle pencere katmanı olarak CdS kullanılır. Şekil 1.21’de CZTS soğurma katmanı kullanılarak elde edilen ince film güneş pilinin kesit alanındaki katmanlar ortalama kalınlıklarıyla birlikte sıralanmış bir şekilde verildi.



Şekil 1.21. CZTS tabanlı bir güneş hücresine ait kesit alanındaki katman kalınlıkları ve sıralaması

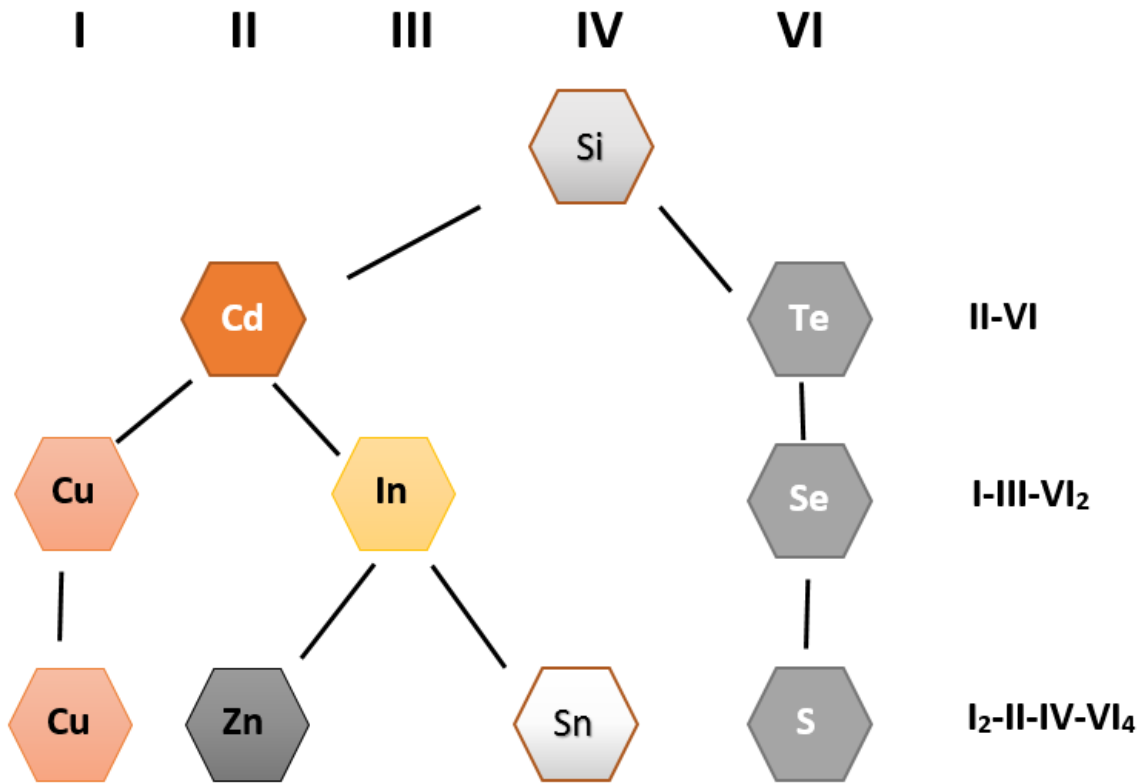
İnce film güneş pillerinin maliyetini düşürmek için genellikle ucuz altlıklar seçilmektedir. Güneş pili teknolojisinde en çok kullanılan altlıklardan bazıları; metalik folyalar, plastikler ve cam altlıklardır. Değişik altlıkların kullanımı, güneş panellerinin kullanım alanlarının artmasına katkıda bulunmaktadır. Örneğin kırsal alanlarda ve değişik geometrilere sahip yapılarda esnek metal folya kullanımı ön plana çıkmaktadır. Fakat fotovoltaik sektörde, gerek kullanım kolaylığı gerekse de maliyeti açısından en çok tercih edilen altlık camlardır (Soda-lime glass). Şekil 1.21’de görüldüğü gibi, soğurma katmanı ile cam altlık arasında arka kontak (Mo) katmanının kaplanması gerekmektedir. Bir arka kontak katmanında istenilen başlıca özellikler; iyi bir iletkenliğe ve uygun iş fonksiyonuna sahip olması, korozyon ve oksidasyona karşı kararlı olması ve yüksek sıcaklık şartlarına karşı dayanıklı olabilmesi için yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Molibden (Mo) metalik filmi yukarıda bahsedilen özellikleri gösteren ve arka kontak malzemesi olarak en çok kullanılan metalik katmanların başında gelmektedir. Güneş pillerindeki I-V eğrileri, Şekil 1.21’de gösterilen arka kontak (Mo) ile ön metal kontaklar (Al:Ni) kullanılarak elde edilir. CZTS tabanlı güneş pillerinde, molibden (Mo) metalik filmi yukarıda bahsedilen özelliklere sahip ve arka kontak malzemesi olarak tercih edilen bir katmandır. Arka kontak katmanı üzerinde güneş hücresindeki en önemli katman olan ve elektron-delik çiftlerinin oluşumuna olanak sağlayan soğurma katmanı yer almaktadır. Soğurma katmanı olarak Si, CIGS, CdTe ve CZTS(e) kullanılan başlıca yarıiletken bileşiklerdir. Yüksek verimli güneş

pilleri elde edebilmek için, soğurma katmanı p-tipi iletkenliğe, uygun yasak enerji bant aralığına ve yüksek soğurma katsayısına sahip olması gerekmektedir. CZTS bileşiği sahip olduğu mükemmel optik özellikleri sayesinde soğurma katmanı olarak son zamanlarda yaygın olarak kullanılan yarıiletken malzemelerden birisidir. p-tipi CZTS soğurma katmanı kullanılarak p-n eklemi oluşturmak için n-tipi CdS (40~70 nm) ince filmi, soğurma katmanı üzerine kimyasal banyoda çökeltme yöntemi ile kaplanır. CdS ince filminin pürüzlü CZTS yüzeyini tamamen kaplayamayacak kadar ince olması, ön ve arka arka kontak arasında kısa devreye neden olabilmektedir. Oluşabilecek kısa devreyi önlemek için, i-ZnO katmanı manyetik saçtırma metodu kullanarak CdS üzerine kaplanır. Son olarak, hem yasak enerji aralığı hem de iletkenliği yüksek olan Al katkılı ZnO (AZO) katmanı manyetik saçtırma yöntemi kullanılarak kaplanır. Nikel/alüminyum (Ni/Al) alaşımı ön kontak malzemesi olarak kullanılmaktadır. Al katmanı kaplanmadan hemen öncesinde ve sonrasında 20 nm kalınlığında Ni katmanları kaplanmaktadır. AZO ile Al katmanları arasında kaplanan Ni katmanı iki katman arasındaki potansiyel bariyeri azaltmak, en üstte kaplanan Ni katmanı ise Al oksidasyonunu engellemek için kaplanmaktadır.

1.3. İnce Film Güneş Hücreleri Malzemeleri

İdeal güneş pillerinde optimum güç dönüştürme performansı için soğurma katmanı olarak kullanılan yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığının 1,4-1,6 eV civarında olması istenmektedir. Ayrıca, soğurma tabakasının güneşten gelen ışığı birkaç mikrometre kalınlıkta soğurabilmesi için yüksek soğurma katsayısına sahip olması gerekir. Teorik olarak hesaplanmış maksimum güneş verimlerine yakın değerler, bahsedilen yasak enerji aralığına sahip malzemeler kullanılarak başarılabılır (Shockley ve Queisser, 1961). Şekil 1.22'de görüldüğü gibi, bu özelliklere sahip birden fazla soğurma katmanı malzemesi mevcuttur. Si güneş pillerinden sonra III-V (GaAs) (Yoon vd., 2010) ve II-VI (CdTe) (Ferekides vd., 1993) grup yarıiletken malzemeler üretilmiştir. Daha sonraki güneş pili katmanları ise II-VI grubu yarıiletken malzemelerden türeyen I-III-VI grubu yarıiletken malzemeler olmuştur. Bu grupta yaygın olarak kullanılan malzemelerin başında CuInSe₂ (CIS) bileşiği gelmektedir (Stolt vd., 1993). Bu bileşiğin yasak enerji aralığı yaklaşık 1 eV civarındadır. Fakat ideal güneş pillerinde gelen ışığı maksimum soğurması için, soğurma katmanı olarak kullanılan malzemenin yasak enerji aralığının daha önce bahsedildiği gibi

1,4-1,6 eV aralığında olması istenmektedir. Bu yüzden, CuInSe_2 bileşiğinde In (indiyum) elementi yerine Ga (galyum) katkısı yapılarak Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) bileşikler elde edildi ve bu şekilde yasak enerji aralığı daha yüksek eV değerlerine çıkartıldı (Shafarman vd., 1996). Ayrıca, S ve Se elementleri birlikte Cu(In,Ga)(S,Se)_2 optimum soğurma katmanları elde edilerek yüksek verime sahip piller üretildi. Son zamanlarda ise I-III-VI grubu yarıiletken bileşiklerinde, III. grup elementlerin yerine II-IV grup elementleri kullanılarak yeni yarıiletken bileşikler üretildi. Cu(In,Ga)(S,Se)_2 malzemesindeki In ve Ga elementleri yerine Zn ve Sn kullanılarak, $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTS(e)) yarıiletken bileşiği elde edildi. Şekil 1.22 ile II-VI grubu yarıiletken bileşiklerde $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ bileşiklerin elde edilmesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.22. Güneş pili uygulamalarında kullanılan soğurma katmanları

Yukarıda bahsedilen özelliklere sahip birçok yarıiletken malzeme olmasına rağmen, güneş pili uygulamalarında kullanılacak malzemelerin sahip olması gereken başka önemli

ölçütler vardır; elverişlilik, endüstriyel ölçekte üretim, maliyet, çevreye dost malzeme vb. Bütün bu kriterler dikkate alındığında endüstriyel ölçekte geniş alan güneş pili uygulamaları için kullanılabilir birkaç malzeme ön plana çıkmaktadır; amorf silisyum (a-Si), CdTe ve CIGS. Son zamanlarda %20'nin üzerindeki güneş pili verimi ile CIGS tabanlı güneş pilleri silisyum tabanlı güneş pilleri ile yarışır hale geldi (Jackson vd., 2015). Bununla beraber CIGS tabanlı güneş pilleri, CdTe ve Si tabanlı güneş pillerine göre daha ucuz ve daha az materyal kullanılması açısından avantaj yaratmaktadır. Maliyeti düşük olmasından dolayı fotovoltaik (PV) pazarlamada kendine önemli bir pozisyon sağlamasına rağmen, CIGS tabanlı güneş pilleri ihtiva ettiği elementlerin doğadaki rezervlerinin az olması gelecekteki uygulamalar için sorun olarak gösterilmektedir. Özellikle, In rezervinin doğada çok az olduğu bilinmektedir (S. Siebentritt ve S. Schorr, 2012). Bilim insanları, son yıllarda yaptıkları araştırmalar sonucunda CIGS malzemesinin yerini alabilecek, doğadaki rezervi bolca olan ve çevre dostu $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ bileşiğini keşfetmeyi başardılar. Bu soğurma katmanının kullanılmasıyla üretilen güneş pillerinin verimlerini iyileştirebilmek adına yoğun çalışmalar devam etmektedir.

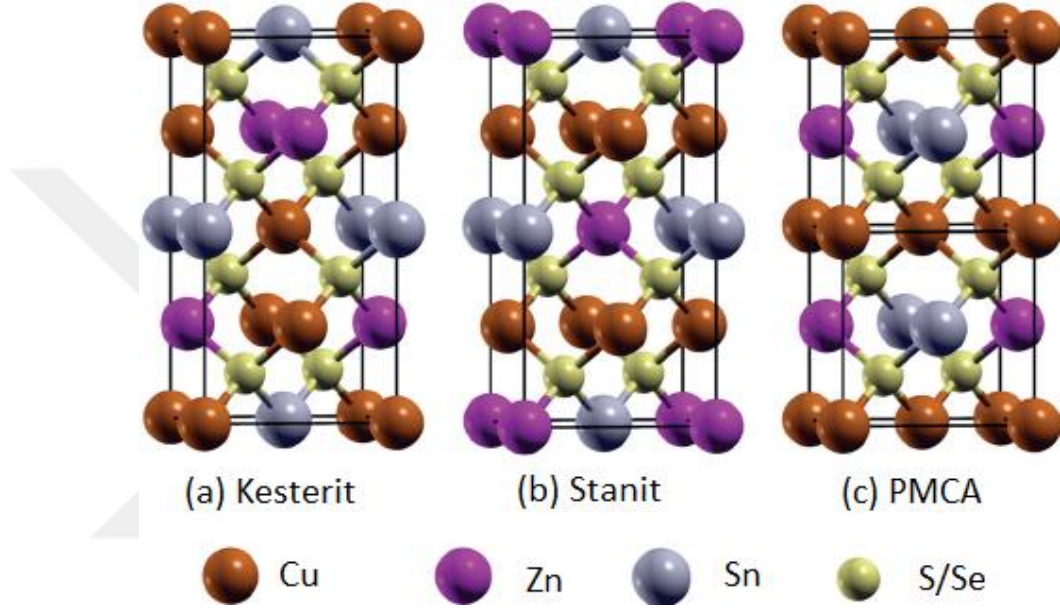
1.3.1. Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)

1.3.1.1. Yapısal ve Optik Özellikler

CZTS malzemesinin soğurma katmanı olarak tercih edilmesinin birçok sebebi vardır. Başlıca sebepler; içerdiği elementlerin (Cu, Zn, Sn, S) doğadaki rezervlerinin çok olması, doğaya dost malzemeler olması, maliyetinin düşük olması, bant yapısının direkt geçişli ve yasak enerji aralığının güneş pili uygulamaları için uygun olması şeklinde sıralanabilir. CZTS p-tipi yarıiletken bir malzeme olup, yaklaşık olarak 1,5 eV yasak enerji bant aralığına ve yüksek soğurma katsayısına (10^4 cm^{-1}) sahiptir (Ito ve Nakazawa, 1988). Bu yapının p-tipi davranış göstermesinin sebebi, büyüme esnasında Cu_{Zn} kusurlarının oluşmasına atfedilmektedir. Bu kusurlar, yapı içerisinde akseptör enerji seviyelerinin oluşmasına sebebiyet vermektedir (Chen vd., 2010). Ayrıca, CZTS yapısında sülfür (S) yerine Se katılarak yasak enerji aralığı 1,0 eV (Ahn vd., 2010) civarında yeni bir soğurma katmanı elde edilebilmektedir. Atomik ve elektronik yapısı bakımından CIGS bileşiğiyle benzer özelliklere sahip olması, bu bileşiği fotovoltaik teknolojisinde önemli bir konuma getirmektedir. Literatürde en çok rastlanan CZTS kompozisyonlardan başlıca olanları Cu-

zengini ve Cu-fakiri kompozisyonlarıdır (Hyesun Yoo ve Kim, 2010). Cu kompozisyonuna bağlı olarak yasak enerji aralığı genişler veya daralır. Cu-fakiri CZTS(e) yapısının yasak enerji aralığı, Cu zengini CZTS(e) yapısına kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir (K. Tanaka vd., 2011).

CZTS yarıiletken bileşik esas olarak kesterit kristal yapısında kristalleşmesine rağmen, Şekil 1.23'te görüldüğü gibi stanit ve PMCA yapılarında da kristalleşebilmektedir.



Şekil 1.23. CZTS bileşiğinin kesterit (a), stanit (b) ve PMCA (c) kristal yapıları

Kesterit (uzay grubu I4) ve stanit (uzay grubu I42m) kristal yapıları birbirinden ayıran en önemli fark tetragonal yapının köşelerindeki Zn ve Cu atomlarının dizilişidir (Scragg, 2010). Kesterit yapıda $z=0, 1/4, 1/2$ ve $3/4$ konumlarında sırasıyla CuSn, CuZn, CuSn ve CuZn katyonları yerleşirken, stanit yapıda aynı konumlara sırasıyla ZnSn, Cu₂, ZnSn ve Cu₂ katyonlarının yerleştiği görülmektedir (Şekil 1.23). Fakat Cu⁺ ve Zn⁺² katyonlarının izoelektronik olmasından dolayı, XRD (x-ışını kırınımı) tekniği kullanılarak bu iki yapıyı birbirinden ayırt etmek mümkün değildir. Bunun nedeni ise gönderilen X-ışınının en dış kabuktaki elektronlarla etkileşmeye girmesinden kaynaklanmaktadır. Fakat nötron ışınları direkt çekirdek ile etkileşmelerinden dolayı, nötron kırınım analizleri yapılarak kesterit ve stanit yapılarını ayırt etmek mümkün olmaktadır. CZTS yarıiletken bileşiği üzerine yapılan çalışmalarda, bileşiğin kesterit yapıda kristalleştiği ve bu yapıya ait *a* ve *c* örgü parametre

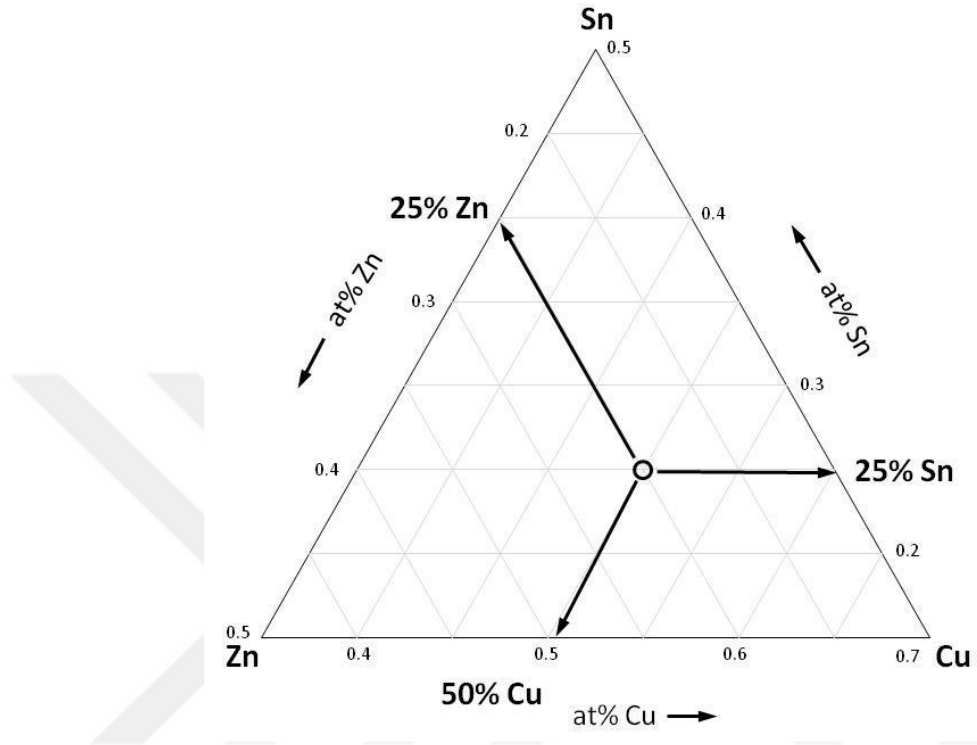
sabitlerinin 0,54 nm ve 1,09 nm olarak hesaplandığı görülmektedir. (Susanne Siebentritt ve Susan Schorr, 2012). Bu iki yapının bağlanma enerjisi DFT (Density Functional Theory) teorisi kullanılarak hesaplandı ve kesterit yapısındaki her bir atomun bağlanma enerjisinin stanit yapıya göre birkaç meV mertebesinde düşük olduğu görüldü (Chen vd., 2009; Raulot vd., 2005). Dolayısıyla, bu hesaplamalar sonucunda CZTS için kesterit yapının stanit yapıdan daha kararlı bir kristal yapıya sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, bu yapının Cu, Zn, Sn ve S elementlerine ait atomik kütle değerleri kullanılarak, yapının yoğunluğu yaklaşık olarak $4,6 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır (Lide, 1998).

1.3.1.2. Cu-Zn-Sn Faz Diyagramı

Dört faklı elementten oluşan bir bileşikte stokiometrik kompozisyonu elde etmek oldukça zordur. Çünkü her bir element farklı erime ve buharlaşma sıcaklıklarına sahiptir. Dolayısıyla bir CZTS katmanı için genellikle kompozisyon göz önüne alınarak “Cu-fakiri” ve “Zn-zengini” gibi terimler kullanılır. Dolayısıyla bir CZTS katmanı için sıkça kullanılan “Cu-fakiri” ve “Zn-zengini” gibi terimler kullanırken kompozisyonu göz önünde dikkatlice bulundurmamak gerekmektedir. Bahsi geçen terimler sadece Cu veya Zn kompozisyonu değişiklik gösterdiği zaman anlamlı hale gelirken, iki ya da daha fazla elementin stokiometriden sapması bu yapıyı anlaşılması güç hale getirmektedir. Bu bileşiği daha basit ve anlaşılır hale getirmek için genellikle S elementi değişken olmayan bir parametre olarak kabul edilir. Bunun nedeni ise Cu, Zn ve Sn elementlerinin olduğu bir bileşikte, S elementinin reaksiyon sonucu yeterli miktarda yapıya girmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla dört değişkenli bir bileşiği daha basit, üç değişkenli (Cu, Zn, Sn) bir bileşiğe indirgemek mümkün olmaktadır.

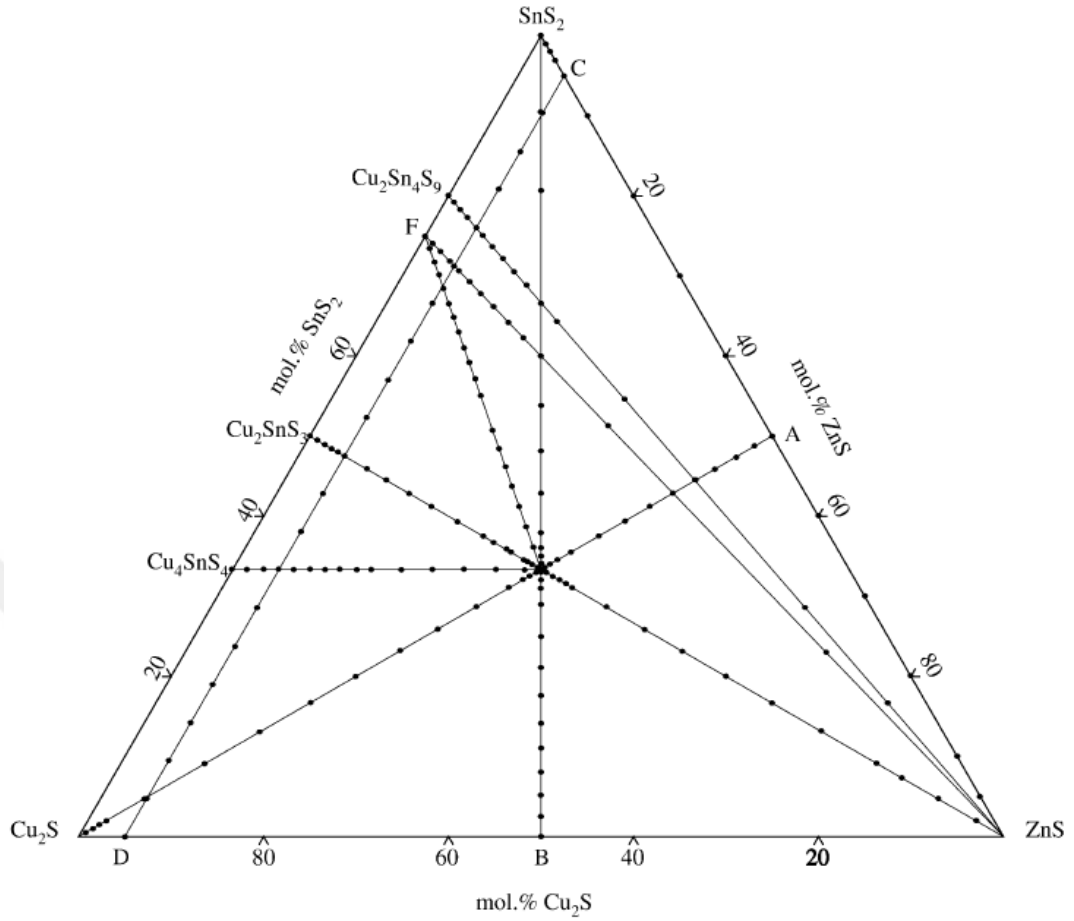
CZTS soğurma katmanıyla ilgili yapılan çalışmalar dikkatli bir şekilde incelendiği zaman, kompozisyon bilgisi genellikle Cu/Zn+Sn, Cu/Sn ve Zn/Sn şeklindeki oranlarla verilmektedir. Bu oranlar birbirinden bağımsız olmayıp, birbirleriyle ilişkili olan değişkenlerdir. Bu değişken parametreleri daha iyi anlamak ve stokiometriden kaymaları daha iyi analiz edebilmek için üçlü faz diyagramından yararlanmak büyük kolaylık sağlamaktadır. Şekil 1.24’te Cu, Zn ve Sn elementlerinden oluşan üçlü bir faz diyagramı gösterilmektedir. Üçgen şeklindeki faz diyagramının her bir kenarı bir elementi ve ona ait yüzdelik atom oranını göstermektedir. Faz diyagramında görüldüğü gibi, stokiometrik bir CZTS yapısını temsil eden kompozisyon dağılımı küçük bir daire şekliyle gösterilmektedir

(Scragg, 2010). Stokiyometrik bir CZTS yapısında, Cu atomunun atomik oranı Zn ve Sn elementlerine ait atomik oranlarının iki katı olması beklenmektedir.



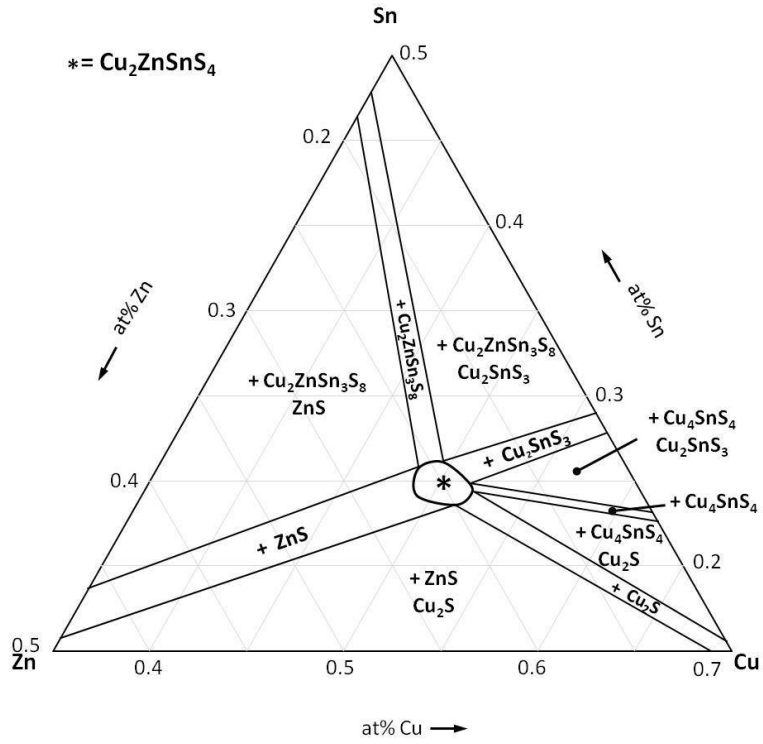
Şekil 1.24. Üçlü faz diyagramında stokiyometrik CZTS yapısının konumu

Üçlü faz diyagramları daha kapsamlı olarak Olekseyuk ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır (Olekseyuk vd., 2004). Bu çalışmada Cu, Zn ve Sn katmanları 400 °C'de sülfürlemeye maruz bırakılarak, CZTS karakteristik fazların yanı sıra muhtemel oluşabilecek yabancı fazların şeması verildi (Şekil 1.25). Detaylı bir faz diyagramı olduğundan birçok çalışmaya referans teşkil etmektedir.



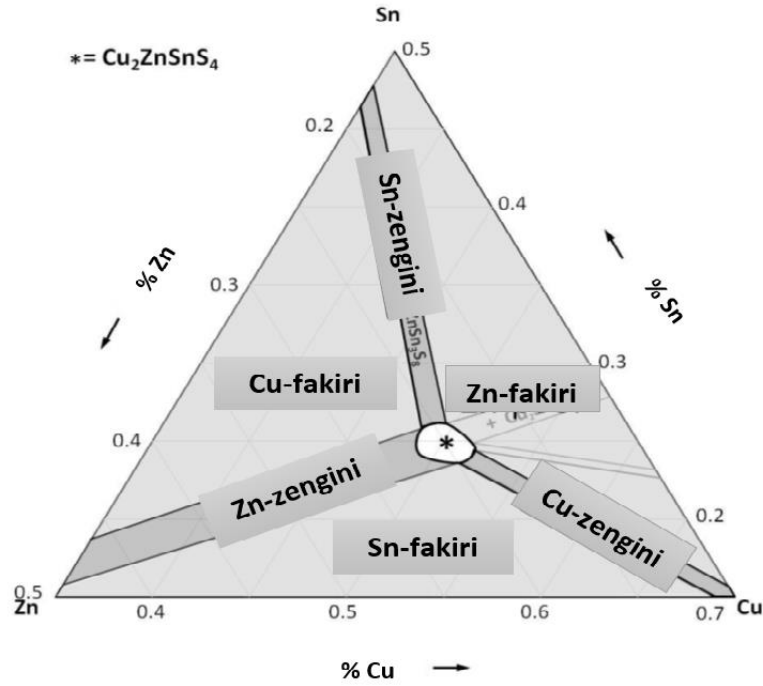
Şekil 1.25. Cu_2S - SnS_2 - ZnS fazlarının reaksiyonu sonucu oluşan CZTS ve yabancı fazların faz diyagramı (Olekseyuk vd., 2004).

Scragg tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise sülfürlü fazlar (Cu_2S , SnS_2 , ZnS) yerine elementel Cu, Zn ve Sn kullanılarak faz diyagramı oluşturuldu. Bu faz diyagramı ile elementlerin değişik atomik oranlarında muhtemel oluşturabilecekleri ikili, üçlü ve hatta dördü bölge verildi. Bu faz diyagramı göz önünde tutularak stokiyometrik CZTS yapısı için gerekli kompozisyon belirlenebilir (Şekil 1.26). Faz diyagramı beş farklı bölgeden oluşmaktadır. Bu beş farklı bölgenin kesişim noktası olan “*” işareti ile gösterilen bölge, saf CZTS fazının oluşumu için gerekli olan bölgeyi temsil etmektedir. Bu faz diyagramında gösterilmeyen, reaksiyon sürecinde oluşan başka ikincil fazlarda bulunmaktadır.



Şekil 1.26. Elementel Cu, Zn ve Sn kullanımıyla üçlü faz diyagramında CZTS ve diğer fazların oluşum şemasının gösterimi (Scragg, 2010).

Saf CZTS fazının oluştuğu bölge dışında kalan bölgeleri kompozisyon dağılımına göre altı farklı bölgeye ayırabiliriz (Şekil 1.27).



Şekil 1.27. Elementel kompozisyonlara göre oluşan fazların kompozisyon dağılımı (Scragg, 2010).

Bu bölgeler, kompozisyona göre hangi fazların oluşması gerektiği hakkında kabaca bilgi vermektedir. Örneğin Zn-zengini bölgede oluşması beklenen fazların başında ZnS iken, Cu-zengini bölgede ise Cu_2S fazının oluşumu beklenmektedir. Tablo 1.2’de kompozisyon dağılımına bağlı olarak oluşması beklenen ikincil fazlar verilmiştir.

Tablo 1.2. Kompozisyon dağılımına göre oluşumu beklenen ikincil fazlar.

Kompozisyon Tanımı	Oluşması Beklenen İkincil Fazlar
Cu-fakiri	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8 + \text{ZnS}$
Sn-zengini	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$
Zn-fakiri	$\text{Cu} - \text{Sn} - \text{S} + \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8 / \text{Cu}_2\text{S}$
Cu-zengini	Cu_2S
Sn-fakiri	$\text{Cu}_2\text{S}, \text{ZnS}$
Zn-zengini	ZnS

1.3.1.3. İkincil Fazlar

CZTS soğurma katmanının büyütülmesi sürecinde ikincil fazlar oluşmaktadır. Oluşan bu fazlar CZTS tabanlı güneş pillerinin verimini olumsuz yönde etkilemektedir. CZTS üretimi esnasında oluşan bu fazları aşağıda verildiği gibi listelemek mümkündür.

Cu_{2-x}S: Üçlü faz diyagramına bakıldığında zaman Cu-zengini, Sn-fakiri olan kompozisyonlarda oluşumu muhtemel bir fazdır. Bu bileşiğin yasak enerji aralığı 2,5 eV civarında ve direnci oldukça küçük olduğunda metalik davranış gösterir. CZTS fazına göre daha büyük tane boyutlarına sahip olduğundan, güneş pillerinde ön ve arka kontaklar arasında kısa devre (şant) oluşumuna neden olurlar (Wagner ve Wiemhöfer, 1983). Ayrıca, bu faza ait küçük taneler elektron ve deliklerin rekombinasyonu arttıracak tuzaklar oluşturmaktadır. CZTS üretimi esnasında bu fazın sıvı halde bulunması, CZTS fazına ait tanelerin büyümesine olumlu yönde etki yapmaktadır (Olgar vd., 2016). Cu_{2-x}S fazı çoğu durumda filmin yüzeyinde oluşur ve KCN (potasyum siyanür) çözeltilisinde dağlanarak yüzeyden uzaklaştırılması sağlanır (Buffiere vd., 2015).

ZnS: Faz diyagramı göz önünde bulundurulduğunda Sn ve Cu kompozisyonu bakımından fakir ve Zn -zengini durumlarda oluşan fazların başında gelir. Sahip olduğu kristal yapıya bağlı olarak yasak enerji aralığı 3,5–3,7 eV arasında değişiklik göstermektedir (Nadeem ve Ahmed, 2000). Bu fazın elektriksel direnci oldukça büyük olduğundan, CZTS yapısının içerisinde yalıtkan bir tabaka gibi davranır. CZTS tabanlı güneş pillerinde bu fazın oluşması sonucu verimi kısıtlayan iki önemli etkiden bahsetmek mümkündür. Birinci etki, yapının içinde yalıtkan bir faz gibi davranması nedeniyle CZTS soğurma katmanının aktif bölgesini daraltmaktadır. Diğer bir etkisi ise yalıtkan faz olması sonucu akım iletimini bloke etmektedir. Filmin yüzeyinde oluşan ZnS fazı, HCl (Hidroklorik) asit çözeltilisinde dağlanarak yüzeyden uzaklaştırılabilmektedir (Marchionna vd., 2013).

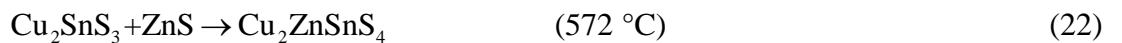
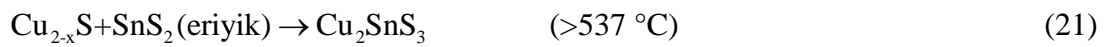
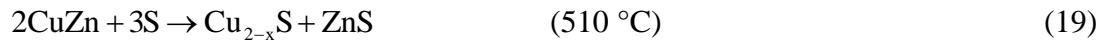
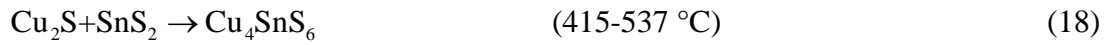
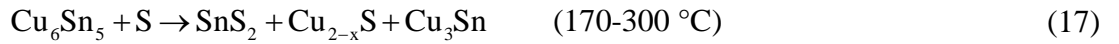
Cu₂SnS₃ (CTS): Faz diyagramında Zn-fakiri kimyasal kompozisyonlarda oluşumu mümkün üçlü bir fazdır. Cu₂S gibi metalik bir davranış gösterdiği için tane büyüklüğüne bağlı olarak güneş hücresinin şant olmasına veya elektron-delik rekombinasyonlarının artmasına sebebiyet verebilmektedir.

SnS₂: SnS₂ fazı n-tipi bir yarıiletken olup, yasak enerji aralığı 2,2 eV civarındadır (Shibata vd., 1990). CZTS büyümesi esnasında bu fazın oluşması, yapının içinde sanki CZTS katmanına ters polaritede sahip ikinci bir diyot gibi davranmasına sebebiyet

vermektedir. Bu fazın diğeri bir etkisi ise taşıyıcı birikmesini bloke edici, FF değerini de azaltıcı yönde etki etmesidir. Faz diyagramında özellikle Sn-zengini, Cu-fakiri kimyasal kompozisyonlarda oluşumu beklenen bir fazdır.

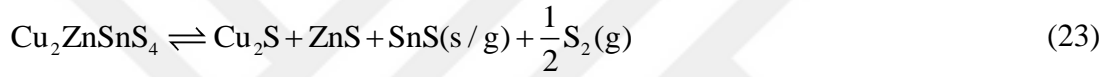
1.3.1.4. CZTS Oluşum Reaksiyonları

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) bileşiğinin oluşum reaksiyonlarının anlaşılması, bu katmanın üretimi ve karakteristik özelliklerinin kontrol edilebilmesi açısından önemli bir yere sahiptir. Bu konuda literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında, Schurr ve arkadaşlarının yaptığı çalışma önemli bir yere sahiptir. Schurr ve arkadaşları CZTS üretim aşamasında hangi sıcaklık aralığında ne tür fazların oluşabileceğini kayıt ettiler. Schurr ve arkadaşları elektro-depolama yöntemi kullanarak Cu, Zn ve Sn katmanlarını, CZTS kompozisyonu Cu-zengini ($\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn}>1$), Zn-fakiri ($\text{Zn}/\text{Sn}<1$) olacak şekilde ürettikleri (Schurr vd., 2009). Elde ettikleri katmanların üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile sülfür kapladılar. Daha sonra CZTS yapısının oluşumu sürecinde gerçekleşebilecek faz reaksiyonlarını tespit etmek için ısıtma işlemi esnasında XRD ölçümleri alındı. Bu ısıtma işlemi $0,8\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızıyla $630\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıkartılarak gerçekleştirildi. Isıtma sürecinde gözlemlenen reaksiyonlar ve oluşan fazlar aşağıda verilen reaksiyonlarla özetlendi:

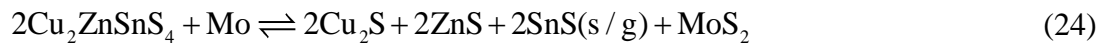


Ayrıca, gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda CZTS karakteristik fazına ek olarak CTS ve ZnS gibi ikincil fazların da oluştuğunu gözlemladiler.

CZTS üretimi esnasında sülfür buhar basıncı en önemli parametrelerin başında gelmektedir. Yeterli buhar basıncı sağlanmadığı takdirde dekompozisyon süreci başlamaktadır. Dekompozisyon sürecinde, CZTS yapısının kendisini oluşturan yukarıda bahsedilen ikili, üçlü ve hatta dörtlü fazlara ayrıştığı gözlemlendi. Scragg ve arkadaşları CZTS yapısının tek fazda büyümesinde, sülfür kısmi buhar basıncının önemli olduğunu ortaya koydular (Scragg vd., 2013). Yeterli sülfür buhar basıncı sağlanmaması durumunda dekompozisyonun sürecinin gerçekleştiğini gösterdiler. CZTS bileşiğin oluşum ve dekompozisyon sürecini aşağıda verilen reaksiyon ile ifade ettiler:



CZTS yapısının kararsız olarak gösterilmesinin en önemli nedenlerinden bir tanesi, (23) nolu reaksiyonda gösterildiği gibi SnS fazının oluşmasıdır. Bu faz düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olduğundan, reaksiyon sürecinde yapıdan ayrılmasıyla SnS kaybına neden olmaktadır. Bu yüzden stokiyometrik CZTS yapısı elde etmek için gerekli sülfür buhar basıncı sağlanarak SnS'nin yapıda kalması sağlanmalıdır. Ayrıca, yüksek S buhar basınçlarında sülfürün arka kontak olarak kullanılan molibden (Mo) katmanına kadar difüzyonu gerçekleşir. Sülfürün molibden katmanına kadar difüzyonu sonucu aşağıdaki reaksiyon denklemi ile verilen MoS₂ fazı oluşur:



Bu fazın oluşması, CZTS/Mo katmanları arasındaki yük taşınmasına engel teşkil etmektedir. Bu yüzden, CZTS tabanlı güneş pilleri için istenen bir reaksiyon değildir.

1.3.2. Literatür Özeti

CZTS soğurma katmanının güneş pili uygulamalarında kullanılması ile ilgili ilk bilimsel çalışma 1988 yılında Ito ve Nakazawa tarafından yapıldı (Ito ve Nakazawa, 1988). Bu çalışmada, yüksek saflıkta stokiyometrik Cu, Zn, Sn ve S elementleri havası boşaltılmış kuvarz içerisinde 1050 °C'de eritilerek hedef (target) malzemesi haline getirildi. Daha sonra bu hedef malzeme 240 °C'de cam ve paslanmaz çelik altlıklar üzerine atom ışını saçırma yöntemi ile büyütülerek CZTS ince filmler üretildi. Elde edilen CZTS ince filmin p-tipi iletkenlik gösterdiği ve yasak enerji aralığının yaklaşık olarak 1,45 eV olduğu tespit edildi. Paslanmaz çelik üzerinde büyütülen CZTS katmanı üzerine kadmiyum kalay oksit kaplanarak heteroeklem yapı elde edildi ve AM1.5 spektrum altında 165 mV açık devre gerilimi elde edildi. Bu çalışma, CZTS tabanlı güneş pillerinin literatüre kazandırılması ve geliştirilmesi bakımından önemli bir yere sahiptir.

CZTS soğurma katmanı ile ilgili ikinci önemli çalışma Katagiri ve arkadaşları tarafından yapıldı (Hironori Katagiri vd., 1997). Cu/Zn/Sn metalik katmanlar, elektron-demetli (E-B) buharlaştırma metodu kullanarak ısıtılmış (150 °C) Mo kaplı cam altlıklar üzerine sırayla üst üste kaplandı. CZTS katmanını elde etmek için, bu katmanlar N₂+H₂S (%5) atmosferinde 500 °C'de ısıtılma maruz bırakıldı. İdeal sülfürleme parametrelerini belirlemek amacıyla değişik sıcaklık artışları ve sülfürleme süreleri denendi. Üretilen CZTS örneklerin p-tipi iletkenliğe ve 1,45 eV yasak enerji band aralığına sahip olduğu tespit ettiler. Mo/CZTS yapısının üzerine sırasıyla CdS/ZnO/Al katmanları kaplanarak güneş hücresi ürettirildi. Üretilen güneş hücresinden %0,66'lık bir dönüştürme verimi hesapladılar.

Friedlmeier ve arkadaşları aynı yıl içerisinde yaptıkları bir çalışmada CZTS tabanlı güneş hücresinin verimini arttırmayı başardılar. Termal buharlaştırma yöntemiyle CZTS ve CZTSe filmlerini büyüttüler. XRD yapı analizi sonucunda CZTS(e) yapısının yanında CuS(e), ZnS(e) ve CTS(e) gibi fazları tespit ettiler. Optik ölçümler sonucunda CZTS ve CZTSe yarıiletken bileşiklerin yasak enerji aralıklarını sırasıyla 1,5 eV ve 0,8 eV olarak belirlediler. CZTS ve CZTSe tabanlı güneş hücrelerinden sırasıyla %2,3 ve %0,6 civarında verim elde etmeyi başardılar (T.M. Friedlmeier, 1997).

CZTS tabanlı güneş pillerinde karşılaşılan önemli problemlerden birisi de CZTS katmanının altlık ile adhezyonudur. Katagiri ve arkadaşları, adhezyonunu iyileştirmek amacıyla daha önce kullandıkları Zn/Sn/Cu katman sıralamasındaki Zn katmanı yerine ZnS

katmanını cam altlık üzerine elektron demetli buharlaştırma yöntemiyle kapladılar. N_2+H_2S (%5) atmosferinde ısıl işlem yapılarak elde edilen CZTS örneklerinin SEM görüntülerinden, yapının daha deliksiz olduğunu, yoğun ve sıkı bir şekilde yüzeye tutunduğunu gözlemlediler. CZTS/CdS/Al:ZnO/Al yapısı oluşturularak elde edilen güneş hücresinde %2,49 verim elde ettiler (Hironori Katagiri, Ishigaki, vd., 2001).

Katagiri ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada tavlama süresi kısa tutularak güneş hücresinin maliyetinin düşürülmesi amaçlandı. Ayrıca, CZTS soğurma katmanı üretim sıcaklığının güneş hücresi verimi üzerine etkisini araştırdılar. Üretim sıcaklığı 150 °C'den 400 °C'ye yükseldiğinde pil hücresinin veriminin %1,46'dan %2,62'ye iyileştiğini gösterdiler (Hironori Katagiri, Saitoh, vd., 2001).

Moriya ve arkadaşları tarafından CZTS soğurma katmanı ilk defa darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemi kullanılarak üretildi (Moriya vd., 2007). Bu çalışmada, özetle tavlama sıcaklığının CZTS ince filminin yapısal ve güneş hücresi verimi üzerindeki etkisi incelendi. CZTS ince filmin büyütülmesinde tavlama sıcaklığının etkisi birçok grup tarafından incelendi. Emrani ve arkadaşları XRD analiz ölçümleri sonucu 300 °C'de tavlanan CZTS örneklerde kristal yapının oluşmadığını gözlediler. CZTS örnekleri 400 °C'de tavlınca yapıya ait karakteristik piklerin oluştuğunu belirlediler, ancak CZTS'nin büyümesi için ideal tavlama sıcaklığını 500 °C olması gerektiğini ifade ettiler. İdeal sıcaklıkta üretilen soğurma katmanı üzerinde büyüttükleri CZTS/CdS/Al:ZnO güneş hücresinde %1,74'lik verim elde ettiler (Emrani vd., 2013).

Shinde ve arkadaşları CZTS soğurma katman kalınlığının güneş hücresinin verimi üzerine etkisini araştırdılar (Shinde vd., 2013). CZTS kalınlığının güneş hücresinin verimine önemli etkisi olduğunu gözlemlediler. K. Jimbo ve arkadaşları RF (radio frequency) saçırma yöntemiyle SnS, Cu ve ZnS hedefleri kullanarak CZTS üretmeyi başardılar (Jimbo vd., 2007). Bu çalışmada, CZTS katman kalınlığının ve Cu hedefine uygulanan gücün CZTS katmanının karakteristik özellikleri ve güneş hücresi verimi üzerine etkisini incelediler. Yapılan analizler neticesinde yüksek verimli hücreler için CZTS kalınlığının 2,5 µm civarında olması gerektiğini belirlediler. Ayrıca, Cu-fakir ve Zn-zengin kimyasal kompozisyona sahip güneş hücrelerinde yüksek verim (%5,74) elde etmeyi başardılar.

Katagiri ve arkadaşları (H. Katagiri vd., 2008) CZTS ince film yüzeyinde oluşan metal oksit tabakasının güneş hücresinin verimi üzerindeki etkisini incelediler. CZTS ince filmler, RF magnetron yöntemiyle Cu, SnS ve ZnS katmanlarını eş zamanlı olarak Mo

kaplı cam altlıklar üzerine kapladılar. CZTS yapısını elde etmek için, kaplanan bu katmanları 580 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca N_2+H_2S (%20) atmosferinde tavladılar. Yüzeydeki metalik oksit tabakasının verim üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla CZTS örneklerin bazıları 10 dakika saf suda içinde bekletilerek oksit tabakasının uzaklaştırılması hedeflendi. Saf suda bekletilerek elde edilen CZTS soğurma katmanında üretilen güneş hücresinin verimi %6,7 iken, diğer örneklerde elde edilen hücre verimi %5,74 olarak bulundu. Güneş hücresinin verimindeki iyileşmeyi, suda bekletilen CZTS örneklerindeki oksit miktarının azalmasına atfettiler.

Homojen CZTS soğurma katmanı üretmek için metalik katmanların sıralanması önemli bir parametredir. Araki ve arkadaşları Cu, Sn ve Zn metalik katmanlarını elektron demetli buharlaştırma metoduyla altı farklı katman dizilimi kullanarak CZTS yapısı elde ettiler ve hücre verimi üzerindeki etkilerini incelediler. Her bir dizilişte elde edilen katmanlar, 560 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca N_2+S_2 atmosferinde tavlandı. Kullanılan altı farklı dizilim içerisinde güneş hücreleri için en uygun dizilimin Mo/Zn/Cu/Sn olduğunu belirlediler. Mo/Zn/Cu/Sn dizilimi ile üretilen güneş hücresinin verimini %1,79 olarak kayıt ettiler (H. Araki vd., 2008).

CZTS üretimi vakum gerektirmeyen birçok yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. Scragg ve arkadaşları ilk olarak elektrodepolama yöntemini geliştirerek CZTS üretimini gerçekleştirdiler (Scragg vd., 2008). Bu çalışmalarındaki amaç CdTe (Cunningham vd., 2002) ve CIGS (Lincot vd., 2004) tabanlı güneş pilleri için geliştirilen bu yöntemi CZTS üretimi için kullanmaktı. Bu yöntemle üst üste kaplanan katmanlar sülfür buharı ortamında 550 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca ısı işleme maruz bırakılarak CZTS katmanı elde edildi. Bu yöntemle üretilen CZTS soğurma katmanı kullanılarak, %0,8 verime sahip güneş hücresi elde etmeyi başardılar.

Elektrodepolama yöntemi kullanarak, CZTS ince filmler eş zamanlı olarak Araki ve arkadaşları tarafında elde edildi. Mo kaplı cam üzerine tek bir adımda kapladıkları Cu/Zn/Sn katmanları N_2+S_2 atmosferinde 580-600 °C sıcaklık aralıklarında tavlayarak CZTS filmlerini ürettiler. Bu filmler arasından, Zn-zengini örneklerden %3,16'lık en yüksek güneş pili verimi elde ettiler (Hideaki Araki vd., 2009). Moritake ve arkadaşları CZTS filmleri sol-gel yöntemi kullanarak büyütmeyi başardılar. Ayrıca, CZTS tabanlı güneş hücrelerinde pencere katmanı olarak kullanılan CdS pencere katmanını farklı kalınlıklarda üreterek optimize etmeye çalıştılar. CZTS tabanlı güneş hücrelerinde CdS

kalınlığının, güneş hücresi verimi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu kayıt ettiler (Moritake vd., 2009).

CZTS filmler vakum veya kimyasal yöntemler kullanılarak büyütülebilmektedir. Fakat yüksek verimli güneş hücreleri için yapı içerisinde element dağılımının homojen olması çok önemlidir. CZTS yapısındaki elementlerin homojenlik analizi ilk defa Scragg ve arkadaşları tarafından çalışıldı. Bu grup, standart Cu/Zn/Sn katman dizilişi yerine Cu/Sn/Cu/Zn katman dizilimini kullandı. Bu yeni katman diziliminde elementlerin farklı dizilişlere göre daha homojen dağıldığı ve güneş hücresi uygulamalarında verimim %1,79'dan %3,2'ye iyileştiğini gözlemlediler. (Scragg vd., 2010).

CZTS katman kalınlığının güneş hücresi verimi üzerindeki etkisinin araştırıldığı detaylı bir çalışma Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Katman kalınlıkları 650 ve 1200 nm arasında olan CZTS ince filmler termal buharlaştırma yöntemi ile üretildi ve CZTS katman kalınlığının güneş hücresi verimi üzerindeki etkisi araştırıldı. CZTS katman kalınlığı 1200 nm'den 650 nm'ye azaldığında, güneş hücresinin verimi %2,44'ten %6,81'e iyileştiği görüldü (K. Wang vd., 2010). Schubert ve arkadaşları CZTS soğurma katmanını bakırca zengin bir kompozisyonda üretip, daha sonra KCN çözeltisinde dağıtarak stokiometrik kompozisyona sahip CZTS üretmeyi başardılar (Schubert vd., 2011). CIS tabanlı güneş hücrelerin üretiminde de kullanılan bu yöntem (Siemer vd., 2001) sayesinde, CZTS tabanlı güneş hücresinde %4,1'lik verim elde edildi. CZTS üretimi aşamasındaki önemli faktörlerden birisi de sülfür buhar basıncıdır. Momose ve arkadaşları Cu, Zn ve Sn katmanlarını saçırma (sputtering) yöntemi ile eş zamanlı olacak şekilde Mo kaplı cam altlıklar üzerine kapladılar. Bu katmanların CZTS yapısına dönüşmesini sağlamak için elementel sülfür buharı ortamında ısıl işleme maruz bıraktılar. Elde edilen bulgulara göre CZTS büyümesinde düşük sülfür buhar basıncında uzun süreli ısıl işlem yapmak yerine, yüksek sülfür buhar basıncında kısa süreli ısıl işlemlerin daha faydalığı olduğu tespit edildi. Atmosferik buhar basınçtan daha yüksek sülfür buhar basıncında, 590 °C sıcaklıkta 7 dakika tavlama işlemi ile üretilen CZTS güneş hücresinden %3,7 verim elde edildi (N. Momose vd., 2011). Ahmed ve arkadaşları düşük maliyetli elektrodepolama yöntemini kullanarak Cu-Zn-Sn katmanlarını ardışık olarak Mo kaplı cam altlıklara kapladıktan sonra 585 °C sıcaklıkta kısa süreli (12 dakika) ısıl işlem yaptılar. Bu soğurma katmanı ile üretilen güneş hücrelerinde %7,3 yüksek verim elde etmeyi başardılar (Ahmed vd., 2012).

CZTS yapısının karakteristik özelliklerini etkileyen diğer bir faktör ise ihtiva ettikleri kimyasal kompozisyondur. Moholkar ve arkadaşları Cu/Zn+Sn oranının değişimine bağlı

olarak CZTS ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerini incelediler. En iyi güneş hücresi verimini $Cu/Zn+Sn=1.11$ olduğu kompozisyonda %4,13 olarak elde ettiler. (A. Moholkar vd., 2012).

2011 yılında, Shin ve arkadaşları $Mo/CZTS(600\text{ nm})/CdS(90-100\text{ nm})/i-ZnO(80\text{ nm})/ZnO:Al(450\text{ nm})/Ni-Al/MgF_2(100\text{ nm})$ katman sıralaması ve katman kalınlıkları ile verilen güneş hücresini büyüttüler ve %8,4 dönüştürme verimi ile rekor değeri elde etmeyi başardılar (Shin vd., 2013). CZTS yarıiletken ince filmlerin büyüme esnasında oluşan ikincil fazlar güneş hücrelerinin verim kayıplarına neden olmaktadır. Kato ve arkadaşları CZTS yapısının üretim aşamasında hem yüzeyde hem de Molibden arka kontak tarafında oluşan ZnS fazının verim üzerindeki etkisini incelediler. Elde ettikleri bulgulara göre, molibden arka kontak tarafında oluşan ZnS fazın verimi iyileştirici etkisi gözlenirken, yüzeyde oluşan ZnS fazın pencere katmanı CdS ile etkileşmesinin sonucu verimi kötüleştirdiğini kayıt ettiler. Bu bulgular göz önüne alarak hazırladıkları CZTS katmanı üzerinde elde ettikleri güneş hücrelerinde rekor % 9,2 verim elde ettiler (Kato vd., 2012).

Todorov ve arkadaşları ilk defa S yerine Se katarak $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)_4$ soğurma katmanını, Cu-Zn-Sn-S-Se elementlerini susuz hidrazin çözeltisinde çözerek sol-gel spin kaplama metodu ile ürettiler. İlk defa üretilen $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se)_4$ soğurma katmanı üzerinde üretilen güneş hücrelerde %9,7'lik verim elde ettiler (Todorov vd., 2010). Aynı grup, CZTSSe yapısında ısı işlem sürecinde Se'nin arka kontak tarafına toplanması sonucu oluşan Mo-Se fazının kalınlığını azaltmayı ve CZTSSe tane yapısını iyileştirmeyi başardılar. Bu iyileştirmeler dikkate alınması sonucu ürettikleri CZTSSe soğurma katmanı üzerinde güneş hücresinde %11,1'lik verime ulaştılar (Todorov vd., 2010). Günümüzde CZTS tabanlı güneş hücresinde %12,6'lık rekor verim yine aynı grup tarafından kayıt edildi (W. Wang vd., 2014).

Shockley-Queisser tarafından CZTS malzemesinin sahip olduğu yasak enerji aralığı için hesaplanan maksimum teorik verim %32,4 olmasına rağmen, şu ana kadar yapılan çalışmalarda sadece S kullanılarak elde edilen CZTS hücresinden maksimum verim %9,2 iken, S ve Se beraber katılarak elde edilen CZTSSe hücresinin maksimum verimi %12,6 değerindedir (Shockley ve Queisser, 1961). Teorik ve deneysel değer arasındaki bu büyük farka neden olan birçok sebep vardır. Bunların başında ve en önemli sebep olarak üretilen CZTS örneğinin kalitesi gösterilmektedir. Çünkü istenilen verime ulaşılabilmesi için gelen fotonların soğurma katmanı tarafından maksimum şekilde soğurulması ve elektron-delik çiftlerinin oluşturulması gerekmektedir. Dolayısıyla üretilen CZTS örneğinin mümkün olduğunca tek faz şeklinde, istenmeyen ikili ve üçlü fazların olmadığı koşullarda büyütülmesi gerekmektedir. Fakat Olekseyuk ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri çalışmada, $Cu_2S-ZnS-$

SnS₂ faz diyagramına göre Cu₂ZnSnS₄ bileşiğin tek faz halinde bulunduğu kısım faz diyagramının çok küçük bir parçasını oluşturmaktadır (Olekseyuk vd., 2004). Bu yüzden, böyle bir fazı elde etmek için üretim aşamasındaki parametreleri belirlemek ve kontrol etmek büyük bir önem kazanmaktadır. Üretim aşamasında kullanılan yöntemden bağımsız olarak homojen bir film üretmek, yüksek verimliliğe sahip güneş hücresi elde etme konusunda kilit rol oynamaktadır. Redinger ve arkadaşları, eş zamanlı buharlaştırma yöntemini kullanarak Cu, Zn, Sn ve Se katmanlarını ısıtılmış Mo kaplı cam üzerine kapladılar. Daha sonra yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem uygulayarak CZTSe yapısını elde etmeyi başardılar. Fakat Sn elementinin SnS(e) fazı şeklinde yapıdan ayrışması sonucu kompozisyon Sn elementi açısından fakir bir yapıya sahip oldu. Bu kompozisyonda üretilen güneş hücresi %0.02 verim değeri gösterdi (A. Redinger vd., 2011). Gordillo ve arkadaşları Cu-Zn-Sn katmanlarını sülfür ortamında ardışık bir şekilde ısıtılmış altlık üzerine kaplayarak CZTS bileşiğini elde etti. Ürettikleri örneklerin XPS analizlerine bakarak değişik derinliklerde Cu, Zn, Sn ve S elementlerine ait değişik atomik oranlar gözlemlendiler (Gordillo vd., 2014). Hamada ve arkadaşları ise elektrodopolama yöntemiyle kapladıkları katmanlara ön ısıl işlem uygulayarak bunun homojenliği üzerindeki etkisini incelediler. Fotoluminesans ve yük taşıyıcıların yaşam sürelerine bakarak örneklere ait kompozisyondaki homojensizliği incelediler (Hamada vd., 2015).

Literatürde katman sıralamasının CZTS(e) yapısının büyüme rejimi üzerindeki etkisi birçok grup tarafından incelendi (H. Araki vd., 2008; A. Fairbrother vd., 2014). Ancak metalik katman sıralamasının CZTS örneklerinin hem yüzey homojenliği hem de film derinlik profili üzerindeki etkisi literatürde araştırılmayan konuların başında gelmektedir. Doktora tezi kapsamında bu etkiyi inceleyebilmek için dört farklı katman sıralaması denendi. Bu katman sıralamalarından üç tanesi literatürde araştırma grupları tarafından yaygın şekilde kullanılırken, bir katman sıralaması ise literatürde ilk kez grubumuz tarafından denendi ve literatüre dahil edildi. Mo/Zn/Sn/Cu, Mo/Sn/Zn/Cu, Mo/Sn/Cu/Zn katman sıralamaları literatürde birçok grup tarafından kullanılan katman sıralamalarıdır (H. Araki vd., 2008). Bu katman sıralamalarının kullanılmasıyla üretilen CZTS örneklerinin XRF (x-ray fluorescence) tekniği yardımıyla yüz farklı noktadan alınan ölçümler neticesinde kompozisyon analizleri yapıldı ve en homojen CZTS örneği veren katman sıralaması tespit edildi. Bu katman sıralamaların, CZTS kompozisyon homojenliği üzerindeki etkisini test etmek amacıyla yapılan öncü laboratuvar çalışmaları sonucunda en uygun katman sıralaması olarak Mo/Zn/Sn/Cu tayin edildi. Literatürde yaygın bir şekilde

kullanılan Mo/Zn/Sn/Cu katman dizilimi, ilk kez araştırma grubumuz tarafından önerilen metalik prekürsör ile karşılaştırıldı. Önerilen prekürsör katmanları Mo kaplı cam üzerine sırasıyla Cu, Sn, Zn ve Cu kaplanmasıyla elde edildi. Mo üzerine Cu ve Sn katmanları kaplandıktan sonra Mo/Cu/Sn katmanları ön ısıtma işlemine maruz bırakılarak Cu-Sn alaşımı oluşturulması hedeflendi. Bu yolla Sn elementinin sülfürleme işlemi esnasında CZTS yapısından SnS(e) şeklinde buharlaşma probleminin önüne geçilmesi hedeflendi. Oluşturulan yeni katman sıralamasının nihai şekli Mo/Cu/Sn/Zn/Cu şeklinde oldu. Tezin ilk kısmında Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman sıralamalarına sahip örnekler 500, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda elementel sülfür buharı atmosferinde ısıtma işlemine maruz bırakılarak CZTS soğurma katmanları elde edildi. Bu iki katman sıralamasının ve sülfürleme sıcaklıklarının CZTS soğurma katmanının yapısal, optiksel, elektriksel ve en önemlisi de kompozisyon homojenliği üzerindeki etkisi incelendi. Gerçekleştirilen analizler sonucu Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman sıralamasının daha homojen CZTS yapısı oluşumuna katkıda bulunduğu tespit edildi. Tezin ikinci kısmında ise Mo üzerine Cu ve Sn kaplandıktan sonra uygulanan ön ısıtma işleminin etkisi incelendi. Cu-Sn oluşumu için uygulanan bu ön ısıtma işleminin CZTS katmanı ve hücre verimi üzerindeki etkisi ilk olarak yine bu tez çalışmasında araştırıldı.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu çalışmada CZTS soğurma katmanı DC magnetron saçırma yöntemi ve devamında hızlı termal tavlama (RTP) yöntemi kullanılarak elde edildi. Mo kaplı cam üzerine Cu-Zn-Sn katmanları değişik katman sıralamaları kullanılarak kaplandı. Daha sonra RTP haznesine yerleştirilen metalik katmanlar elementel sülfür buharı atmosferinde, yüksek sıcaklıkta (500-600 °C) ısıtılarak maruz bırakılarak CZTS soğurma katmanı elde edildi. Üretilen örneklerin kimyasal kompozisyonları KCN çözeltilisine batırılmadan ve batırıldıktan sonra kontrol edilerek Cu_xS fazının yüzeyde oluşup oluşmadığı test edildi. KCN çözeltilisine batırıldıktan sonra örneklerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenerek en uygun metalik katman sıralaması tayin edildi. Daha sonra Cu-Sn alaşımının etkisi incelenmek üzere üretilen CZTS örneklerinin analizleri gerçekleştirildi. Bu CZTS soğurma katmanlarını güneş hücresi haline getirmek üzere CZTS katmanı üzerine sırasıyla kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle (CBD) CdS katmanı, RF saçırma yöntemiyle i-ZnO / n^+ -ZnO:Al katmanları ve Al-Ni kontakları yapılarak hücre tamamlandı. Üretilen güneş hücrelerinin I-V ölçümleri yapılarak hücre parametreleri ölçüldü.

2.2. CZTS Soğurma Katmanının Üretimi

2.2.1. Giriş

CZTS üretimi birkaç adımda gerçekleşmektedir. CZTS güneş hücresi için gerekli olan altlık malzemesinin hazırlanması ve arka kontak elementinin kaplanması gerekmektedir. Fotovoltaik endüstrisinde altlık olarak en çok tercih edilen malzemelerin başında cam gelmektedir. Camın tercih edilmesinin başlıca sebebi maliyetinin uygun ve temizlenmesinin kolay olmasından gelmektedir. Cam üzerine arka kontak olarak Mo katmanı DC saçırma yöntemiyle kaplandıktan sonra aynı yöntemle Cu-Zn-Sn katmanları değişik sıralamalarla Mo üzerine kaplandı. CZTS tabakasını elde edebilmek için Mo kaplı cam üzerine kaplanan metalik katmanlar sülfür buharı atmosferinde yüksek sıcaklıklarda tavlansak CZTS üretimi gerçekleştirildi.

2.2.2. Cam Altlıkların Temizlenmesi

İnce film katmanlarının altlık ile adhezyonun iyi olması için altlıkların temizliği çok önemli bir parametredir. Altlık olarak kullanılan cam malzemeler Berliner Glass tarafından temin edilmiş olup 12x50 mm² ebatlarına sahiptirler. Bu cam altlıklar endüstride kullanılan bir temizleme tekniği kullanılarak temizlendi. Altlıklar makine içerisinde saf su, sodyum hidroksit (NaOH) ve fosforik asitlerden (H₃PO₄) oluşan kimyasal bir çözelti içerisinde yaklaşık 90 dakikalık bir temizleme işlemine tabi tutuldu.

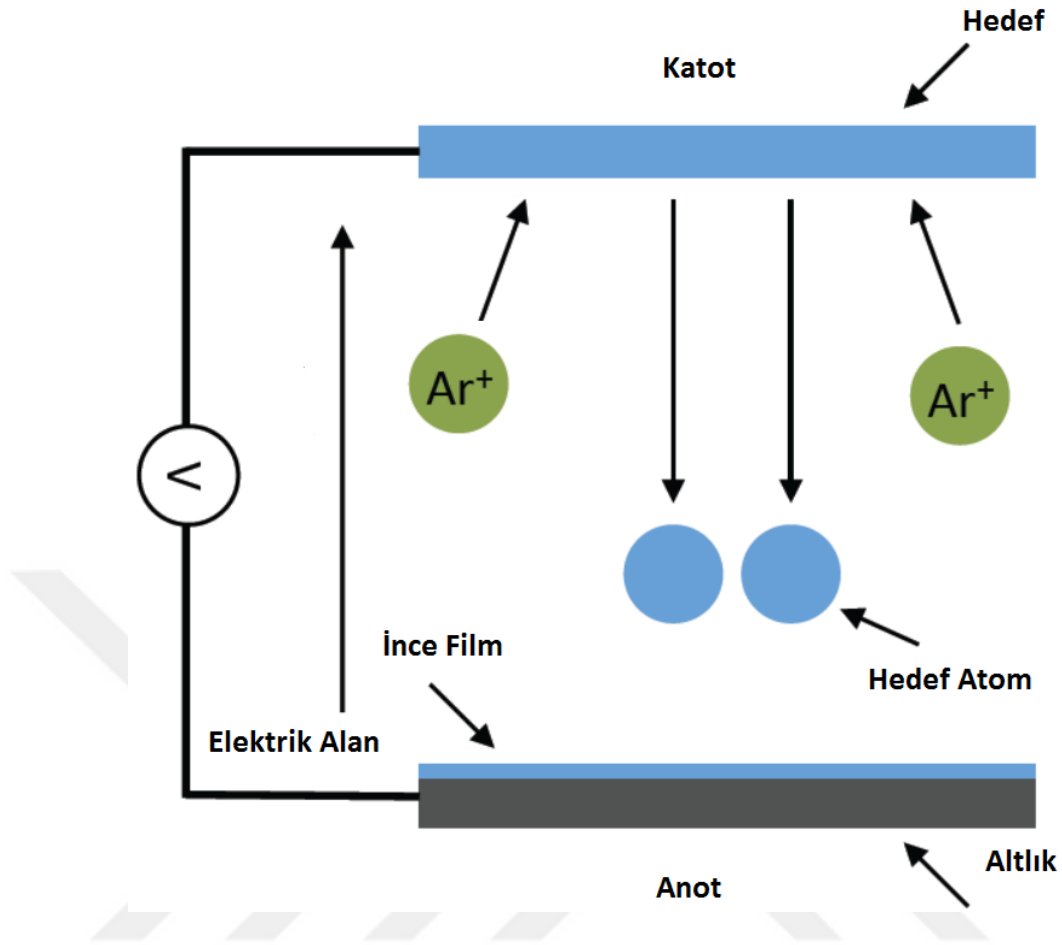
2.2.3. DC Magnetron Saçırma Yöntemi ve Mo-Cu-Zn-Sn İnce Film Tabakalarının Kaplanması

İnce filmler çok değişik yöntemler kullanılarak büyütülmektedir. CZTS ince filmler hem vakum ortamında hem de kimyasal yöntemler ile üretilebilmektedir. Vakum tekniği üretim metotlarına örnek olarak atom ışını saçırma (Ito ve Nakazawa, 1988), termal buharlaştırma (Shi vd., 2012), elektron demeti buharlaştırma (H. Araki vd., 2008), darbeleri lazer biriktirme (A. V. Moholkar vd., 2011) ve magnetron saçırma yöntemleri verilebilir (Ericson vd., 2012; Fernandes vd., 2009; Jimbo vd., 2007; Yazici vd., 2015). Kimyasal yöntemlerin başında elektrodopolama (Ennaoui vd., 2009; Scragg vd., 2008), spin kaplama (W. Wang vd., 2014), spray pyrolysis (Larramona vd., 2015; Tanaka vd., 2012), ve nano-parçacık (Hages vd., 2015; Saha vd., 2012) yöntemleri gelmektedir.

İnce film üretiminde kullanılan vakum ve kimyasal metotlarının avantajları ve dezavantajları vardır. Fakat bu yöntemler arasında, CZTS ince filmlerin büyütülmesinde saçırma yöntemi literatürde en çok kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Yaygın olarak kullanılmasının sebebi sunduğu avantajlardan ve kolaylıklardan gelmektedir. Diğer yöntemlerle kıyaslanınca başlıca avantajları:

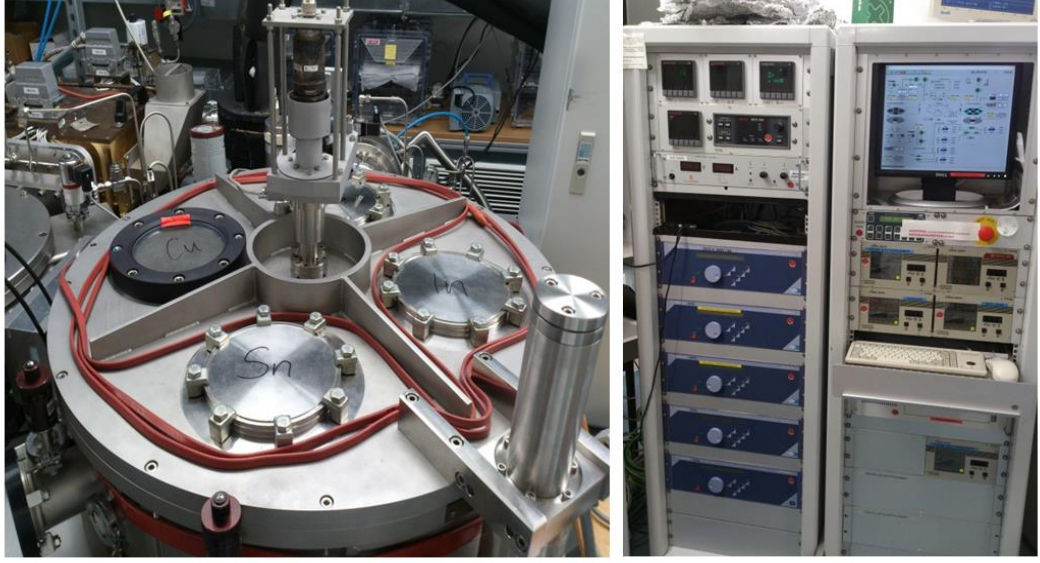
- Erime sıcaklığı çok yüksek malzemelerde yüksek sıcaklığa çıkmadan film kaplama kolaylığı
- Üretim aşamasında kalınlığı rahatlıkla kontrol edebilme ve homojen film kaplayabilme
- Kaplanan filmlerin altlığa adhezyonunun iyi olması
- Endüstriyel ölçekteki üretimlere kolayca uyarlanabilir olması

Saçtırma yönteminin çalışma prensibi oldukça basittir. Vakum odacığı içinde bulunan hedef malzemelerin yüzeyinin yüksek enerjili iyonlarla (Ar^+) bombardıman edilmesi sonucu koparılan atomların altlık yüzeyi üzerine birikmesi (film kaplanması) esasına dayanan bir çalışma prensibi vardır. Saçtırma yönteminin en çok kullanılan çeşidi DC saçtırma yöntemidir. Bu yöntemde, katot ve anot kutupları olmak üzere iki elektrot kullanılmaktadır. Katot elektronun ön yüzeyi kaplanması istenilen hedef malzeme ile örtülür. Anot kutbunun yüzeyi ise kullanılacak altlık ile örtülür. Saçtırma sistemlerinde plazma oluşturabilmek adına genellikle Ar gazı kullanılmaktadır. Plazma, elektrotlar arasında uygulanan DC gerilim sayesinde oluşturulmaktadır. Plazma sayesinde oluşan Ar^+ iyonları hedef malzemeye çarptırılarak atomların saçtırılmasına ve altlık üzerinde ince film katmanı şeklinde büyümesine olanak sağlar (Şekil 2.1). Saçtırma oranını arttırmak için genellikle hedefin üzerine manyetik halkalar yerleştirilerek plazma yoğunluğunun, iyon sayısının artması sağlanır. Bu metoda DC magnetron saçtırma denilmesinin sebebi kullanılan manyetik halkalardan ötürüdür.



Şekil 2.1. Saçtırma (sputtering) sisteminin şematik gösterimi (Chawla, 2011).

Saçtırma sistemlerinde iletken hedef yerine yalıtkan (dielektrik) bir hedef kullanıldığı zaman saçtırma deşarjı oluşmadığından DC güç kaynağı işlevselliğini yitirmektedir. Dielektrik hedef malzeme kullanıldığı zaman, ışınlama deşarjının oluşabilmesi için RF güç kaynağı kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında, Almanya'nın Berlin kentinde bulunan Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) araştırma enstitüsünde bulunan DC magnetron saçtırma sistemi kullanıldı (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. DC saçırma (sputtering) sisteminin görüntüsü

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, sistem hedef malzemelerin ve altlıkların yerleştirildikleri vakum odacığı ile DC gücün uygulandığı kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Saçırma sistemi birden fazla hedef malzemenin konulmasına olanak sağlamaktadır. Bundan dolayı cam altlıklar üzerine Mo-Cu-Zn-Sn katmanları vakum bozulmaksızın üst üste kaplama olanağı sunmaktadır. Bu da daha temiz ve oksit içermeyen film üretimine olanak verir. Temizlenmiş cam altlıklar üzerine önce arka kontak olarak kullanılan kalınlığı 250 nm civarında molibden (Mo) kaplandı. Arka kontak olarak molibden kullanılmasının başlıca nedenleri; i) kontak malzemesinin öncelikle ince film büyütme sürecinde yüksek atmosferdeki bozulmalara ve korozyonlara karşı dayanıklı olması, ii) yönlenmiş (epitaksiyel) ince filmler büyütebilmek için, altlık ve ince filmlerin termal genleşme katsayılarının birbirlerine yakın olması, iii) ince film katmanı tarafından gelebilecek safsızlıklara karşı difüzyon bariyeri görevi görmesi ve iv) yarıiletken ince film ile omik kontak oluşturabilmesi şeklinde sıralanabilir. Mo katmanı bahsedilen özellikleri sağladığından dolayı CZTS tabanlı güneş pillerinde arka kontak olarak tercih edilmektedir. Saçırma sistemi temiz cam altlıklar yerleştirildikten sonra önce kaba vakuma daha sonra ise yüksek vakumlara alınarak film kaplama için hazır hale getirildi. Saçırma sisteminin basınç değeri Ar gazı gönderilmeden önce 10^{-6} mbar mertebesindeyken, film kaplama aşamasındaki çalışma basıncı 8×10^{-3} mbar mertebesinde dir. Hedef malzeme ile cam altlıklar arasındaki mesafe 7 cm’ye ayarlandı. Hedef malzemelerin çapları 200 mm’dir.

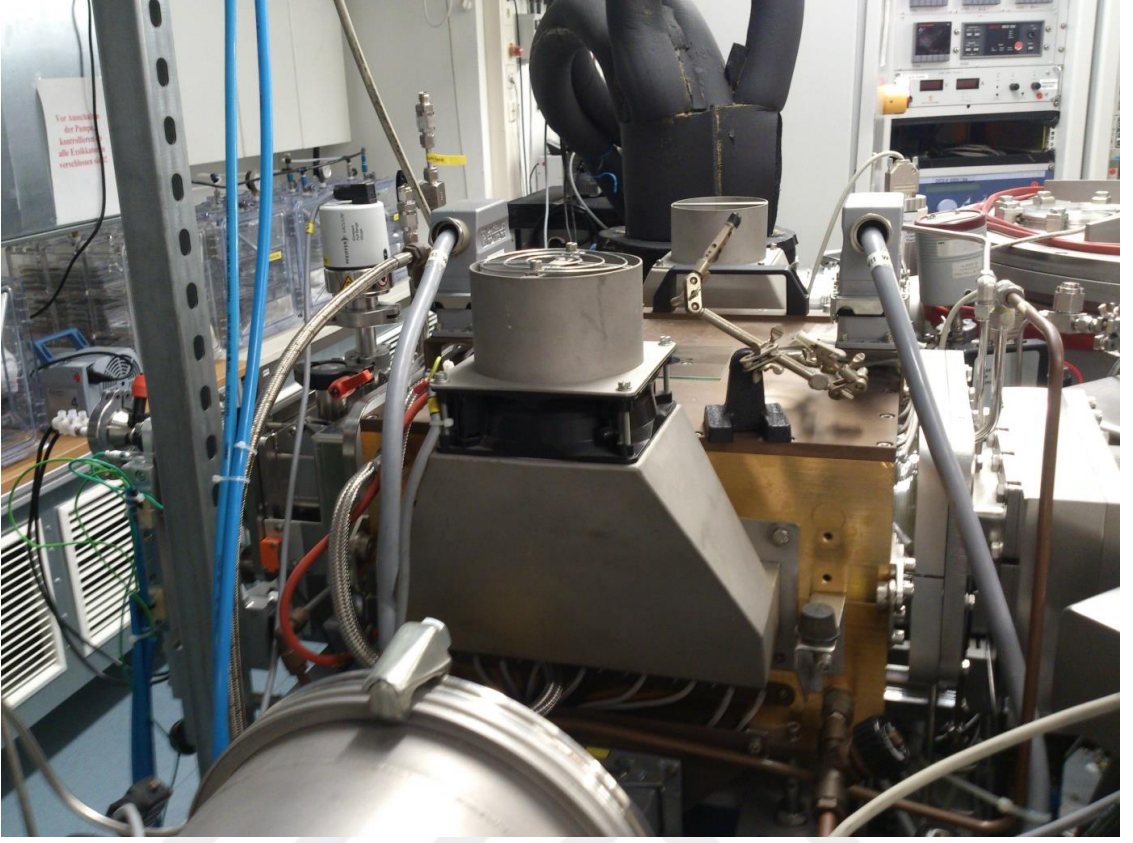
Kaplama esnasında Mo hedefine uygulanan güç değeri 1240 W iken Cu, Sn ve Zn hedeflerine uygulanan güç değeri 620 W'tır. Her bir hedeften kaplanacak olan malzemenin kalınlığı kaplanan malzemenin net ağırlığına göre belirlendi. Mo, Cu, Zn ve Sn tabakaları için kaplanan toplam kalınlıklar sırasıyla 250 nm, 178 nm, 163 nm ve 232 nm'dir. Bu kalınlıklar istenilen kompozisyon doğrultusunda hesaplanarak kararlaştırıldı.

2.2.4. Cu-Zn-Sn Katmanlarının Hızlı Tavlama Yöntemiyle (RTP) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Yapısına Dönüştürülmesi

Mo kaplı cam altlıklar üzerine Cu-Zn-Sn katmanları kaplandıktan sonra, üretimin ikinci aşamasında bu katmanlar sülfür atmosferinde ısıtılarak bırakılarak $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) yapısına dönüştürüldü. Yüksek verimli güneş hücreleri uygulamalarında ikincil fazların çok olmadığı ve yapının büyük kısmının CZTS fazından oluştuğu yapılar tercih edilmektedir. Tek faza sahip CZTS yapısını elde etmek için, Cu-Zn-Sn katmanlarının yüksek sıcaklıkta tavlama yapılması gerekmektedir. Fakat örnekler 500 °C sıcaklığın üzerinde tavlama yapıldığı zaman istenmeyen bazı problemler yaşanmaktadır. Bunlardan en önemlisi metalik Zn ve Sn-S fazlarının yapıdan ayrışması neticesinde, kimyasal yapıda bozulmaların ve film kompozisyonunda sapmaların meydana gelmesidir (Scragg vd., 2012; Scragg vd., 2011). Dolayısıyla, CZTS yapısının oluşması üzerine sıcaklık artış hızının, tavlama sıcaklığının ve tavlama süresinin çok önemli etkileri vardır. Literatürdeki çalışmalarda ince filmler geleneksel termal yöntem (konvansiyonel termal proses (CTP)) (He vd., 2012; Yazici vd., 2015) ve hızlı termal yöntemi (RTP) kullanılarak tavlama yapılmaktadır (A. Fairbrother vd., 2014). CTP yönteminde genellikle elektriksel fırın kullanılarak yüksek sıcaklıklara küçük sıcaklık artış hızıyla ($\sim 5^\circ\text{C}/\text{dakika}$) çıkılır ve reaksiyon sıcaklığında uzun süre beklenir. Düşük sıcaklık artış hızıyla yüksek sıcaklıklara çıkılması ve uzun süre ısıtılmasının gerçekleştirilmesi sonunda CZTS yapısında ayrışmalar meydana gelmektedir. RTP yöntemi ile yüksek sıcaklık artış hızında (ramp rate $\sim 10^\circ\text{C}/\text{saniyede}$) istenilen reaksiyon sıcaklığına hızlı bir şekilde çıkma olanağı verdiği için termodinamik olarak CZTS yapısının oluşum reaksiyonları Zn ve SnS fazlarına ayrışma reaksiyonlarından hızlı gerçekleşmektedir. Bu yüzden, bu yöntemle beraber Zn ve Sn elementlerinin yapıdan ayrışmaları önlenerek stokiometrik CZTS ince filmler üretilmesi sağlanır. CTP yönteminin ulaşabileceği maksimum sıcaklık artış hızı $100^\circ\text{C}/\text{dakika}$ mertebesinde daha düşüktür. Laboratuvarında kullanılan tipik sıcaklık çıkış

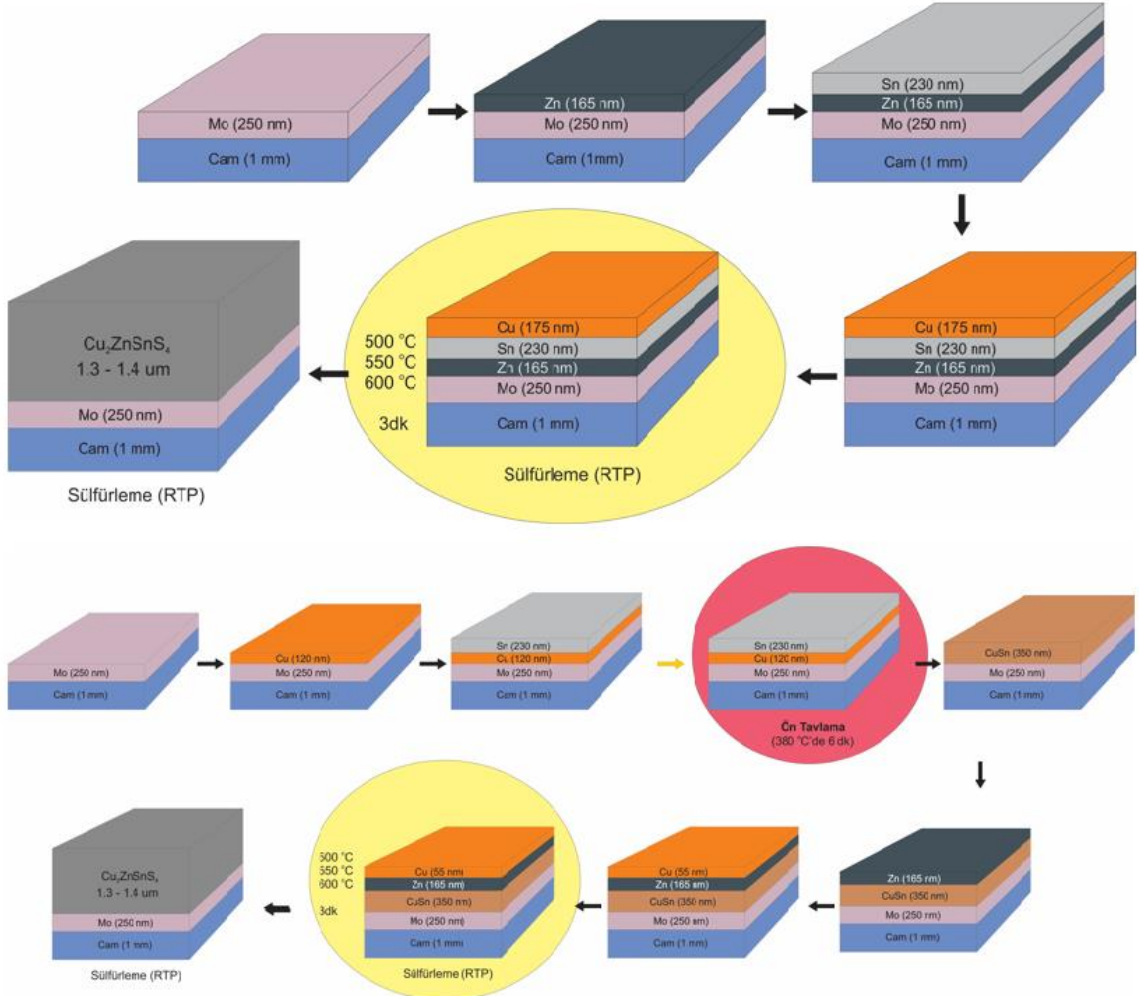
hız oranı 50°C/dakika ve reaksiyon sıcaklığında bekleme süresi oldukça uzundur (Andrew Fairbrother vd., 2014; Alex Redinger vd., 2014). Diğer taraftan, RTP yöntemi yüksek sıcaklık artış hızına (50°C/s) ve kısa süreli reaksiyon sürelerine sahip olduğunda endüstriyel alanda daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Isıtma işlemi rezistans yerine halojen lambalar kullanılarak radyasyon yoluyla gerçekleştirildiğinden dolayı, hızlı ısınma ve hızlı soğumaya olanak vermektedir. RTP sisteminin CTP sisteminden daha maliyetli olması, bu yöntemin laboratuvar şartlarında seyrek ama endüstriyel alanda ise daha sık kullanılmasına olanak vermektedir. Bahsedilen avantajlar göz önünde bulundurulduğunda, tek faz ve stokiometrik CZTS ince filmi RTP yöntemi ile başarılı şekilde büyütülebilir. Kullanılan sülfür kaynağının da CZTS ince filmin büyüme rejimi üzerine etkisi vardır. Literatürde bazı araştırma grupları sülfür kaynağı olarak elementel sülfürü tercih ederken (Chan vd., 2010; Noritaka Momose vd., 2012), bazı gruplar ise N₂+H₂S gazını tercih ettiler (Maeda vd., 2011; Moriya vd., 2008).

Tezin ilk kısmındaki çalışmalar için iki farklı katman dizilimi oluşturuldu. Bu katman dizilimlerinden bir tanesi literatürde en çok çalışılan Mo/Zn/Sn/Cu yapısıdır. Bu katman dizilimine alternatif olarak ise ilk kez bu tez çalışmasında önerilen bir katman dizilimi kullanıldı. Daha öncede bahsedildiği gibi Mo kaplı cam üzerine Cu ve Sn katmanları kaplandıktan sonra Cu:Sn alaşımı oluşturabilmek için Mo/Cu/Sn yapısı RTP sistemi içinde ısıtma işlemi bırakıldı (Şekil 2.3).



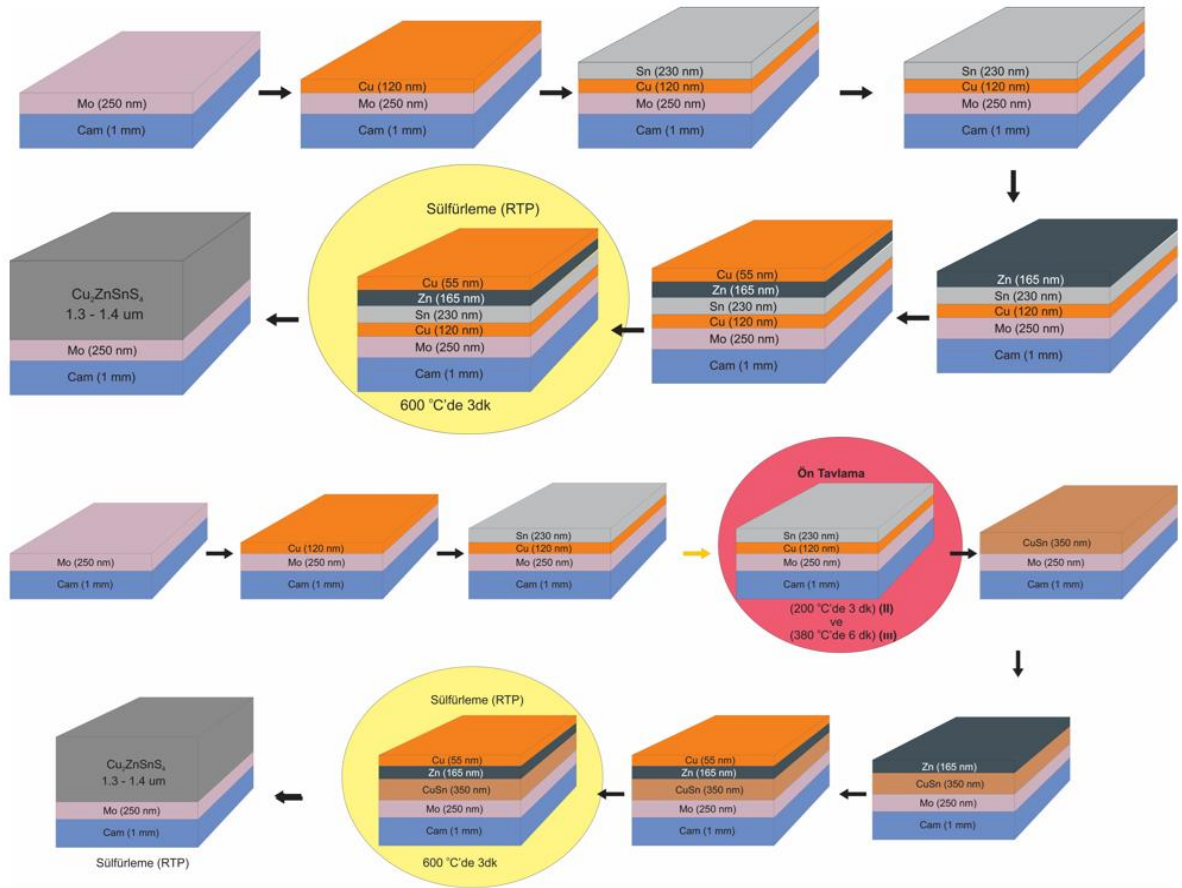
Şekil 2.3. Kullanılan hızlı tavlama yönteminin (RTP) görüntüsü

Molibden üzerine kaplanan Cu ve Sn katmanları vakum odacığında $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 6 dakikalık ön tavlama işleminden sonra üzerine Zn ve Cu katmanların kaplanmasıyla Mo/Cu/Sn/Zn/Cu yapısı elde edildi. Bu katman sıralamasında, arka kontak tarafında kaplanan Cu tabakasının kalınlığı toplam Cu kalınlığının %70'lik kısmını oluşturmaktadır. Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu yapıları RTP sistemi içinde sülfürlenerek CZTS yapısı elde edildi. Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu yapıları oluşturulurken izlenen kaplama sıralaması, ön tavlama işlemi ve sülfürleme işlemleri Şekil 2.4'te detaylı bir şekilde gösterildi.



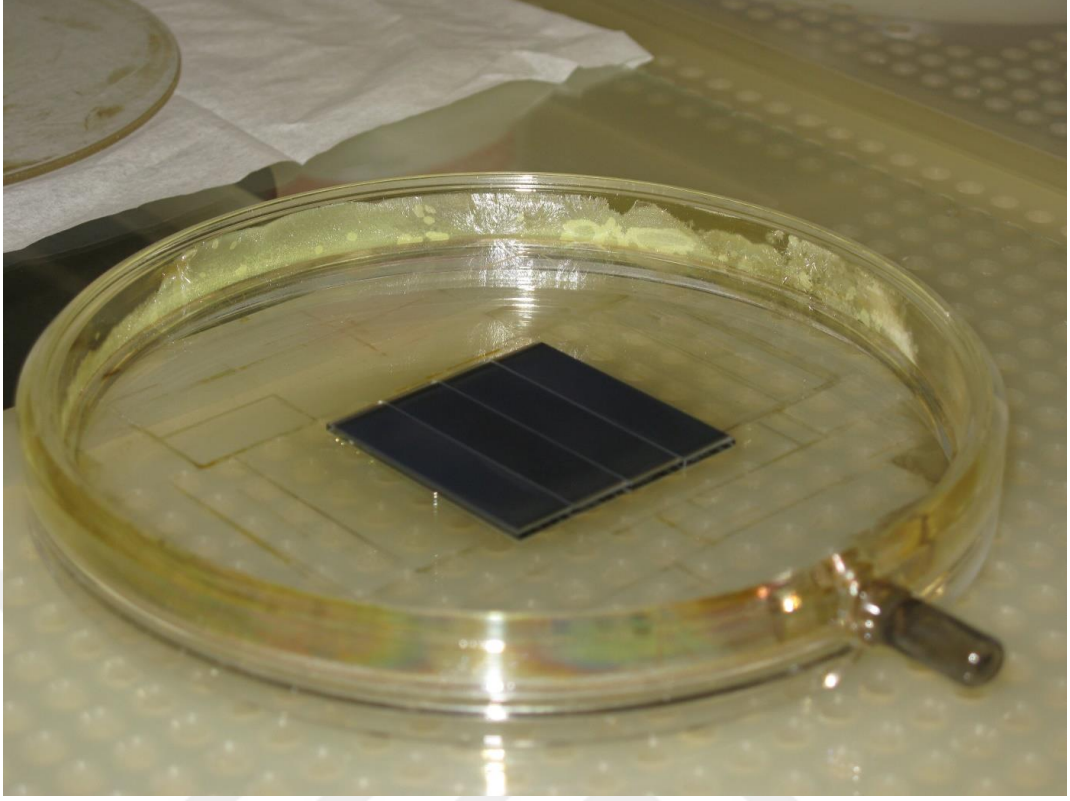
Şekil 2.4. Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminin oluşturulması ve CZTS yapısının elde edilmesi

Tezin ikinci kısmındaki çalışmada Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimindeki Mo/Cu/Sn yapısına uygulanan ön tavlama işleminin ve sıcaklığının etkisi incelenmek üzere üç farklı örnek üretildi. Ön tavlama işleminin etkisini anlayabilmek adına hiçbir ön tavlama işlemi görmemiş saf Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimi oluşturuldu. Ön tavlama işleminin ve sıcaklığının etkisini inceleyebilmek adına ise Mo/Cu/Sn yapısı 200 ve 380 °C sıcaklıklarda sırasıyla 3 ve 6 dakikalık sürelerle ön tavlama işlemine tabi tutuldu ve devamında Zn ve Cu katmanları kaplanarak Mo/Cu/Sn/Zn/Cu yapısı elde edildi. Bu örnekler, CZTS yapısını elde etmek için RTP sisteminde 600 °C'de 3 dakika boyunca sülfür atmosferinde tutuldu. Üç farklı örnek üretimi için takip edilen kaplama sıralamaları, ön tavlama ve sülfürme işlemleri Şekil 2.5'te detaylı bir şekilde özetlendi.



Şekil 2.5. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminin ön tavlama işlemi ve ön tavlama olmadan üretilerek CZTS yapısının elde edilmesi

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, metalik örnekler hacmi yaklaşık 200 cm³ olan dairesel geometriye sahip kapaklı bir kuvarz örnek kabına yerleştirildi.



Şekil 2.6. RTP sisteminde örneklerin konulduğu kuvartz haznesi

Kuvartz haznesi, maksimum 1 mbar sülfür buhar basıncına kadar çıkılabilmeye olanak vermektedir. Örnekler kuvartz haznesine yerleştirildikten sonra örneklere yakın bir yere 200-500 mg arası elementel sülfür parçaları (%99,9995, Alfa Aesar) konuldu. Kuvartz haznesi RTP odacığına yerleştirildi ve sistem vakuma alındı. Sistemin basınç değeri yaklaşık olarak 2×10^{-5} mbar seviyesine ulaştığında, yerleştirilen örnekler tungsten halojen lambalar yardımıyla $5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ artış hızıyla 500-600 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralıklarında tavlandı. Bu ısıl işlemle birlikte, elementel sülfür parçaları buharlaşıp sıcak olan metallik örneklerle kimyasal reaksiyonlara girdiler. Cu-Zn-Sn katmanlarının S ile reaksiyonu sonucu $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ yapısı elde edildi. Sıcaklık ölçümü, örneklere yakın bir yere yerleştirilen termoçift sayesinde gerçekleştirildi. Örnekler belirlenen sülfürleme sıcaklığı ve tavlama süreleri sonunda soğumaya bırakıldı. Halojen lambalarının kapatılmasıyla birlikte, dakikalar içerisinde sistemin 60 $^\circ\text{C}$ ye kadar soğuması sağlandı. Sistem belirtilen soğuma sıcaklığına geldikten sonra vakum odacığı N_2 gazı ile atmosferik seviyeye kadar getirildi ve örneklerin sistemin dışına alınması sağlandı.

2.2.5. CZTS Örneklerinin KCN Çözeltisinde Dağlanması

Şekil 1.27'de tek faza sahip CZTS yapısını oluşturmanın ne kadar güç olduğu ve böyle bir yapının çok dar bir alanı kapsadığı görülmektedir. CZTS yapısına ait kimyasal kompozisyon stokiometrisinin istenilen seviyelerde olmadığı durumlarda, Cu-zengini, Cu-fakiri, Sn-zengini, Sn-fakiri, Zn-zengini ve Zn-fakiri bölgeler oluşmaktadır. Böyle kompozisyonlara sahip örneklerde istenmeyen ikincil fazlar meydana gelmektedir. Bu fazların CZTS güneş hücreleri üzerindeki etkileri daha önce tartışıldı. Bu fazların oluşmaması için gerek kompozisyon gerekse de üretim aşaması optimize edilmeye çalışılmaktadır. Fakat bütün çabalara rağmen bu fazların oluşması kaçınılmaz bir durumdur. Dolayısıyla örnek yüzeyine yakın yerlerde oluşan bu fazların yüzeyden uzaklaştırılması, güneş hücresinin performansı açısından çok yararlı bir işlemdir. CZTS üretimi aşamasında yüzeyde en çok oluşan ikincil fazların başında Cu_xS fazı gelmektedir. Bu faz için standart olarak kullanılan aşındırma yöntemi bulunmaktadır. Cu_xS fazı ve türevlerini uzaklaştırmak için KCN çözeltisi (Buffiere vd., 2015) kullanılarak dağlama işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu kimyasal çözelti hem zehirli hem de kullanımı tehlikeli olduğu için, uygulama esnasında dikkatli olunması ve özen gösterilmesi gerekmektedir. Ürettiğimiz CZTS örneklerine uyguladığımız KCN dağlama işlem basamakları aşağıda gibi özetlenebilir:

- Hazırlanan CZTS örnekleri %10 KCN'den oluşan seyreltik bir çözelti içerisinde belirlenen süre boyunca bekletilir.
- KCN çözeltisinden çıkarılan örnekler saf suya daldırılarak hem asit özelliğinin kaldırılması hem de yüzeydeki tortuların uzaklaşması sağlanır.
- CZTS örnekler saf su ile banyo edilip yıkama işlemi tamamlanır.
- Saf suda yıkanan örnekler N_2 gazı ile kurutulur.

2.2.6. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)

Üretilen CZTS örneklerinin kimyasal kompozisyonların belirlenmesinde kullanılan en etkili yöntemlerden birisi X-Işını Floresans (XRF) spektrometresidir. Bu yöntemin kullanımının hızlı ve kolay oluşu ve ölçüm esnasında malzeme yüzeyine zarar vermeyen bir metot olmasından dolayı bilimsel araştırmalarda tercih edilmektedir. XRF cihazının

çalışma prensibi oldukça basittir. Kaynaktan gönderilen X-ışınları atoma yakın yörüngelerdeki elektronlarla etkileşerek bunları uyarır. Uyarılan elektronlar daha enerjik hale gelir ve daha üst enerji seviyelerine yerleşir. Uyarılan elektronlar daha kararlı bir hale gelmek için tekrar eski enerji seviyelerine döndüklerinde kazanmış oldukları enerjiyi elektromanyetik dalga (X-ışını) şeklinde yayımlar ve kararlı hale gelir. Bu yayımlanma işlemine floresans adı verilmektedir. Yayımlanan bu dalga boyu her bir element için farklı bir değere sahiptir ve ayırt edici bir özelliştir. Dolayısıyla yayımlanan X-ışınının dalga boyu elementinin cinsini, bu ışının yoğunluğu ise bu elementin konsantrasyonu hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntemle kesin sonuç alınabilmesi için uygun standart örneğin cihazın veri tabanına tanıtılması gerekmektedir. XRF cihazında kullandığımız standart örnek RBS (Rutherford Back Scattering) tekniği ile hassas bir şekilde test edilerek veri tabanına eklendi. Örneklerin kimyasal kompozisyonları EDAX markalı XRF cihazında ölçüldü (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Kimyasal kompozisyon ölçümü için kullanılan XRF (EDAX) cihazı

CZTS örneklerin homojenliğini kontrol etmek amacıyla örneklerin 100 farklı noktasından ölçüm alındı ve örneklerin kimyasal kompozisyonu ölçümlerin aritmetik ortalaması ile belirlendi. Ayrıca, bu ölçümlerin standart sapması hesaplanarak kompozisyon dağılımı incelendi. X-ışını tüpünün parametreleri 300 μ A ve 30 kV olarak ayarlandı. Her iki ölçüm noktası arasındaki adım uzunluğu 50 μ m ve her bir nokta için ölçüm süresi 60 s olarak belirlendi.

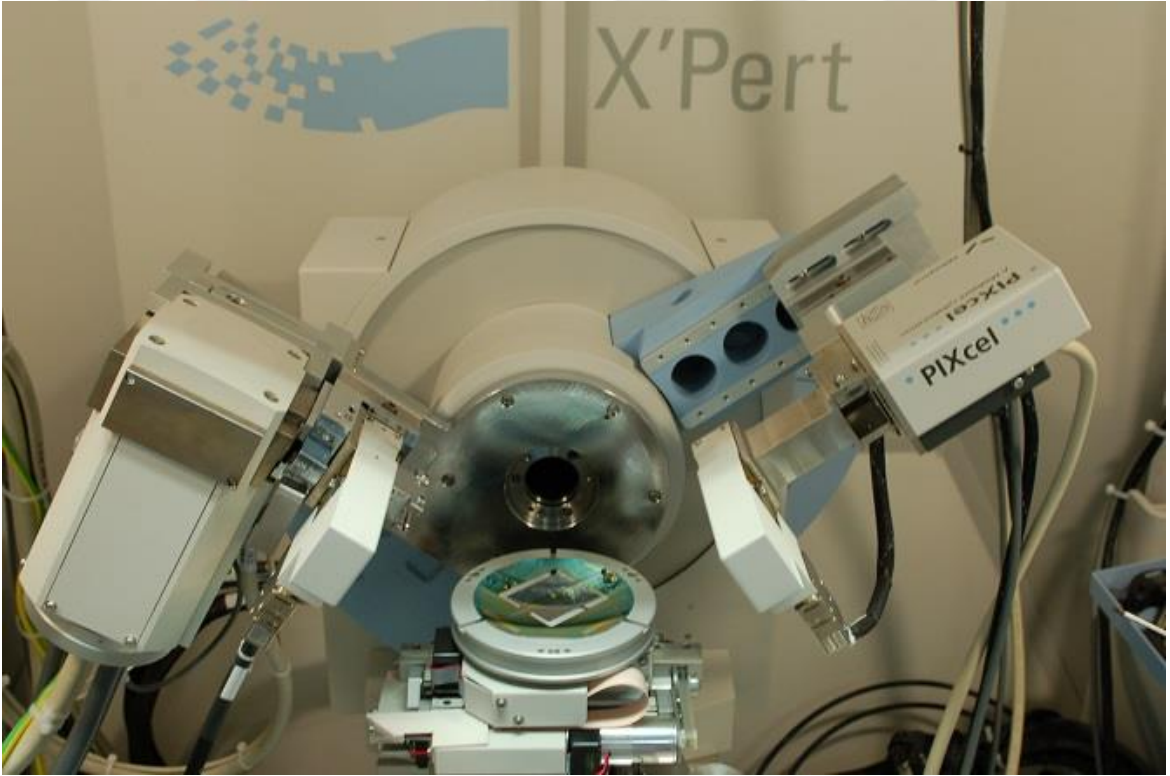
2.2.7. Işımalı Deşarj Optik Emisyon Spektrometresi (GDOES)

Işımalı Deşarj Optik Emisyon Spektrometre tekniği, katı malzemeleri derinlemesine kompozisyon analizi yapabilme olanağı veren hızlı ve çok önemli bir tekniktir. GDOES tekniği SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) tekniğiyle kıyaslandığında daha hızlı ve nicel olarak daha kolay sonuç verebilen bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Bu yöntem ile hem iletken hem de iletken olmayan malzemeler analiz edilebilmektedir. Bu yöntemin çalışma ilkesi saçırma yöntemine dayanmaktadır. Analizi gerçekleştirilecek malzeme katot tarafına yerleştirilirken, bakır tüp ise anot kutbu olarak kullanılmaktadır. Örnek malzeme enerjik ve hızlı iyonlarla bombardıman edilerek atomların kopması sağlanmaktadır. Koparılan atomlar anot tüpündeki negatif ışıltılı deşarj bölge içine difüz ederek uyarılır ve/veya iyonlaşır. Bu iyonların kararlı duruma geçişleri esnasında yaydıkları karakteristik fotonlar optik spektrometre ile ölçülmektedir. Bu fotonların şiddeti zamana bağlı olarak ölçüldükten sonra, veri tabanındaki standart örneğe göre nicel olarak derinlemesine kompozisyon grafiği elde edilir. Bu metot sayesinde üretilen örneklerin derinlemesine elementel dağılımı incelendi. Üretilen örneklerin derinlemesine kompozisyon analizi GDOES (GDA650 Analyzer) cihazı ile gerçekleştirildi.

2.2.8. X-Işını Kırınımı (XRD)

Üretilen örneklerin kristal yapısı ve örgü parametreleri hakkında bilgi alabilmek için kullanılan en önemli yöntemlerin başında X-ışını kırınım (XRD) yöntemi gelmektedir. Bu yöntem sayesinde üretilen örneklerin belli bir kristal yapıda oluşup oluşmadığı ve istenmeyen fazların varlığı tespit edilebilmektedir. Bu yöntemin çalışma prensibi Bragg yansıma yasasına dayanmaktadır. Bilindiği üzere kristal düzlemler arasındaki mesafe eşittir

ve “d” ile gösterilir. Gönderilen X-ışını dalga boyunun düzlemler arası mesafe mertebesinde olması gerekmektedir. Aksi takdirde X-ışını kırınımının oluşması mümkün değildir. Gönderilen X-ışının gelme açısına bağlı olarak girdiği ve etki ettiği derinlik değişmektedir. Gönderilen X-ışını kristal yapının düzlemlerinden saçılarak kırınım desenleri detektör aracılığıyla açığa bağlı olarak tespit edilir. Bütün ölçümler Bragg-Brentano geometrisine göre gerçekleştirildi. XRD veri analizinde Xpert Pro difraktometresinde CuK_α ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) ışınımı kullanıldı (Şekil 2.8). XRD ölçümleri oda sıcaklığında, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında $0,013^\circ$ ’lük adımlarla, 36 dakikada gerçekleştirildi. Ölçümler için X-ışını üretici kaynağı güç parametreleri 40 kV, 30 mA şeklinde belirlendi.



Şekil 2.8. X-ışını difraktometresinin (XRD) görüntüsü (URL-6, 2014).

Elde edilen XRD kırınım desenlerinden yola çıkarak düzlemler arası “d” mesafesini hesaplamak mümkündür. Bragg kırınım yasası kullanılarak “d” parametresi aşağıdaki bağıntıdan bulunur:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (25)$$

CZTS yarıiletken bileşikler genellikle kesterit yapıda kristalleşirler. Kesterit yapı tetragonal yapının özel bir hali olup örgü parametreleri arasında $a = b$ ve $c \cong 2a$ ilişkisi vardır. Düzlemler arası “d” mesafesi ve (hkl) Miller indisleri biliniyorsa, CZTS yapısına ait örgü parametreleri aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir:

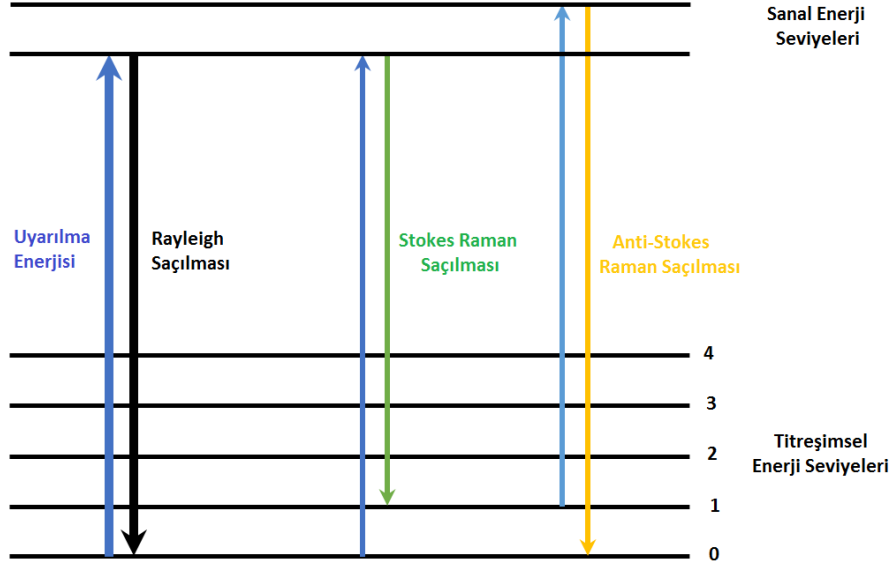
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{h^2 + l^2}{a^2} + \frac{l^2}{4a^2} \quad (26)$$

XRD tekniği çok önemli ve işlevsel bir analize tekniği olmasına rağmen, CZTS kristal yapısının karakterizasyonunda tek başına yeterli olmamaktadır. Bunun nedeni CZTS [JCPDS: 026-0575], ZnS [JCPDS: 00-05-0566] ve Cu_2SnS_3 [JCPDS: 00-027-0198] fazlarının benzer kırınım desenlerine sahip olmalarıdır. Başka bir deyişle, bu üç faz benzer kristal yapısına sahip olduğundan aynı açılarda kırınım desenleri meydana gelmektedir. Dolayısıyla CZTS yapısının oluşumunu doğrulamak ve bahsedilen diğer iki fazın tespit edilebilmesi için tamamlayıcı bir tekniğe ihtiyaç duyulmaktadır.

2.2.9. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi malzemelerin sahip oldukları titreşimsel, rotasyonel ve diğer düşük frekanslı modlarını incelemek üzere kullanılan çok önemli bir analiz yöntemidir. Bu titreşim modları bir moleküle ait parmak izi gibi karakteristik bir özelliktir. Bu tekniğin çalışma prensibi fiziksel bir olay olan ışığın saçılmasına dayanmaktadır. Gönderilen güçlü monokromatik bir lazer ışını, titreşen moleküller tarafından soğurulmadığı zaman saçılma olayı gerçekleşir. Saçılan ışığın büyük bir kısmının ($> \%99$) enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur. Enerji kaybının olmadığı böyle saçılma olaylarına Rayleigh saçılması denir. Saçılma olayının çok az bir kısmını ($< \%1$) oluşturan ve enerjinin korunmadığı saçılmalara da Raman saçılması denir. Raman saçılması sonucunda saçılan ışığın enerjisinde azalma ya da artma gözlenmektedir. Gönderilen fotonun enerjisinin bir kısmı moleküle aktarılıyor ve saçılan fotonun enerjisi düşüyorsa Stokes pikleri oluşmaktadır. Aksi durumda ise, gönderilen ışığa molekül tarafından enerji aktarımı oluyor

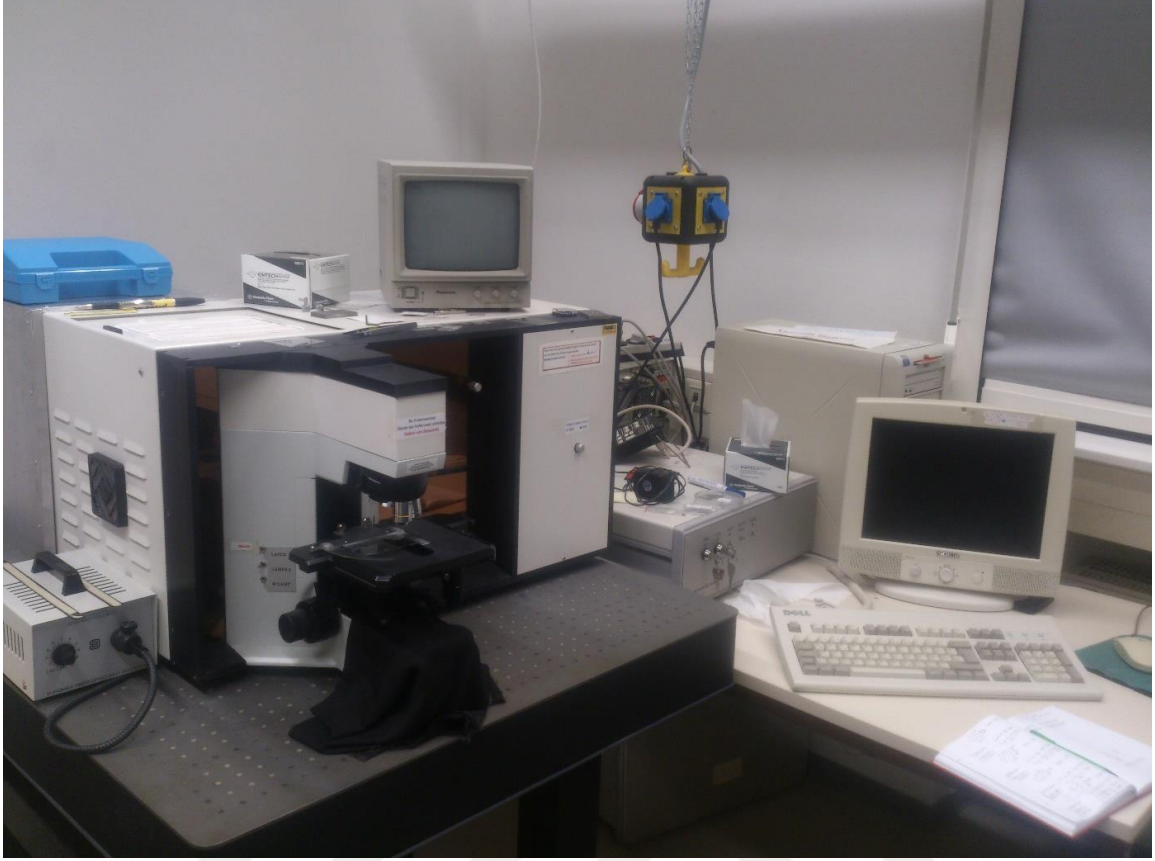
ve saçılan fotonun enerjisi artıyorsa Anti-Stokes piki gözlenmektedir. Rayleigh ve Raman saçılmalarına ait geçişler Şekil 2.9'da gösterildi.



Şekil 2.9. Raman ve Rayleigh saçılmalarında enerji geçişleri

Rayleigh saçılması, Raman saçılmasına nazaran $\sim 10^5$ katında daha şiddetli bir saçılma olup tek bir pik verir ve titreşim mod geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılmasının şiddeti oldukça düşüktür ve dolayısıyla tespit edilebilmesi için fotoçoğaltıcı gerekmektedir. Fakat saçılan fotonların enerjisinde meydana gelen azalma ve çoğalma, molekülün titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi vermektedir. Bu yolla saçılan fotonların enerji değişimleri göz önünde bulundurularak malzeme tayini yapılabilmektedir.

Üretilen CZTS örneklerinin Raman spektroskopisi ölçümleri mikro-Raman (Dilor Labram Micro-Raman) cihazında 633 nm dalga boyuna sahip monokromatik lazer kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Raman ölçümleri için kullanılan mikro-raman cihazı

2.2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen CZTS örneklerin makro ve mikro yapıları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Taramalı Elektron Mikroskobu analiz sonuçları ile örneklerin faz dağılımı, tane büyüklüğü, homojenlikleri, gözenekli yapının oluşup oluşmadığı ve filmin altlığa olan adhezyonu gibi temel bilgiler elde edilebilir. Taramalı Elektron Mikroskobu optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç önemli kısımdan oluşmaktadır. Bu teknik ile görüntü alabilmek için, yüksek gerilim altında hızlandırılmış elektronlar optik mercekler yardımıyla örnek yüzeyine doğru odaklanır ve manyetik halkalar sayesinde x-y düzlemi taranır. Yüzeiden koparılan elektronlar ikincil elektron detektörü, atoma yakın yerlerden saçılan elektronlar ise başka bir detektör tarafından toplanır. Toplanan veriler sinyal güçlendiricilerden geçtikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla görüntü elde edilir. Bu teknik ile kimyasal kompozisyon analizleri de yapılmaktadır. Hızlandırılmış elektronlar, atomun iç yörüngesindeki elektronları uyarması/koparması sonucu oluşan boşluklar üst yörüngedeki elektronlar

tarafından doldurulur. Bu süreçte dışarıya karakteristik X-ışını yayımlanır. Yayımlanan X-ışının sinyal güçlendirici ve çok kanallı analizörlerden geçmesi sonucu elde edilen veriler, malzemeye ait kompozisyon hakkında nicel bilgiler sunmaktadır.

Üretilen CZTS örneklerinin topografik görüntüsü Şekil 2.11'de gösterilen Gemini Leo 1530 cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 2.11. Gemini Leo 1530 Taramalı Elektron Mikroskopi (URL-7, 2016).

2.2.11. Optik Ölçümler

CZTS örneklerinin optik özellikleri iki farklı yöntem ile incelendi. Birinci yöntemde filmlerin yasak enerji aralığını bulmak için geçirgenlik ve yansıma ölçümleri dalga boyuna bağlı olarak ölçüldü. Ölçümler 600-1350 nm dalga aralığında, Dongwoo Optron Spektrometresinde 450 W Xe lambası kullanılarak gerçekleştirildi. CZTS ince filmleri iletken ve şeffaf olmayan Mo kaplı camlar üzerine büyütüldükleri için, optik geçirgenlik verileri alınabilmesi CZTS ince filminin mekanik olarak cam yüzeyine transfer edilmesinden sonra alınabildi. B.M. Başol tarafından CdTe ince filmler SnO₂ kaplanmış

cam altlıklar üzerine elektrokimyasal yöntem kullanılarak büyütüldü. CdTe ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla, bu filmler özel yapıştırıcı yardımıyla cam altlıklar üzerine aktarımı başarıyla gerçekleştirildi (Basol, 1980). Bu tez çalışmasında, aynı yöntem kullanarak CZTS ince filmleri cam altlıklar üzerine aktarma işlemi gerçekleştirildi. Bu yöntemde Cam/Mo/CZTS yapısı öncelikle şeffaf yapıştırıcı cam tarafından paslanmaz çelik üzerine yapıştırıldı. Şeffaf yapıştırıcı CZTS üzerine ince bir katman şeklinde sürüldü ve üstüne 3 mm kalınlığında cam konularak 24 saat kurumaya bırakıldı. Daha sonra, iki cam arasında kalan CZTS ince filmi 3 mm kalınlığında camın hızlı bir şekilde çekilmesi sonucu kalın cam üzerine CZTS aktarımı gerçekleştirildi.

CZTS yarıiletken ince filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek için geçirgenlik (T), yansımaya (R) ve filmin kalınlığı (d) olmak üzere soğurma katsayısı,

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (27)$$

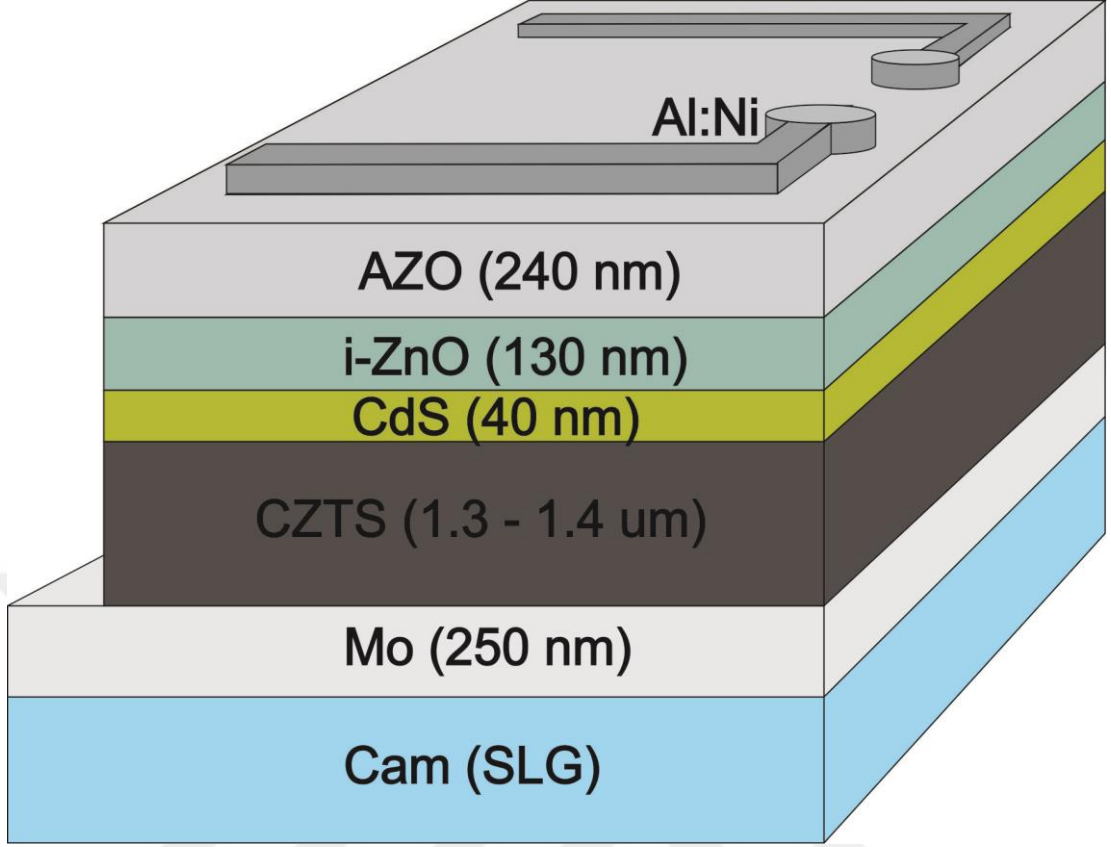
bağıntısı kullanılarak hesaplandı (Pankove, 1971). Yasak enerji aralığının hesaplanabilmesi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) göre grafiği çizildi. Grafikteki doğrusal kısmın iz düşümü alınarak enerji eksenini kestiği nokta belirlendi ve CZTS ince filminin yasak enerji aralığı saptandı.

Optik özelliklerin incelenmesinde kullanılan diğer yöntem ise fotolüminesans yöntemidir. Yarıiletken bir malzemenin üzerine yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük bir foton etki ettiği zaman, gelen foton değerlik bandındaki elektronlar tarafından soğurulur ve iletim bandına doğru elektron geçişi gerçekleşir. Uyarılmış enerji seviyelerine yerleşen elektronlar, kararlı duruma gelebilmek için sahip oldukları fazla enerjiyi değerlik bandının tekrar yerleşebilmek için foton yayımlarlar. Foton yayımlayarak gerçekleştirilen bu geçiş olayına Fotolüminesans olayı adı verilmektedir. Fotolüminesans özellikler incelenerek malzeme hakkında birçok optiksel bilgiye ulaşılabilmektedir. Bunlardan bazıları; yasak enerji aralığının saptanması, kusur ve kirlilik seviyelerinin belirlenmesi, rekombinasyon mekanizmalarının belirlenmesi vb. CZTS ince filmlerin fotolüminesans özellikleri oda sıcaklığında, 670 nm dalga boyunda lazer kaynağı ve ¼m spektrograf ile çiftleşmiş InGaAs diyot dizileri kullanılarak gerçekleştirildi.

2.2.12. CdS / i-ZnO / ZnO:Al Katmanlarının Kaplanması ve Güneş Hücresinin Oluşturulması

Mo/CZTS/CdS güneş hücresinde tampon katmanı olarak kullanılan CdS ince filmi, kimyasal banyoda çökeltme (CBD) yöntemi kullanılarak büyütüldü. CdS ince filmi kadmiyum asetat ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), thiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, amonyak (NH_3) ve saf su karışımından oluşan çözeltinin kullanılmasıyla elde edildi. Mo/CZTS altlıklar beher içerisinde hazırlanan tiyoüre çözeltisinin içerisine dikey olarak daldırıldı. Çözelti sıcaklığı $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa ulaştırıldı ve Mo/CZTS ince film örnekler çözelti içerisinde 7 dakika bekletilerek örneklerin üzerine yaklaşık 40 nm kalınlıkta CdS ince filmi kaplanması sağlandı.

CZTS/CdS ince film güneş pillerindeki pencere katmanları özden ZnO (i-ZnO) ve Al katkı (n⁺-ZnO:Al) katmanlardan oluşmaktadır. Bu katmanlar her ikisi de RF saçırma sistemi kullanarak üretildi. i-ZnO katmanı üretilirken Ar (%99) + O₂ (%1) gaz karışımı kullanıldı ve basıncın 8 µbar seviyesinde olduğu bir atmosferde yaklaşık 130 nm kalınlığında ZnO kaplandı. Bu katmanın devamında ise sadece Ar gazı kullanılarak, 1,5 µbar basınç atmosferinde 240 nm kalınlıkta n⁺-ZnO:Al katmanı kaplandı. CZTS/CdS/ZnO/Al:ZnO güneş hücresi üzerine metalik gridler (ön kontak) termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak elde edildi. Metalik gridler sırasıyla 20 nm Ni, 2 µm Al ve 20 nm Ni malzemelerinden oluşmaktadır. AZO katmanı üzerine Ni kaplanmasındaki amaç bu katman ile ön kontak arasındaki potansiyel engeli minimize etmektir. Al katmanı üzerine Ni kaplanmasındaki amaç ise bu katmanın hava ile temasının keserek oksidasyonunu önlemektir. Üretilen güneş hücresinin katmanları ve katmanlara ait kalınlıklar Şekil 2.12 ile verildi.



Şekil 2.12. Üretilen katmanlı CZTS güneş hücresinin üç boyutlu gösterimi

2.2.13. Işık Altında Akım-Gerilim Ölçümü

Üretilen güneş hücrelerinin standart ışık kaynağı altında ölçülen akım-gerilim ölçümleri, güneş hücresinin verimi ve diğer hücre parametreleri hakkında bilgi vermektedir. Bu analizin en büyük avantajı, birçok araştırma grubu tarafından değişik yöntemler kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin verimlerinin karşılaştırılabilme olanağı vermesidir. Güneş hücresinin verimi test edilirken dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi de standart koşullar altında ölçümlerin alınmasıdır. Güneş hücreleri için kullanılan başlıca standart koşullar:

- Karadaki güneş hücreleri için AM1.5, uzay uygulamaları için AM0 spektrumu kullanılması
- Işık şiddetinin 1 kW/m^2 olması
- Hücre sıcaklığının $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (oda sıcaklığı) olması

şeklinde sıralanabilir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Giriş

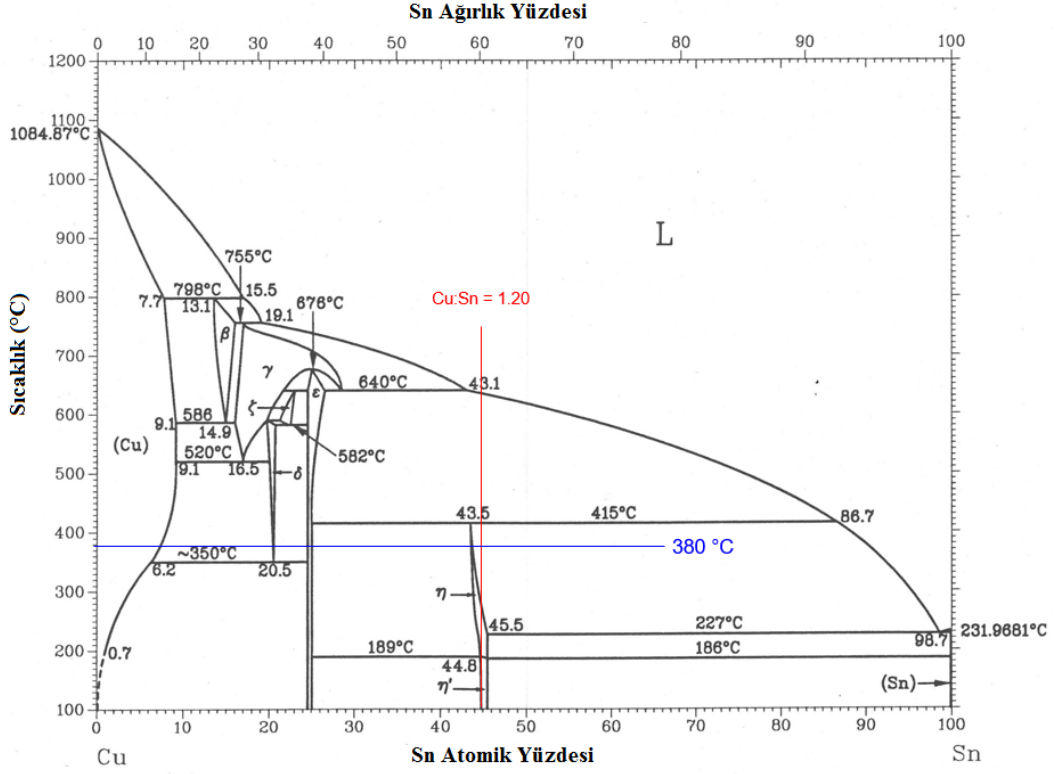
Bulgular ve tartışma kısmı iki ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısmında, metalik katman dizilimlerinin (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu ve Zn/Sn/Cu) ve sülfürleme sıcaklıklarının (500, 550 ve 600 °C) CZTS ince filminin kompozisyonu, kompozisyon dağılımı ve homojenliği, kristal yapısı ve kalitesi üzerindeki etkisi incelenerek ideal katman sıralaması ve sülfürleme sıcaklığı belirlendi. İkinci kısımda ise Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman sıralamasında Cu:Sn alaşımı oluşturmak için uygulanan ön tavlama sıcaklığının CZTS ince filminin kompozisyonu, kompozisyon dağılımı ve homojenliği, yüzey morfolojisi, optik özellikleri ve güneş hücresi performansı üzerindeki etkisi incelendi ve CZTS güneş pili uygulamaları için ideal koşullar belirlendi.

3.2. Metalik Katman Sıralamasının ve Sülfürleme Sıcaklığının Etkisinin İncelenmesi

3.2.1. Cu:Sn Alaşımının Kompozisyonunun ve Tavlama Sıcaklığının Belirlenmesi

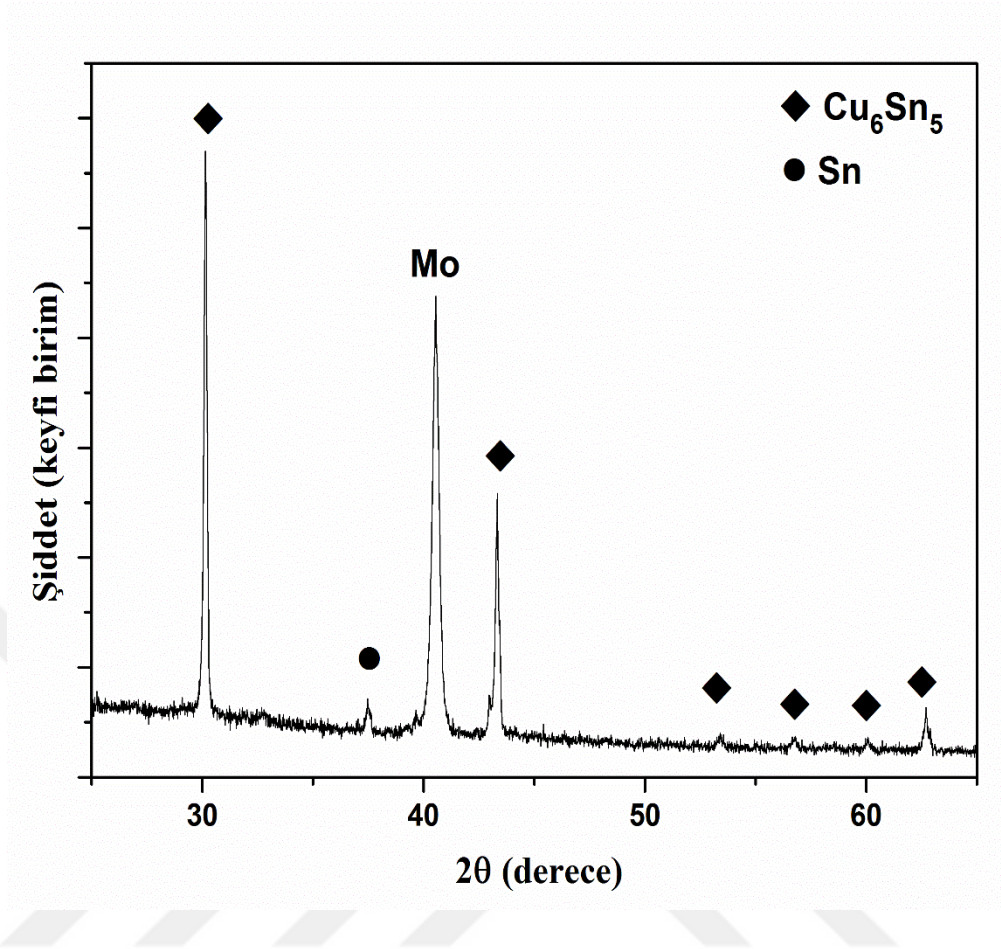
CZTS üretimi aşamasında karşılaşılan problemlerden en önemlisi, ısıl işlem sürecinde Sn elementinin S ile reaksiyona girerek SnS (g) fazını oluşturmasıdır. Bu fazın uçuculuk özelliğinin olmasından dolayı yapıdan ayrılabilir. Düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olan SnS fazı, ısıl işlem sürecinde Sn'ın yapıdan ayrılmasına ve CZTS yapısında stokiometrik kaymalara neden olmaktadır (Scragg vd., 2011). Bu problemi ortadan kaldırmak ve Sn elementinin yapıda tutunabilmesini sağlamak için, belirli kompozisyonlara sahip Mo/Cu/Sn katmanları değişik sıcaklıklarda ön ısıl işleme maruz bırakıldı. Cu ve Sn elementleri arasındaki atomik oran Saunders ve Miodownik tarafından hazırlanan Cu-Sn faz diyagramı referans alınarak belirlendi (Saunders ve Miodownik, 1990). Şekil 3.1'de görüldüğü gibi kompozisyon ve sıcaklık değişimine bağlı olarak oluşan fazlarda da değişiklik görülmektedir. Saunders ve Miodownik gerçekleştirdikleri çalışmada Cu:Sn alaşımına ait bazı fazların kararlı, bazılarının da kararsız olduklarını gösterdiler. CZTS uygulamalarında Sn kaybının önlenmesi için kararlı bir faz olan η fazı tercih

edildi. Saunders ve Miodownik tarafından yapılan çalışmada η fazının elde edilmesi için Cu:Sn'in atomik oranı ~ 1.20 olarak belirlendi. Şekil 3.1'deki faz diyagramında görüldüğü gibi 380 °C ön ısıl işleme tabi tutulan Cu:Sn alaşımlarında kararlı faz olan η fazı elde edilmektedir. Tavlama süresi 6 dakika olarak belirlendi.



Şekil 3.1. Cu:Sn yapısına ait faz diyagramı (Saunders ve Miodownik, 1990).

Şekil 3.2 ile 380 °C'de 6 dakika ön ısıl işleme tabi tutulan Mo/Cu/Sn katmanlara ait XRD kırınım deseni verildi. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi kararlı faz olan η fazına ait Cu_6Sn_5 [JCPDS: 05-2303] alışımin olduğu ve elementel Cu yapısının tamamıyla alaşıma katıldığı görülmektedir. Cu_6Sn_5 fazının baskın olmasına rağmen, 37.50° civarlarında küçük bir pikin olduğu ve bu pikin elementel Sn'ya [JCPDS: 65-0297] ait faz olduğu bilinmektedir. Ayrıca, bu fazların dışında arka kontak olarak kullanılan Mo [JCPDS: 04-0809] elementine ait pik 40.50° civarlarında görüldü.



Şekil 3.2. Ön ısıtma işlemi yapılmış Mo/Cu/Sn katmanına ait XRD kırınım deseni

3.2.2. Kimyasal Kompozisyon Miktarının XRF Yöntemiyle Belirlenmesi

Bu tezin ilk kısmındaki çalışmada, iki farklı katman sıralaması ve üç farklı sülfürleme sıcaklığı kullanıldı. Mo/Zn/Sn/Cu katman sıralamasına sahip örnekler “A”, Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman sıralamasına sahip örnekler ise “B” serisi örnekler olarak kodlandırıldı. Bu örnekler için sülfürleme sıcaklıkları örnek serisinin sonuna eklendi. Örneğin Mo/Zn/Sn/Cu katman sıralamasına sahip bir örnek 500 °C sıcaklıkta sülfürleme işlemine tabi tutulmuşsa, bu örnek “A500” olarak kodlandı. Aynı sıcaklıkta Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman sıralaması kullanılmışsa, B500 olarak kodlandı. Örneklerin adlandırılması Tablo 3.1’de verildi.

Tablo 3.1. Katman dizilimi ve sülfürleme sıcaklığına göre örneklerin isimlendirilmesi

Örnek	Katman Sıralaması	Sülfürleme Sıcaklığı (°C)
A500	Mo/Zn/Sn/Cu	500
A550		550
A600		600
B500	Mo/Cu/Sn/Zn/Cu	500
B550		550
B600		600

A ve B serisi örneklerin metalik katmanları istemli bir şekilde bakırca fakir (Cu-fakiri), çinkoca zengin (Zn-zengini) bir kompozisyonda hazırlandı. Bu kompozisyonun kullanılmasının sebebi, CZTS(e) güneş pillerinde en yüksek verimin Cu-fakiri, Zn-zengini kompozisyonlarda elde edilmesidir (W. Wang vd., 2014). Metalik filmlerin kalınlıkları Cu-fakiri, Zn-zengini kompozisyonunda olacak şekilde tartma yöntemiyle belirlendi (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Metalik filmlerin sülfürleme işleminden önceki atomik oranları

Örnek	Atomik Oran		
	Cu/(Zn+Sn)	Cu/Sn	Zn/Sn
Metalik Filmler	0.78	1.75	1.25

Sülfürleme işleminden sonra A ve B serisi örneklerin XRF ölçümleri alındı. Yüzeyde Cu_xS fazının oluşup oluşmadığını test etmek için örnekler KCN çözeltisi içinde dağlama işleminden geçirildi. Dağlama işlemi sonrası örneklerin XRF ölçümleri tekrar alındı. Bu örneklerin KCN işleminden önceki ve sonraki kimyasal kompozisyonları Tablo 3.3'te verildi.

Tablo 3.3. A (Mo/Zn/Sn/Cu) ve B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi CZTS ince filmlerin KCN işleminden önce ve sonraki atomik oranları

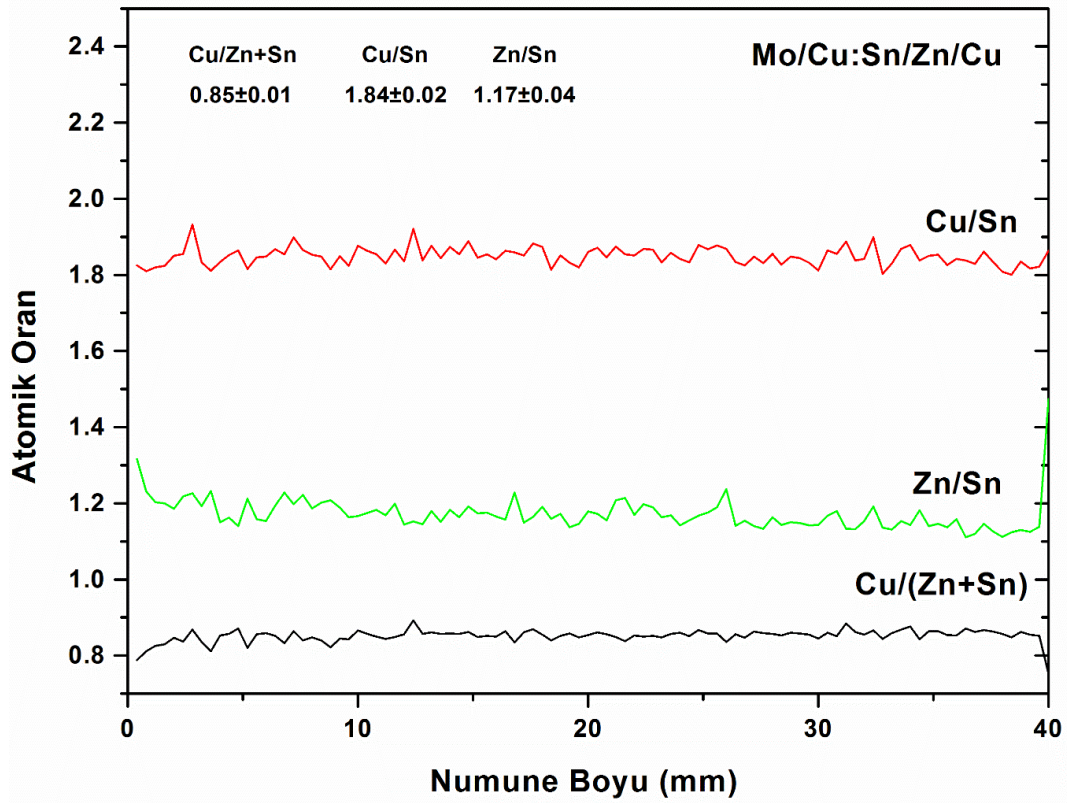
Örnek	KCN İşleminden Önce			KCN İşleminden Sonra		
	Cu/(Zn+Sn)	Cu/Sn	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)	Cu/Sn	Zn/Sn
A500	0.82±0.02	1.79±0.17	1.16±0.14	0.39±0.10	0.82±0.18	1.12±0.21
A550	0.82±0.01	1.77±0.09	1.16±0.08	0.82±0.01	1.76±0.06	1.15±0.05
A600	0.83±0.02	1.83±0.02	1.20±0.04	0.83±0.02	1.84±0.03	1.21±0.04
B500	0.84±0.02	1.82±0.18	1.15±0.14	0.59±0.10	1.26±0.17	1.13±0.20
B550	0.85±0.01	1.83±0.03	1.13±0.02	0.85±0.01	1.82±0.03	1.13±0.03
B600	0.84±0.01	1.84±0.02	1.19±0.03	0.85±0.01	1.84±0.02	1.17±0.04

Tablo 3.3' te görüldüğü gibi A ve B serisi örneklere ait Cu/(Zn+Sn), Cu/Sn ve Zn/Sn atomik oranlar, KCN işleminden önce ve sonra verilerek aradaki farkın incelenmesi hedeflendi. Örnekler arasında kıyaslama yapılırken, aynı sıcaklıkta sülfürlenmiş örnekler göz önünde bulundurulması daha sağlıklı analiz yapılmasını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, KCN çözeltisinin Cu_xS fazını yüzeyden aşındırma özelliği bulunduğundan, Tablo 3.3'teki Cu/(Zn+Sn) ve Cu/Sn atomik oranlarındaki değişim dikkate alınmalıdır. Tablo 3.3'e bakıldığında zaman A500 örneğinin Cu/(Zn+Sn) atomik oranı 0.82'den 0.39'a düşerken, B500 örneği için bu oran 0.84'ten 0.59'a düşmektedir. Cu/Sn atomik oranı A500 örneğinde

1.79'dan 0.82'ye azalırken, B500 örneği için Cu/Sn oranı 1.82'den 1.26'a düştüğü görüldü. KCN işleminden sonra hem A serisi hem de B serisi örneklerin Cu kompozisyonunda belli bir azalma gözlemlendi. Bu azalma, her iki serideki örneklerin yüzeyine yakın yerlerde Cu_xS fazının oluştuğunu ve KCN işlemi sonunda bu fazın yapıdan uzaklaştırıldığını göstermektedir. (Bär vd., 2011; Scheer ve Lewerenz, 1994). Her iki serideki örneklerde de Cu kaybı gözlenmesine rağmen, A500 örneğindeki Cu kaybının B500 örneğine nazaran daha yüksek olduğu görüldü.

Tablo 3.3'te görüldüğü gibi, sülfürleme sıcaklığının 500 °C'den 550 °C'ye yükseltilmesi kimyasal kompozisyonlarda iyileşmeye katkıda bulunduğu görüldü. A550 ve B550 örneklerine ait Cu/(Zn+Sn) ve Cu/Sn oranlarının KCN işleminden önce ve sonra hemen hemen değişmediği tespit edildi. Her iki seri örnekler 600 °C de tavlandıklarında da benzer sonuçlar gözlemlendi. Örnekler 500 °C'nin üzerinde bir sıcaklıkta tavlandığında, muhtemelen yüzeyde oluşması beklenen Cu_xS fazının oluşmadığı görüldü. Dolayısıyla KCN çözeltisinde dağlanan örnek kompozisyonlarındaki Cu kaybı minimize edilmiş oldu. Bütün örnekler, kompozisyon bakımından incelendiğinde CZTS tabanlı güneş hücrelerinde tercih edilen Zn-zengini ($Zn/Sn > 1$) olduğu görüldü.

Ayrıca, tablodan görüldüğü üzere her bir örnek için hesaplanan standart sapma değerleri tabloya eklendi. 500 °C sıcaklıkta sülfürlenen örnekler için standart sapma değeri maksimum 0,21 iken, sülfürleme sıcaklığının yükseltilmesi ile hesaplanan en yüksek standart sapma değeri 0,09 değerine azaldığı görüldü (A550). Bu analiz sonuçlarına göre, sülfürleme sıcaklığının artırılması ile yüzeydeki kompozisyon dağılımının daha homojen hale geldiği görülmektedir. 550 ve 600 °C'de sülfürlenen örnekler benzer kompozisyon dağılımına sahip olduğundan dolayı, sadece A600 örneğinin uzunluğu boyunca 100 farklı noktadan alınan atomik oranlar Şekil 3.3 ile verildi. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi örnek yüzeyinin 100 farklı noktasında alınan XRF ölçüm verilerine göre atomik oranların hemen hemen değişmediği ve kompozisyonun homojen dağıldığı görüldü.

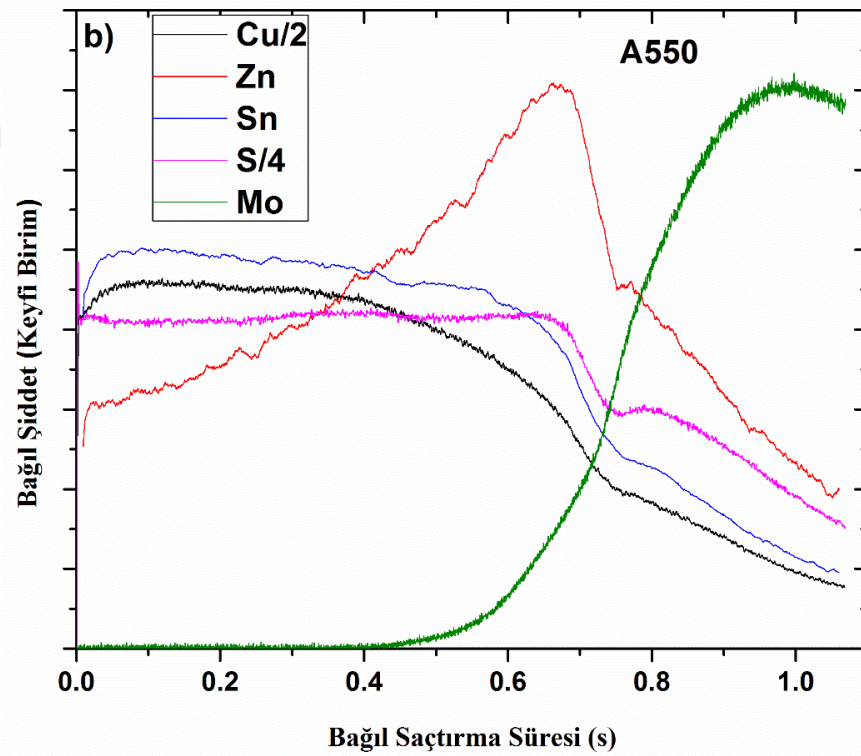
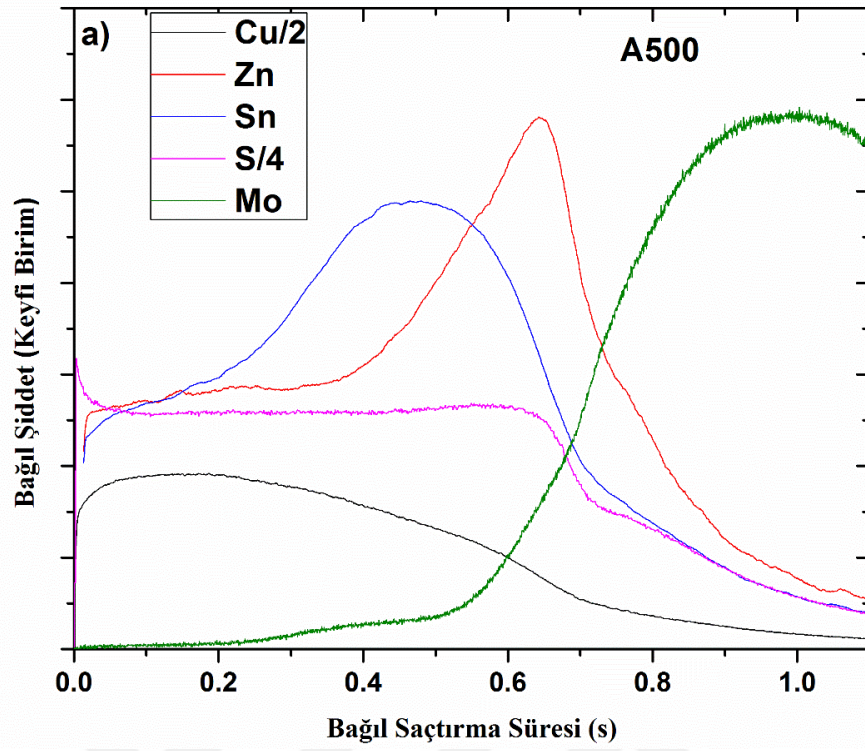


Şekil 3.3. A600 (Zn/Sn/Cu) örneğine ait atomik oran dağılımı

3.2.3. GDOES Tekniği ile Kimyasal Kompozisyonun Derinlik Profilinin İncelenmesi

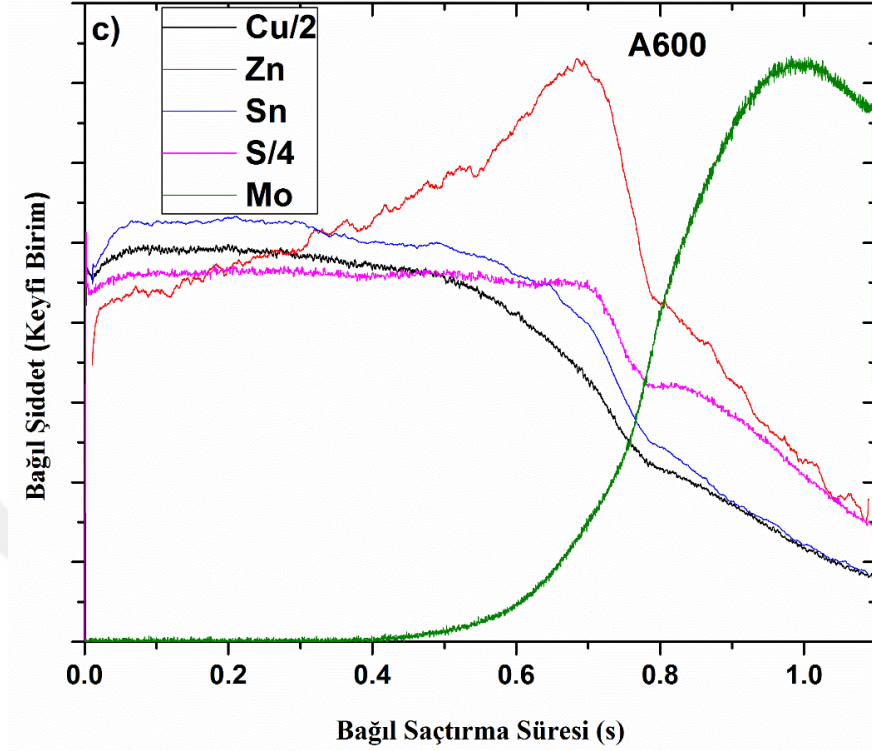
XRF tekniği ile yüzey homojenliği ve kompozisyon dağılımı incelendi. GDOES tekniği ile ise kimyasal kompozisyonun filmin kalınlığı boyunca nasıl bir dağılıma sahip olduğu incelenebilmektedir. GDOES ölçüm cihazında standart CZTS'ye ait kalibre edilmiş örnek olmadığından, elementlere ait sinyal şiddetleri XRF ölçüm sonuçları referans alınarak uygun katsayılar yardımıyla elde edildi. Sülfür (S) sinyali ise metalik elementler Cu, Zn ve Sn sinyallerinin toplamı olacak şekilde belirlendi. Bu şekilde kalibre edilmesinin nedeni KCN işleminden sonra $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ yapısının dışında Cu_2SnS_3 ve ZnS gibi fazların oluşma ihtimalidir. Bu fazların hepsinde S elementinin atom oranının kalan metalik elementlerin toplamına eşit olması beklenir. GDOES grafiklerinde elementlerin dağılımını daha iyi kıyaslayabilmek için Cu ve S elementlerinin şiddeti 2 ve 4'e bölünerek elementlerin şiddetleri normalize edildi. Şekil 3.4 ve 3.5 ile A ve B serisine ait örneklerin GDOES grafikleri verildi. Mo/Zn/Sn/Cu katman sıralamasına sahip ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 dakika sülfürlenmiş A500 örneği incelendiğinde (Şekil 3.4a), Zn kompozisyonunun filmin arka

kontakt tarafında, Sn elementinin filmin orta kısmında, Cu elementinin ise filmin yüzey tarafında toplandığı görülmektedir. Dolayısıyla katman sıralaması (Mo/Zn/Sn/Cu) göz önünde alınacağı zaman, metalik katmanların birbirine difüz etmediği ve konumlarını korudukları görüldü. Sülfür (S) elementi diğer elementlerin aksine filmin kalınlığı boyunca homojen dağıldığı görüldü. Bu sonuç, S elementinin Cu_2SnSn_3 fazını oluşturmak için Cu ve Sn elementlerinden daha hızlı bir şekilde yayıldığını göstermektedir. Sülfürleme sıcaklığının artırılması ile (550 °C ve 600 °C), element dağılımının filmin kalınlığı boyunca iyileştiği görüldü (Şekil 3.4b ve Şekil 3.4c). Muhtemelen sülfürleme sıcaklığının artmasıyla Cu ve Sn arasındaki korelasyonun iyileştiği görülmektedir. Ancak, bu iyileşmenin aksine, Zn elementinin filmin yüzeyine doğru azalan bir eğilim gösterdiği görüldü. Bu analiz sonuçlarına göre, Mo/Zn/Sn/Cu katman diziliminin hızlı tavlama (3 dakika) için uygun olmadığı söylenebilir.



Şekil 3.4. Mo/Zn/Sn/Cu katman sıralamasının 500, 550 ve 600 °C sülfürleme sıcaklıklarında elde edilen a) A500, b) A550, c) A600 örneklerin GDOES ile belirlenen kimyasal derinlik profilleri

Şekil 3.4'ün devamı



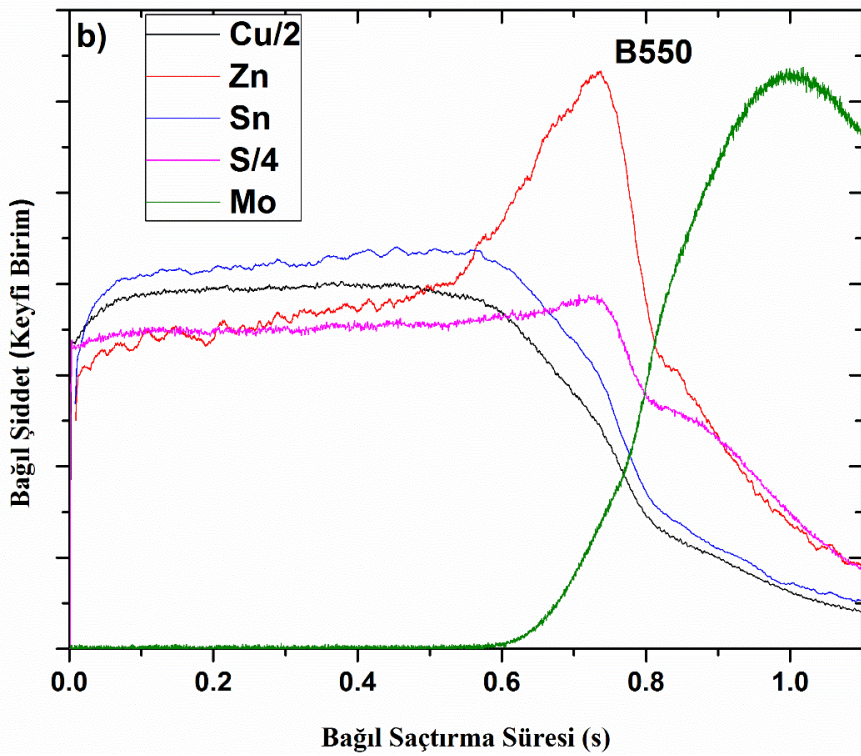
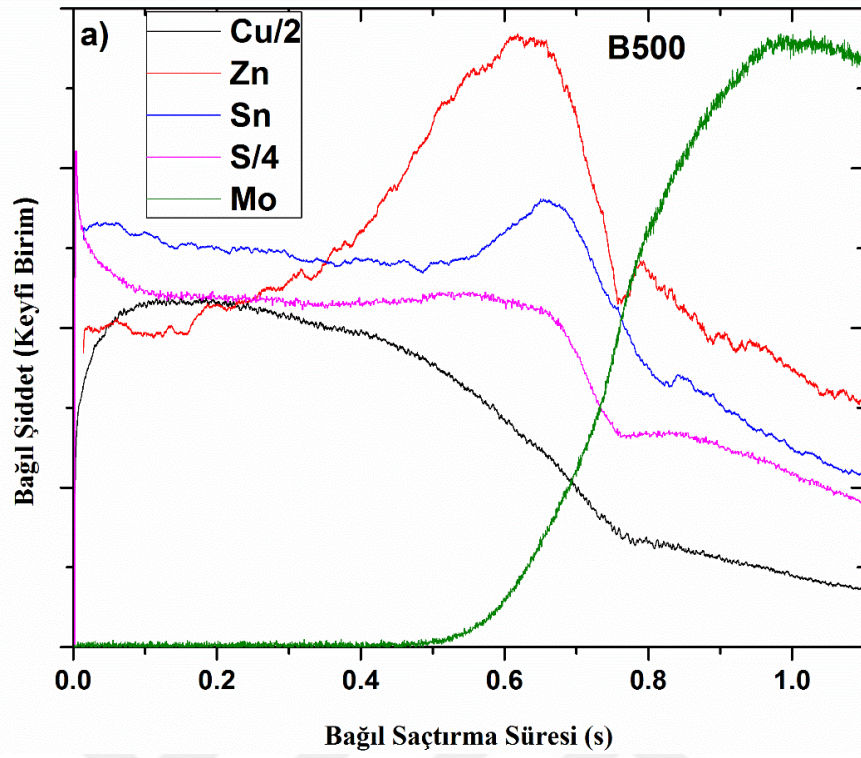
B500 (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) örneğine ait GDOES verilerinde A500 örneğinde olduğu gibi benzer bir kompozisyon dağılımı gözlemlendi. Cu kompozisyonu filmin arka kontak tarafına doğru azalan bir eğilim, Zn ve Sn elementleri ise arka kontak tarafında maksimum olacak şekilde bir kompozisyona sahip olduğu görüldü (Şekil 3.5a). B serisi örneklerde A550 ve A600 örneklerin aksine, sülfürleme sıcaklığının artırılmasıyla filmin üst ve orta kısmındaki elementel dağılımın iyileştiği ve CZTS yapısının oluşumu için gerekli olan kompozisyona yakın homojen dağılım elde edildi (Şekil 3.5b ve Şekil 3.5c). Ancak, element dağılımlarındaki bu iyileşmelerin yanında arka kontak tarafında Zn-S toplanması gözlemlendi. Hem B500 hem de B600 örneklerin yüzeye doğru $Zn/(Cu+Sn)$ atomik oranında bir azalma eğilimi görüldü. $Zn/(Cu+Sn)$ atomik oranlarındaki azalmanın sonucu olarakta yüzeyde Cu-Sn-S fazının oluşumu beklenilmektedir. Bu fazın oluşup oluşmadığı Raman spektrometresi ölçümleri kullanılarak incelendi.

B serisi örneklerin katman dizilimi (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) sülfürleme işlemine tabi tutulmadan derinlik profili ölçümleri alınmış olsaydı, muhtemelen filmin arka kontak kısmında Cu miktarının, orta kısmında Sn miktarının, yüzey kısmında ise Zn miktarının

maksimum seviyede olması beklenirdi. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu (B serisi) katmanlı dizilime sahip örnekler 500 °C sıcaklıkta sülfürleme işlemine tabi tutuldukları zaman, Cu miktarı filmin yüzey kısmında, Sn miktarı filmin orta kısmında, Zn miktarı ise filmin arka kontak tarafında maksimum seviyede olduğu görüldü (Şekil 3.5a). Bunun nedeni, Cu'ın film içerisinde en hareketli element olmasından dolayı film kalınlığı boyunca kolayca difüz ederek yüzeydeki S ile reaksiyona girmesinden kaynaklanabilmektedir. Her ne kadar Sn elementi, Cu elementi kadar hareketli bir dağılım göstermese de, Zn elementine kıyasla yüzeye yakın bir bölgede daha yüksek konsantrasyona sahip olduğu görülmektedir. Sn elementinin Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimi içerisinde böyle bir dağılım göstermesi, Sn elementinin Zn elementine kıyasla daha hızlı difüzyon ettiği söylenilebilir. GDOES şekillerinde görüldüğü gibi, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tavlama sonucu üretilen CZTS örneklerin daha homojen olduğu gözlemlendi. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman sıralamasında elde edilen bu sonuçlar neticesinde, CZTS yapısının oluşum mekanizması hakkında aşağıda verilen hipotezlerin ileri sürülmesi mümkündür:

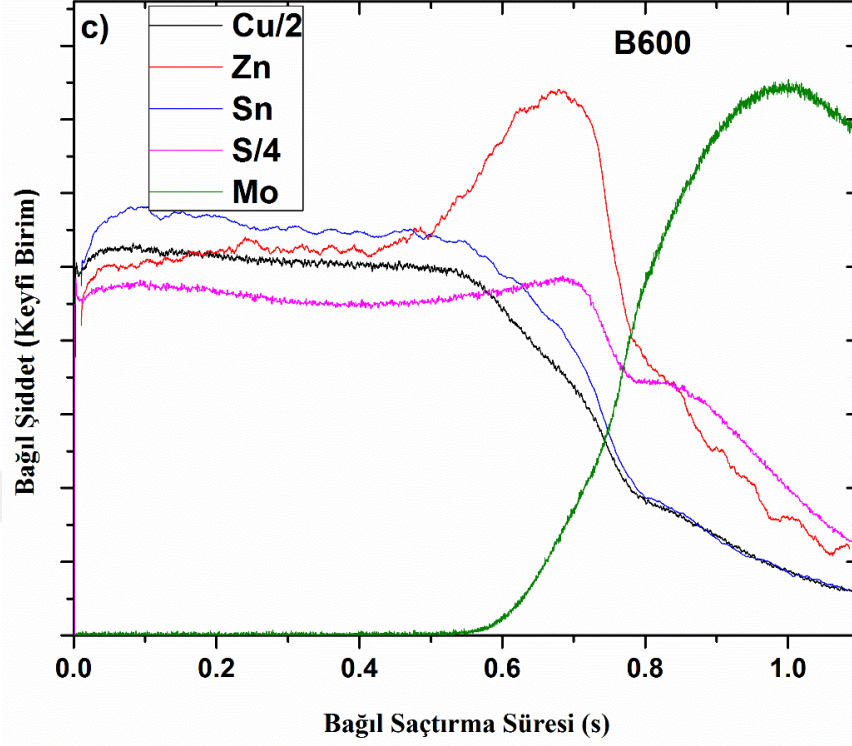
- i. Sülfürleme işlemi yüzeyde Cu-S reaksiyonu ile başlar
- ii. Sn elementi yüzeye doğru, S ise Zn katmanı tarafına doğru yayılır
- iii. S buharı filmin arka kısmındaki Zn ile reaksiyona girer (S yüzeyden içeri doğru difüz ederek filmin alt kısmındaki Zn ile reaksiyona girer)
- iv. Yüzeydeki Cu-S ve yüzeye yakın Sn-S fazları reaksiyona girerek Cu_2SnS_3 (CTS) fazını oluşturur
- v. Arka kontak tarafında oluşan ZnS ve yüzeyde oluşan CTS fazlarının reaksiyonu sonucu CZTS bileşiği oluşur.

Carter ve Mainz tarafından, CZTS yapısının büyüme mekanizması ile ilgili benzer kimyasal reaksiyonlar önerildi (Carter vd., 2015; Mainz vd., 2013). GDOES veri sonuçlarına göre, B serisi örnek diziliminin A serisi dizilime göre daha stokiometrik ve homojen olduğu görüldü. Bu yüzden B serisi örneklerin güneş pili uygulamalarından daha uygun olabileceği söylenilebilir.



Şekil 3.5. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminin 500, 550 ve 600 °C sülfürleme sıcaklıklarında elde edilen a) B500, b) B550, c) B600 örneklerinin GDOES ile belirlenen kimyasal derinlik profilleri

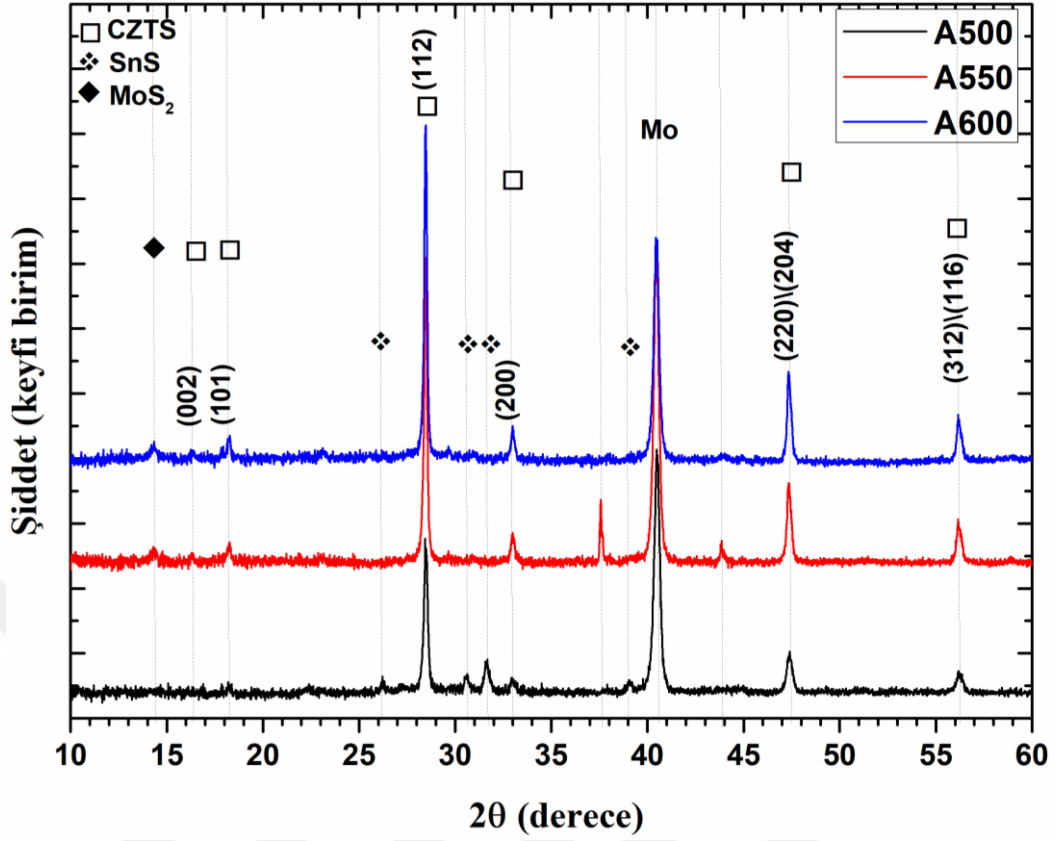
Şekil 3.5'in devamı



3.2.4. Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katmanlı CZTS İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Üretilen A ve B serisi CZTS ince filmlerin kristal yapısı XRD tekniği kullanılarak incelendi. KCN çözeltilisinde dağlanan A serisi (Mo/Zn/Sn/Cu) ince filmlerin farklı tavlama sıcaklıkları için (A500, A550 ve A600) kırınım desenleri Şekil 3.6 ile verildi. Kırınım desenleri incelendiğinde, sülfürleme sıcaklığına bakılmaksızın, bütün CZTS örneklerde tetragonal faza ait (112) ($2\theta=28.53^\circ$), (220/204) ($2\theta=47.33^\circ$) ve (312/116) ($2\theta=56.17^\circ$) yansıma düzlemleri pikleri gözlemlendi. Gözlenen bu pikler JCPDS [26-0575] kartındaki kırınım verileriyle uyum içinde olduğu görüldü. Fakat daha önceden açıklandığı gibi, ZnS [JCPDS: 05-0566], Cu_2SnS_3 [JCPDS: 027-0198] ve Cu_2S [JCPDS: 70-9135] yapılarına ait kırınım desenleri ile CZTS yapısının kırınım desenlerinin açıları hemen hemen aynı pozisyonda olduğundan dolayı, bu yansıma piklerini sadece CZTS fazına atfetmek çok doğru değildir. Dolayısıyla XRD kırınım deseninde sadece tetragonal CZTS fazıyla ilgili bilgi veren (002) ($2\theta=16.33^\circ$), (101) (18.20°) ve (200) (33.0°) yansıma düzlemlerine ait

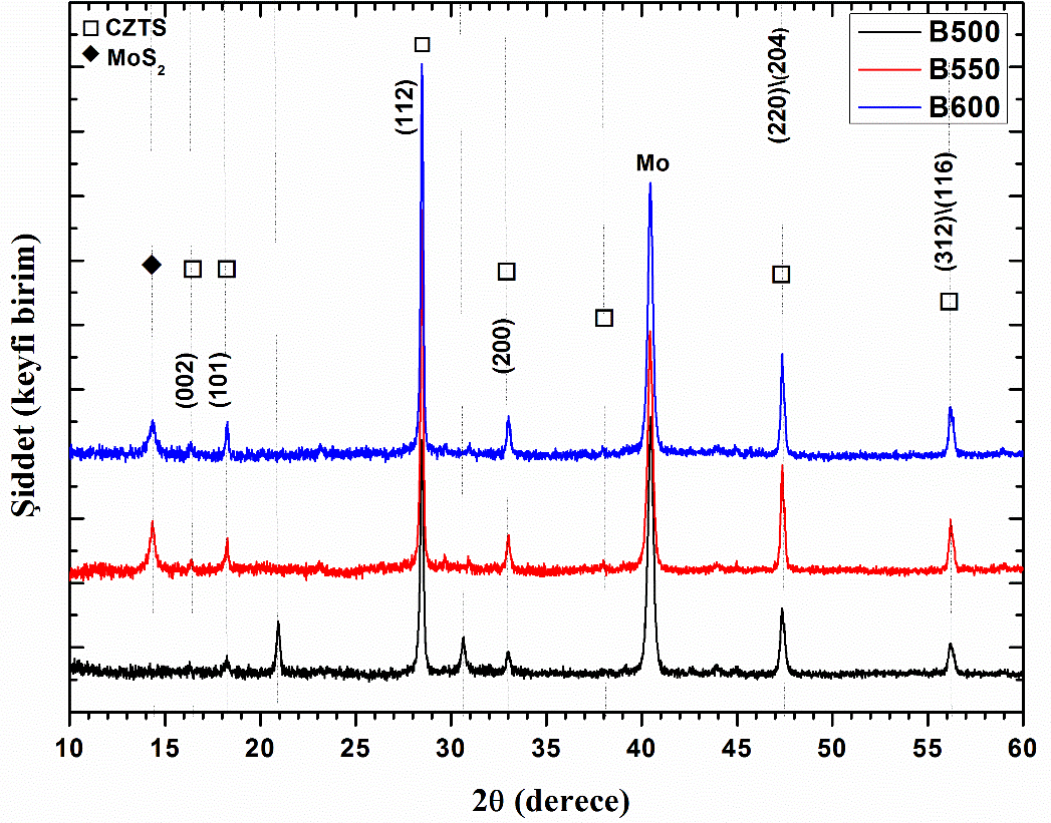
piklerden elde edilebilir. Şekil 3.6’da görüldüğü gibi, 500 °C sıcaklıkta sülfürlenmiş A500 örneğine ait XRD deseninde (002) ($2\theta=16.33^\circ$), (101) (18.20°) ve (200) (33.0°) yansıma düzlemlerinin pik şiddetleri oldukça zayıftır. Bu veriler değerlendirildiğinde, A500 örneğinin CZTS fazına ek olarak diğer ikincil fazlarından da oluştuğunu söylemek mümkündür. Bu sonuç, A500 ince filminin GDOES verilerinin analizini destekler niteliktedir (Şekil 3.4). A500 ince filmde CZTS fazına ait pikler dışında SnS [JCPDS: 071-3679] fazı oluşumu gözlemlendi. Bu filmin GDOES grafiği incelendiğinde, filmin orta kısmında Sn-zengini bir fazın oluşumu beklenen bir reaksiyondur. Dolayısıyla A500 ince filminin GDOES ve XRD verilerinin uyum halinde oldukları görülebilmektedir. Örneklerin sülfürleme sıcaklığı yükseltildiğinde, A550 ve A600 kodlu ince filmlerin XRD kırınım desenlerinde tetragonal yapının CZTS fazına ait (002) ($2\theta=16.33^\circ$), (101) (18.20°) ve (200) (33.0°) yansıma düzlemlerinin pik şiddetlerinde belirgin bir artış tespit edildi. Bu sonuç, sülfürleme sıcaklık parametresinin kesterit yapıda kristalleşen CZTS yapısının büyümesinde önemli bir etken olduğunu göstermektedir. Örneklerin XRD verilerinin sonuçları GDOES verilerini desteklediği görüldü. A550 ve A600 ince filmlere ait XRD kırınım desenleri ile A500 örneğinin kırınım desenleri karşılaştırıldığında, hem A550 hem de A600 kodlu örneklerde MoS₂ [JCPDS: 74-0932] fazının oluştuğu gözlemlendi. Bu fazın oluşması GDOES verileri ile uyumludur. Çünkü sülfür difüzyonunun ince filmin yüzeyinden başlayıp Molibden arka kontak bölgesine kadar homojen bir şekilde yayıldığı görülmektedir. Ayrıca bütün örneklerde arka kontak elementi olarak kullanılan Mo (110) ($2\theta=40.51^\circ$) yansıma düzlemi piki görüldü [JCPDS: 04-0809]. Bütün bu analizlere rağmen, sadece XRD verilerine bakılarak Cu-Zn-Sn-S elementlerinden oluşan CZTS fazının homojenliğinden bahsetmek mümkün değildir. Çünkü A serisi (Mo/Zn/Sn/Cu) CZTS ince filmlerin GDOES verileri film boyunca kompozisyonel bir gradyanın olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.6. A serisi (Mo/Zn/Sn/Cu) CZTS ince filmlerin değişik sülfürleme sıcaklıklarına karşılık gelen XRD kırınım desenleri

B serisi örneklerin (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katmanlarından oluşan yapı) 500, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda sülfürlenmesiyle üretilen CZTS ince filmlerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 3.7 ile verildi. Bu örneklerin kesterit yapıda büyümesi ve yüksek sıcaklıkta ısıl işlem gören örneklerde MoS₂ fazının oluşması bakımından A serisi örnekler ile benzerlik görüldü (Şekil 3.6). Ayrıca, B500 örneğinde kesterit CZTS yapısına ait olmayan pikler tespit edildi. Bu piklerden bir tanesi $2\theta=30.65^\circ$ konumunda olup Sn (220) [JCPDS: 86-2265] yansıma düzlemi ile uyumludur. Diğer pik ise $2\theta=20.92^\circ$ konumunda olup herhangi bir faz ile eşleştirilemedi. A500 filminden farklı olarak, B500 filminde SnS faz oluşumu gözlemlenmedi. B serisi (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) örneklerde sülfürleme sıcaklığının artması ile A500 filmindeki indekslenemeyen fazların kayıp olduğu ve CZTS fazına ait (002) ($2\theta=16.33^\circ$), (101) (18.20°), (200) ($33,0^\circ$) yansıma düzlemlerinin pik şiddetlerinin arttığı görüldü. GDOES veri analizlerine göre B550 ve B600 örneklerin homojenliği bakımından fark olmasına rağmen, her iki örneğe ait XRD verileri nitel olarak benzerlik göstermektedir. Homojenliğin iyileştirilmesine rağmen arka kontak tarafında Zn ve S elementlerin yoğun bir şekilde toplanması ZnS fazı oluşumuna işaret etmektedir. CZTS ve

ZnS fazlarına ait kristal yapı ve kırınım desenin benzerlik göstermesinden dolayı XRD ölçümleri ile bu yapıları ayırt etmek mümkün değildir. Dolayısıyla örneklerin içerisinde her iki fazda bulunabilir.



Şekil 3.7. B serisi (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) CZTS ince filmlerin değişik sülfürleme sıcaklıklarına karşılık gelen XRD kırınım desenleri

Metalik katman sıralamasının ve sülfürleme sıcaklığının kristal yapının büyümesi üzerindeki etkisini araştırmak için Scherrer formülü kullanılarak tane büyüklüğü hesaplandı. Tane boyutunun hesaplanmasında CZTS fazının (112) piki kullanıldı. Scherrer formülü,

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (28)$$

ile verilir (Patterson, 1939). Bu denklemde D tane boyutunu, β yarı-maksimumdaki tam genişliği, θ kırınımı açısını ve λ kullanılan X-ışının dalga boyunu temsil etmektedir. Farklı örneklerin tane boyutunu nitel olarak kıyaslarken, dikkate alınması gereken en önemli parametre pikin yarı-maksimumdaki tam genişliğidir (β). Dolayısıyla, denklem (28)'e göre yarı-maksimumdaki tam genişlik değeri ne kadar küçük olursa, kristal boyutu da o kadar büyük bir değere sahip olur. İnce film güneş pili uygulamalarında yüksek verim elde etmek için kristal boyutunun büyük olması tercih edilir (Kunihiko Tanaka vd., 2011).

Tablo 3.4'te A serisi ve B serisi CZTS örneklerin yarı-maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerleri verildi. Tablo 3.4'te verilen değerler analiz edildiğinde, A serisi örnekler için FWHM değeri sülfürleme sıcaklığının arttırılmasıyla 0,22'den 0,16'ya azalmaktadır. B serisi örnekler için ise bu değerler 0,19'dan 0,15'e azaldığı görülmektedir. Sülfürleme sıcaklığının artmasıyla her iki tip örnek için FWHM değerlerinin azaldığı ve bundan dolayı kristal boyutunun iyileştiği söylenilebilir. Bu sonuçlar, ince filmlere ait GDOES verileri ile uyum halindedir. Sülfürleme sıcaklığının artmasıyla hem örneklerin kompozisyon homojenliği hemde tane boyutunun iyileştiği görüldü. A ve B serisi ince filmlerin kristal boyutu kıyaslandığında, B serisi örneklerin tane büyüklüğünün daha iyi olduğu gözlemlendi.

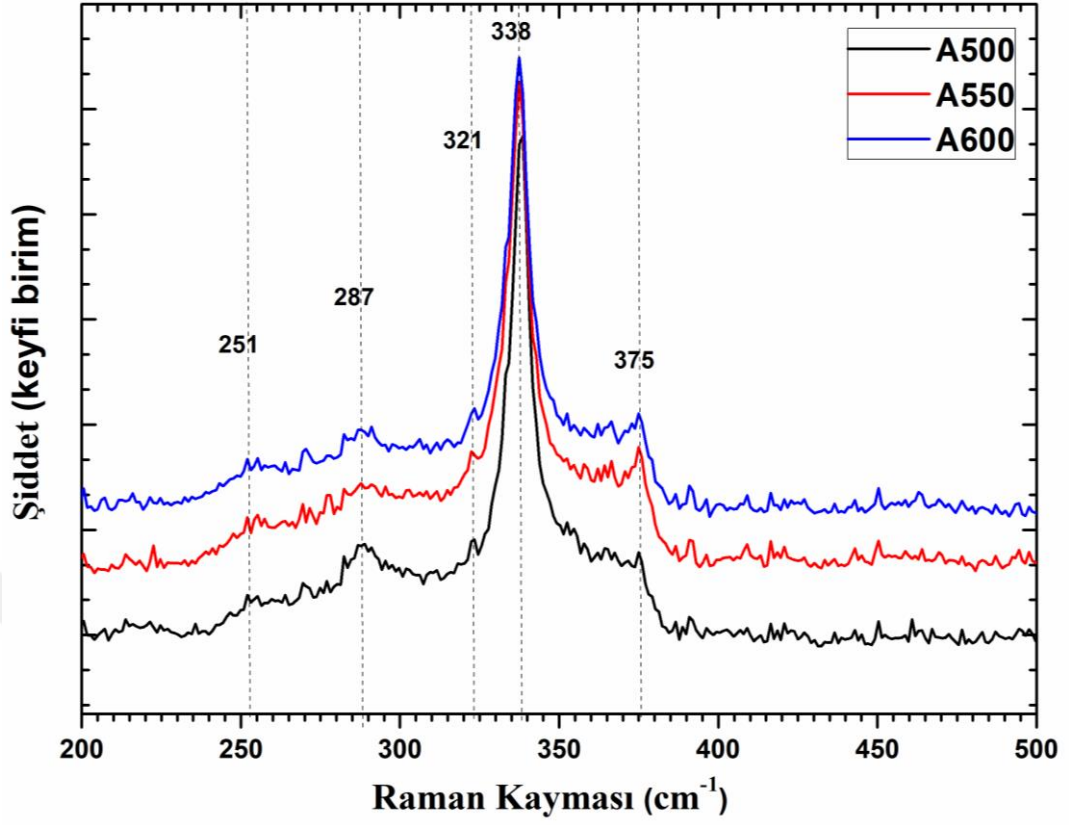
Tablo 3.4. Tercihli (112) yansıma düzleminin FWHM değerleri

Örnek	(112) düzleminin FWHM değerleri (°)		
	500 °C	550 °C	600 °C
A serisi: Mo/Zn/Sn/Cu	0.22	0.18	0.16
B serisi: Mo/Cu/Sn/Zn/Cu	0.19	0.16	0.15

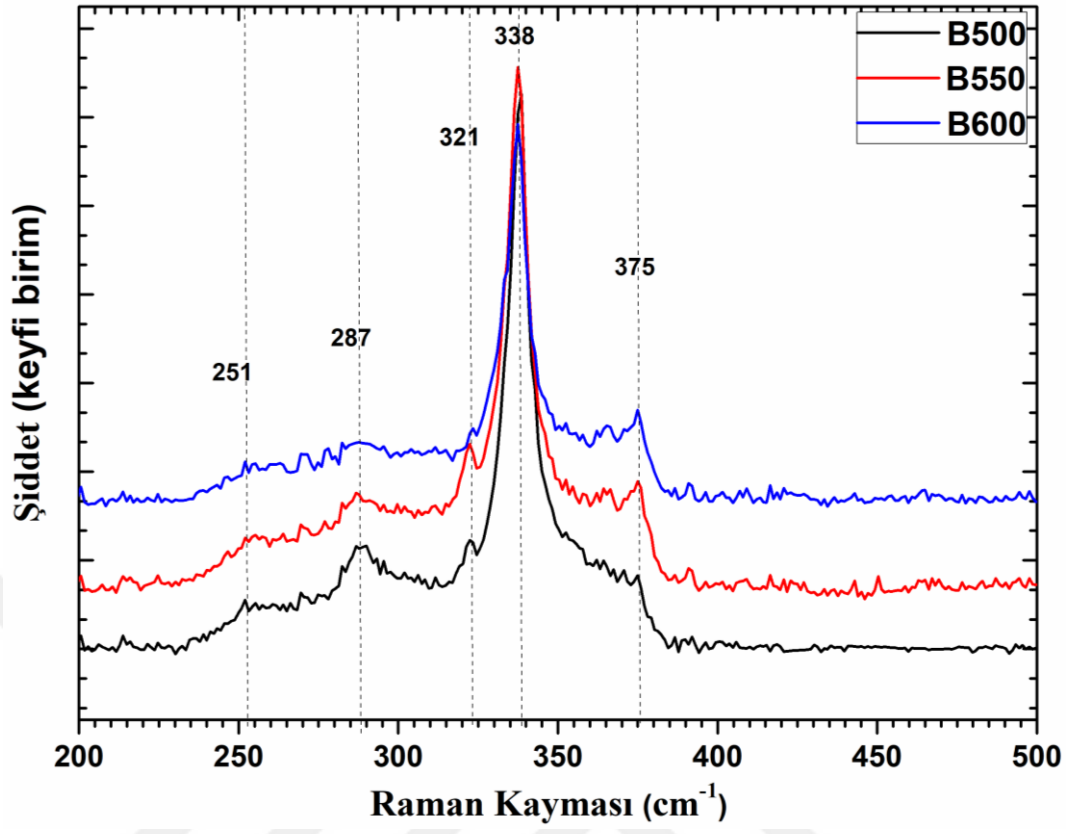
XRD verilerinin analiz kısmından da belirtildiği gibi ZnS [JCPDS: 05-0566], Cu₂SnS₃ [JCPDS: 027-0198] ve Cu₂S [JCPDS: 70-9135] fazlarının kırınım desenleri CZTS fazı ile benzerlik göstermektedir. CZTS fazının oluşumunu teyit etmek ve bu fazları birbirinden ayırt edilmesini sağlamak amacıyla tamamlayıcı teknik olarak Raman

ölçümleri alındı. KCN çözeltisinde dağlama işlemine maruz bırakılan A serisi ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 3.8 ile verildi. Sülfürleme sıcaklığına bakılmaksızın bütün ince filmlerde 338 cm^{-1} civarında çok şiddetli bir pik gözlemlendi. CZTS ile ilgili yapılan birçok bilimsel çalışmada 338 cm^{-1} civarındaki pik kesterit CZTS fazına atfedilmektedir (Mitzi vd., 2011; H. Yoo ve Kim, 2011). Kesterit CZTS fazına ait karakteristik ama daha düşük şiddetli pikler $251, 287$ ve 375 cm^{-1} civarında tespit edildi. A serisi örneklerin hepsinde kesterit CZTS fazı dışında tespit edilen ve şiddeti düşük olan başka bir pik 321 cm^{-1} civarında tespit edildi. Bu pik CZTS fazının büyüme sürecinde oluşan Cu_2SnS_3 (CTS) fazına atfedilmektedir (Tan vd., 2014). Böyle bir pikin varlığı, A serisi örneklerde kesterit yapılı CZTS fazının baskın olduğunu ama küçük oranda da olsa CTS fazının oluştuğunu göstermektedir.

KCN çözeltisinde dağlanan B serisi ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 3.9'da verildi. B serisi ince filmlerde de A serisi ince filmlerin Raman spektrumlarında gözlenen kesterit yapılı CZTS fazına ait karakteristik pikler gözlemlendi. Ayrıca, A serisi örneklerde tespit edilen CTS fazına ait 321 cm^{-1} piki B serisi örneklerde de görüldü. Ancak, A serisi ince filmlerden farklı olarak, sülfürleme sıcaklığı arttıkça CTS fazına ait pikin (321 cm^{-1}) şiddetinin azaldığı tespit edildi. B serisi örneklerin Raman ölçüm sonuçlarına göre, tavlama sıcaklığının artması ile örneklerin kompozisyonlarında homojenliğin iyileştiği tespit edildi (Şekil 3.5). A ve B serisi örneklerin Raman spektrumlarından elde edilen sonuçların ışığında, yapıdaki CZTS ve yabancı fazların (CTS) miktarı kıyaslandığında, B600 kodlu örneğin en yüksek homojenliğe sahip olduğu görülmektedir.

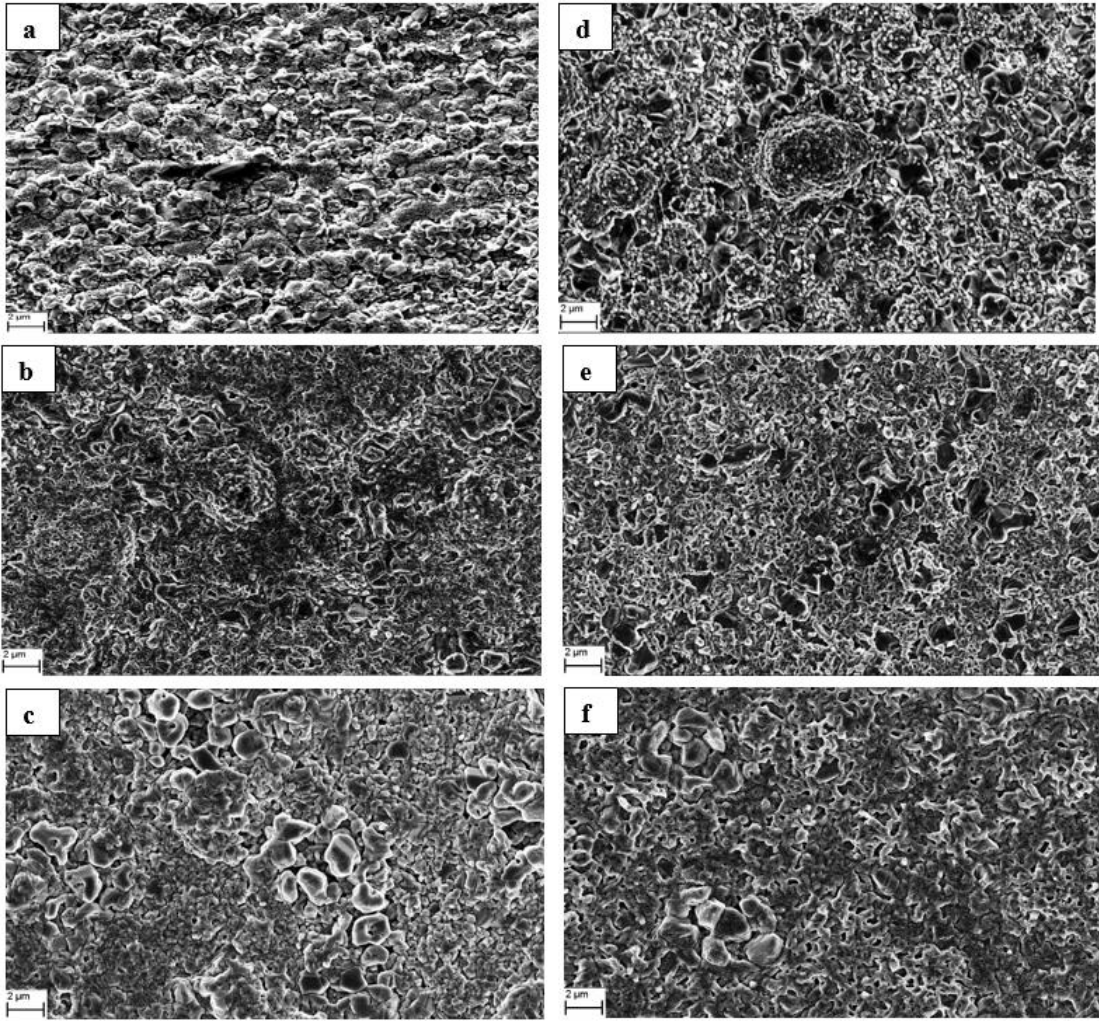


Şekil 3.8. KCN çözeltisinde dağlanan A (Mo/Zn/Sn/Cu) serisi ince filmlerin Raman spektrumları



Şekil 3.9. KCN çözeltisinde dağlanan B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi ince filmlerin Raman spektrumları

A ve B serisi örneklerin yüzey ve kesit alan şekilleri SEM ölçümleri alınarak incelendi. Şekil 3.10 ile A500 (a), A550 (b), A600 (c), B500 (d), B550 (e) ve B600 (f) örneklerinin yüzey fotoğrafları verildi. İki farklı metalik katman dizilimi ve üç farklı sülfürleme sıcaklığı kullanılmasına rağmen filmlerin yüzey mikro yapılarında dikkate değer değişiklikler gözlenmedi.

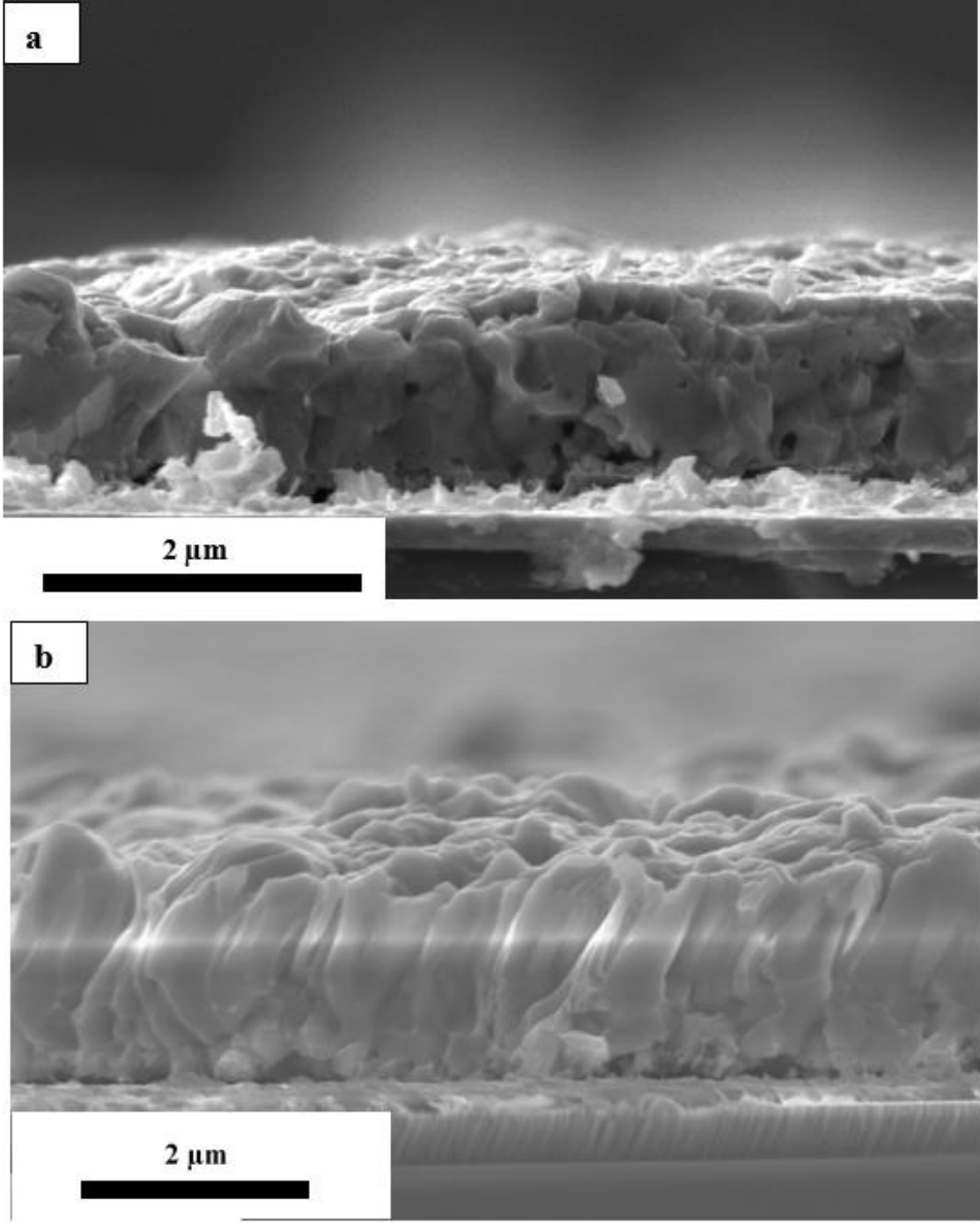


Şekil 3.10. CZTS A500 (a), A550 (b), A600 (c), B500 (d), B550 (e) ve B600 (f) örneklerinin SEM yüzey fotoğrafları

A serisi CZTS örnekler kendi aralarında incelendiğinde, sülfürleme sıcaklığının örneklerin yüzey yapısı üzerine etkisinin dikkate değer değişikliklere neden olmadığı, bütün filmlerin yoğun ama homojen olmayan bir tane dağılımına sahip olduğunu söylemek

mümkündür. Sülfürleme sıcaklığının 550 °C'ye çıkarılması, A500 örneğindeki yüzey pürüzlülüğünün giderilmesinde etkili olduğu görüldü. Fakat sülfürleme sıcaklığının 600 °C'ye çıkarılmasıyla üretilen A600 CZTS örneğinin kısmen daha yoğun, yerel bölgelerde tanelerin daha belirgin ve daha düzgün bir yapıda oluştuğu tespit edildi. B serisi CZTS örneklerde, A serisi örneklerde olduğu gibi benzer yüzey oluşumları görüldü. B serisi CZTS örneklerin yoğun, çatlaksız, deliksiz ama homojen olmayan tane dağılımına sahip yüzeylerden oluştuğu görüldü. Sülfürleme sıcaklığının artmasıyla, örneklerin daha homojen yüzeylere sahip olduğu ama tane dağılımının düzgün olmadığı gözlemlendi. Sülfürleme sıcaklığının 600 °C'ye çıkarılması sonucu tane büyüklüklerinin bazı yerel bölgelerde daha belirgin olduğu tespit edildi.

A ve B serisi CZTS ince filmlerin yüzey fotoğrafları dikkate alındığında, sadece A600 ve B600 örneklerin yüzey fotoğraflarında değişim görüldü. Dolayısıyla sadece bu örneklerin kesit alanları SEM analizleri kullanılarak incelendi. CZTS ince filmlerin büyümesi sürecinde, Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimlerinin tane büyümesi üzerine etkisi SEM kesit alan fotoğrafları kullanılarak incelendi. A600 ve B600 örneklerine ait kesit alan SEM görüntüleri Şekil 3.11 ile verildi. A600 kodlu örnekte tane büyümesinin tamamlanmadığı, büyük ve küçük tanelerin birlikte oluştuğu ve kesit alanında bazı deliklerin görüldüğü tespit edildi (Şekil 3.11a). A600 kodlu örneğinin aksine, B600 örneğinde ise tane büyümesinin oldukça düzgün, belirgin olduğu ve örneğin sütun şeklinde kalınlık boyunca uzanan bir yapıya sahip olduğu görüldü (Şekil 3.11b). Sütun şeklinde büyüyen bu kristal yapılar oldukça yoğun bir yapıya sahip olmasının yanı sıra deliksiz, çatlaksız ve homojen bir yapıya sahip olduğundan dolayı CZTS güneş pili uygulamalarında başarılı şekilde kullanılabilir. SEM kesit alan fotoğraflarının sunduğu bu bilgiler dikkate alındığında B600 kodlu CZTS ince filminin güneş pili uygulamaları için daha uygun olduğu görüldü.

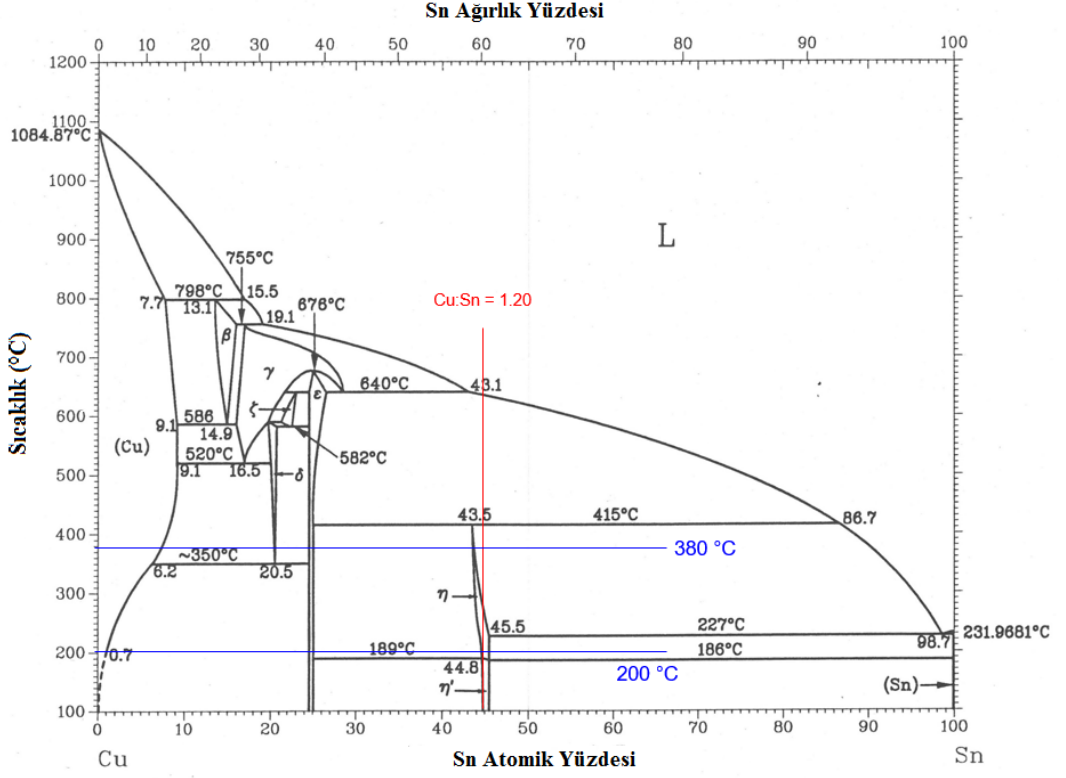


Şekil 3.11. A600 (a) ve B600 (b) CZTS ince filmlerinin SEM kesit alan fotoğrafları

3.3. Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu Katman Diziliminde Ön Tavlama İşleminin Etkisinin İncelenmesi

3.3.1. Cu:Sn Alaşımı İçin Ön Tavlama Sıcaklığının Belirlenmesi

Tezin ilk kısmında, kesterit yapıya sahip CZTS örneklerin büyüme süreci üzerine hem Mo/Cu/Sn/Zn/Cu ve Mo/Zn/Sn/Cu katman dizilimlerinin hem de farklı sülfürleme sıcaklıklarının etkisi araştırıldı. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, güneş pili uygulamaları için Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminin ve sülfürleme sıcaklığı için 600 °C'nin daha uygun olduğu belirlendi. Bu nedenle tezin devamında, ideal kristal yapıya sahip CZTS örneklerin hazırlanmasında, Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimindeki Cu:Sn alaşımının etkisi üzerinde daha detaylı incelemeler yapılmasına karar verildi. Cu:Sn alaşımının etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için, ön ısıtma işlemi yapılan ve yapılmayan Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimine sahip örnekler üretildi. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimine sahip örnekler iki farklı sıcaklıkta ön ısıtma işlemine maruz bırakıldı ve ısıtma işlemi yapılmayan örnekler ile karşılaştırıldı. Örneklerin ön ısıtma işlem sıcaklıkları Cu-Sn faz diyagramı referans alınarak belirlendi. Cu-Sn faz diyagramında Cu:Sn alaşımının kararlı fazı olan η fazı seçildi (Saunders ve Miodownik, 1990).

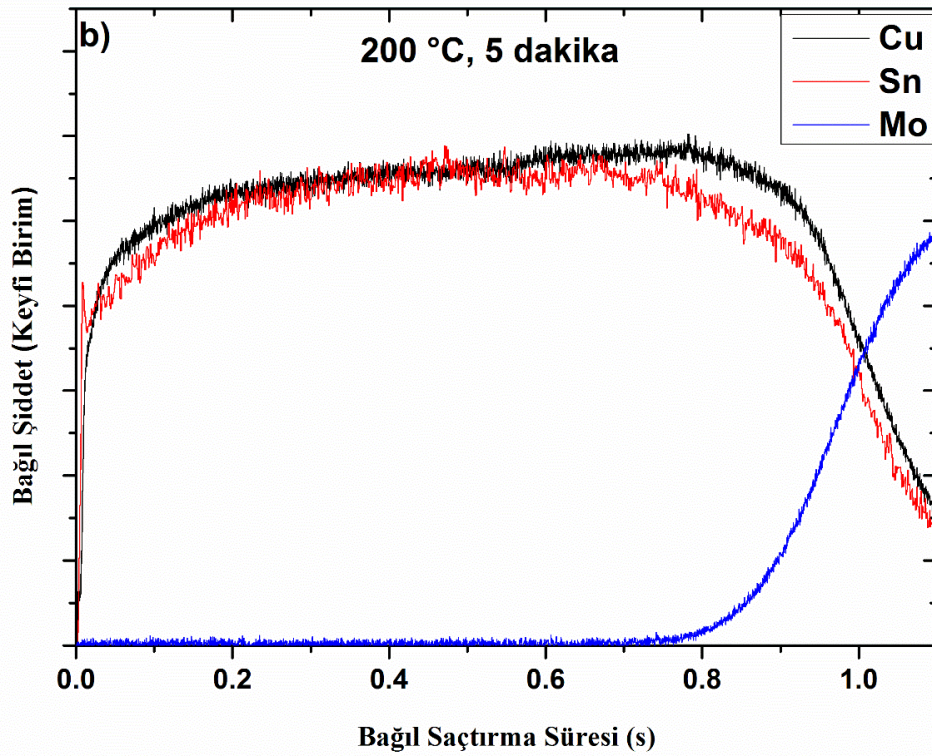
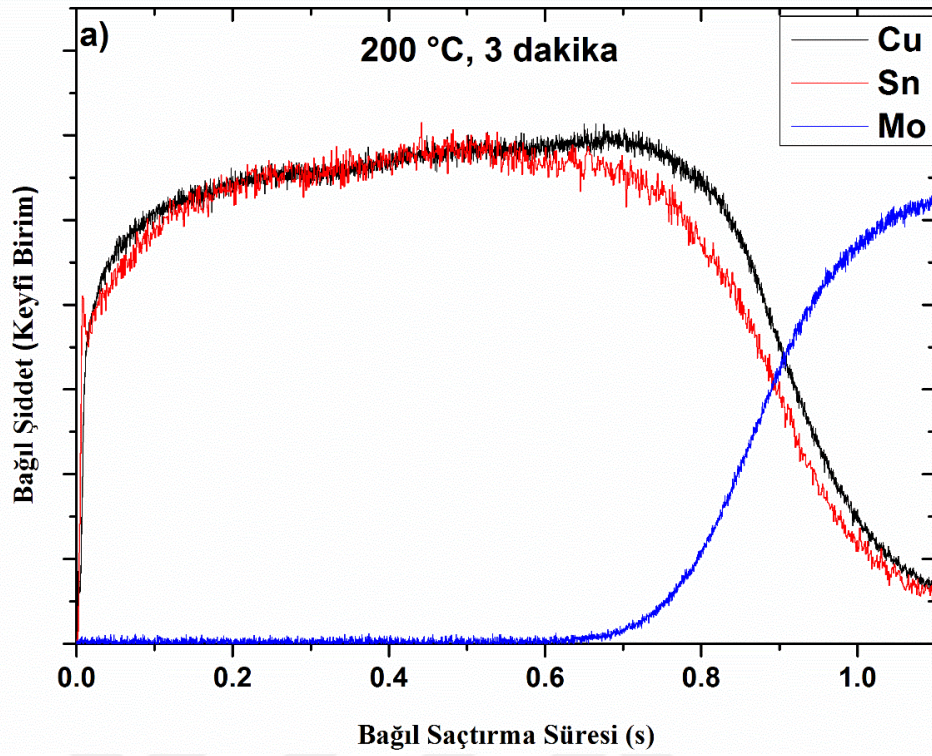


Şekil 3.12. Cu-Sn alaşımlarını gösteren faz diyagramı

Tezin ilk kısmında Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminde η fazı kullanıldı. Bu kısımda ise aynı fazın daha düşük sıcaklıkta elde edilmesi ve tavlama sıcaklığı etkisinin incelenmesi hedeflendi. Şekil 3.12’de Cu:Sn alaşımı oluşturulurken referans alınan Cu-Sn faz diyagramı görülmektedir. Faz diyagramında görüldüğü gibi, Cu:Sn alaşımları için η kararlı fazlarından bir tanesidir ve bu fazda 200-380 °C sıcaklık aralığında tavlanan örneklerde elde edilmektedir. Bu çalışmada, bu fazın oluşması için gerekli olan tavlama sıcaklığının en düşük ve en yüksek limiti seçildi (200 ve 380 °C). Her iki sıcaklıkta tavlanan örneklerde prekürsör katmanlarının hazırlanmasında Cu/Sn atomik oran 1,20 olarak kullanıldı. Bu oranın tercih edilmesinin sebebi daha önceki kısımlarda detaylı olarak anlatıldı. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu ve Mo/Zn/Sn/Cu katman dizilimlerinin karşılaştırıldığı ilk bölümde, Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimde iyi sonuçlar elde edildiği için, Cu:Sn alaşımını oluşturmak için kullanılan tavlama sıcaklığı (380 °C, 6 dakika) değiştirilmedi. 200 °C tavlama sıcaklığında ise örnekler farklı tavlama süreleri denenerek Cu ve Sn elementlerinin korelasyonu incelendi ve en uygun tavlama süresi belirlenmeye çalışıldı. Cu ve Sn arasındaki korelasyon GDOES analizleri ile gerçekleştirildi. Tavlama süreleri 3, 5 ve

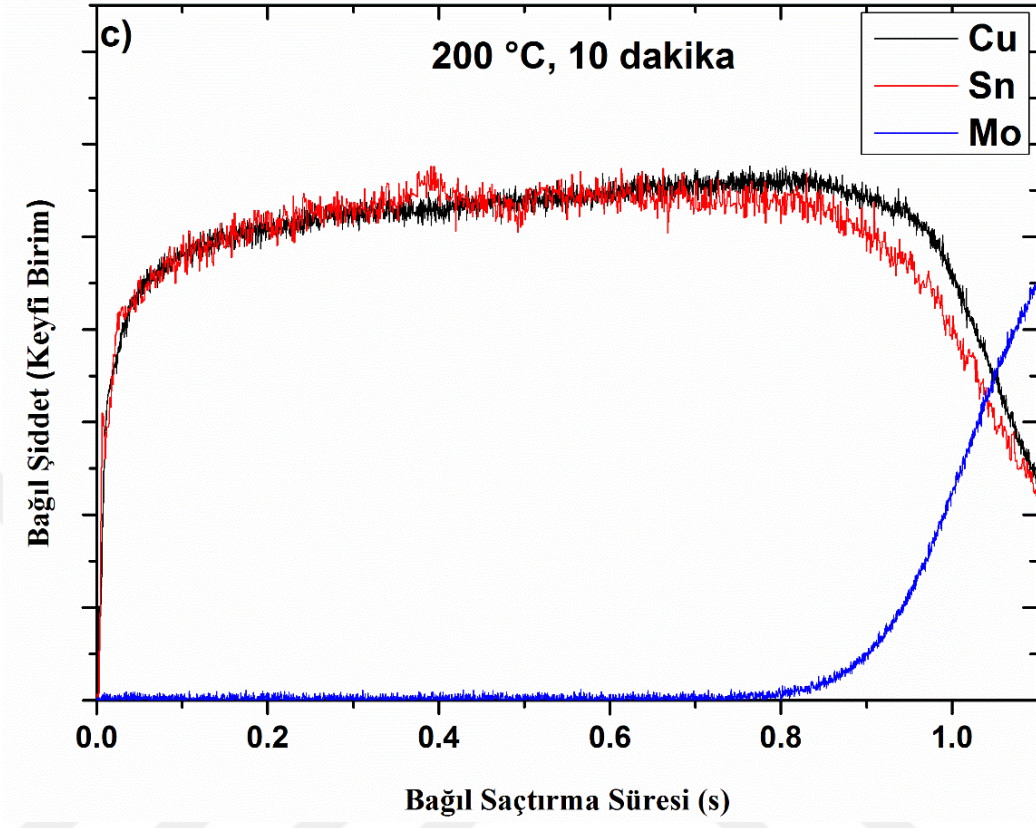
10 dakika olarak belirlendi. Örneklerin 200 °C tavlama sıcaklığında farklı tavlama sürelerine ait GDOES grafikleri Şekil 3.13'te verildi. GDOES verileri Cu ve Sn elementlerinin ince film kalınlığı boyunca nasıl bir dağılım ve korelasyon içinde olduklarını göstermektedir. Şekil 3.13'te gösterilen üç grafikte de benzer bir korelasyondan bahsetmek mümkündür. Grafiklerde, Cu ve Sn elementlerinin Mo tarafındaki uyumunda ufakta olsa sapma görülmesine rağmen, tavlama süresinin dikkat çekici bir etkisinin olmadığı gözlemlendi. Güneş pili üretiminin maliyeti dikkate alındığı zaman tavlama süresinin uzun olması istenmeyen bir işlemdir. Bu nedenle, 200 °C sıcaklıktaki ön tavlama işlemi için tavlama süresi 3 dakika olarak belirlendi.





Şekil 3.13. Mo/Cu/Sn yapısının 3 (a), 5 (b) ve 10 (c) dakikalık ön tavlama işlemlerinden sonraki GDOES grafikleri

Şekil 3.13'ün devamı



Cu-Sn alaşımı oluşturulduktan sonra metalik katman dizilimin devamı olan Zn ve Cu katmanları sırasıyla kaplandı ve toplam 3 farklı örnek hazırlandı. Bu üç farklı örnek için kullanılan ön tavlama sıcaklıkları, tavlama süreleri ve oluşturulan katman dizilimlerini gösteren parametreler Tablo 3.5'te verildi. Örneklerin daha kolay bir şekilde sunulabilmesi için Romen rakamları ile kodlandı. Hiçbir ön tavlama işlemi uygulanmadan oluşturulan katman dizilimi "I" olarak kodlandı. Mo/Cu/Sn yapısının 200 °C sıcaklıkta, 3 dakikalık ön tavlama işlemi uygulandıktan sonra Zn ve Cu katmanlarının kaplanmasıyla üretilen örnekler "II" olarak kodlandı. Mo/Cu/Sn yapısının 380 °C sıcaklıkta, 6 dakikalık ön tavlama işleminden sonra Zn ve Cu katmanlarının kaplanmasıyla tamamlanan örnekler ise "III" olarak kodlandı (Tablo 3.5). Üretilen üç farklı örnek daha önce belirtildiği gibi RTP sistemi kullanılarak 600 °C sıcaklıkta 3 dakika boyunca sülfürleme işlemine maruz bırakıldı.

Tablo 3.5. CZTS ince film için üretilen metalik katmanların ön tavlama ve sülfürleme parametreleri

Örnek	Mo/Cu/Sn Yapısının ön Tavlama Süresi (dakika)	Ön Tavlama Sıcaklığı (°C)	Metalik Katman Dizilimi	Sülfürleme Sıcaklığı ve Süresi
I	-	-	Mo/Cu/Sn/Zn/Cu	600 °C 3 dakika
II	3	200		
III	6	380		

3.3.2. CZTS İnce Filmlerin Kimyasal Kompozisyonlarının XRF Tekniği ile İncelenmesi

Metalik katmanlar bakır kompozisyonu bakımından fakir, çinko kompozisyonu bakımından zengin olacak şekilde hazırlandı. Metalik filmlerin kalınlıkları istenilen kompozisyonu elde edebilmek üzere ayarlandı. Cu, Zn ve Sn filmlerin kalınlıkları sırasıyla 176, 164 ve 231 nm olarak belirlendi. Toplam metalik katman kalınlığı ~570 nm civarındadır. Cu katmanının yaklaşık %70'i Mo katmanı tarafında, geri kalan kısmı ise yüzeyde kullanıldı. Metalik filmlerin kalınlıkları tartma yöntemi kullanılarak kalibre edildi.

Metalik katmanların sülfürlenmesiyle üretilen üç farklı CZTS örneğinin kimyasal kompozisyonu 100 farklı noktadan alınan ölçümlerin aritmetik ortalamasının alınmasıyla belirlendi. Her bir örnek için $Cu/(Zn+Sn)$, Cu/Sn ve Zn/Sn atomik oranları ve bu oranlara ait standart sapma değerleri hesaplanarak filmin kompozisyon homojenliği incelendi. Örneklerin kimyasal kompozisyonları sülfürleme işleminden hemen sonra ve KCN çözeltisi içerisinde dağlama işleminden sonra incelenerek yüzeyde Cu_xS fazının oluşup oluşmadığı test edildi. Tablo 3.6'da hem metalik katmanların hem de CZTS ince filmlerin KCN dağlama işleminden önce ve sonraki kimyasal kompozisyonları verildi. Metalik filmler, atomik oranları dikkate alındığında Cu-fakiri ($Cu/(Zn+Sn)<1$) ve Zn-zengini ($Zn/Sn>1$) olarak büyütüldü. I, II ve III nolu CZTS ince filmlerin KCN dağlama işleminden önceki ve sonraki atomik oranları göz önünde bulundurulduğu zaman atomik oran değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. KCN işleminden sonra $Cu/(Zn+Sn)$ ve Cu/Sn atomik oranların benzer değerler göstermesi yüzeyde Cu_xS fazının oluşmadığını

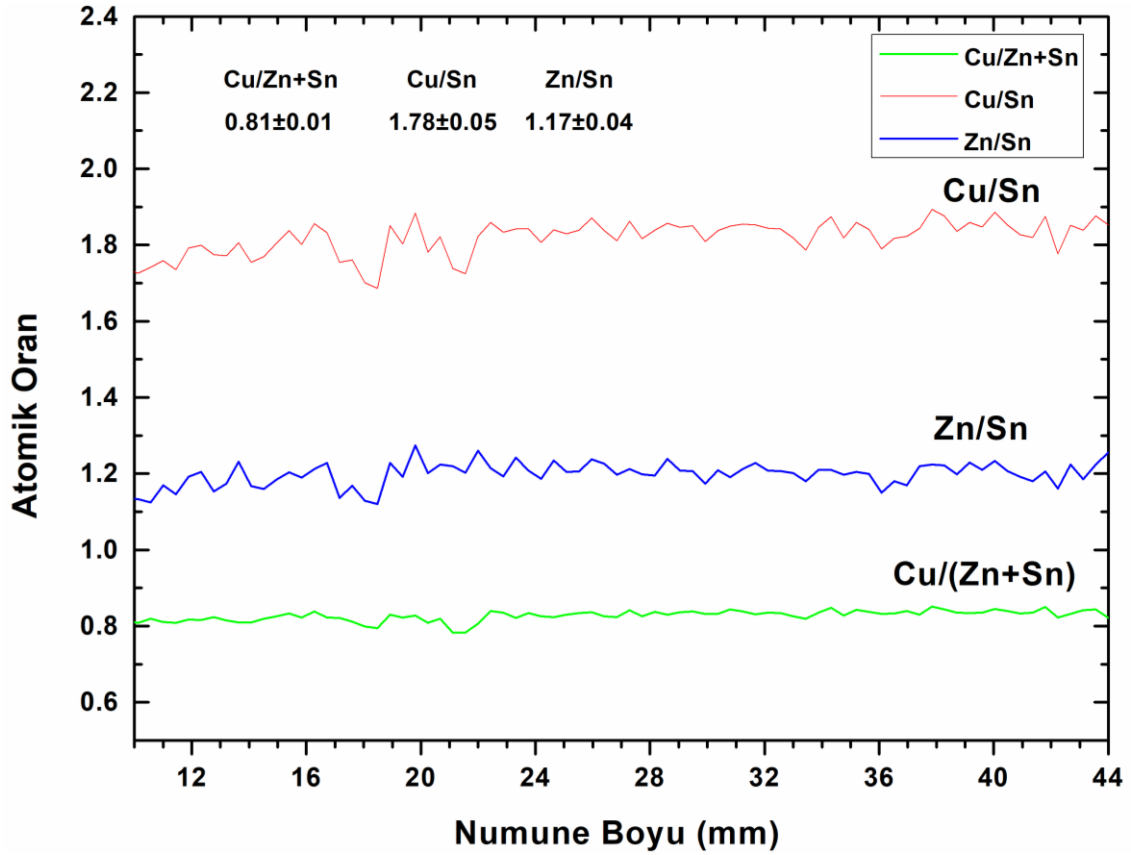
göstermektedir. Bütün CZTS örneklerinin Cu-fakiri ve Zn-zengini bir kompozisyona sahip olduğu görülmektedir. Böyle bir kompozisyon dağılımının yüksek verimli CZTS ince film güneş pillerinde istenilen bir özellik olduğu bilinmektedir (W. Wang vd., 2014). Üretilen CZTS filmlerin atomik oranlarına ait standart sapmalar dikkate alındığı zaman değerlerin birbirine çok yakın olduğu, hata payının çok küçük olduğu ve dolayısıyla örneklerin homojenliğinin iyi olduğu söylenebilir.

Tablo 3.6. Metalik katmanların ve CZTS ince filmlerin kimyasal kompozisyonları

Örnek	KCN İşleminde Önce			KCN İşleminde Sonra		
	Cu/(Zn+Sn)	Cu/Sn	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)	Cu/Sn	Zn/Sn
Metalik Film	0.77	1.75	1.26			
I	0.81±0.01	1.77±0.04	1.16±0.04	0.81±0.01	1.78±0.05	1.17±0.04
II	0.79±0.01	1.65±0.06	1.08±0.06	0.80±0.01	1.68±0.05	1.10±0.07
III	0.78±0.02	1.65±0.06	1.10±0.05	0.79±0.03	1.65±0.09	1.09±0.05

Cu/(Zn+Sn), Cu/Sn ve Zn/Sn atomik oran değerlerinin örnek uzunluğu boyunca 100 farklı noktadan alınan XRF sonuçlarının hesaplanması ile elde edilen değişim eğrisi Şekil 3.14'te verildi. I, II ve III nolu örnekler benzer kimyasal kompozisyon dağılımına sahip olduğundan sadece I nolu örneğe ait veriler şekilde verildi. Şekil 3.14'te görüldüğü gibi, Cu/(Zn+Sn), Cu/Sn ve Zn/Sn atomik oran değerleri örnek uzunluğu boyunca dikkate değer derecede değişmediği görüldü. Bundan dolayı örneklerin yüzey homojenliğinin oldukça iyi olduğu söylenebilir. Cu/Sn ve Zn/Sn atomik oranlarına ait standart sapmaların Cu/(Zn+Sn)

oranınkine nazaran daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, Cu/Sn ve Zn/Sn atomik oran değerleri bazı bölgelerde değişkenlik göstermektedir. Fakat standart sapmalar çerçevesinde örneklerin homojen bir yapıya sahip olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

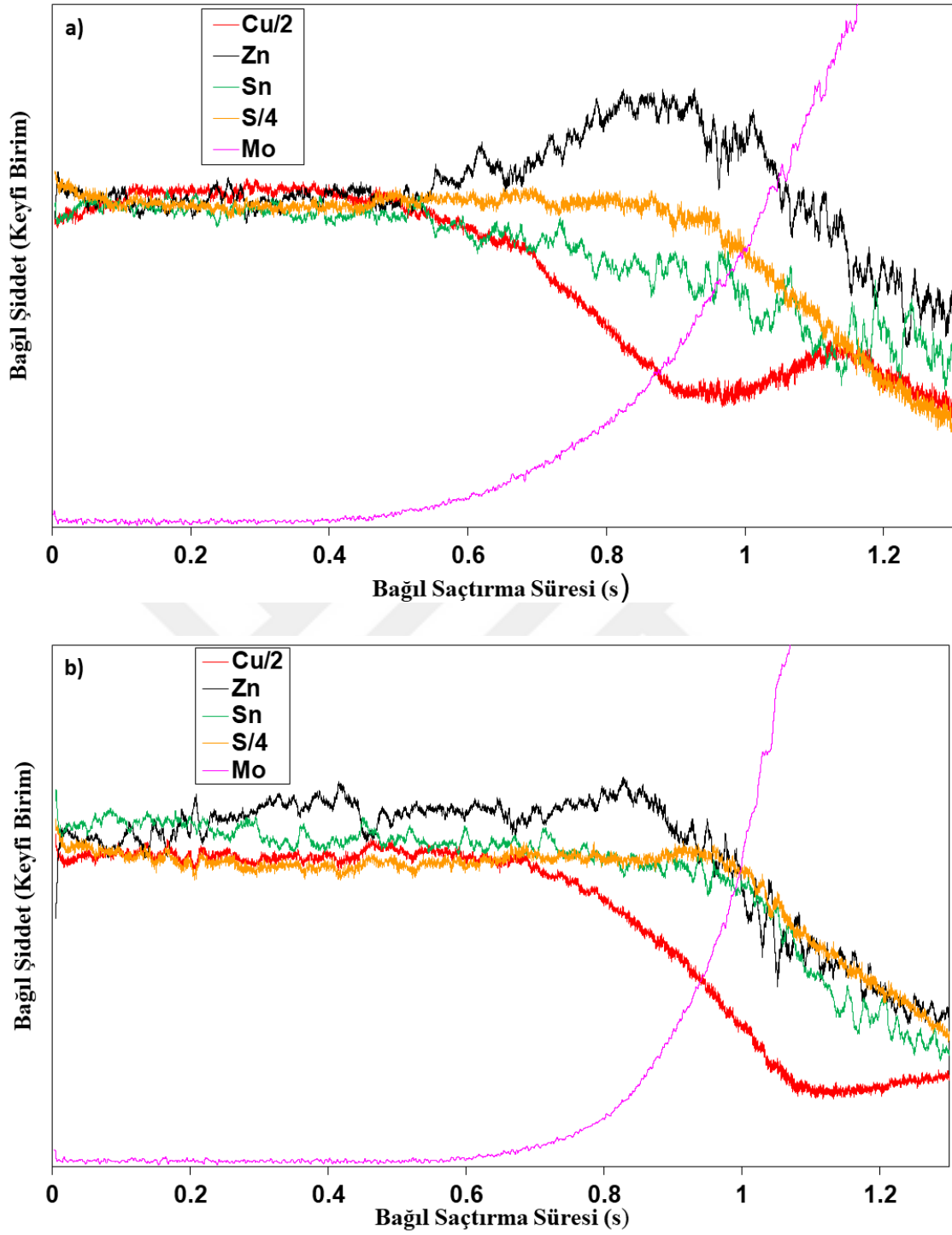


Şekil 3.14. I nolu CZTS örneğinin atomik oran dağılımı

3.3.3. GDOES ile CZTS İnce Filminin Kimyasal Kompozisyonun Derinlik Profilinin İncelenmesi

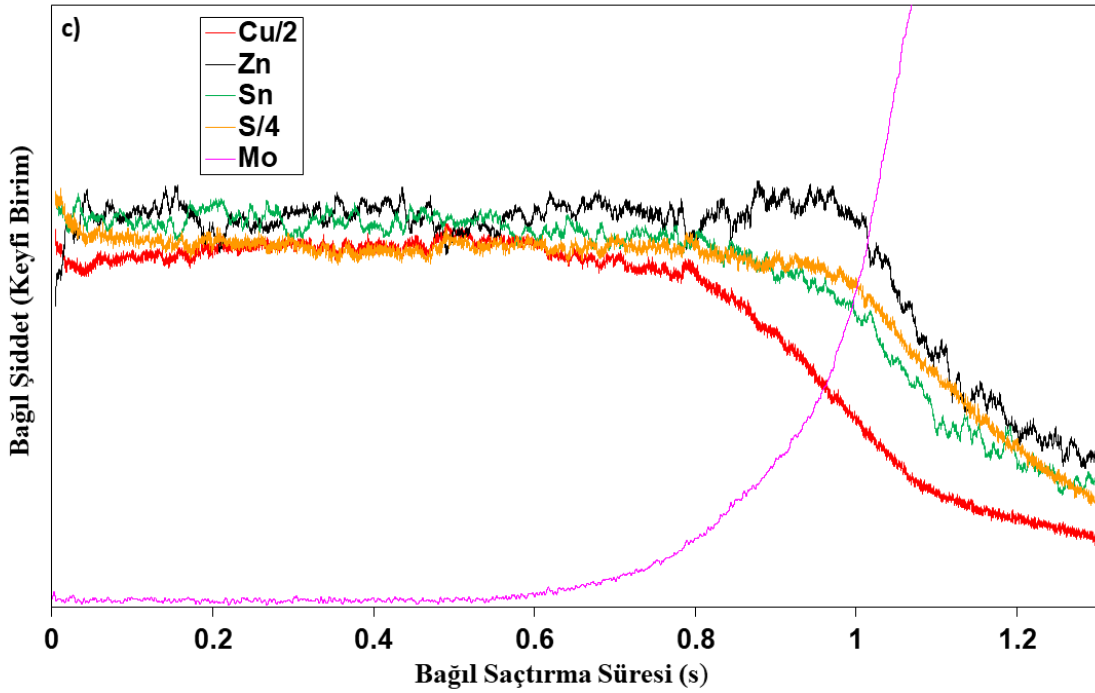
I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS ince filmlerin kimyasal kompozisyon profili GDOES tekniği ile incelendi. Sırasıyla I, II ve III nolu prekürsörlerle üretilen CZTS örneklerine ait GDOES grafikleri Şekil 3.15'te verildi. Şekiller, filmin yüzey kısmından başlayıp arka kontak tarafına doğru elementel derinlik kompozisyon dağılımını temsil etmektedir. Şekil 3.15'te görüldüğü gibi, arka kontak elementi Mo sinyali artmaya başladığı noktaya kadar Cu, Zn, Sn ve S filmlerinin şiddet verileri hemen hemen aynı değerleri gösterdi. Böyle bir homojen dağılıma sahip CZTS yapısında istenmeyen

ikili ve/veya üçlü fazların konsantrasyonunun çok düşük olduğu ve filmin ana kısmının CZTS fazından oluştuğunu söylemek mümkündür. Ancak, arka kontak Mo katmanı civarında Cu, Zn, Sn ve S elementlerinin dağılımında sapmaların olduğu ve Cu elementinin dağılımında azalma tespit edildi. Cu elementinin dağılımının arka kontak civarında azalması, bu bölgede istenmeyen ikincil fazların yapıda oluşmuş olabileceğine işaret etmektedir. I nolu prekürsör kullanılarak hazırlanan CZTS örneğinin Mo civarındaki kompozisyon dağılımı incelendiğinde, Zn element dağılımının Cu ve Sn elementlerin dağılımına kıyasla daha baskın olduğu ve böyle bir dağılımın Zn-zengini bir faz olan ZnS fazının varlığına işaret ettiğini söylemek mümkündür. Arka kontak olarak kullanılan Mo elementine ait şiddet eğrisinin keskin bir kavis çizerek artması beklenmektedir. Fakat I nolu prekürsörle hazırlanan CZTS örneğinde bu eğrinin daha sığ ve düzgün bir şekilde artması CZTS filminin arka tarafının pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. II ve III nolu prekürsörlerle hazırlanan CZTS örneklerindeki Molibden dağılımı, I nolu örneğin aksine daha keskin geçiş yaptığı görülmektedir. II ve III nolu CZTS örneklerin Cu, Zn, Sn ve S dağılımına ait GDOES verileri kıyaslandığında çok önemli bir farkın olmadığı gözlemlendi. Ön ısıtma işlemiyle birlikte, daha düzgün bir elementel dağılımının meydana geldiği ve arka kontak tarafında yapıda oluşan ZnS miktarının azaldığını söylemek mümkündür. GDOES ile ilgili bütün sonuçlar dikkate alındığında, Mo/Cu/Sn/Zn/Cu metalik katman diziliminin CZTS ince filminin ana kısmında oldukça homojen bir yapı elde edilmesine katkıda bulunduğu tespit edildi.



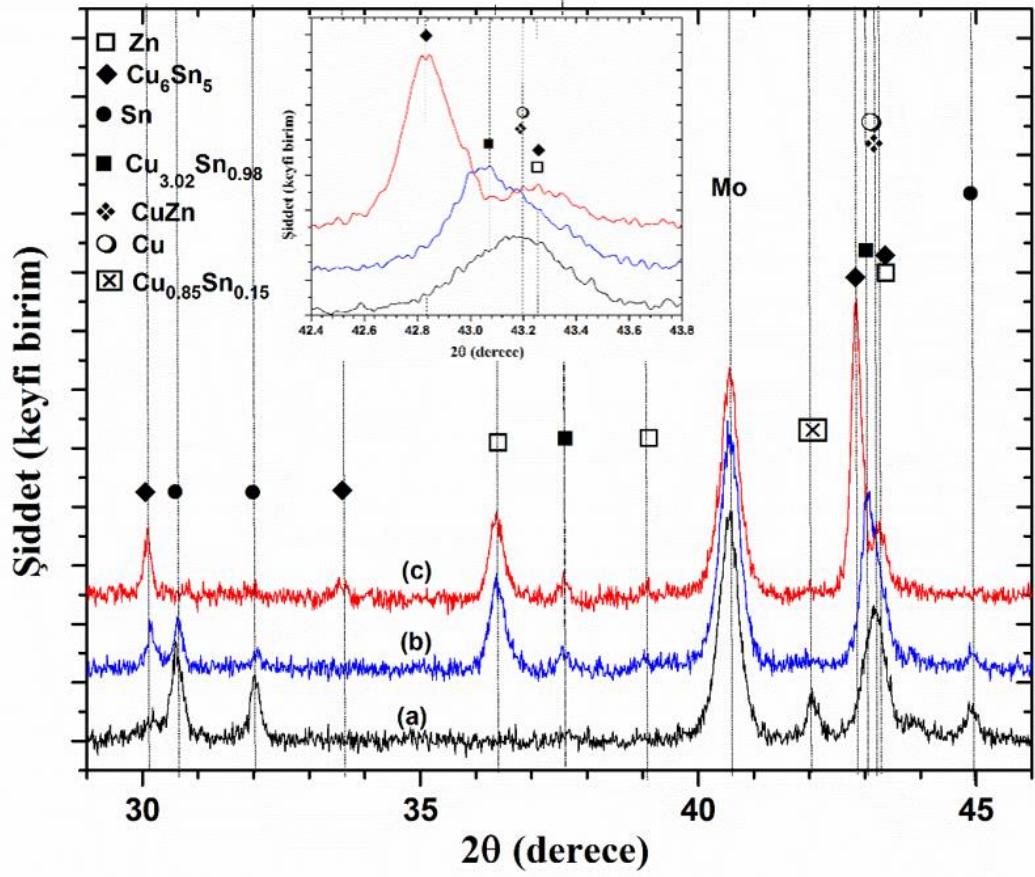
Şekil 3.15. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimi ve 600 °C sülfürleme sıcaklığında üretilen a) I, b) II, c) III nolu prekürsör katmanları kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerin GDOES profilleri

Şekil 3.15'in devamı



3.3.4. Ön Tavlama İşleminin Metalik Katman ve CZTS İnce Filmlerinin Kristal Yapısı Üzerindeki Etkisinin XRD ile İncelenmesi

Ön tavlama işleminin CZTS ince filmlerin büyüme rejimi üzerindeki etkisini araştırmak için Mo/Cu/Sn yapısının i) ön ısıt işlem görmemiş ii) 200 °C iii) ve 380 °C sıcaklıkta ön ısıt işlem görmüş örneklerin XRD kırınım ölçüm sonuçları karşılaştırıldı. Bu analiz sonucuna göre, ön ısıt işlemin hangi fazların oluşumunda ve faz geçişlerinde etkin rol oynadığı saptandı. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan metalik katman dizilimine ait filmlerin XRD kırınım desenleri Şekil 3.16 (a-c)'de verildi. Şekil 3.16'nın içerisinde, $2\theta=42-44^\circ$ aralığındaki metalik filmlerin XRD kırınım desenlerinde görüldüğü gibi birden fazla pikin oluştuğu tespit edilerek detaylı pik analizleri yapıldı.



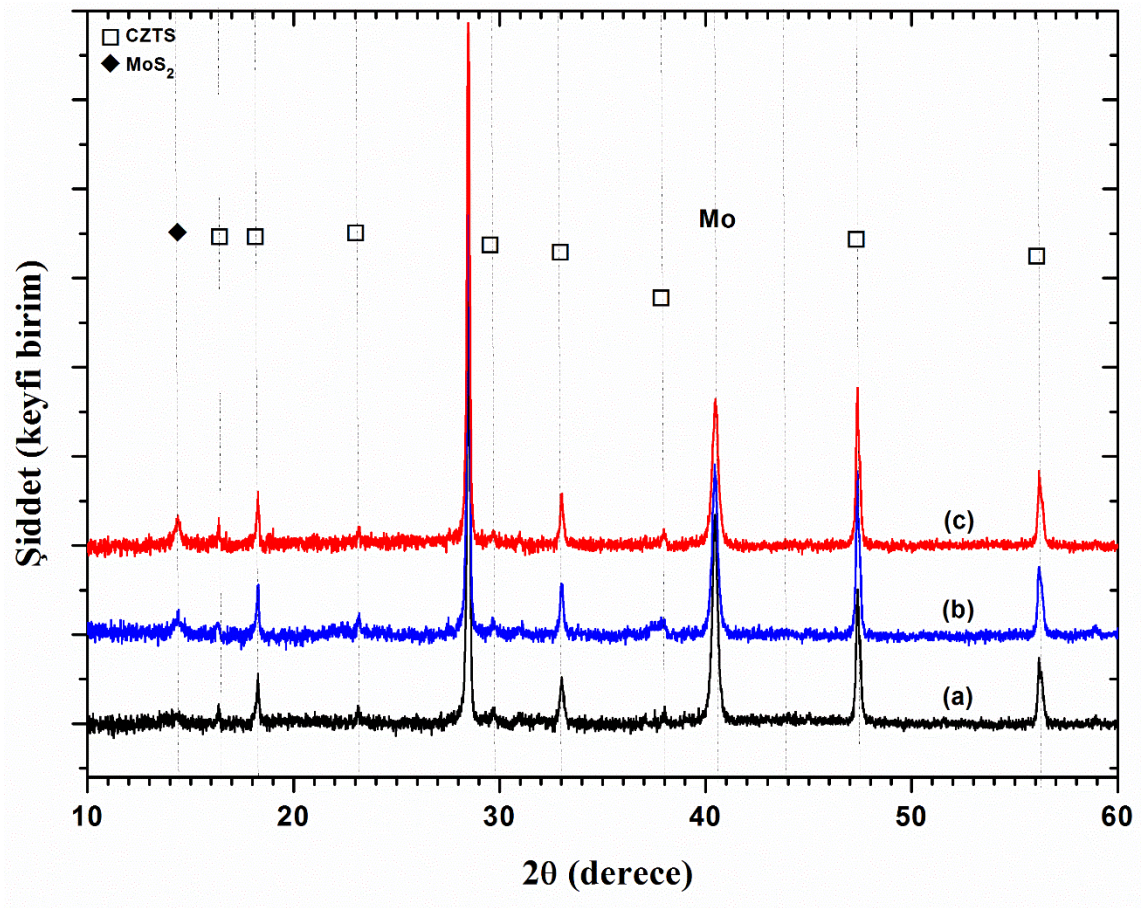
Şekil 3.16. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu metalik katman diziliminde Mo/Cu/Sn katmanlarının ön tavlama işlemi uygulanmamış (a), 200 °C (b) ve 380 °C’de (c) ön tavlama işlemi uygulanan örneklerinin XRD kırınım desenleri

I nolu metalik dizilime sahip filmin XRD deseni incelendiğinde, herhangi bir ön ısıtma işlemi uygulanmamasına rağmen Cu [JCPDS: 01-070-3038] ($2\theta=43.19^\circ$) ve Sn [JCPDS: 01-086-2265] ($2\theta=30.64^\circ, 32.05^\circ, 44.92^\circ$) elementlerine ait pik oluşumlarının yanı sıra $\text{Cu}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ [JCPDS: 03-065-9056] ($2\theta=43.20^\circ$) ve CuZn [JCPDS: 03-065-9061] ($2\theta=43.19^\circ$) alaşım piklerinin oluştuğu gözlemlendi. Böyle bir sonuç oda sıcaklığında dahi Cu, Zn ve Sn katmanların birbiri içerisine difüz ederek alaşım oluşturduklarını açık bir şekilde göstermektedir. Mo/Cu/Sn yapısının 200 °C ön tavlama işleminden sonra elde edilen Mo/Cu/Sn/Zn/Cu (II nolu) metalik katman diziliminin XRD deseninde önemli değişiklikler tespit edildi (Şekil 3.16b). Şekilden görüldüğü üzere, Sn elementine ait piklerin çoğu Cu-Sn alaşımları olan Cu_6Sn_5 [JCPDS: 05-2303] ve Cu_3Sn [JCPDS: 65-5721] fazlarına dönüştü. Bu çalışmada, ön tavlama işlemi yapılarak CZTS oluşum sürecinde Sn kaybının

önlenebilmesi için Cu-Sn alaşımları oluşturmak hedeflendi. Ancak, şekilden de görüldüğü gibi Cu-Sn alaşımlarına ait fazların oluşmasına rağmen elementel Sn fazının tamamen kaybolmadığı görüldü. Ayrıca, $2\theta=36,2^\circ$ civarında elementel Zn fazına ait pikin olduğu tespit edildi. Ön tavlama işlemi uygulanmamış Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman diziliminde oluşan $\text{Cu}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}$ [JCPDS: 03-065-9056] fazın, 200°C sıcaklıktaki ön tavlama işleminden sonra kaybolduğu görüldü. Oda sıcaklığında oluşan kararsız bu fazın ön tavlama işleminden sonra daha kararlı bir faz olan Cu_6Sn_5 [JCPDS: 05-2303] fazına dönüştüğü öngörülmektedir. Mo/Cu/Sn yapısına uygulanan ön tavlama sıcaklığının 380°C 'ye yükseltilmesi ile elde edilen Mo/Cu/Sn/Zn/Cu (III nolu) katman dizilimine ait XRD kırınım deseninde Sn fazına ait bütün piklerin kaybolduğu görüldü. Kaybolan Sn fazının büyük bir kısmı Cu_6Sn_5 [JCPDS: 05-2303] fazına ve çok küçük bir kısmının ise Cu_3Sn [JCPDS: 65-5721] fazına dönüştüğü gözlemlendi. Ayrıca, 200°C sıcaklıkta ön tavlama işlemi gören örneklerde Cu-Sn alaşımlarının oluşmasının yanı sıra elementel Zn fazına ait pikler de tespit edildi. Örneklerin hepsinde arka kontak olarak kullanılan Mo elementine ait pikler tespit edildi. Bütün örnekler aynı şartlarda üretilmesine rağmen, sadece ön ısıl işlem sonrası örneklerde Zn metaline ait piklere rastlandı.

I, II ve III nolu prekürsörlerin 600°C sıcaklıkta 3 dakikalık sülfürleme işleminden sonra elde edilen CZTS örneklerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 3.17'de verildi. Mo/Cu/Sn/Zn/Cu metalik katman dizilimine sahip CZTS örneklerin ön tavlama işlemine bakılmaksızın, tüm filmler tercihli (112) ($2\theta=28,53^\circ$) yansıma düzlemi doğrultusunda kesterit yapıda büyüdüğü görüldü [JCPDS: 26-0575]. CZTS bileşinin diğer karakteristik (220/204) ve (312/116) pikleri sırasıyla ($2\theta=47,33^\circ$) ve ($2\theta=56,17^\circ$)'de görülmektedir. Ayrıca, CZTS fazının diğer düzlemlerinden kaynaklanan küçük pikleri de şekilde gösterilen simgelerle işaretlendi. Bütün filmlerde arka kontak elementi olarak kullanılan Mo elementinin (110) ($2\theta=40,51^\circ$) düzlemine ait pikine rastlanıldı [JCPDS: 04-0809]. I, II ve III nolu CZTS örneklere ait XRD kırınım desenleri kıyaslandığında, örneklerin XRD desenlerinin benzerlik gösterdiği, fakat II ve III nolu CZTS örneklerinin yapısında I nolu örnekten farklı olarak MoS_2 [JCPDS: 74-0932] fazının $2\theta=14,30^\circ$ civarında olduğu gözlemlendi. Bu fazın oluşumu, yüksek sıcaklıklarda sülfür buharının filmin yüzeyinden başlayıp arka kontak katmanına kadar difüz ettiğini göstermektedir. CZTS bileşiğinin hazırlanmasında elementel Cu ve Sn katmanları yerine Cu-Sn alaşımının kullanılması sonucundan MoS_2 fazının olduğu görüldü. Bunun nedeni, Cu-Sn alaşımlarının elementel Cu ve Sn katmanlarından daha hızlı bir şekilde sülfür ile reaksiyona girmesi ile

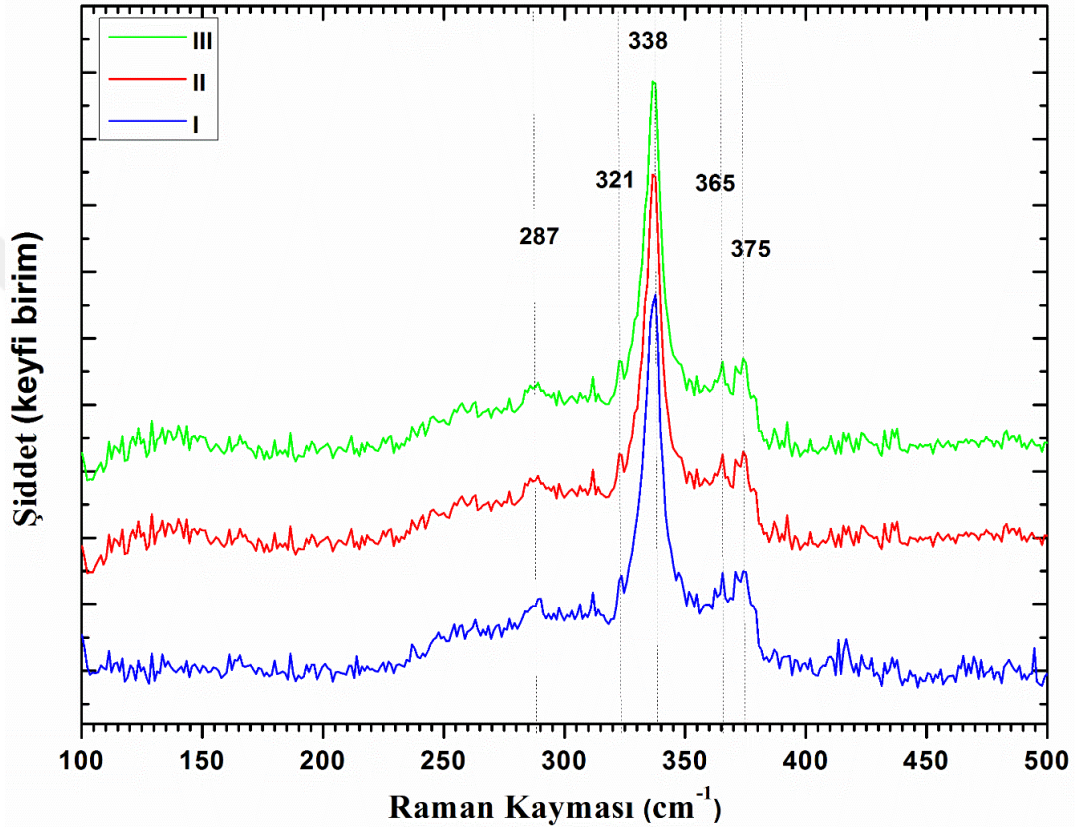
açıklanabilir. I, II ve III nolu prekürsörlerle üretilen bütün filmlere ait XRD desenleri karakteristik CZTS fazına ait kırınım piklerini göstermesine rağmen, daha önce izah edildiği gibi bu piklerin kesinlikle CZTS fazına ait olduğunu iddia etmek mümkün değildir. Çünkü CZTS yapısına ait XRD kırınım piklerinin desenleri ZnS [JCPDS: 05-0566] ve Cu_2SnS_3 [JCPDS: 027-0198] fazlarına ait piklerinin kırınım desenleri ile çakışmaktadır. Dolayısıyla CZTS yapısının oluştuğunu teyit etmek ve diğer oluşmuş ikincil fazları tespit etmek için örneklerin Raman ölçüm sonuçlarının analiz edilmesi gerekmektedir (Vigil-Galan vd., 2013).



Şekil 3.17. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerinin XRD kırınım desenleri

3.3.5. CZTS İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Raman Spektrometresi ile İncelenmesi

I, II ve III nolu prekürsörlerin kullanılmasıyla hazırlanan CZTS örneklerine ait Raman spektrometre ölçümleri Şekil 3.18’de verildi.



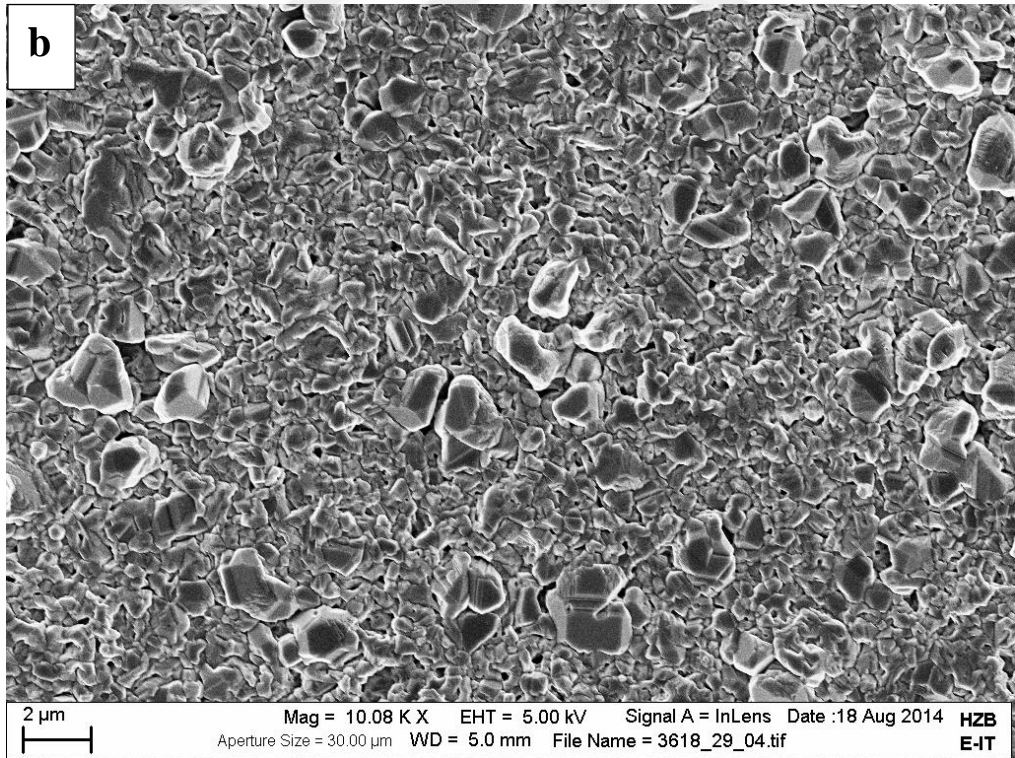
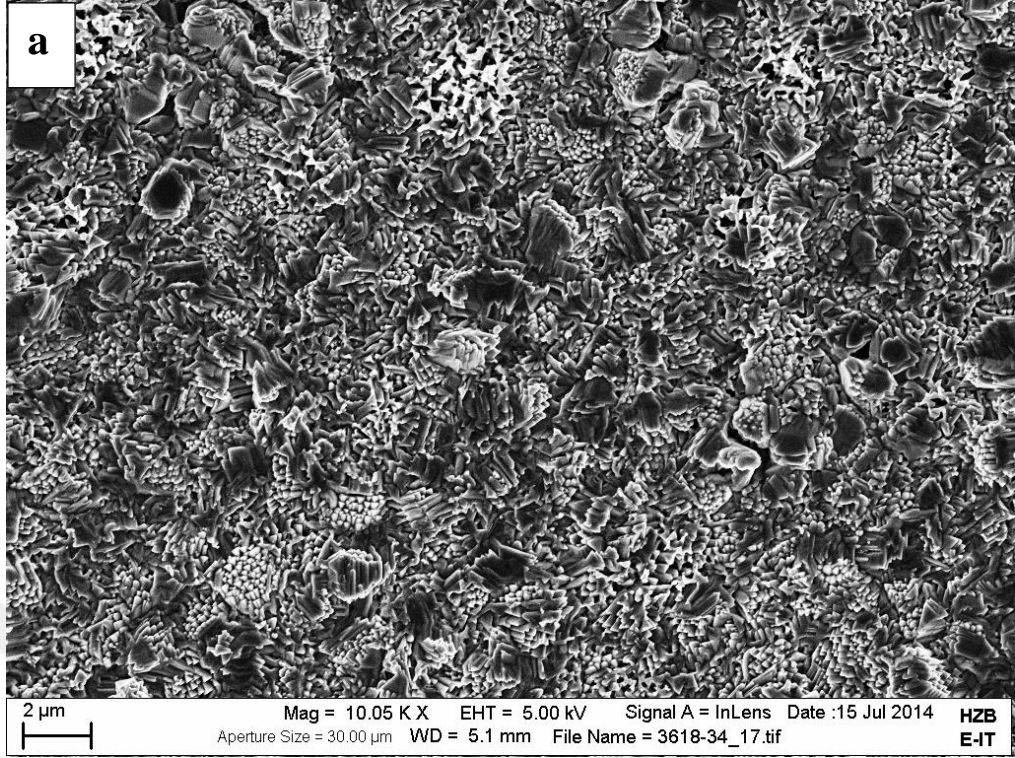
Şekil 3.18. I, II ve III nolu CZTS ince filmlerinin Raman spektrumları

XRD verilerinde olduğu gibi, Cu-Sn katmanlarına uygulanan ön tavlama işlemine bakılmaksızın hazırlanan bütün CZTS filmlerinde benzer spektrumlar görüldü. Örneklerin hepsinde $337\text{-}338\text{ cm}^{-1}$ civarında şiddetli bir pikin oluştuğu tespit edildi. Gözlenen bu pik birçok bilimsel çalışmada kesterit yapıda büyüyen CZTS fazının A titreşim kipine (S atomlarının titreşim kipi) atfedilmektedir (Himmrich ve Haeuseler, 1991; H. Yoo ve Kim, 2011). CZTS bileşiğinin oluştuğunu destekleyen düşük şiddetli karakteristik diğer pikler 287 , 365 ve 375 cm^{-1} civarında gözlemlendi. CZTS fazına ait piklerin dışında 321 cm^{-1} civarında küçük bir pikin varlığından söz etmek mümkündür. Tan ve arkadaşlarının

gerçekleştirdikleri bir çalışmada bu pikin Cu_2SnS_3 (CTS) fazına ait olduğu belirtildi (Tan vd., 2014). Bu verilerin analizi sonucunda CZTS yapısının içerisinde ZnS fazının oluşmadığı görülmektedir. Ancak, ZnS fazını Raman ölçümleri ile belirlenebilmesi için uyarıcı kaynak olarak kullanılan lazerin daha yüksek enerjiye sahip olması gerekir. Biz bu çalışmada 633 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı kullandığımız için ZnS fazına ait pikleri gözlemleyemedik. Fakat XRD ve Raman verilerinin sunduğu bilgiler ışığında üretilen örneklerin içerisinde çok az da olsa CTS fazının olduğunu, ama ekseriyetle yapıyı CZTS fazının oluşturduğu görülmektedir.

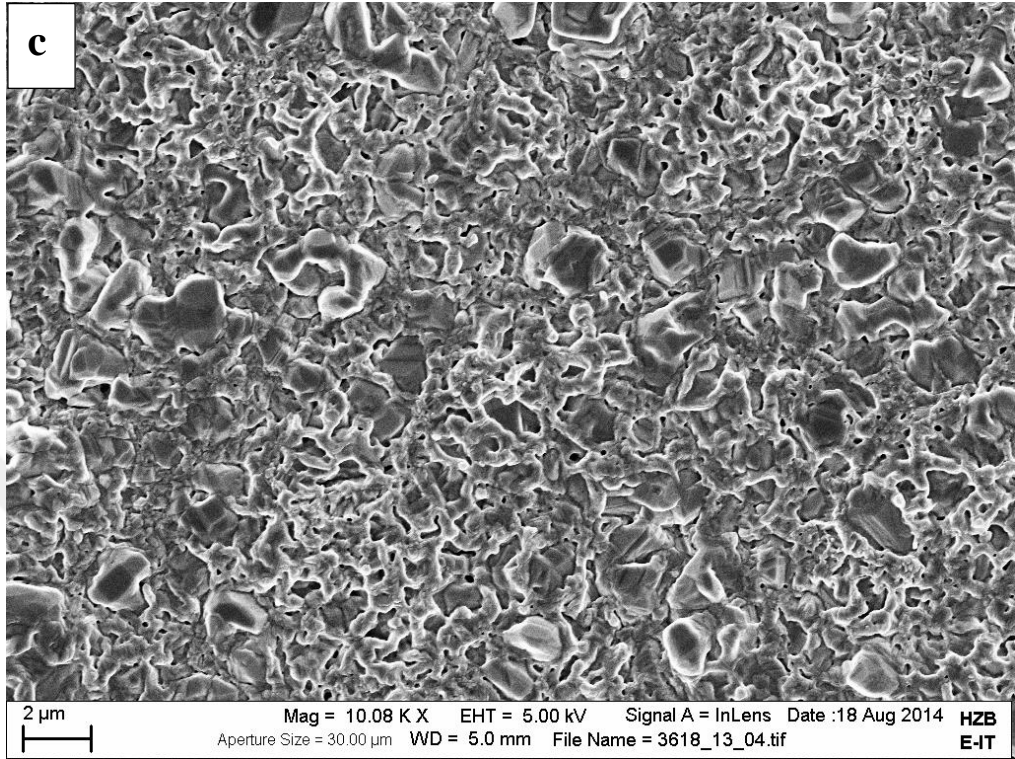
3.3.6. CZTS İnce Filmlerinin Yüzey ve Kesit Alanlarının SEM ile İncelenmesi

I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS ince filmlerinin SEM fotoğrafları Şekil 3.19 (a-c)'da verildi. Filmlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde, bütün filmlerin yoğun deliksiz ve homojen olmayan bir tane dağılımına sahip oldukları görüldü. Film yüzeyindeki tane şekillenimleri çok belirgin olmamasına rağmen küçük ve büyük tanelerin sıkı bir şekilde istiflendiği görülmektedir. Yüzey görüntülerinin sunduğu bilgiler ışığında Cu-Sn ön tavlama işleminin yüzey morfolojisi üzerinde dikkate değer bir etkisinin olmadığı görüldü.

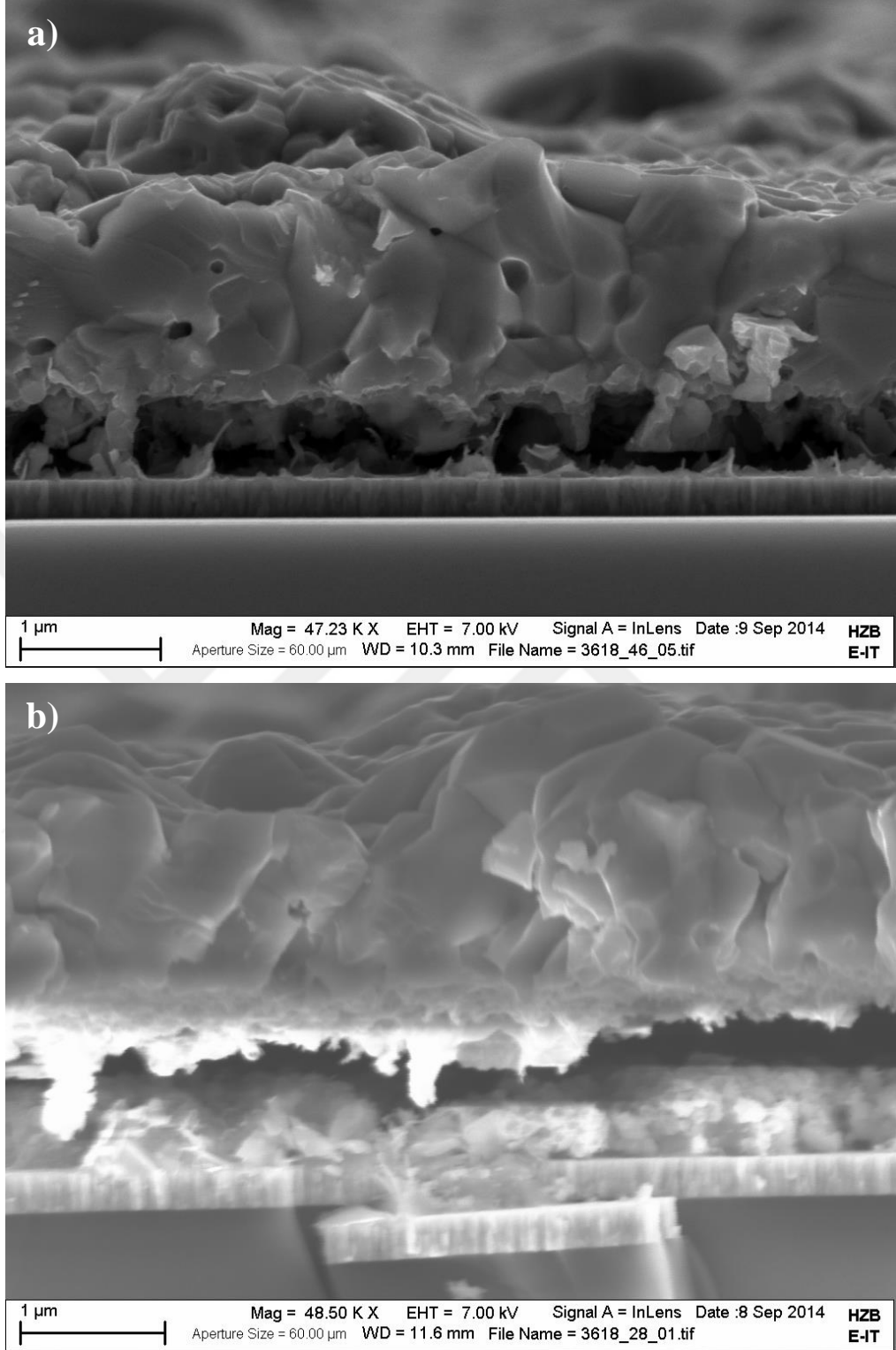


Şekil 3.19. I (a), II (b) ve III (c) nolu CZTS örneklerinin SEM yüzey fotoğrafları

Şekil 3.19'un devamı

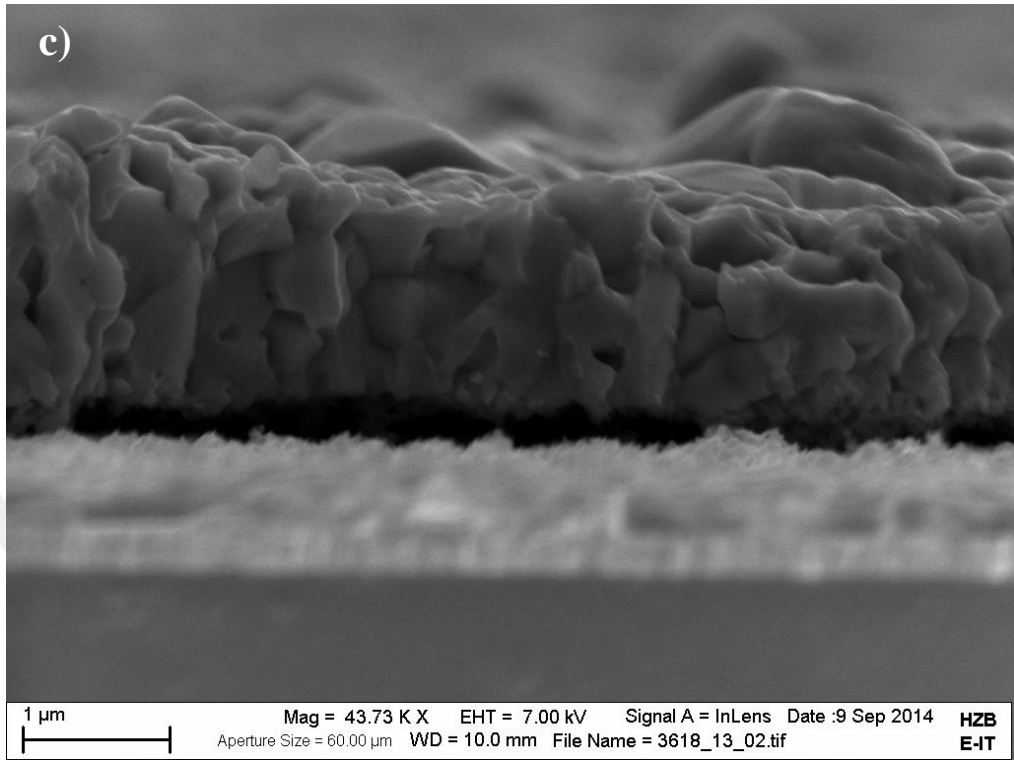


CZTS ince filmlerin kesit alanlarını gösteren SEM fotoğrafları Şekil 3.20 (a-c)'de verildi. Kesit alan fotoğraflarına bakıldığı zaman bütün filmlerin sıkı ve yoğun bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. I ve III nolu prekürsörde hazırlanan CZTS filmlerin kısmen daha küçük tane yapısına sahip olduğu ve bazı bölgelerde delikli bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. II nolu CZTS filmine ait tanelerin daha düzgün bir şekilde büyüdüğü ve tane büyüklüğünün filmin kalınlığı boyunca uzandığı görülmektedir. Tanelerin büyümesi, yük taşıyıcılarının taşınmasında potansiyel engel gibi davranan tane sınırlarının azalmasına neden olmaktadır. Bu yüzden, güneş pili uygulamalarında örneklerin tanelerin büyük olması tercih edilen bir parametredir. Filmlerin kesit alan fotoğrafları dikkate alındığında II nolu CZTS ince filminin güneş pili uygulamaları için daha elverişli olduğu söylenebilir.



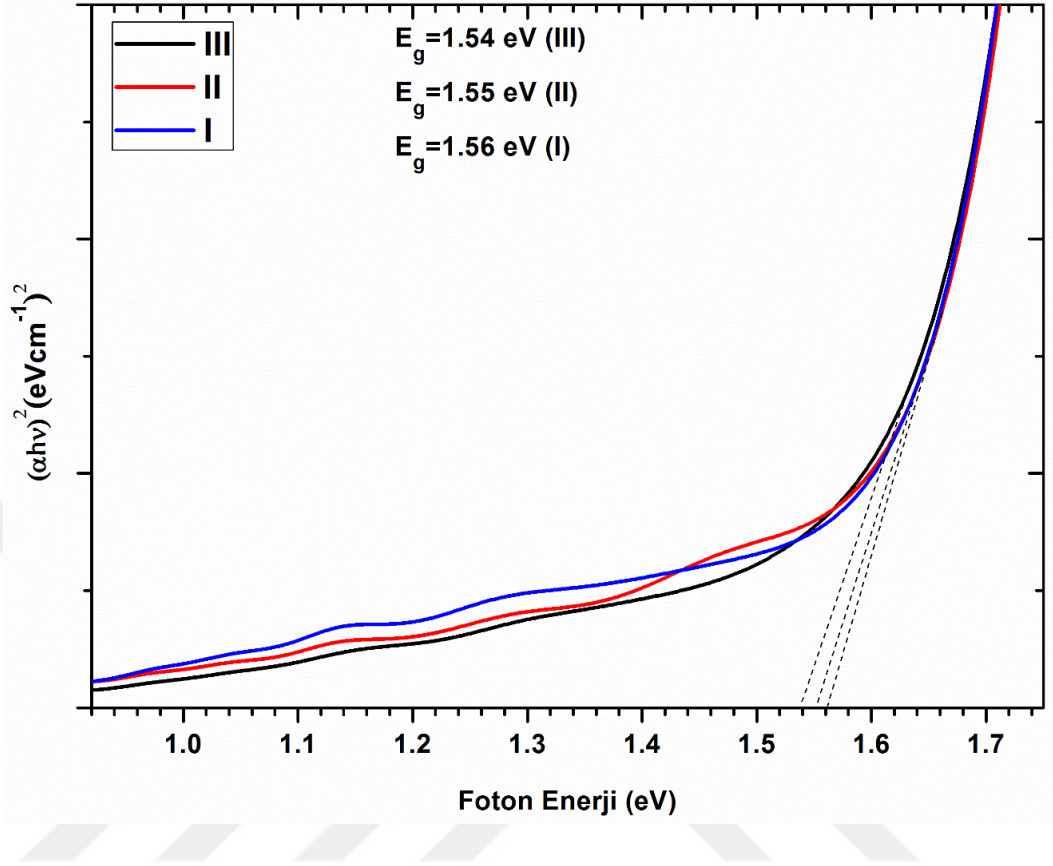
Şekil 3.20. I (a), II (b) ve III (c) nolu CZTS örneklerinin SEM kesit alan görüntüleri

Şekil 3.20'nin devamı



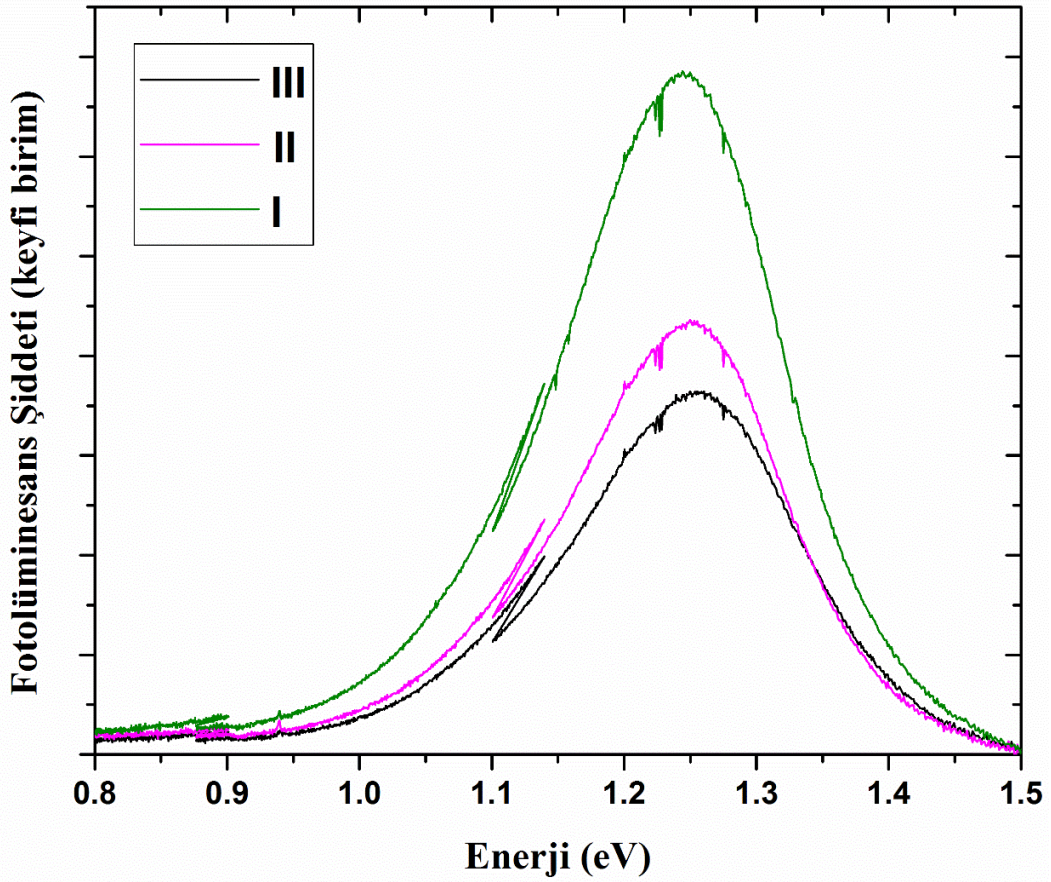
3.3.7. CZTS İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Üretilen CZTS ince filmlerin yasak enerji aralığı geçirgenlik verileri kullanılarak hesaplandı. Yasak enerji aralığını belirlemek için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye göre grafiği çizildi ve grafiğin lineer kısmının foton enerjisi $(h\nu)$ eksenini kestiği noktalar tespit edildi. Şekil 3.21'de I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerinin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye değişim eğrileri verildi. Şekilde görüldüğü gibi CZTS ince filmlerin yasak enerji aralığının 1,54-1,56 eV arasında değiştiği görüldü. CZTS örneklerden elde edilen bu değerlerin literatürdeki değerler ile (1,4-1,6 eV) uyum içerisinde olduğu tespit edildi (N. Momose vd., 2011; Schubert vd., 2011). Elde edilen yasak enerji değerlerinin analizine göre ön tavlama işleminin CZTS yapısının optik yasak enerji aralığı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.



Şekil 3.21. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerinde $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi.

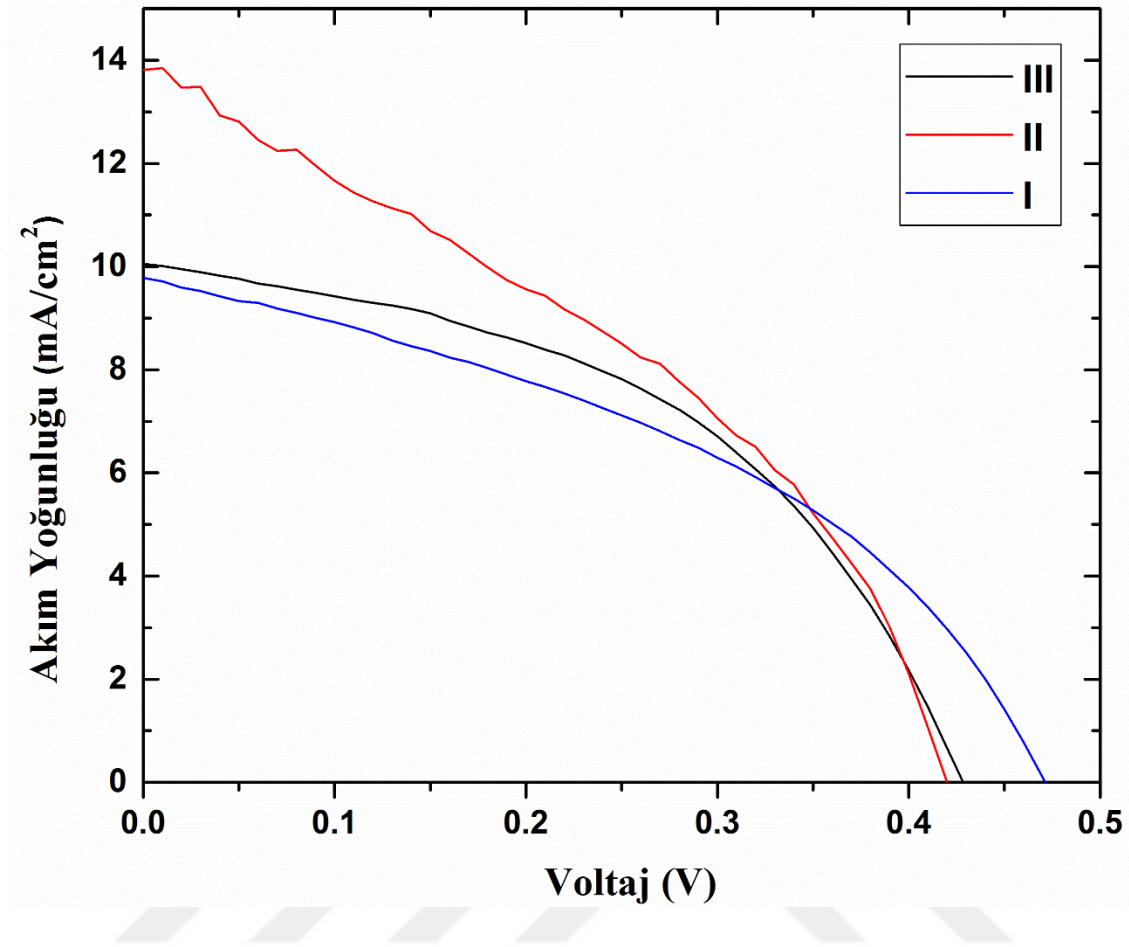
Ayrıca, Şekil 3.22'de gösterildi gibi, CZTS ince filmlerin optik özellikleri hakkında daha detaylı bilgi sahibi olmak için oda sıcaklığında fotoluminesans (PL) ölçümleri alınarak incelendi. Bütün örneklerde 1,2-1,3 eV arasında indekslenmiş geniş asimetric bant yapısına sahip fotoluminesans piki gözlemlendi. Aynı enerji aralıklarında ve benzer geniş asimetric bant yapısına sahip pikler bazı araştırma grupları tarafından da gözlemlendi (Levcenko vd., 2012; Miyamoto vd., 2008). Bu enerji mertebesindeki geçişler CZTS ince filmlerinin geçirgenlik verileri kullanılarak hesaplanan yasak enerji aralıklarından (~1,55 eV) oldukça düşüktür. CZTS örneklerdeki bu tip geçişler banttan banda geçişlerden ziyade, banttan akseptör enerji seviyesine geçişlere atfedilebilmektedir (Levcenko vd., 2016; Levcenko vd., 2012; Lin vd., 2013). Özetle, PL ölçümlerinde banttan banda geçişlerin görülmemesi CZTS yapısı içindeki özden kusurların sebep olduğu yeniden birleşimlere atfedilebilmektedir.



Şekil 3.22. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS örneklerin fotoluminesans spektrumları

3.3.8. İnce Film CZTS Güneş Hücre Parametrelerinin Ölçülmesi

Şekil 3.23'te Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/Al:ZnO/Al-Ni güneş hücresinin 100 mW/cm^2 ışık kaynağı altında ölçülen akım yoğunluğu-voltaj eğrileri verilmektedir. CZTS örnekler I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlandı. Şekil 3.23'te görüldüğü gibi her üç güneş hücresinden de ufak değişimler dışında benzer J-V davranışı göstermektedir. Sadece, ön tavlama işleminin akım yoğunluğunu (J) arttırıcı yönde etkisi gözlenirken, gerilimi azaltıcı etkisi tespit edildi.



Şekil 3.23. Kesterit CZTS güneş hücrelerinin J-V karakteristiği

CZTS güneş hücrelerinin performansı ile ilgili daha kapsamlı ve detaylı parametreler Tablo 3.7 ile verildi. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS güneş hücrelerinin sırasıyla açık devre gerilimleri (V_{oc}) 471, 420, 428 mV, kısa devre akımı 9,8, 13,8, 10,3 mA/cm², doldurma faktörleri (FF) 0,41, 0,37, 0,47 ve hücre verimleri (η) 1,9, 2,2, 2,0 olarak tespit edildi. Tablo 3.7’de görüldüğü gibi ön tavlama işlemiyle birlikte açık devre geriliminin (V_{oc}) azaldığı, kısa devre akımının (I_{sc}) arttığı ve hücre veriminin de iyileştiği görülmektedir. En yüksek verim II nolu CZTS güneş hücresinde gözlenirken, en düşük verim I nolu güneş hücresinde gözlemlendi. Üretilen I, II ve III nolu CZTS güneş hücrelerinin düşük açık devre gerilimine ve kısa devre akımına sahip olduklarını söylemek mümkündür. Güneş hücresi parametrelerinin beklenen değerlerden düşük olmasının nedeni, yük taşıyıcılarının yaşam sürelerinin ve difüzyon uzunluklarının yeniden birleşim olaylarından ötürü kısa olmalarına atfedilebilir (Djinkwi Wanda vd., 2016).

Tablo 3.7. I, II ve III nolu prekürsörler kullanılarak hazırlanan CZTS güneş hücrelerinin fotovoltaiik parametreleri

Örnek	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	η (%)	FF	R _s (Ohm.cm ²)
I	471	9.8	1.9	0.41	1.33
II	420	13.8	2.2	0.37	0.62
III	428	10.1	2.0	0.47	2.48

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının sonuçları iki ana kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında, iki farklı metalik katman dizilimine sahip prekürsörler (Mo/Zn/Sn/Cu ve Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) DC magnetron saçtırma yöntemiyle Mo kaplı cam altlıklar üzerine kaplandı. Bu farklı dizilime sahip katmanlar RTP yöntemi kullanılarak farklı sülfürleme sıcaklıklarında (500, 550 ve 600 °C) ısıl işlem yapılarak CZTS ince filmlere dönüştürüldü. Hem katman diziliminin hem de sülfürleme sıcaklığının CZTS ince filmlerin büyüme rejimi üzerine etkileri araştırıldı. Tezin ikinci kısmında ise Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimindeki Mo/Cu/Sn yapısına uygulanan ön ısıl işleminin 600 °C sıcaklıktaki sülfürleme işleminden sonra üretilen CZTS ince filmlerin yapısal, optik ve opto-elektronik özellikleri üzerindeki etkisi incelendi.

Çalışmanın ilk kısmındaki sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- XRF tekniği ile gerçekleştirilen kompozisyon ölçümleri sonucunda bütün örneklerin Cu kompozisyonu bakımından fakir ($Cu/(Zn+Sn) \leq 1$), Zn kompozisyonu bakımından ise zengin ($Zn/Sn \geq 1$) olduğu tespit edildi. 500 °C tavlama sıcaklığının CZTS ince film üretimi için uygun olmadığı ve sülfürleme sıcaklığının 550 ve 600 °C'ye çıkarılmasıyla kimyasal kompozisyonun iyileştiği ve yüzeyde Cu_xS fazının oluşmadığı görüldü.
- GDOES verileri incelendiğinde, 500 °C sülfürleme sıcaklığında tavlanan örneklerde, homojen bir kompozisyon dağılımı gözlenmedi. Sülfürleme sıcaklığının artırılmasıyla beraber hem A serisi hemde B serisi CZTS örneklerinde daha iyi bir kompozisyon dağılımının görüldüğü ve Cu-Sn arasındaki korelasyonun iyileştiği gözlemlendi. Ancak A ve B serisi CZTS örnekler kıyaslandığında, B serisi (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) CZTS örneklerinin daha homojen bir yapıda oldukları ve güneş pili uygulamaları için daha elverişli oldukları söylenebilir.
- A (Mo/Zn/Sn/Cu) ve B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi CZTS örneklerinin XRD desenleri incelendiğinde, sülfürleme sıcaklığına bakılmaksızın bütün örneklerde kesterit CZTS fazının 112 ($2\theta=28,53^\circ$), 220/204 ($2\theta=47,33^\circ$) ve 312/116 ($2\theta=56,17^\circ$) yansıma düzlemlerine ait pikler gözlemlendi. Fakat 500 °C sülfürleme sıcaklığının CZTS yapısı üretimi için çok elverişli olmadığı ve

ikincil fazların oluşumuna sebebiyet verdiği tespit edildi. A (Mo/Zn/Sn/Cu) ve B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi CZTS örneklerinin FWHM değerlerinin sülfürleme sıcaklığının artmasıyla küçüldüğü ve bu değerlerin B serisi CZTS örnekleri için daha küçük değerlere sahip olduğu görüldü. B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi metalik katman diziliminin ve 600 °C sülfürleme sıcaklığının CZTS üretimi için en uygun parametreler olduğu belirlendi.

- A (Mo/Zn/Sn/Cu) ve B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi CZTS örneklerin Raman spektrumları incelendiğinde, prekürsör çeşidine ve sülfürleme sıcaklığına bakılmaksızın CZTS fazına ait karakteristik pikler gözlemlendi. 600 °C sıcaklıkta üretilen B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi CZTS örneğinin Raman verileri ile GDOES verilerinin ile uyum halinde olduğu gözlemlendi.
- A (Mo/Zn/Sn/Cu) ve B (Mo/Cu/Sn/Zn/Cu) serisi CZTS örneklerini SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde sülfürleme sıcaklığının dikkate değer bir etki yaratmadığı gözlemlendi. Sülfürleme sıcaklığının 600 °C'ye çıkarılmasıyla incelenen SEM kesit alan fotoğraflarında, tane büyümesinde belirgin farklılıkların olduğu ve B serisi CZTS örneğinde tane büyümesinin daha homojen bir şekilde gerçekleştiği, tane büyümesinin film kalınlığı boyunca oldukça düzgün ve sütun şeklinde gerçekleştiği gözlemlendi.

Çalışmanın ikinci kısmındaki sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- Cu-Sn alaşımların GDOES derinlik profilleri incelendiğinde, 3 dakikalık tavlama süresinin Cu-Sn arasındaki korelasyonu iyileştirmek ve alaşım oluşturabilmek için yeterli bir tavlama süresi olduğu tespit edildi.
- I, II ve III nolu CZTS örneklerinin XRF kompozisyon analizleri incelendiğinde, bütün filmlerin benzer kimyasal kompozisyonlara sahip olduğu ve yüzeyde Cu_xS fazının oluşmadığı gözlemlendi.
- CZTS örneklerinin GDOES verileri analiz edildiğinde, ön ısıtma işlemi uygulanmayan örneğin arka kontak tarafında Zn miktarının baskın olduğu ve buna bağlı olarak ZnS fazının oluştuğunu söylenebilir. Ön ısıtma işlemiyle birlikte, daha düzgün bir elementel dağılımının oluştuğu ve arka kontak tarafında yapıda oluşan ZnS miktarının azaldığını söylemek mümkündür.
- CZTS ince filmlerin XRD kırınım desenleri incelendiğinde, (112) ($2\theta=28,53^\circ$), (220/204) ($2\theta=47,33^\circ$) ve (312/116) ($2\theta=56,17^\circ$) yansıma düzlemlerine ait

piklerin gözleendiği, elementel Cu ve Sn katmanları yerine Cu-Sn alaşımının kullanılması sonucu MoS₂ fazının oluştuğu tespit edildi.

- Raman spektrum analizleri sonucundan, ön tavlama işlemine bakılmaksızın bütün filmlerde CZTS fazının meydana geldiği ve bu fazın yanında az miktarda da olsa Cu₂SnS₃ (CTS) fazının oluştuğunu görüldü.
- CZTS ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde ön tavlama işleminin yüzey morfolojisi üzerinde çok büyük bir etkisinin olmadığı, ancak SEM kesit alan görüntüleri incelendiğinde I ve III nolu CZTS örneklerinin kısmen daha küçük tane yapısına sahip olduğu gözleendi. II nolu CZTS filmine ait tanelerin ise daha düzgün bir şekilde büyüdüğu ve tane büyüklüğünün filmin kalınlığı boyunca uzandığı tespit edildi.
- Ön ısıtıl işlemin CZTS ince filmlerin yasak enerji aralıkları üzerine etkisinin olmadığı ve hesaplanan yasak enerji aralıklarının literatürdeki hesaplanan değerler ile uyum içinde olduğu görüldü. Oda sıcaklığındaki PL ölçüm analizlerine göre, banttan banda geçişlerin olmadığı ve CZTS yapısı içindeki özden kusurların sebep olduğu yeniden birleşimlerin buna katkıda bulunduğu tespit edildi.
- I, II ve III nolu CZTS örneklerinden üretilen güneş hücrelerinden beklenen seviyelerde verim elde edilememesine rağmen, ön tavlama işleminin hücre verimi üzerine pozitif etkisinin olduğu ve 200 °C (3 dakika) sıcaklıktaki ön tavlama işlemiyle üretilen CZTS güneş hücresinin %2,2 ile en yüksek verimi gösterdiği tespit edildi.

5. ÖNERİLER

Yeni ve alternatif bir katman sıralaması olarak önerilen Mo/Cu/Sn/Zn/Cu metalik prekürsör güneş pili uygulamaları için son derece umut vaat edici sonuçlar verdi. Mo/Cu/Sn yapısına uygulanan ön tavlama işleminin de kompozisyon homojenliği ve hücre verimi üzerinde etkisinin olduğu görüldü. Bu umut vadeci sonuçlara rağmen, filmin arka yüzeyine doğru Zn'nin toplandığı tespit edildi. Zn'nin toplanmasını engellemek ve kompozisyon homojenliğini daha da iyileştirmek adına Mo/Cu/Sn/Zn/Cu katman dizilimi değiştirilerek daha farklı bir katman sıralaması olan ve Zn elementinin en üst katman olduğu bir katman dizilimi (Mo/Cu/Sn/Cu/Zn) denenebilir.

Hızlı tavlama tekniği ile süflürlenen örnekler 3 dakika boyunca yüksek sıcaklıkta tutularak CZTS katmanı oluşumu sağlandı. Üretilen örneklerin yüzeyindeki tane boyutlarının çok büyük olmadığı gözlemlendi. Tane boyutunun gelişiminde tavlama süresinin önemli bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla aynı sıcaklık parametreleri ve daha uzun tavlama süreleri kullanılarak tane boyutunun gelişimi sağlanabilir.

Örnekler RTP sisteminde sadece süflür kaynağı kullanılarak Cu_2ZnSnS_4 örnekler üretildi. Fakat literatür özetinde görüldüğü gibi en yüksek verim değerlerine $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ bileşiği ile çıkılmıştır. Dolayısıyla, Cu-Zn-Sn katmanlarına sadece süflür (S) katmak yerine selenyum (Se) da katılarak güneş hücre veriminin artırılması sağlanabilir.

CZTS yapısı üretimi aşamasında gerekli olan süflür miktarı süflürleme aşamasında yapıya girer, fazla süflür miktarı ise reaksiyona girmeden yapının dışında kalır ya da yüzeyde ikincil fazlar oluşturur. Yüzeyde oluşabilecek ikincil fazların bazıları dağlama işlemi ile yüzeyden uzaklaştırılabilmektedir. Mo/Cu/Sn/Cu/Zn katman dizilimindeki Zn katmanı çok kalın tutularak süflürlendiğinde yüzeyde ZnS yapısının oluşması beklenir. Bu tabaka HCl çözeltisine batırılarak yüzeyden uzaklaştırıldığı için yüzeydeki kalın bir Zn tabakası hem Zn kompozisyonun geriye toplanmasını hem de Sn elementinin yapının içinde kalmasını sağlayabilir.

6. KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Reuter, K. B., Gunawan, O., Guo, L., Romankiw, L. T. ve Deligianni, H., 2012. A high efficiency electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell, Advanced Energy Materials, 2,2, 253-259.
- Ahn, S., Jung, S., Gwak, J., Cho, A., Shin, K., Yoon, K., Park, D., Cheong, H. ve Yun, J. H., 2010. Determination of band gap energy (E_g) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: On the discrepancies of reported band gap values, Appl. Phys. Lett., 97,2, 021905.
- Araki, H., Kubo, Y., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Oishi, K. ve Takeuchi, A., 2009. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, physica status solidi (c), 6,5, 1266-1268.
- Araki, H., Mikaduki, A., Kubo, Y., Sato, T., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Oishi, K. ve Takeuchi, A., 2008. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of stacked metallic layers, Thin Solid Films, 517,4, 1457-1460.
- Bär, M., Schubert, B.-A., Marsen, B., Schorr, S., Wilks, R., Weinhardt, L., Pookpanratana, S., Blum, M., Krause, S. ve Zhang, Y., 2011. Electronic structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ probed by soft x-ray emission and absorption spectroscopy, Physical Review B, 84,3, 035308.
- Basol, B., 1980. Electrochemically deposited CdTe films and their application to solar cells, UCLA PhD dissertation.
- Buffiere, M., Brammertz, G., Sahayaraj, S., Batuk, M., Khelifi, S., Mangin, D., El Mel, A.-A., Arzel, L., Hadermann, J. ve Meuris, M., 2015. KCN chemical etch for interface engineering in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells, ACS applied materials & interfaces, 7,27, 14690-14698.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği-1, 9-62 Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- Carter, N. J., Mainz, R., Walker, B. C., Hages, C. J., Just, J., Klaus, M., Schmidt, S. S., Weber, A., Yang, W. C. D., Zander, O., Stach, E. A., Unold, T. ve Agrawal, R., 2015. The role of interparticle heterogeneities in the selenization pathway of Cu-Zn-Sn-S nanoparticle thin films: a real-time study, Journal of Materials Chemistry C, 3,27, 7128-7134.
- Chan, C., Lam, H. ve Surya, C., 2010. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids, Solar Energy Materials and Solar Cells, 94,2, 207-211.
- Chawla, V., 2011. A study of CZTS thin films for solar cell applications, Stanford University.

- Chen, S., Gong, X., Walsh, A. ve Wei, S.-H., 2009. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X= S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights, Applied Physics Letters, 94,4, 41903.
- Chen, S., Gong, X., Walsh, A. ve Wei, S.-H., 2010. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Applied Physics Letters, 96,2, 021902.
- Cunningham, D., Rubcich, M. ve Skinner, D., 2002. Cadmium telluride PV module manufacturing at BP Solar, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 10,2, 159-168.
- Das, S., Mandal, K. C. ve Bhattacharya, R. N., 2016. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells, Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) Solar Cells, Springer, 25-74.
- Djinkwi Wanda, M., Ouédraogo, S., Tchoffo, F., Zougmore, F. ve Ndjaka, J., 2016. Numerical Investigations and Analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Based Solar Cells by SCAPS-1D, International Journal of Photoenergy, 2016.
- Ennaoui, A., Lux-Steiner, M., Weber, A., Abou-Ras, D., Kötschau, I., Schock, H.-W., Schurr, R., Hölzing, A., Jost, S. ve Hock, R., 2009. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: novel low-cost perspective, Thin Solid Films, 517,7, 2511-2514.
- Ericson, T., Kubart, T., Scragg, J. J. ve Platzer-Bjorkman, C., 2012. Reactive sputtering of precursors for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells, Thin Solid Films, 520,24, 7093-7099.
- Fairbrother, A., Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Placidi, M., Sylla, D., Espindola-Rodriguez, M., López-Mariño, S., Pulgarín, F. A., Vigil-Galán, O. ve Pérez-Rodríguez, A., 2014. Secondary phase formation in Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 22,4, 479-487.
- Fairbrother, A., Fourdrinier, L., Fontane, X., Izquierdo-Roca, V., Dimitrievska, M., Perez-Rodriguez, A. ve Saucedo, E., 2014. Precursor Stack Ordering Effects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films Prepared by Rapid Thermal Processing, Journal of Physical Chemistry C, 118,31, 17291-17298.
- Ferekides, C., Britt, J., Ma, Y. ve Killian, L., Photovoltaic Specialists Conference, 1993., Conference Record of the Twenty Third IEEE 1993, High efficiency CdTe solar cells by close spaced sublimation: 389-393.
- Fernandes, P. A., Salome, P. M. P. ve da Cunha, A. F., 2009. Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, Thin Solid Films, 517,7, 2519-2523.
- Fthenakis, V., 2009. Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13,9, 2746-2750.

- Gordillo, G., Calderon, C. ve Bartolo-Perez, P., 2014. XPS analysis and structural and morphological characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by sequential evaporation, Applied Surface Science, 305, 506-514.
- Hages, C. J., Levcenco, S., Miskin, C. K., Alsmeier, J. H., Abou-Ras, D., Wilks, R. G., Bär, M., Unold, T. ve Agrawal, R., 2015. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 23,3, 376-384.
- Hamada, T., Fukuyama, A., Jiang, F., Ikeda, S. ve Ikari, T., 2015. Effect of preheating time on uniformity of electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films studied by carrier lifetime and photoluminescence measurements, Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics, Vol 12, No 6, 12,6, 725-728.
- He, J., Sun, L., Chen, S., Chen, Y., Yang, P. ve Chu, J., 2012. Composition dependence of structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solid solutions: an experimental study, Journal of Alloys and Compounds, 511,1, 129-132.
- Himmrich, M. ve Haeuseler, H., 1991. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 47,7, 933-942.
- Ito, K. ve Nakazawa, T., 1988. Electrical and Optical-Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin-Films, Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers, 27,11, 2094-2097.
- Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Kiowski, O., Bauer, A., Friedlmeier, T. M. ve Powalla, M., 2015. Properties of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 9,1, 28-31.
- Jimbo, K., Kimura, R., Kamimura, T., Yamada, S., Maw, W. S., Araki, H., Oishi, K. ve Katagiri, H., 2007. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials, Thin Solid Films, 515,15, 5997-5999.
- Katagiri, H., Ishigaki, N., Ishida, T. ve Saito, K., 2001. Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by vapor phase sulfurization, Japanese Journal of Applied Physics, 40,2R, 500.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Yamada, S., Kamimura, T., Maw, W. S., Fukano, T., Ito, T. ve Motohiro, T., 2008. Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique, Applied Physics Express, 1,4.
- Katagiri, H., Saitoh, K., Washio, T., Shinohara, H., Kurumadani, T. ve Miyajima, S., 2001. Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 65,1, 141-148.
- Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J. ve Yokota, T., 1997. Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, Solar Energy Materials and Solar Cells, 49,1, 407-414.

- Kato, T., Hiroi, H., Sakai, N., Muraoka, S. ve Sugimoto, H., Proceedings of the 27th European photovoltaic solar energy conference and exhibition 2012, Characterization of front and back interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells: 2236-2239.
- King, R. R., Fetzner, C. M., Colter, P. C., Edmondson, K. M., Ermer, J. H., Cotal, H. L., Yoon, H., Stavrides, A. P., Kinsey, G. ve Krut, D. D., Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE 2002, High-efficiency space and terrestrial multijunction solar cells through bandgap control in cell structures: 776-781.
- Komoto, K., Uchida, H., Ito, M., Kurokawa, K. ve Inaba, A., 2008. Estimation of Energy Payback Time and CO₂ Emission of Various kinds of PV systems, 23rd European Photovoltaic Energy Conference.
- Larramona, G., Levchenko, S., Bourdais, S., Jacob, A., Choné, C., Delatouche, B., Moisan, C., Just, J., Unold, T. ve 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, 5,24.
- Levchenko, S., Just, J., Redinger, A., Larramona, G., Bourdais, S., Dennler, G., Jacob, A. ve Unold, T., 2016. Deep Defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Solar Cells with Varying Se Content, Physical Review Applied, 5,2, 024004.
- Levchenko, S., Tezlevan, V., Arushanov, E., Schorr, S. ve Unold, T., 2012. Free-to-bound recombination in near stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals Physical Review B, 86,4, 045206.
- Lewerenz, H.-J. ve Jungblut, H., 2013. Photovoltaik: Grundlagen und anwendungen, Springer-Verlag.
- Lide, D. R., Handbook of Chemistry and Physics 79th. (1998).
- Lin, X., Kavalakkatt, J., Kornhuber, K., Levchenko, S., Lux-Steiner, M. C. ve Ennaoui, A., 2013. Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film absorbers from ZnS and Cu_3SnS_4 nanoparticle precursors, Thin Solid Films, 535, 10-13.
- Lincot, D., Guillemoles, J.-F., Taunier, S., Guimard, D., Six-Kurdi, J., Chaumont, A., Roussel, O., Ramdani, O., Hubert, C. ve Fauvarque, J., 2004. Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition, Solar Energy, 77,6, 725-737.
- Luque, A. ve Hegedus, S., 2011. Handbook of photovoltaic science and engineering, John Wiley & Sons.
- Maeda, K., Tanaka, K., Nakano, Y., Fukui, Y. ve Uchiki, H., 2011. H₂S concentration dependence of properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film prepared under nonvacuum condition, Japanese Journal of Applied Physics, 50,5S2, 05FB09.
- Mainz, R., Walker, B. C., Schmidt, S. S., Zander, O., Weber, A., Rodriguez-Alvarez, H., Just, J., Klaus, M., Agrawal, R. ve Unold, T., 2013. Real-time observation of

- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cell absorber layer formation from nanoparticle precursors, Physical Chemistry Chemical Physics, 15,41, 18281-18289.
- Marchionna, S., Garattini, P., Le Donne, A., Acciarri, M., Tombolato, S. ve Binetti, S., 2013. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells grown by sulphurisation of sputtered metal precursors, Thin solid films, 542, 114-118.
- Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K. ve Guha, S., 2011. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95,6, 1421-1436.
- Miyamoto, Y., Tanaka, K., Oonuki, M., Moritake, N. ve Uchiki, H., 2008. Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sol-gel and sulfurization method, Japanese Journal of Applied Physics, 47,1, 596-597.
- Mkawi, E., Ibrahim, K., Ali, M. ve Mohamed, A. S., 2013. Dependence of copper concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by electrochemical method, Int. J. Electrochem. Sci, 8, 359-368.
- Moholkar, A., Shinde, S., Agawane, G., Jo, S., Rajpure, K., Patil, P., Bhosale, C. ve Kim, J., 2012. Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency, Journal of Alloys and Compounds, 544, 145-151.
- Moholkar, A. V., Shinde, S. S., Babar, A. R., Sim, K. U., Kwon, Y. B., Rajpure, K. Y., Patil, P. S., Bhosale, C. H. ve Kim, J. H., 2011. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate, Solar Energy, 85,7, 1354-1363.
- Momose, N., Htay, M. T., Sakurai, K., Iwano, S., Hashimoto, Y. ve Ito, K., 2012. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin-film solar cells utilizing simultaneous reaction of a metallic precursor with elemental sulfur and selenium vapor sources, Applied Physics Express, 5,8, 081201.
- Momose, N., Htay, M. T., Yudasaka, T., Igarashi, S., Seki, T., Iwano, S., Hashimoto, Y. ve Ito, K., 2011. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells Utilizing Sulfurization of Metallic Precursor Prepared by Simultaneous Sputtering of Metal Targets, Japanese Journal of Applied Physics, 50,1, 01BG09.
- Moritake, N., Fukui, Y., Oonuki, M., Tanaka, K. ve Uchiki, H., 2009. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells under non-vacuum condition, physica status solidi (c), 6,5, 1233-1236.
- Moriya, K., Tanaka, K. ve Uchiki, H., 2007. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 46,9R, 5780.
- Moriya, K., Tanaka, K. ve 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, 47,1S, 602.

- Nadeem, M. ve Ahmed, W., 2000. Optical properties of ZnS thin films, Turkish Journal of Physics, 24,5, 651-659.
- Olekseyuk, I., Dudchak, I. ve Piskach, L., 2004. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ system, Journal of alloys and compounds, 368,1, 135-143.
- Olgar, M. A., Atasoy, Y., Başol, B. M., Tomakin, M., Aygun, G., Ozyuzer, L. ve Bacaksız, E., 2016. Influence of copper composition and reaction temperature on the properties of CZTSe thin films, Journal of Alloys and Compounds, 682, 610-617.
- Ozcalık, H. R., Yılmaz, S. ve Kilic, E., 2013. Güneş Pilinin Bir Diyotlu Eşdeğer Devre Yardımıyla Matematiksel Modelinin Çıkartılması ve Parametrelerinin İncelenmesi, Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences, 16,1.
- Pankove, J., 1971. Photoelectric Emission, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications Inc., New York, 287, 301.
- Patterson, A., 1939. The Scherrer formula for X-ray particle size determination, Physical review, 56,10, 978.
- Rajeshmon, V. G., 2013. Prospects of sprayed CZTS thin film solar cells from the perspective of material characterization and device performance, Doktora, Cochin Univrssiitti of Science and Technology, India.
- Raulot, J., Domain, C. ve Guillemoles, J., 2005. Ab initio investigation of potential indium and gallium free chalcopyrite compounds for photovoltaic application, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66,11, 2019-2023.
- Redinger, A., Berg, D. M., Dale, P. J. ve Siebentritt, S., 2011. The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells, Journal of the American Chemical Society, 133,10, 3320-3323.
- Redinger, A., Mousel, M., Djemour, R., Gütay, L., Valle, N. ve Siebentritt, S., 2014. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells produced via co-evaporation and annealing including a SnSe_2 capping layer, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 22,1, 51-57.
- Riha, S. C., Parkinson, B. A. ve Prieto, A. L., 2009. Solution-based synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals, Journal of the American Chemical Society, 131,34, 12054-12055.
- Saha, S. K., Guchhait, A. ve Pal, A. J., 2012. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticle based nontoxic and earth-abundant hybrid pn-junction solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 14,22, 8090-8096.
- Saunders, N. ve Miodownik, A., 1990. The Cu-Sn (copper-tin) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11,3, 278-287.

- Scheer, R. ve Lewerenz, H., 1994. Photoemission study of evaporated CuInS₂ thin films. I. Surface stoichiometry and phase segregation, Journal of Vacuum Science & Technology A, 12,1, 51-55.
- Schubert, B. A., Marsen, B., Cinque, S., Unold, T., Klenk, R., Schorr, S. ve Schock, H. W., 2011. Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by fast coevaporation, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 19,1, 93-96.
- Schurr, R., Hölzing, A., Jost, S., Hock, R., Voß, T., Schulze, J., Kirbs, A., Ennaoui, A., Lux-Steiner, M. ve Weber, A., 2009. The crystallisation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors, Thin Solid Films, 517,7, 2465-2468.
- Scragg, J. J., 2010. Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors, University of Bath.
- Scragg, J. J., Berg, D. M. ve Dale, P. J., 2010. A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers, Journal of Electroanalytical Chemistry, 646,1, 52-59.
- Scragg, J. J., Dale, P. J., Colombara, D. ve Peter, L. M., 2012. Thermodynamic Aspects of the Synthesis of Thin-Film Materials for Solar Cells, ChemPhysChem, 13,12, 3035-3046.
- Scragg, J. J., Dale, P. J. ve Peter, L. M., 2008. Towards sustainable materials for solar energy conversion: preparation and photoelectrochemical characterization of Cu₂ZnSnS₄, Electrochemistry Communications, 10,4, 639-642.
- Scragg, J. J., Ericson, T., Kubart, T., Edoff, M. ve Platzer-Björkman, C., 2011. Chemical insights into the instability of Cu₂ZnSnS₄ films during annealing, Chemistry of Materials, 23,20, 4625-4633.
- Scragg, J. J., Kubart, T., Wätjen, J. T., Ericson, T., Linnarsson, M. K. ve Platzer-Björkman, C., 2013. Effects of back contact instability on Cu₂ZnSnS₄ devices and processes, Chemistry of Materials, 25,15, 3162-3171.
- Shafarman, W. N., Klenk, R. ve McCandless, B. E., 1996. Device and material characterization of Cu (InGa) Se₂ solar cells with increasing band gap, Journal of Applied Physics, 79,9, 7324-7328.
- Shi, C. W., Shi, G. Y., Chen, Z., Yang, P. F. ve Yao, M., 2012. Deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films by vacuum thermal evaporation from single quaternary compound source, Materials Letters, 73, 89-91.
- Shibata, T., Muranushi, Y., Miura, T. ve Kishi, T., 1990. Photoconductive properties of single-crystal 2H-SnS₂, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 51,11, 1297-1300.
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J. ve Guha, S., 2013. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber, Progress in Photovoltaics, 21,1, 72-76.

- Shinde, N., Deokate, R. ve Lokhande, C., 2013. Properties of spray deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 100, 12-16.
- Shockley, W. ve Queisser, H. J., 1961. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells, Journal of Applied Physics, 32,3, 510-519.
- Siebentritt, S. ve Schorr, S., 2012. Kesterites—a challenging material for solar cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20,5, 512-519.
- Siebentritt, S. ve Schorr, S., 2012. Kesterites - a challenging material for solar cells, Progress in Photovoltaics, 20,5, 512-519.
- Siemer, K., Klaer, J., Luck, I., Bruns, J., Klenk, R. ve Bräunig, D., 2001. Efficient CuInS_2 solar cells from a rapid thermal process (RTP), Solar Energy Materials and Solar Cells, 67,1, 159-166.
- Sinha, P., Kriegner, C. J., Schew, W. A., Kaczmar, S. W., Traister, M. ve Wilson, D. J., 2008. Regulatory policy governing cadmium-telluride photovoltaics: A case study contrasting life cycle management with the precautionary principle, Energy Policy, 36,1, 381-387.
- Stolt, L., Hedström, J., Kessler, J., Ruckh, M., Velthaus, K. O. ve Schock, H. W., 1993. ZnO/CdS/CuInSe_2 thin-film solar cells with improved performance, Applied Physics Letters, 62,6, 597-599.
- T.M. Friedlmeier, N. W., T. Walter, H. Dittrich, H.W. Schock, 1997. Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, Proceedings of the 14th European conference of photovoltaics science and engineering and exhibition, 1242-1245.
- Tan, J. M. R., Lee, Y. H., Pedireddy, S., Baikie, T., Ling, X. Y. ve Wong, L. H., 2014. Understanding the Synthetic Pathway of a Single-Phase Quaternary Semiconductor Using Surface-Enhanced Raman Scattering: A Case of Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles, Journal of the American Chemical Society, 136,18, 6684-6692.
- Tanaka, K., Fukui, Y., Moritake, N. ve Uchiki, H., 2011. Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95,3, 838-842.
- Tanaka, K., Fukui, Y., Moritake, N. ve Uchiki, H., 2011. Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95,3, 838-842.
- Tanaka, K., Kato, M., Goto, K., Nakano, Y. ve Uchiki, H., 2012. Face-to-Face Annealing Process of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method, Japanese Journal of Applied Physics, 51,10S, 10NC26.
- Tibbits, T. N., Beutel, P., Grave, M., Karcher, C., Oliva, E., Siefer, G., Wekkeli, A., Schachtner, M., Dimroth, F. ve Bett, A. W., Proceedings of the 29th European

Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2014, New efficiency frontiers with wafer-bonded multi-junction solar cells: 1-4.

Todorov, T. K., Reuter, K. B. ve Mitzi, D. B., 2010. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, Advanced materials, 22,20.

URL-1, <http://www.onderalgedik.com/tag/iklim-degisikligi/>. 23 Aralık 2015.

URL-2, <http://yucelkocuyigit.cbu.edu.tr/dersler.htm>. 22 Aralık 2016.

URL-3, http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1075/mod_resource/content/1/Bolum-14.pdf. 26 Aralık 2016.

URL-4, http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1074/mod_resource/content/2/Bolum-13.pdf. 26 Aralık 2016.

URL-5, http://7id.xray.aps.anl.gov/calculators/crystal_lattice_parameters.html. 7 Ağustos 2008.

URL-6, <http://www.ruhr-uni-bochum.de/wdm/forschung/ausstattung/xrd.html.en>. 28 Kasım 2014.

URL-7, <http://www.scopem.ethz.ch/instruments-services/instruments-alphabetical/zeiss-leo1530.html>. 30 Aralık 2016.

Van Sark, W., Brandsen, G., Fleuster, M. ve Hekkert, M., 2007. Analysis of the silicon market: Will thin films profit?, Energy Policy, 35,6, 3121-3125.

Varshni, Y. P., 1967. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, Physica, 34,1, 149-154.

Vigil-Galan, O., Espindola-Rodriguez, M., Courel, M., Fontane, X., Sylla, D., Izquierdo-Roca, V., Fairbrother, A., Saucedo, E. ve Perez-Rodriguez, A., 2013. Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and its impact on the high power conversion efficiency, Solar Energy Materials and Solar Cells, 117, 246-250.

Vora, A., Gwamuri, J., Pearce, J. M., Bergstrom, P. L. ve Güney, D. Ö., 2014. Multi-resonant silver nano-disk patterned thin film hydrogenated amorphous silicon solar cells for Staebler-Wronski effect compensation, Journal of Applied Physics, 116,9, 093103.

Wagner, R. ve Wiemhöfer, H.-D., 1983. Hall effect and conductivity in thin films of low temperature chalcocite Cu_2S at 20°C as a function of stoichiometry, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 44,8, 801-805.

Wang, K., Gunawan, O., Todorov, T., Shin, B., Chey, S., Bojarczuk, N., Mitzi, D. ve Guha, S., 2010. Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, Applied Physics Letters, 97,14, 143508.

- Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y. ve Mitzi, D. B., 2014. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency, Advanced Energy Materials, 4,7, 1301465.
- Yazici, S., Olgar, M. A., Akca, F. G., Cantas, A., Kurt, M., Aygun, G., Tarhan, E., Yanmaz, E. ve Ozyuzer, L., 2015. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layer on flexible metallic substrates for thin film solar cell applications, Thin Solid Films, 589, 563-573.
- Yoo, H. ve Kim, J., 2010. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using sulfurization of stacked metallic films, Thin Solid Films, 518,22, 6567-6572.
- Yoo, H. ve Kim, J., 2011. Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95,1, 239-244.
- Yoon, J., Jo, S., Chun, I. S., Jung, I., Kim, H.-S., Meitl, M., Menard, E., Li, X., Coleman, J. J. ve Paik, U., 2010. GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies, Nature, 465,7296, 329-333.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Hatay ilinin Antakya ilçesinde doğdu. İlkokul ve ortaokul öğrenimini Dikmece köyündeki köy okullarında tamamladıktan sonra, lise öğrenimini yine aynı şehirdeki Merkez 23 Temmuz Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde (İngilizce) başladığı lisans programını 2010 yılında Fizik Bölüm ve Fen Fakültesi birinciliği ile tamamladı. Aynı yıl Sabancı Üniversitesi'nde doktora eğitimi için burslu öğrenci olarak kabul edildi. 2011 yılında ÖYP programı kapsamında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'na yüksek lisans derecesi ile Arş. Gör. olarak atandı. 2012 yılının bahar yarıyılında bütünleşik doktora programına başladı. 2013-2014 yılları arasında CZTS güneş pili malzemesi üzerine araştırma yapmak üzere Berlin şehrindeki Helmholtz Zentrum Berlin araştırma enstitüsüne bir yıl süreyle araştırmacı olarak bulunan Mehmet Ali OLĞAR, iyi derecede İngilizce bilmektedir.