

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$   
İNCE FİLM FOTO ELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ HÜCRELERİNİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NAZİRE SİMAY ŞAHSUVAR**

**Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR**

**ARALIK 2019**

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....  
**Prof. Dr. Osman EROĞUL**

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....  
**Prof. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR**

Anabilimdalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171611005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nazire Simay ŞAHSUVAR** 'nın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> İNCE FİLM FOTO ELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ HÜCRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**" başlıklı tezi **11.12.2019** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR** .....

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Mehmet PARLAK (Başkan)** .....

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Zarife Gökür BÜKE** .....

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Nazire Simay Şahsuvar

# ÖZET

Yüksek Lisans

## SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ İNCE FİLM FOTO ELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ HÜCRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Nazire Simay Şahsuvar

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nurdan Demirci Sankır

Tarih: ARALIK 2019

Küresel düzeyde artan enerji ihtiyacının yanı sıra, fosil yakıtlara dayanan geleneksel enerji kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı, fotoelektrokimyasal güneş pillerinden elde edilen hidrojen enerjisinin umut verici düzeyde olduğu kabul edilmektedir. Bu umut vaat eden enerji alanında özellikle bir çok avantajı bulunan  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  ince filmlerinin en ekonomik üretim yöntemlerinden biri olan sprej piroliz yöntemi ile geliştirilmesi üzerine çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda, ilk bölümde yenilenebilir enerji ve fotoelektrokimyasal güneş pilleri hakkında genel bir bilgi verildikten sonra ikinci bölümde farklı stokiyometride ince filmlerin hazırlanması ve yapıların çeşitli karakterizasyonlar sonucu optimum stokiyometrideki  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  bileşiğinin bulunması amaçlanmıştır. Üçüncü bölümde ise elde edilen  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  katmanı üzerine  $\text{In}_2\text{S}_3$  tabakası çıkılarak çok katmanlı eklem yapısı oluşturulmuş ve performans ölçümleri incelenmiştir.

Dördüncü bölümde ise çeşitli şekillerde fotoelektrokimyasal güneş pili konfigürasyonları değiştirilerek performans ölçümleri karşılaştırılmıştır. Daha sonra

Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> yapısının ön çözelti kaynağı değiştirilerek ve katkılama yapılarak performansın artırılması amaçlanmıştır.

Bölüm 6'da konfigürasyonu tamamlayacak ve sprej piroliz yöntemi ile uygulanabilecek bir elektron taşıyıcı tabaka oluşturabilmek amacıyla çeşitli bileşimlerde ZnO ince film denemeleri yapılmıştır. Son olarak ise kimyasal banyo yöntemi ile üretilen üç boyutlu çinko oksit yapısı üzerine sprej piroliz yöntemi ile Sn-ZnO (TZO) nano kompozit katmanı meydana getirilmiş ve bu yapı üzerine daha önceki bölümlerde karar verdiğimiz en yüksek verime sahip Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> ve In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> konfigürasyonu yine sprej piroliz yöntemi ile uygulanmıştır. Sonuç olarak, yapılan performans analizleri (% IPCE ve ABPE) elde edilen ince filmin % 47.2 kuantum verimi ve % 4.17 foto çevrim verimlerine sahip olduklarını göstermektedir. Bunun yanısıra elde edilen performans sonuçlarının ince filmlerin optik ve morfolojik özellikleri ile ilişkisini incelemek için birçok karakterizasyon yöntemine başvurulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır indiyum galyum sülfür, İndiyum sülfür, Çinko oksit, Sprej piroliz, Foto elektrokimyasal güneş pilleri

## ABSTRACT

Master of Science

### DEVELOPING Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> THIN FILM PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR CELLS VIA SPRAY PYROLYSIS METHOD

Nazire Simay Sahsuvar

TOBB University of Economics and Technology  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Prof. Dr. Nurdan Demirci Sankır

Date: ARALIK 2019

Hydrogen energy from photoelectrochemical (PEC) solar cells is considered as a promising candidate due to the increasing global energy demand and limited availability of conventional energy sources based on fossil fuels. In this promising energy field, especially Cu (In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub> thin films possessing many advantages, are developed by spray pyrolysis method which is one of the most economical production techniques.

In this context, after giving a brief introduction for the photoelectrochemical solar cells in the first part of the thesis, the second part gives the information about the thin films prepared in different stoichiometries and resultingly the optimum composition for Cu (In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub> thin film has been detected. The third chapter contains multi-layered junction composed of Cu (In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films which were fabricated via spray pyrolysis and their photoelectrochemical performance measurements. In the fourth chapter, PEC performance measurements have been investigated by altering the configuration of the thin film.

Additionally, the precursor sources of the Cu (In,Ga)S<sub>2</sub> thin film have been altered in the spray pyrolysis process to detect the optimum conditions for better PEC performance in the fifth part. In order to produce a sufficient electron transport layer, ZnO thin films in various composition have been prepared.

In addition to that, 3D ZnO nanostructure thin film has been prepared to be an alternative to spray pyrolysis of ZnO in chapter seven. Later on, Sn-ZnO (TZO) nanocomposite structure has been formed via spray pyrolysis method on zinc oxide structures produced by chemical bath deposition method. The optimal Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> composition obtained in previous sections combined with In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film layers have been followingly applied on the prepared substrates. As a result of the performance measurements, an enhancement of quantum yield efficiency as 47.2 %, applied bias photocurrent efficiency as 4.17 % have been obtained. This enhancement in efficiency has been supported by morphological and optical characterization methods.

**Keywords:** Copper indium galium sulfide, Indium sulfide, Zinc oxide, Sprey pyrolysis, Photoelectrochemical solar cells

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve destekleyen saygı değer hocam Prof. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR'a, çalışmalarım boyunca her daim destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen başta Çiğdem TUC ALTAF hocam olmak üzere tüm ekip arkadaşlarıma ve bu süreçte her zaman yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

“CIGSSe/Perovskit Tandem Güneş Pillerinin Sprey Piroliz Yöntemi İle Üretimi ve Bu Yapılar İçin Yeni Malzemelerin Geliştirilmesi (315M348)” isimli projeye verdikleri destek ve burs olanakları için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Sağladıkları burs için TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesine teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	iV
ABSTRACT .....	Vi
TEŞEKKÜR .....	Viii
İÇİNDEKİLER .....	iX
ŞEKİL LİSTESİ .....	Xi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	XVi
KISALTMALAR .....	XViii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Küresel Enerji Tüketimi ve Üretimi .....	2
1.2. Birincil Enerji Kaynakları .....	3
1.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	7
1.4. Fotovoltaik Güneş Enerjisi .....	9
1.4.1. Fotovoltaik güneş enerjisine giriş .....	9
1.4.2. Fotovoltaik teknolojileri.....	12
1.4.3. Fotovoltaik güneş pillerinin çalışma prensibi .....	14
1.5. Fotoelektrokimyasal Güneş Pilleri (PEC-SC) .....	17
1.6. Kalkopirit Güneş Hücreleri .....	22
1.7. CIGS İnce Film Heteroeklemlerin Üretimi .....	25
<b>2. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE FARKLI STOKİYOMETRİLERDE BAKIR İNDİYUM GALYUM SÜLFÜR VE SELENYUM BİLEŞİMLİ (CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>(S,Se)<sub>2</sub>) İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ .....</b>	<b>27</b>
2.1. Giriş.....	27
2.2. Deneysel Çalışmalar .....	28
2.3. Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma .....	30
<b>3. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BAKIR İNDİYUM GALYUM SÜLFÜR SELENYUM (CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>(S,Se)<sub>2</sub>) VE İNDİYUM SÜLFÜR (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) ÇOK KATMANLI EKLEM YAPISININ ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ.....</b>	<b>43</b>
3.1. Giriş.....	43
3.2. Deneysel Çalışmalar .....	44
3.3. Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma .....	45

<b>4. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ALTTAN AYDINLATMALI KONFIGÜRASYONDA BAKIR İNDİYUM GALYUM SÜLFÜR (<math>CuIn_{(1-x)}Ga_xS_2</math>) İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ.....</b>	<b>51</b>
4.1. Giriş.....	51
4.2. Deneysel Çalışmalar .....	52
4.3. Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma .....	54
<b>5. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BAKIR İNDİYUM GALYUM SÜLFÜR SELENYUM (<math>CuIn_{(1-x)}Ga_x(S,Se)_2</math>) BİLEŞİMİNİN ÖN ÇÖZELTİ KAYNAĞININ DEĞİŞTİRİLMESİ VE SODYUM KATKISININ FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANS ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....</b>	<b>57</b>
5.1. Giriş.....	57
5.2. Deneysel Çalışmalar .....	59
5.3. Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma .....	61
<b>6. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ZNO İNCE FİLM OLUŞTURULMASI VE PENCERE KATMANI OLARAK HETEROEKLEMLERDE KULLANILMASI.....</b>	<b>67</b>
6.1. Giriş.....	67
6.2. Deneysel Çalışmalar .....	68
6.3. Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma .....	70
<b>7. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE SN-ZNO (TZO) NANOKOMPOZİT İNCE FİLM OLUŞTURULMASI, ÇOK KATMANLI İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ YAPISINDA KULLANIMI VE FOTOVOLTAİK PERFORMANS ÖLÇÜMÜ.....</b>	<b>75</b>
7.1. Giriş.....	75
7.2. Deneysel Çalışmalar .....	76
7.3. Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma .....	77
<b>8. SONUÇ .....</b>	<b>89</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>93</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>97</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Birincil enerji kaynakları .....	4
Şekil 1.2: Yakıt çeşitlerine göre global net enerji üretimi .....	5
Şekil 1.3: Yıllara göre atmosferdeki CO2 konsantrasyonunun değişimi .....	6
Şekil 1.4: Enerji kaynakları ve dönüşümü .....	7
Şekil 1.5: Avrupa’da 2020 yılında yenilenebilir enerji kaynakları beklentisi .....	8
Şekil 1.6: Güneş hücreleri uygulamaları ve çeşitleri .....	13
Şekil 1.7: (a) Bir fotonun emilimi. (b) $E_{ph} > E_g$ ise, enerjinin bir kısmı termalleştirilir. ....	14
Şekil 1.8: Basit bir güneş pili modeli. 1-Bir fotonun absorpsiyonu bir elektron boşluğu çiftinin oluşumuna yol açar. 2- Genellikle, elektronlar ve boşluklar birleşir. 3- Yarı geçirgen membranlarla elektronlar ve boşluklar ayrılabilir. 4- Ayrılmış elektronlar, bir elektrik devresini çalıştırmak için kullanılabilir. 5- Elektronlar devreden geçtikten sonra, boşluklar yeniden birleşeceklerdir. ....	16
Şekil 1.9: Bir PEC-SC hücresinin şematik olarak gösterimi .....	18
Şekil 1.10: CIGSSe -InS Güneş pilinin çalışma prensibi ve enerji bant diyagramı ..	19
Şekil 1.11: Fotoelektrotun ve güneş hücresinin J-V karakteristiği .....	20
Şekil 1.12: CIGSSe ait kalkopirit kristal yapısı. Bakır-kırmızı, Sülfür ve Selenyum-sarı, İndiyum ve Galyum -mavi renk ile gösterilmiştir. ....	22
Şekil 1.13: Kalkopirit kafes yapısına sahip malzemelerin kombinasyonu gösterilmektedir .....	22
Şekil 1.14: Bazı kalkopirit malzemeler için kafes sabiti ve enerji bant aralığı diyagramı .....	23
Şekil 1.15: Tipik bir CIGS güneş pilinin (a) tabaka yapısı ve (b) bant diyagramı. .	24
Şekil 1.16: Ultrasonik sprey piroliz cihazı çalışma şeması .....	25
Şekil 1.17: Selenizasyon cihazı şematik gösterimi .....	26

Şekil 2.1: (a), (b), (c) S1 örneğine ait CIGS ince film SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) S1 örneğine ait CIGSSe ince film SEM yüzey alanı görüntüleri....	30
Şekil 2.2: (a), (b), (c) S2 örneğine ait CIGS ince film SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) S2 örneğine ait CIGSSe ince film SEM yüzey alanı görüntüleri....	31
Şekil 2.3: (a) S1 örneğine ait CIGS ince film SEM kesit alanı görüntüleri, (b) S1 örneğine ait CIGSSe ince film SEM kesit alanı görüntüleri, (c) S2 örneğine ait CIGS ince film SEM kesit alanı görüntüleri, (d) S2 örneğine ait CIGSSe ince film SEM kesit alanı görüntüleri .....	31
Şekil 2.4: (a), (b), (c) S1 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüsü, (d), (e), (f) S2 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüsü, (g), (h), (i) S3 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüsü, (j), (k), (l) S4 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüsü .....	34
Şekil 2.5: (a) S1 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (b) S2 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (c) S3 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (d) S4 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü .....	35
Şekil 2.6: (a), (b), (c) CIGS1 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) CIGS2 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (g) CIGS1 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (h) CIGS2 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü .....	37
Şekil 2.7: CIGS1 örneğine ait XRD spektrumu .....	38
Şekil 2.8: CIGS2 örneğine ait XRD spektrumu .....	39
Şekil 2.9: (a), (b), (c) CIGSSe1 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) CIGSSe2 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (g) CIGSSe1 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (h) CIGSSe2 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü .....	40
Şekil 2.10: CIGSSe1 örneğine ait XRD spektrumu .....	41
Şekil 2.11: CIGSSe2 örneğine ait XRD spektrumu .....	41

Şekil 3.1: Sprey piroliz ile In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> kaplanan örneklere ait fotoğraf.....	44
Şekil 3.2: (a), (b), (c) CIGS <sub>1</sub> /InS örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) CIGS <sub>2</sub> /InS örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri.....	44
Şekil 3.3: (a), (b), (c) CIGSSe <sub>1</sub> /InS örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) CIGSSe <sub>2</sub> /InS örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri.....	45
Şekil 3.4: CIGS <sub>1</sub> /InS ve CIGS <sub>2</sub> /InS örneklerine ait XRD spektrumu.....	46
Şekil 3.5: CIGSSe ve CIGSSe/InS örneklerin XRD spektraları .....	46
Şekil 3.6: CIGS/InS heteroeklem güneş pillerinin J-V ve IPCE-Dalgaboyu grafikleri .....	48
Şekil 3.7: CIGSSe/InS heteroeklem güneş pillerinin J-V ve IPCE-Dalgaboyu grafikleri .....	48
Şekil 4.1: Alttan aydınlatmalı ince film CIGS konfigürasyonları .....	51
Şekil 4.2: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen ZnO nano levhanın SEM görüntüsü .....	53
Şekil 4.3: Sprey piroliz yöntemi ile üretilen Cam-FTO-ZnO-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -CIGS alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunun kuantum veriminin dalga boyu ile değişim grafiği .....	54
Şekil 4.4: Sprey piroliz yöntemi ile üretilen Cam-FTO-ZnO-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -CIGS alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunun kuantum veriminin dalga boyu ile değişim grafiği .....	55
Şekil 5.1: (a), (b), (c) Değiştirilen kaynak çözeltili CIGS, (d),(e), (f) Sodyum katkılı CIGS, (g),(h),(i) Selenlenmiş ve sodyum katkılı CIGS örneklerinin SEM yüzey görüntüleri, (j) Değiştirilen kaynak çözeltili CIGS örneğinin kesit alanı görüntüsü, (k) Sodyum katkılı CIGS örneğinin kesit alanı görüntüsü, (l) Selenlenmiş ve sodyum katkılı CIGS örneklerinin SEM kesit alanı görüntüsü.....	60
Şekil 5.2: Selenizasyon öncesi ve sonrası farklı CIGS filmlerin EDS analizinden elde edilen atomik yüzde değerleri ve bazı önemli oranların değişimi .....	62
Şekil 5.3: Değiştirilen kaynak çözeltili CIGS, Sodyum katkılı CIGS ve selenlenmiş sodyum katkılı CIGS örneklerinin dalga boyuna karşılık yansıma grafikleri ..	62
Şekil 5.4: CIGS <sub>Na</sub> J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı .....	63
Şekil 5.5: CIGS-InS J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı .....	64

Şekil 5.6: CIGSNa/Se ile In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> heteroeklemin kuantum veriminin dalga boyuna bağlı olarak değişimi .....	64
Şekil 5.7: CIGSNa/Se-InS J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı .....	65
Şekil 6.1: Sprey piroliz yöntemi ile üretilen ZnO Asetat'ın SEM görüntüleri .....	69
Şekil 6.2: Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO Asetat örneğine ait SEM yüzey görüntüsü ....	70
Şekil 6.3: Mo/CIGSSe-InS/ ZnO Asetat heteroeklemin kuantum veriminin dalga boyuna bağlı olarak değişimi .....	70
Şekil 6.4: Sprey piroliz yöntemi ile üretilen ZnO Nitrat'ın SEM görüntüleri .....	70
Şekil 6.5: Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı .....	71
Şekil 6.6: Solda ZnO-1 ( Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO Asetat/GZO nitrat) ve sağda ZnO-2 ( Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO Asetat/AGZO asetilasetonat) ait J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı .....	72
Şekil 6.7: ZnO-3 örneğine ait aydınlık ve karanlık arasındaki akım değerleri .....	72
Şekil 7.1: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO-ZnO nano levhanın (CBD) SEM görüntüleri .....	72
Şekil 7.2: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO nano levha (CDB) – Sn:ZnO (sprey piroliz) - 550°C 1s kalsinasyon uygulanmış örneğin SEM görüntüleri.....	76
Şekil 7.3: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- TZO (sprey piroliz) ile FTO- ZnO nano levha (CDB) – TZO (sprey piroliz)- 550°C 1s kalsinasyon uygulanmış örneğin dalgaboyuna karşı absorbands grafiklerinin karşılaştırılması .....	77
Şekil 7.4: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS uygulanmış örneğin J-V grafiği ve aydınlık ile karanlık durumda akımların ölçümü .....	77
Şekil 7.5: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-CIGS- InS ile FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneklerinin J-V grafiklerinin ve aydınlık ile karanlık durumda akımların karşılaştırılması .....	78

Şekil 7.6: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneğinin ABPE grafiği .....	79
Şekil 7.7: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS- CIGS- InS ile FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneklerinin ABPE grafiği karşılaştırması .....	80
Şekil 7.8: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneğinin IPCE grafiği .....	81
Şekil 7.9: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- TZO 550°C 1s kalsinasyon uygulanan örneğinin XRD grafiği .....	81
Şekil 7.10: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-TZO- 550°C 1s kalsinasyon uygulanan örneğinin XRD grafiği .....	82
Şekil 7.11: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS uygulanan örneğinin XRD grafiği .....	83
Şekil 7.12: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen örneklerin karşılaştırmalı PL analizi .....	84
Şekil 7.13: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen örneklerin karşılaştırmalı Raman analizi .....	85

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1: Sprey piroliz yöntemi ile CIGS ince film kaplama parametreleri .....	28
Çizelge 2.2: Sprey piroliz yöntemi kullanılarak farklı Ga/(Ga+In) değerlerinde üretilen CIGS filmlerine ait başlangıç solüsyon derişimleri ve hedeflenen oranlar .....	29
Çizelge 2.3: EDS analizinde saptanan elementlerin atomik yüzdeleri ve oranları .	32
Çizelge 2.4: EDS analizinde saptanan elementlerin atomik yüzdeleri ve oranları .	32
Çizelge 2.5: Sprey piroliz yöntemi ile CIGS ince film kaplama parametreleri .....	33
Çizelge 2.6: Sprey piroliz yöntemi kullanılarak farklı Ga/(Ga+In) değerlerinde üretilen CIGS filmlerine ait başlangıç solüsyon derişimleri ve hedeflenen oranlar .....	33
Çizelge 2.7: EDS analizinde saptanan elementlerin atomik yüzdeleri ve oranları .	36
Çizelge 2.8: CIGS ince film kaplama parametreleri .....	36
Çizelge 2.9: EDS analizinde saptanan elementlerin atomik yüzdeleri ve oranları .	38
Çizelge 3.1: CIGS ince film kaplama parametreleri .....	43
Çizelge 3.2: In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> tampon katmanının kaplama parametreleri .....	44
Çizelge 3.3: Sprey piroliz ile kaplanan CIGS1/InS ve CIGS2/InS örneklerinin EDS analizi .....	45
Çizelge 3.4: Sprey piroliz ile kaplanan CIGSSe1/InS ve CIGSSe2/InS örneklerinin EDS analizi .....	45
Çizelge 4.1: In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> tampon katmanının kaplama parametreleri .....	52
Çizelge 4.2: CIGS ince film kaplama parametreleri .....	53
Çizelge 4.3: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen ZnO nano levhanın EDS analizi .....	52
Çizelge 5.1: Sodyum katkılı CIGS filmlerin sprej pirolizinde kullanılan solüsyon molariteleri .....	58
Çizelge 5.2: Sprej piroliz yöntemi ile CIGS ince film kaplama parametreleri .....	58
Çizelge 5.3: In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> tampon katmanının kaplama parametreleri .....	59
Çizelge 5.4: EDS analiz sonuçları .....	61



Çizelge 6.1: ZnO katmanlarına ait stokiyometrik dağılım .....	68
Çizelge 6.2: Sprey piroliz kaplama parametreleri .....	68
Çizelge 6.3: ZnO Asetat'a ait EDS analiz sonuçları .....	68
Çizelge 6.4: ZnO Nitrata'a ait EDS analiz sonuçları .....	71
Çizelge 7.1: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen ZnO nano levhanın EDS analizi .....	75
Çizelge 7.2: Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO nano levha (CDB) – Sn:ZnO (sprey piroliz) - 550°C 1s kalsinasyon uygulanmış örneğin EDS analizi.....	76



## KISALTMALAR

<b>CIGS</b>	: Bakır indiyum galyum sülfür
<b>CIGSSe</b>	: Bakır indiyum galyum sülfür selenyum
<b>eV</b>	: Elektrovolt
<b>PV</b>	: Fotovoltaik
<b>FTO</b>	: Florin katkılı kalay oksit
<b>ZnO</b>	: Çinko oksit
<b>PEC-SC</b>	: Fotoelektrokimyasal Solar Cell
<b>NS</b>	: Nanosheet
<b>InS</b>	: İndiyum Sülfür
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>XRD</b>	: X-Ray Analizi
<b>PI</b>	: Foto lümünesans
<b>EDS</b>	: Enerji Dağılım Analizi
<b>USP</b>	: Ultrasonik Sprey Piroliz
<b>Mo</b>	: Molibdenyum
<b>TZO</b>	: Kalay oksit-Çinko oksit nanokompozit yapı

## 1. GİRİŞ

Günümüz, teknoloji ve malzeme alanında gerçekleştirilen bilimsel çalışmaların ivmelenmesiyle nihayetinde nanoteknoloji çağı haline gelmiştir. Fakat insanlık tarihi bu noktaya ulaşana kadar teknolojinin gelişmesi, artan enerji ihtiyacı sorununu doğurmuştur. Bu nedenle günümüzde üzerine çalışılması ve geliştirilmesi gereken en önemli konulardan biri enerji üretimi ve bu enerjinin depolanmasıdır. Çünkü enerjinin eksikliği durumu mevcut toplum şartları üzerinde önemli bir engel teşkil eder, yani yeterli gıda üretimi, sıcak barınak ihtiyacı gibi temel ihtiyaçların yanı sıra internet erişimi ve nanoteknoloji ürünlerinin tüketimi de dahil olmak üzere çeşitli alanlarda aksamalara neden olur. Bu nedenle modern enerji trendlerinin gelişimi, enerjinin çeşitli biçimlerde üretilmesi, biriktirilmesi, dönüştürülmesi ve taşınması için verimli sistemlerin kurulması ve işletilmesinin yanı sıra umut verici yeni teknolojiler ve hatta yeni fiziksel ve kimyasal süreçler de gerektirmektedir.

Her ne kadar küresel fosil yakıt kaynakları henüz tükenmemiş olsa da mevcut sürdürülebilir olmayan enerji kullanım modellerimizin sosyal, sağlık ve çevresel yöndeki olumsuz etkileri kendini göstermektedir. Gelecekte, yaşam standartlarımızı sürdürmek ve geliştirmek için ihtiyaç duyulan büyük miktarlarda enerjiyi üretmek ancak büyük ölçekli alternatif yöntemlerin geliştirilmesiyle mümkündür.

Mevcut eğilimler devam ettiği takdirde, gelecekte toplumlar için daha fazla elektrik enerjisi ihtiyacı ortaya çıkacaktır. Bununla beraber sera gazı emisyonlarının önümüzdeki 50 yıl içinde küresel ısınma üzerindeki olumsuz etkilerini arttırması da öngörülmektedir. Böyle bir etki sonucunda yeryüzünde yaşayan bütün türler yok olma tehdidiyle karşı karşıyadır. Neyse ki, bilim ve teknolojiye gelişmeler bize rüzgar, jeotermal, biyokütle ve güneş gibi sürdürülebilir bir düzeyde enerji üretmenin alternatif yollarını sağlamıştır. Güneş enerjisi dünyanın her yerinde mevcut olan yenilenebilir bir kaynaktır. Bu nedenle güneş enerjisi toplum için daha temiz, daha güvenli yatırımlardan biridir.

Becquerel 1839'da ilk fotovoltaik etkiyi keşfettiğinden beri [1], güneş enerjisini kullanmak bilim dünyasında bir amaç haline gelmiştir. Dünya'nın atmosferinden her saat güneşten yayılan enerjinin emilme miktarı, bir yıl boyunca küresel enerji ihtiyacını karşılamak için fazlasıyla yeterlidir. Bu nedenle, son yıllarda yapılan araştırmalar, dünyadaki fosil yakıtlara bağımlı kalınmaması için en verimli ve en uygun maliyetli güneş pillerini bulmak üzerine yoğunlaşmış durumdadır. PV teknolojisi birçok önemli avantajı beraberinde sunmaktadır. Solar PV teknolojileri, küçük ve oldukça modülerdir ve diğer birçok elektrik üretim teknolojisinin aksine, hemen hemen her yerde kullanılabilir. Kömür, nükleer, petrol ve gaz kullanan geleneksel enerji santrallerinden farklı olarak, solar PV'nin yakıt maliyetleri yoktur ve nispeten düşük işletme ve bakım maliyetleri vardır. PV teknolojisi Güneş ışınlarını yaydığı sürece enerji üretmeye devam edecek bir teknolojidir. Fotovoltaik, enerji üretimi için sürdürülebilir ve çevre dostu bir yöntemdir.

### **1.1. Küresel Enerji Tüketimi ve Üretimi**

Enerji, elektrik enerjisi, kimyasal enerji veya mekanik enerji gibi birçok formda meydana gelir ve hareket, ısınma veya kimyasal değişim gibi birçok form için kullanılabilir. Her türlü aktivite ve insan etkinliği enerji gerektirir. Aktif genç bir bireyin günlük enerji ihtiyacını karşılamak için günde yaklaşık 2500 kcal (2,9 kWh) ihtiyacı vardır. Bu da yılda yaklaşık 1060 kWh enerji demektir. Mevcut küresel enerji tüketimi, kişi başına yılda 19.000 kWh civarındadır. Bu, ortalama olarak bir bireyin hayatta kalması ve sağlığı için gerekenden yaklaşık 19 kat daha fazla enerji tükettiği anlamına gelir. 1890'da yıllık kişi başına düşen enerji kullanımı 5800 kWh iken, 1970'te 20200 kWh 'ye ulaşmıştır. 1970'ten beri enerji kullanımı, kişi başına düşen 19000 kWh seviyesine düşmüştür. 20. yüzyıldaki enerji kullanımındaki artış, yaklaşık beş yüzyıl önce başlayan bir evrim süreciyle başlamaktadır. Bu sürecin altında yatan neden, 18. yüzyıldaki aydınlanma döneminde insanlığın gelişim felsefesi olarak gösterilir. Sürecin amacı, etrafı çevreleyen dünyanın incelenmesi ve yaşamı daha güvenli ve konforlu hale getirerek insanların ihtiyaçlarına uyum sağlamasıydı. Bu sürece gittikçe daha fazla enerji talep eden sanayileşme ve seri üretim katıldı. 19. yüzyılın sonunda kömür ana enerji kaynağı olarak kullanılmaktaydı. [2]

Bu dönemde, sanayileşmiş ülkelerde elektrik yeni bir enerji türü olarak tanıtıldı. Bu enerji şekli hızlıca büyük ölçekte uygulandı. Elektrik kullanımının artması, hidroelektrik santrallerin inşasına ve hidroelektrik santralının 20. yüzyılın ilk yarısında önemli bir enerji kaynağı haline gelmesine neden olmuştur. II. Dünya Savaşı sonrası dönemde toplumun yeniden inşası için büyük çaba harcandı. Bu nedenle ülkeler, seri üretimin büyümesine ve verimliliğine yöneldi. Üretimde yeni teknolojiler ve plastik gibi yeni malzemeler uygulandı. Enerji talebi bu dönemde muazzam bir şekilde büyüdü. Petrol ve gaz, 20. yüzyılın ikinci yarısında enerji kaynakları olarak önemli bir rol oynamaya başladı. Kömür, petrol ve gaz bugün baskın enerji kaynaklarını oluşturur. Fosil yakıtlar olarak da bilinen bu üç enerji kaynağına geleneksel enerji kaynakları denir. Bu dönemde nükleer enerji yeni bir enerji kaynağı olarak tanıtıldı. Artan ve daha verimli seri üretim, birçok ev ürününün fiyatının düşük olmasına neden oldu. Ürünlerin tüketimi büyük ölçüde arttı ve bu nedenle bugünün tüketim toplumu ortaya çıktı.[3] Bununla birlikte, 20. yüzyılın sonunda, büyük bir üretim ve tüketimde kendisini gösteren insani gelişme felsefesinin de olumsuz bir yanı olduğu ortaya çıktı.

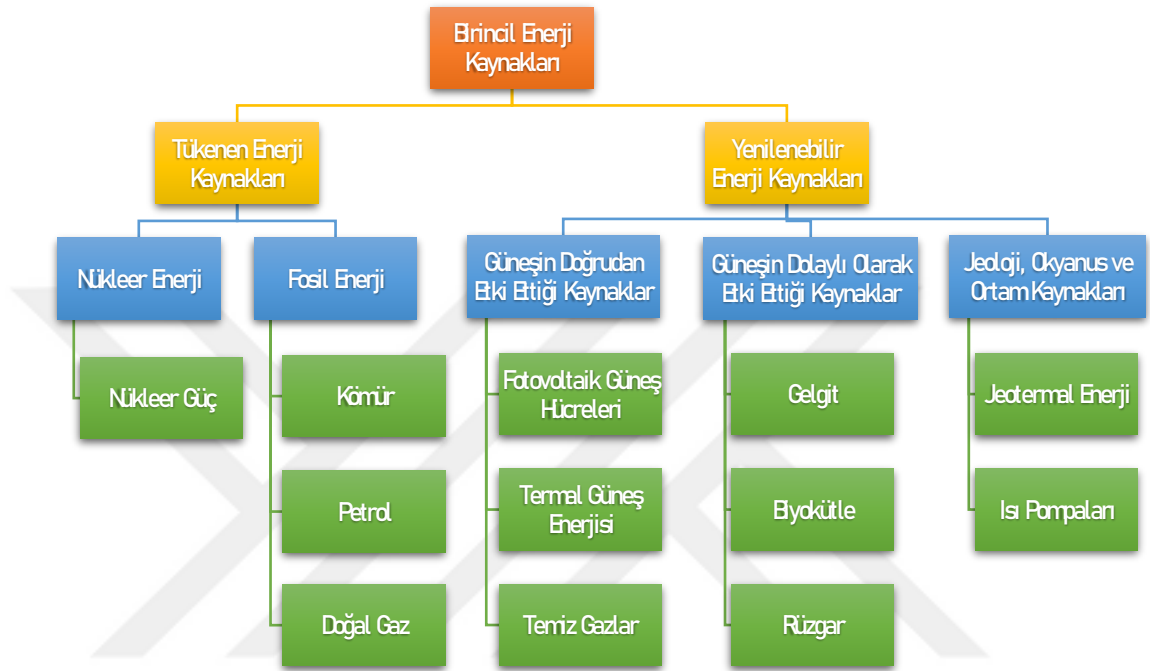
21. yüzyılın başındaki enerji sistemi, Dünya'da yaşayan altı milyar insan ve bu insanların yaklaşık  $1.3 \times 10^{10}$  kW toplam enerji tüketiminden meydana gelmektedir.[4] Mevcut enerji talebini karşılamak için büyük miktarda fosil yakıt tüketiminin çevre üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu kabul edildi. Ortaya çıkan uluslararası çevre bilinci, sürdürülebilir enerji kavramıyla kendini gösterdi.

## **1.2. Birincil Enerji Kaynakları**

Şekil 1.1'de görüldüğü üzere birincil enerji kaynakları iki gruba ayrılabilir. İlk grup, onları kullanarak tükenen enerji kaynaklarını içerir. Bu enerji kaynaklarına tükenen enerji kaynakları denir ve bunlar fosil yakıtlar ve nükleer enerjidir. Fosil yakıtlar ve nükleer enerji, günümüz enerji sistemindeki ana enerji kaynağıdır ve enerji talebinin %78'ini karşılamaktadırlar.

İnsan nüfusunun istikrarlı bir şekilde değişmediği ve mevcut düzeyde enerji harcadığı varsayımı altında fosil yakıt rezervleri 320 yıl, nükleer enerji ise 260 yıl içinde tükenecektir. [5]

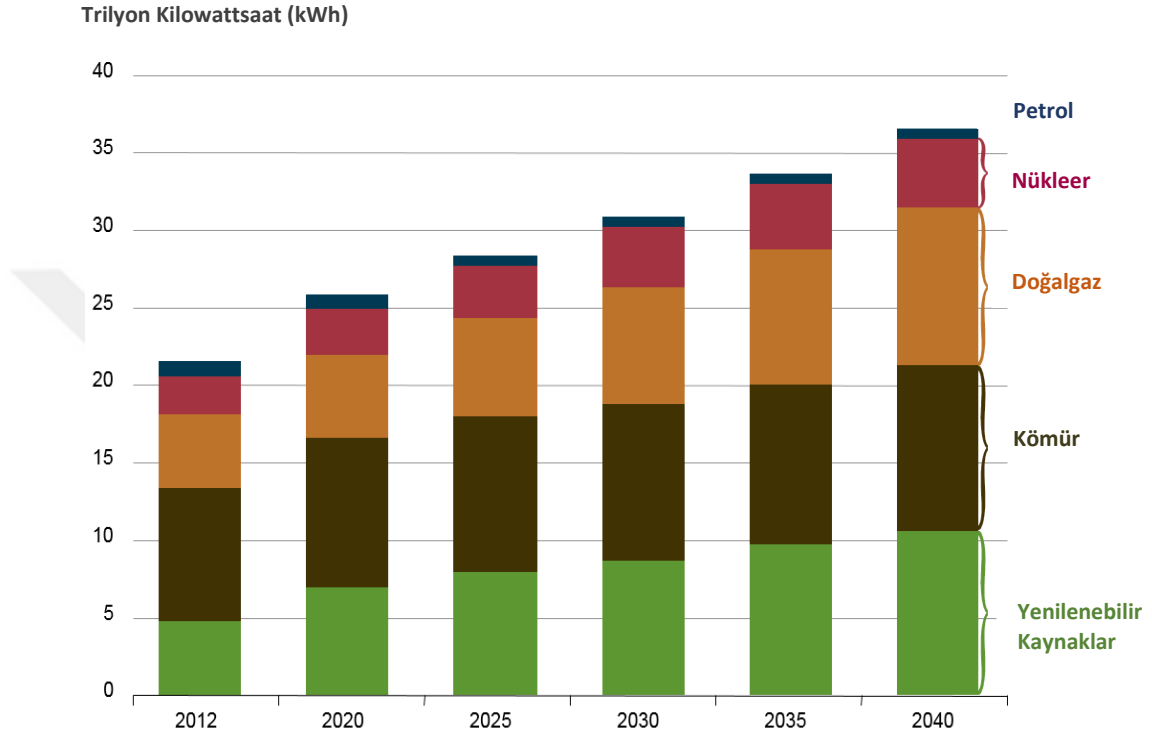
Bu bizim için çok uzun bir zaman olabilir fakat bununla birlikte bu zaman dilimini, Dünya'nın ya da insan medeniyetinin var olduğu zaman aralığıyla karşılaştırdığımızda, zamanın ihmal edilebilir bir kesridir. Dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olduğunu ve tükeneceğini bilmeliyiz.



Şekil 1.1 Birincil enerji kaynakları

Dünya nüfusunun 2050 yılında yaklaşık 10 milyar seviyesine ulaşması beklenmektedir. [6] Büyüyen nüfusa yüksek yaşam standartları sağlamak için daha fazla ekonomik gelişme gereklidir. Daha fazla ekonomik gelişme, bugün kullandığımızdan daha fazla enerji gerektirmektedir. Ekstra enerjinin sadece geleneksel olanlardan daha fazla ek kaynaklardan gelmesi gerekir. Ayrıca, sürdürülebilir kalkınma kavramını hesaba katmak istediğimizde, çevre dostu enerji kaynakları aranmalıdır. Bu kaynaklar yenilenebilir veya sürdürülebilir enerji kaynakları olarak bilinir. Yenilenebilir enerji kaynakları birincil enerji kaynaklarının ikinci grubudur. Yenilenebilir enerji, güneş enerjisi, hidroelektrik ve biyokütleden enerji gibi doğal ortamda meydana gelen sürekli enerji akışından elde edilen enerjilere verilen addır. Ana enerjinin yaklaşık üçte biri elektrik enerjisi üretmek için kullanılır. Bu enerji şekli endüstriyel ve ev uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Şekil 1.2’de yıllık bazda çeşitli enerji kaynaklarının Dünya çapında ürettiği net enerji miktarının günümüzdeki değerlerini ve gelecekteki olası durumu gösterilmiştir. Öngörüldüğü üzere gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının fosil yakıtlara göre artması ve onların yerini alması beklenmektedir.



Şekil 1.2 Yakıt çeşitlerine göre global net enerji üretimi [7]

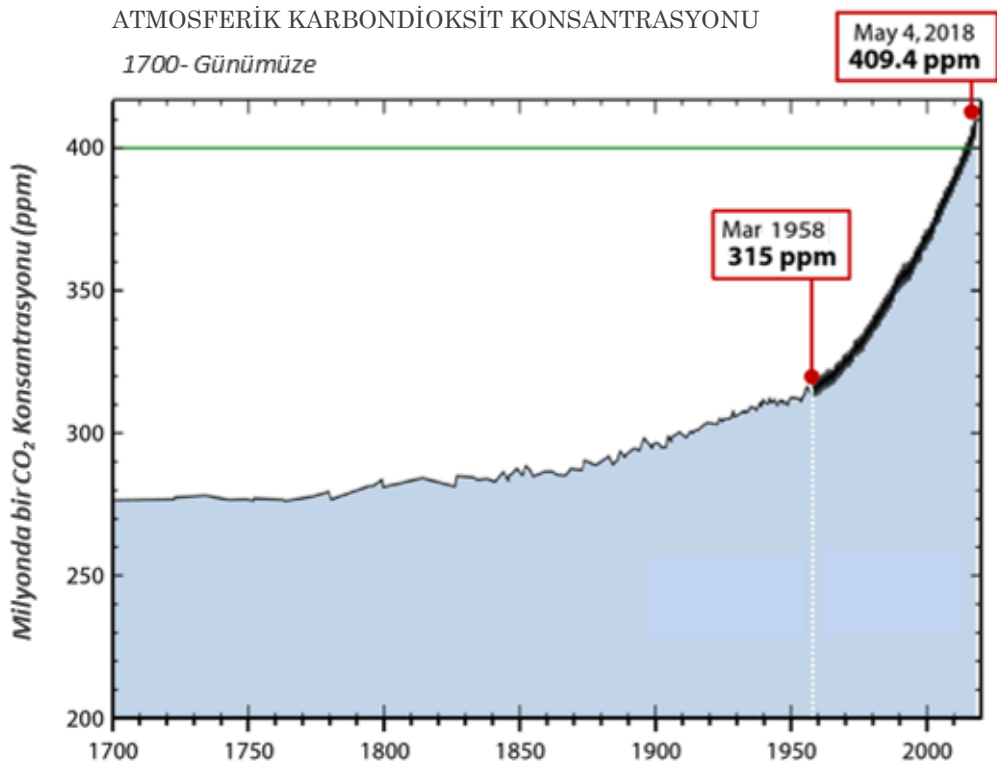
Günümüzde enerji üretiminin çoğu fosil yakıtlara dayandığından, bunlar küresel bir stratejik materyal haline gelmiştir. Fosil yakıtlar dünyaya eşit olarak dağılmamaktadır ve büyük fosil yakıt rezervlerine sahip ülkeler dünya ekonomisini etkileyebilmektedir. Bu ülkelerin üretim seviyeleri ve yakıtların fiyatı konusundaki kararları enerji üretimi üzerinde güçlü etkiye sahiptir ve sosyal gerilimlere neden olabilir. Ayrıca, birincil enerjinin enerji tüketimi, dünyadaki kişi başına eşit değildir.

Dünya nüfusunun yaklaşık dörtte biri birincil enerji kaynaklarının dörtte üçünü kullanmaktadır. Büyük miktarda fosil yakıt tüketiminin çevre üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu kabul edilmektedir.

Fosil yakıtların yanması sırasında yan ürün olarak CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi gazlar üretilir. Bu gazların büyük miktarları doğal konsantrasyonları, değiştirdikleri atmosfere yayılır. Sera etkisi ve asit yağmurları gibi ekolojik problemler, atmosferdeki bu gazların artmasından kaynaklanır.

Sera etkisi atmosferdeki CO<sub>2</sub> artışına bağlıdır. CO<sub>2</sub> molekülleri güneş ışınlarına karşı saydamdır, ancak kızılötesi dalga boyu bölgesindeki meydana gelen ışınımlar opaktır.

Atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, 20. yüzyılda 280 ppm'den 350 ppm'e yükselmiştir. Şekil 1.3'te gösterildiği üzere Mayıs 2018 itibariyle CO<sub>2</sub> konsantrasyonu 409.4 ppm seviyesine ulaşmıştır. Bilim adamları, bu eğilim devam ettiğinde, sıcaklığın 2030-2050'de 3 °C'den 5 °C'ye çıkmasını beklemektedirler.



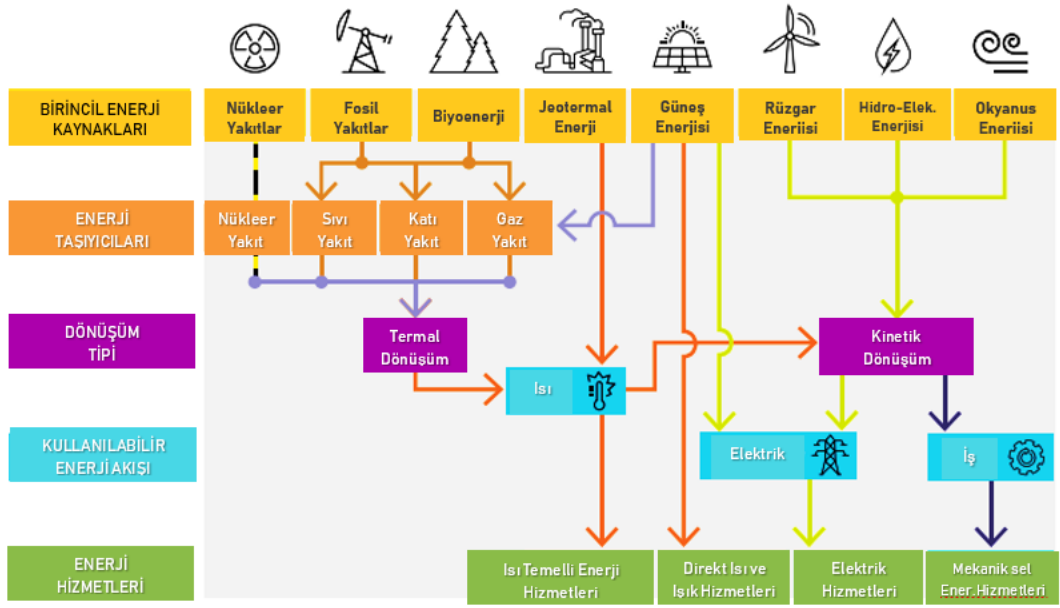
Şekil 1.3 Yıllara göre atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun değişimi [8]

Küresel uyarı olarak da bilinen iklim değişikliğinin istenmeyen ekolojik değişikliklere yol açabileceği bu durumdan kaçınmak için CO<sub>2</sub> emisyonunun düşürülmesi şarttır.



### 1.3. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Günümüzün enerji sisteminin olumsuz yönleri, sürdürülebilir kalkınma yöntemleri ile tersine çevrilebilir. Sürdürülebilir kalkınmanın gerçekleştirilmesi, verimli enerji kullanımı politikaları ve yenilenebilir enerji kaynaklarına bağlıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları, insan uygarlığı bakış açısından tükenmez sayılan enerjinin devam eden akışına dayanmaktadır. Güneş radyasyonu, Dünya için sonsuz bir enerji kaynağını temsil eder. Güneş, Dünya'da mevcut enerji tüketiminin yaklaşık 10.000 katı olan  $1.2 \times 10^{14}$  kW enerji verir. [9] Dünya'nın sadece bir saat içinde güneşten aldığı enerji, insanlar tarafından bir yılda tüketilen toplam enerji miktarına eşittir.

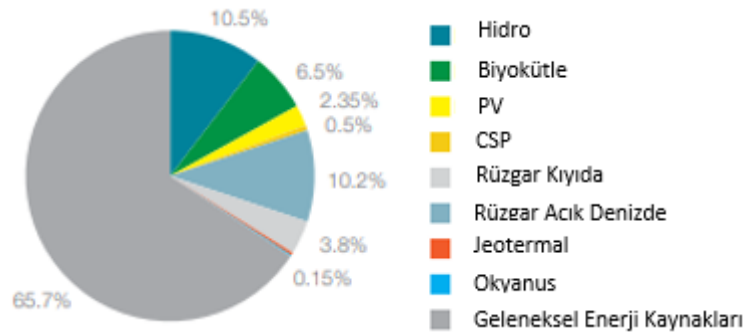


Şekil 1.4 Enerji kaynakları ve dönüşümü

Şekil 1.4'te gösterildiği gibi, güneş radyasyonu çeşitli şekillerde kullanılabilir. Doğrudan güneş ışığından yararlanma ışık enerjisini (çoğunlukla görünür dalga boyu bölgesinde) veya ısıyı (kızıl ötesi dalga boyu bölgesinde) kullanır. Fotovoltaik güneş enerjisi üretimi için ışık kullanılır. Yani bu da güneş hücreleri denilen cihazlarda ışığın elektrığe doğrudan dönüştürülmesi veya fotokimyasal hidrojen üretimi anlamına gelir. Isı, güneş kolektörlerinde çoğunlukla su ısıtıcısı olarak kullanılır. Rüzgar, hidroelektrik ve dalga enerjisi üretimi, güneş ışınımının dolaylı kullanımına örnek olarak düşünülebilir. Örneğin, Şekil 1.4'te verildiği gibi tahıl öğütme değirmenleri, su pompalama veya elektrik üretimi rüzgârın enerjisini kullanır.

Nehirlerin akışı, rezervuarlardan su veya gelgit ve dalga hareketi ile taşınan enerji, türbinleri kullanarak hidroelektrik enerjiye dönüştürülür. Fotosentez işlemi, şeker kamışı veya mısırdan etanol üretiminde ya da organik evsel atıklardan biyogaz üretimi için kullanılan biyokütleyi oluşturur. Jeotermal enerji kaynaklarının örnekleri, ısıtma uygulamaları için gayzerler veya buhar ve sıcak su gibi karasal ısı kaynaklarıdır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının geleneksel enerji kaynaklarına göre kullanılmasının en büyük avantajı daha temiz bir ortamda istihdam olanakları yaratarak, bunun enerji arz güvenliğine de yansıtılmasıdır. Yenilenebilir enerji kullanımı, sera gazı ve diğer kirletici maddelerin emisyonunu azaltabilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılması, teknoloji üretim endüstrilerinde ve aynı zamanda biyokütle yakıtı sağlayan tarım sektöründe iş yaratma üzerinde olumlu bir etkiye sahip olabilir. Yenilenebilir enerji, yerli enerji kaynakları sağlayarak ve ithal edilen fosil yakıt kaynaklarına bağımlılığı önleyerek enerji arz güvenliğinin artırılmasında önemli bir rol oynayabilir.



Şekil 1.5 Avrupa’da 2020 yılında yenilenebilir enerji kaynakları beklentisi [10]

Yenilenebilir enerjinin 2020 yılına kadar, gaz ve nükleer ile birlikte Avrupa'nın en büyük üç enerji kaynağından biri olması muhtemeldir. Günümüzde, yenilenebilir enerji pazarına giriş düzeyi, politikalara, özellikle çevre, araştırma ve geliştirme politikalarına (AR-GE) ve pazar destek politikalarına bağlıdır. Avrupa'nın yenilenebilir enerji endüstrisi, dünyanın birçok bölgesinde, özellikle rüzgar ve PV'de ve bunun yanı sıra biyokütle alanında dünya lideridir. Yenilenebilir teknolojilerin çevresel faydaları, yenilenebilir enerji kaynaklarını teşvik etmek için büyüyen pazar ve bununla birlikte ulusal politikalar için muhtemelen en güçlü faktördür. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik, bugün dünyanın birçok yerinde elektrik şebekesine erişimi olmayan iki milyar insan için en etkili mali çözümdür.

## 1.4. Fotovoltaik Güneş Enerjisi

### 1.4.1. Fotovoltaik Güneş Enerjisine Giriş

Güneş radyasyonu enerjisi doğrudan iki şekilde kullanılır:

i) Güneş pilleri olarak adlandırılan yarı iletken cihazlarda gerçekleşen elektriğe doğrudan dönüşüm ve ii) Güneş kolektörlerinde ısı birikimi.

Bu nedenle, güneş pillerinin güneş kolektörleriyle karıştırılmaması gerekir. Güneş ışınımının elektriğe doğrudan dönüşümü genellikle fotovoltaik (PV) enerji dönüşümü olarak tanımlanır çünkü fotovoltaik etkiye dayanır.

Genel olarak, fotovoltaik etki, görünür veya diğer radyasyona yanıt olarak iki farklı malzemenin birleşme yerindeki potansiyel bir farkın oluşması anlamına gelir. Bu nedenle, güneş enerjisinin elektriğe dönüşümü “fotovoltaik” olarak ifade edilir.

Fotovoltaikler kelimenin tam anlamıyla “ışık-elektrik” anlamına gelir; çünkü “foto”, Yunanca “phōs” kelimesinin bir köküdür ve “volt”, elektrik çalışmasında öncü olan Alessandro Volta'nın (1745-1827) adının bir kısaltmasıdır. [11]

PV güneş enerjisinin temiz ve çevre dostu bir enerji kaynağı olarak geliştirilmesi şu anki esas görev olarak kabul edilmektedir. Bu görevde, güneşe bilinçli olarak sahip olduğu şeye ek bir işlev verilir: Dünyadaki yaşam için enerji sağlamak. Güneşin ilave işlevi, Dünya'ya insanların rahatı ve refahı için güneş enerjisi üreterek enerji sağlamaktır.

PV güneş enerjisinin geliştirilmesi ve uygulanmasının ardındaki felsefe genel olarak tüm yenilenebilir enerji kaynaklarıyla aynı olmaktadır. Bu felsefe iklim ve çevre sorunlarının önlenmesine ve tüm insanlara temiz enerji sağlanmasına dayanır. Mevcut yaklaşımlar üç kategoriye ayrılabilir: enerji, ekoloji ve ekonomi.

### ***Enerji***

Dünyada artan enerji ihtiyacının yanı sıra ve fosil yakıtlara dayanan geleneksel enerji kaynakları sınırlı olduğundan ve gelecekte tükeneceğinden, PV güneş enerjisinin umut verici bir enerji kaynağı adayı olduğu kabul edilmektedir. PV güneş enerjisinin büyük ölçekli uygulanması, Dünyadaki enerji kaynaklarının daha eşit dağılması beraberinde enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesine de katkıda bulunması beklenmektedir.

## ***Ekoloji***

Çevre dostu bir enerji kaynağı olarak kabul edilen PV güneş enerjisinin büyük ölçüde kullanılması, fosil yakıtların yanması sırasında atmosferi kirleten CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi gazların salınımında önemli bir düşüşe yol açmaktadır. PV, enerji üretimine ve dolayısıyla gaz emisyonlarındaki düşüşe önemli bir katkı yapmaya başlaması ile birlikte PV güneş enerjisi üretiminin büyüme hızına da bağlıdır. PV güneş enerjisi üretiminin yıllık büyümesi %15 olduğunda, 2050 yılında güneş pilleri 2.0 x 10<sup>8</sup> kWp üretecektir. Yıllık %25'lik büyüme, 2040'ta 7.5 x 10<sup>9</sup> kWp'lik güneş enerjisi üretimine neden olacak ve yıllık %40'lık artış, 2030'da 2.4 x 10<sup>10</sup> kWp'lik elektrik üretimine yol açacaktır. Bu, istikrarlı bir büyüme olması gerektiğini göstermektedir. [12] Güneş pili üretiminde PV güneş enerjisi 30 yıl sonra önemli bir enerji kaynağı haline gelecektir.

## ***Ekonomi***

Güneş pilleri ve güneş panelleri hali hazırda piyasada yer almaktadır. PV güneş enerjisinin bir avantajı, güneş panellerinin modüler olması ve tam olarak gereken gücü sağlayacak şekilde bir araya getirilip birleştirilmesidir. Güvenilirlik ve çok küçük operasyonlar ve bakım maliyetleri, modülerlik ve genişletilebilirlik, birçok kırsal uygulamada PV güneş enerjisinin çok büyük avantajlarıdır. Dünyanın çoğu kırsal kesiminde, elektriğe erişimi olmayan iki milyar insan bulunmaktadır ve güneş elektriği bugün bile en uygun maliyetli çözümdür.

PV güneş enerjisinin avantajları ve dezavantajları özetlenmiştir;

### **Avantajları:**

- Çevre dostu
- Gürültü yok, hareketli parça yok
- Emisyon yok
- Yakıt ve su kullanılmaması
- Minimum bakım gereksinimi

- Ömür, 30 yıla kadar
- Işık, güneş veya suni her yerde elektrik üretilir
- PV, bulutlu havalarda bile çalışır
- Modüler sistemler, saatten multi-megawatt'lık bir elektrik santraline kadar her türlü uygulama için tasarlanabilir.

#### **Dezavantajları:**

- PV ışısız çalışamaz
- Düşük bakım maliyetlerini ve yakıt maliyetinin düşüklüğünü gölgeleyen yüksek ilk maliyetleri mevcuttur
- Büyük ölçekli uygulamalar için geniş alan gereklidir
- PV doğru akım üretir: şebekeden bağımsız uygulamalarda özel DC cihazları veya dönüştürücüler ve bataryalar gibi enerji depoları gerektirir.

#### **1.4.2. Fotovoltaik Teknolojileri**

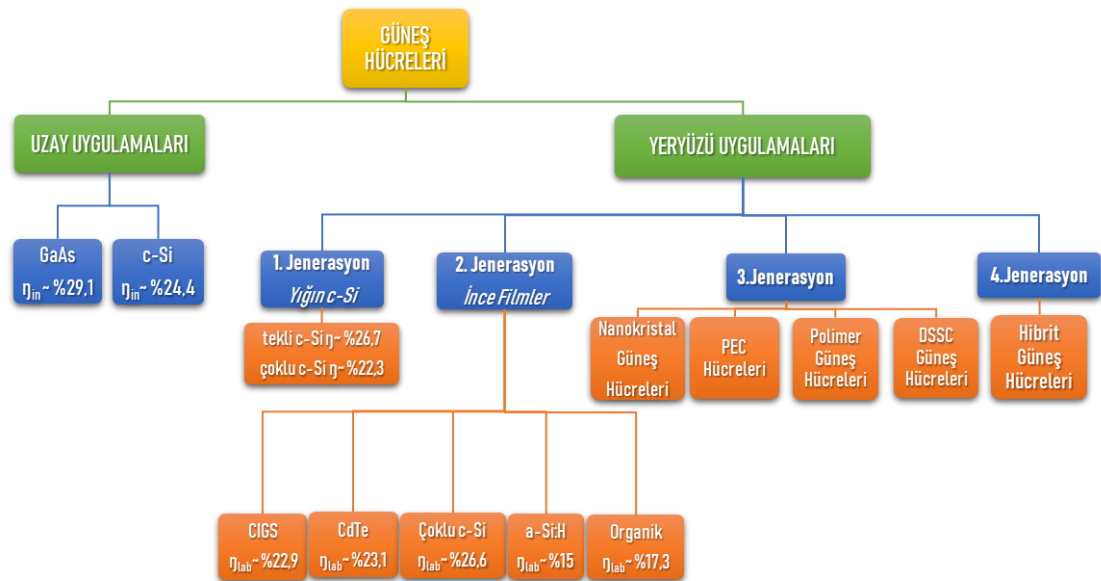
Güneş pillerinin ilk pratik kullanımı, 1958'de yörüngedeki Vanguard 1 uydusunda elektrik üretimi idi. [13] Bu ilk güneş pilleri, tek kristalli silisyum plakalardan yapıldı ve % 6'lık bir verime sahipti. Uzay uygulamaları bir süre boyunca güneş pillerinin tek uygulama alanıydı. 20. yüzyılın yetmişli yıllarındaki enerji krizi, karasal uygulamalar için yeni enerji kaynaklarının aranmasını hızlandırdı. Bu araştırma, PV güneş enerjisine olan ilginin artmasına neden oldu.

Karasal elektrik üretimi için güneş pillerinin kullanılmasındaki en büyük engel, geleneksel kaynaklardan üretilen elektriğin fiyatına kıyasla güneş elektriğinin çok daha yüksek bir fiyatı oluşuydu. Bu nedenle, güneş enerjisi alanında, güneş elektriğinin fiyatını geleneksel elektrikle karşılaştırılabilir bir seviyeye düşürmek için çok çaba sarf edilmiştir. Uzayda kullanılmış olan tek kristal silisyum plaka bazlı güneş pilleri, aynı zamanda karasal elektrik üretimi için kullanılan ilk güneş pilleri haline geldi. Tek kristalli silisyum güneş pillerinin verimliliğini arttırmak ve fiyatlarını düşürmek için, kristalin silisyumlu güneş pili teknolojisi son yirmi yılda önemli ölçüde gelişmiştir ve bugün en yaygın güneş pili teknolojisidir.

Kristalin silisyum güneş pili teknolojisi bugün sadece tek kristalli silisyum plaka bazlı güneş pillerini değil, aynı zamanda çok kristalli silisyum güneş pillerini de temsil etmektedir. Her iki teknoloji de karasal uygulamalar için ilk nesil güneş hücreleri olarak kabul edilir. Bu teknoloji olgunlaştıkça, maliyetler, silisyum plaka, cam kapak levhası ve enkapsülanlar gibi malzeme maliyetlerinin baskısı altında kalmaya başladı.

Kristalin silisyum güneş pillerinin malzeme maliyetlerini düşürmek için, karasal uygulama amaçlı ikinci nesil güneş pillerini temsil eden düşük maliyetli ince film güneş pillerinin geliştirilmesi için araştırmalar yapılmıştır. İnce film güneş pilleri için potansiyel aday olan birkaç bakır iletken madde, yani bakır indiyum galyum sülfür diselenid ( $\text{CuInGaSSe}_2 = \text{CIGSSe}$ ), kadmiyum tellürid ( $\text{CdTe}$ ), hidrojenlenmiş amorf silisyum ( $\text{a-Si:H}$ ), ince film polikristalin silisyum ( $\text{f-Si}$ ) vardır. Organik moleküllerle kaplı titanyum oksit nanokristalleri, boyaya duyarlı nano yapıya sahip güneş hücrelerini temsil eder.

Enerji dönüşüm verimliliği daha da arttırmak için büyük ölçüde ilerlenmelidir. Termodinamiğe dayalı hesaplamalar, güneş ışığının elektriğe dönüşüm verimi sınırının, silisyum plaka ve en ince tabaka halinde güneş hücreleri gibi tek bir eklemli güneş hücresi için % 33'lük üst limitin aksine % 93 olduğunu göstermektedir. Bu, üçüncü nesil yüksek verimli, ince film güneş pilleri üretmek için farklı konseptler kullanıldığında güneş pillerinin performansının 2-3 kat artırılabilceğini göstermektedir.



Şekil 1.6 Güneş hücreleri uygulamaları ve çeşitleri [14]

### 1.4.3. Fotovoltaik Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

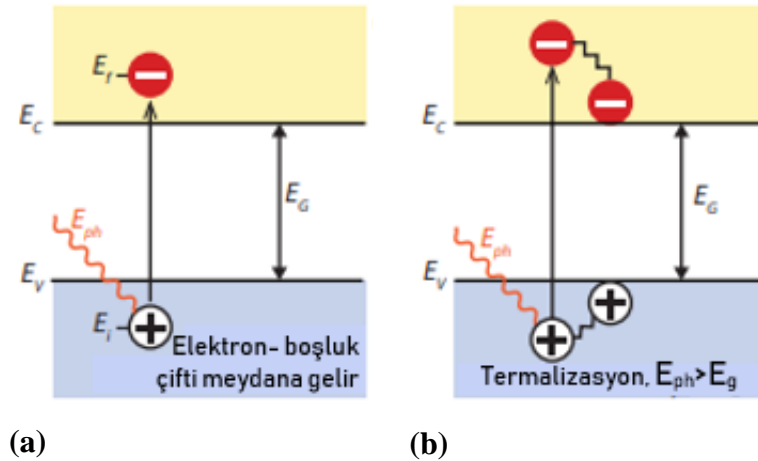
Güneş pillerinin çalışma prensibi, fotovoltaik etkiye, yani elektromanyetik radyasyona karşılık olarak iki farklı malzemenin birleşme yerindeki potansiyel bir farkın oluşmasına dayanır.

Fotovoltaik etki, elektronların, bağımlı bir eşik frekansı üzerinde bir frekans ile ışığı emen bir malzemeden yayılan fotoelektrik etki ile yakından ilgilidir. 1905 yılında Albert Einstein, bu etkinin ışığın fotonlar olarak adlandırılan iyi tanımlanmış bir enerji kuantumundan oluştuğunu varsayarak açıklanabileceğini anlamıştır. Böyle bir fotonun enerjisi,

$$E = h \nu$$

burada  $h$  Planck sabiti ve  $\nu$  ışığın frekansıdır. Fotoelektrik etki hakkında yaptığı açıklama için Einstein, 1921'de Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır.[15]

Şekil 1.7'de (a) Bir fotonun emilimi, bant aralığı  $E_g$  ile birlikte bir yarı iletkende gösterilir.  $E_{ph} = h\nu$  enerjili foton,  $E_i$ 'den  $E_f$ 'e bir elektronu uyarır.  $E_i$ 'de bir boşluk yaratılır. (b) ise  $E_{ph} > E_g$  ise, enerjinin bir kısmı termalleştiğini gösterir.



Şekil 1.7 (a) Bir fotonun emilimi. (b)  $E_{ph} > E_g$ , enerjinin bir kısmı termalleşmesi. [16]

Fotovoltaik etki, üç temel sürece ayrılabilir:

### ***1. Eklem oluşturan malzemelerde fotonların emiliminden dolayı yük taşıyıcılarının üretilmesi***

Bir malzemedeki fotonun absorpsiyonu, onun enerjisini, bir elektronun başlangıçtaki  $E_i$  enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine yani  $E_f$ 'ye uyararak için kullanılması anlamına gelir. Fotonlar sadece elektron enerji seviyeleri  $E_i$  ve  $E_f$  mevcutsa, farkları foton enerjisine eşit olacak şekilde absorbe edilebilir,

$$h\nu = E_f - E_i$$

İdeal bir yarı iletkende elektron enerji seviyeleri  $E_v$ 'nin altında ve iletkenlik  $E_c$ 'nin üzerinde bulunabilir. Bu iki bant arasında, elektronlar tarafından doldurulmasına izin verilen enerji durumları yoktur. Bu nedenle, bu enerji farkına bant aralığı denir, örneğin:  $E_c - E_v$ .  $E_g$ 'den küçük enerjili bir foton ideal bir yarı iletkeni ulaşırsa, absorbe edilmeyecek, ancak etkileşime girmeden materyali geçecektir. [17]

Gerçek bir yarı iletkende değerlik ve iletim bantları düz değildir, ancak yarı iletkenin kristal momentumunu tanımlayan  $k$ -vektörüne bağlı olarak değişir. Değerlik bandının maksimum ve iletim bandının minimum durumunda aynı  $k$ -vektöründe meydana gelirse, kristal momentumunda bir değişiklik olmadan değerlikten iletimlik bandına bir elektron uyarılabilir. Böyle bir yarı iletken, doğrudan bir bant aralığı malzemesi olarak adlandırılır. Doğrudan bir bant aralığı malzemesinde emme katsayısı, dolaylı bir bant aralığı malzemesinden çok daha yüksektir, bu nedenle, emici daha ince olabilir.[16]

$E_i$ 'den  $E_f$ 'ye bir elektron uyarılırsa,  $E_i$ 'de bir boşluk yaratılır. Bu boşluk, pozitif bir temel yüke sahip bir parçacık gibi davranır ve yine bir boşluk olarak adlandırılır. Bu nedenle bir fotonun emilimi, Şekil 1.8-1'de gösterildiği gibi bir elektron boşluk çiftinin oluşumuna yol açar. Fotonun ışınım enerjisi, elektron boşluk çiftinin kimyasal enerjisine dönüştürülür. Radyasyon enerjisinden kimyasal enerjiye maksimum dönüşüm verimliliği termodinamik ile sınırlıdır. Bu termodinamik limit, konsantre olmayan güneş ışığı için % 67 ve tamamen konsantre güneş ışığı için % 86 arasındadır.[17]



## ***2. Eklemde üretilen fotonların şarj taşıyıcılarından sonradan ayrılması***

Genellikle, elektron boşluk çifti yeniden birleşecek, yani elektron, Şekil 1.8-2'de gösterildiği gibi başlangıçtaki enerji seviyesine geri dönecektir. Enerji daha sonra foton (ışınımlı rekombinasyon) olarak salınır veya diğer elektronlara veya boşluklara veya kafes titreşimlerine (ışınımsız rekombinasyon) aktarılır. Bir elektron boşluk çiftinde depolanan enerjiyi harici bir devrede çalışmak için kullanmak istiyorsa, emicinin her iki yanında yarı geçirgen membranlar bulunmalıdır, böylece Şekil 1.8-3'de gösterildiği gibi elektronlar yalnızca bir zardan dışarı akabilir ve yalnızca boşluklar dışarı akabilir. Güneş hücrelerinin çoğunda, bu membranlar n ve p tipi malzemelerden oluşur.

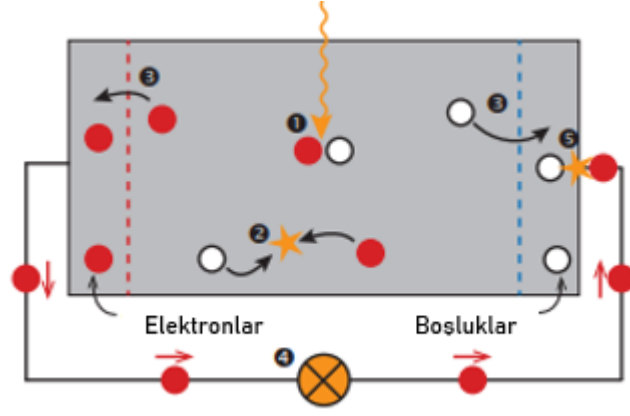
Bir güneş hücresi, elektronların ve boşlukların yeniden birleşmeden önce zarlara ulaşabileceği şekilde tasarlanmalıdır. Bu gereklilik, emicinin kalınlığını sınırlar. Yani, taşıyıcıların zarlara ulaşmasını gereken süre, kullanım sürelerinden daha kısa olmalıdır. Bu da aynı zamanda, absorplayıcının kalınlığının da sınırlanacağı anlamına gelir.

## ***3. Eklem terminallerinde foton üreten yük taşıyıcılarının toplanması***

Son olarak, yük taşıyıcılar, elektrik kontakları bulunan güneş pillerinden, harici bir devrede çalışabilmeleri için çekilir (Şekil 1.8). Elektron boşluk çiftlerinin kimyasal enerjisi nihayetinde elektrik enerjisine dönüştürülür. Elektronlar devreden geçtikten sonra, Şekil 1.8 'de gösterildiği gibi bir metal absorplayıcı arayüzünde boşluklarla yeniden birleşeceklerdir.

### ***Kayıp mekanizmaları***

Tek bant aralığı güneş pillerindeki en önemli iki kayıp mekanizması, bant aralığı altındaki enerjileri elektriğe dönüştürememesi ve bant boşluğunu geçen foton enerjilerinin termalleşmesine, Şekil 1.8 (b) 'de gösterildiği gibi olmaktadır. Bu iki mekanizma tek başına dönüşüm sürecinde meydana gelen güneş enerjisinin yaklaşık yarısını kaybetmektedir. Bu nedenle, tek bağlantılı bir güneş pilinin maksimum enerji dönüşüm verimliliği, termodinamik limitin oldukça altındadır.[19] Bu tek bant aralığı sınırı ilk olarak 1961'de Queisser ve Shockley tarafından hesaplanmıştır.[20]



Şekil 1.8 Basit bir güneş pili modeli. 1-Bir fotonun absorpsiyonu bir elektron boşluğu çiftinin oluşumuna yol açar. 2- Genellikle, elektronlar ve boşluklar birleşir.[5] 3-Yarı geçirgen membranlarla elektronlar ve boşluklar ayrılabilir. 4- Ayrılmış elektronlar, bir elektrik devresini çalıştırmak için kullanılabilir. 5- Elektronlar devreden geçtikten sonra, boşluklar yeniden birleşeceklerdir. [18]

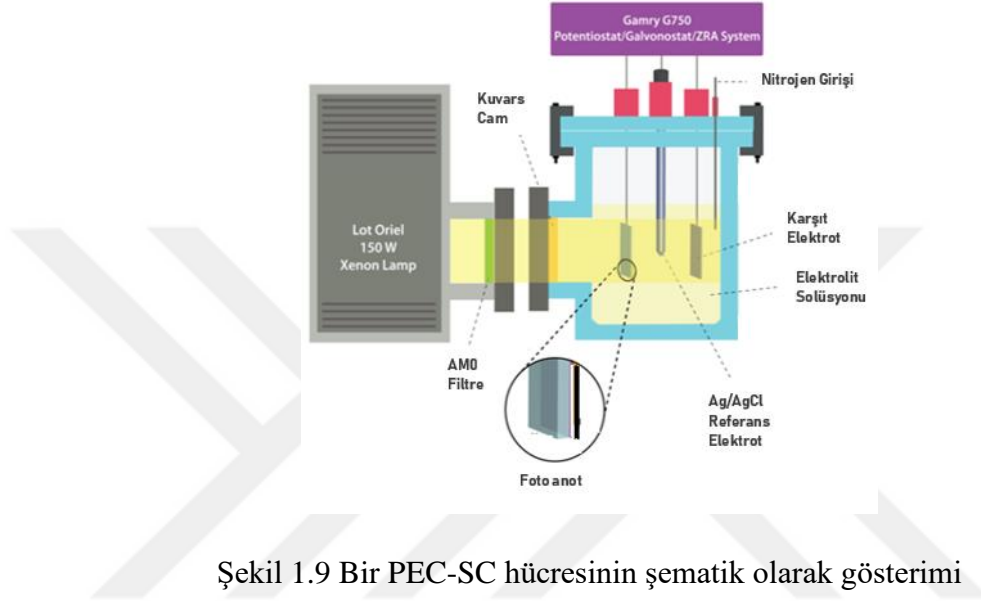
### 1.5. Fotoelektrokimyasal Güneş Pilleri (PEC-SC)

Hidrojen, güneşin enerjisini kullanarak, suyun oksijene ve hidrojene bölündüğü elektrokimyasal bir reaksiyon üretmek için ışık kullanan bir fotoelektrot kullanılarak üretilir. Bu işlemde, fotonlar, bir fotoaktif yarı iletken yapıdan fotoelektrotun yüzeyine ulaşır.

Diğer herhangi bir yarı iletken olduğu gibi, yarı iletken bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük bir enerjiye sahip fotonlar, bir elektron boşluk çifti oluşturacaktır. Elektronlar ve boşluklar bir elektrik alanı ile ayrılacak ve her ikisi de toplam su hidrolizi işleminde yer alan iki yarı reaksiyonda kullanılacaktır. Gerekli elektrik alanını üretmek için, güneş hücresi gibi bir voltaj kaynağına ihtiyaç vardır. Bunlar fotoelektrot, bir anot veya bir katot'dur.

Güneş-hidroliz aygıtı, fotoanodun arkasına yerleştirilmiş bir güneş pilinden yapılmışsa, güneş pili fotoanoddan geçen ışığı alacaktır. Bu ışık elektronları fotoanot ve elektrolitte redoks reaksiyonunu harekete geçirmek için yeterli potansiyele sahip olan foto katoda boşluklar getiren bir elektron-boşluk çifti ve elektrik alanı yaratır. Sonuç olarak, su molekülü oksijen ve hidrojene ayrışır.

Fotoelektrot n tipi bir yarı iletkenlen yapıldığında, elektron donör görevi görür; p tipi ise elektron alıcısı olarak hareket eder. Bir alıcı olarak, malzeme arayüzeye daha fazla boşluk çekecek, bu da yarı tepkimeyi arttıracaktır. Bu nedenle foto katot gibi davranır ve hidrojen üretir. Yarı iletken n-tipi ise, fotoanot gibi davranır. Elektronlar, iç elektrik alanı tarafından ara yüze taşınır ve bu elektronlar oksidasyon yarı-tepkimeye katılır, böylece oksijen üretilir.

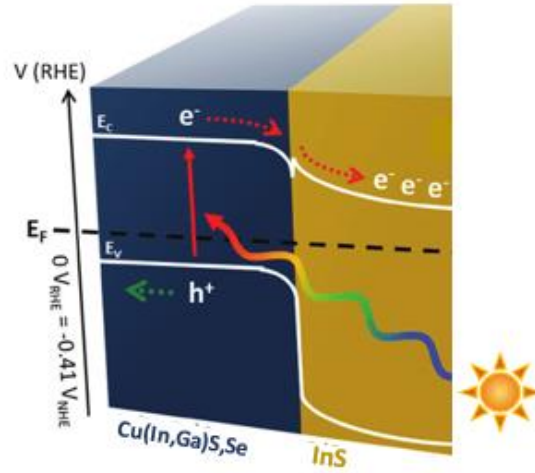


Yarı iletken malzeme, birkaç gereksinimi yerine getirmek zorundadır. İlk önce, yüzeyinde meydana gelen ışığı emmek zorundadır. İkincisi, malzeme içinde yük taşıyıcı taşınması ve iki elektrot içine ayrılmasının verimli olması gerekir. Üçüncüsü, yukarıda tartışılan aşırı potansiyel nedeniyle reaksiyonu yürütmek için 1.23 eV'lik bir bant aralığı yeterli değildir. 2.1 eV'ye yakın enerji bandı boşluğuna sahip malzemelerin hidroliz potansiyeli olduğu tahmin edilmektedir. Dördüncüsü, malzemenin enerji seviyelerinin, reaksiyon için gereken enerjiye sahip olması gerekir.

Özellikle, reaksiyonların enerji seviyelerinin, yarı iletkenin enerji bandı boşluğunda, uygun pozisyon olarak adlandırılan bir yere yerleştirilmesi gerekir. Reaksiyonu daha da arttırmak için yarı iletken yüzeye bir katalizör eklenebilir. Beşinci olarak, kullanılan malzemelerin fotokimyasal olarak kararlı ve nispeten ucuz olması önemlidir. Bu kriterlerden, ele alınacak temel teknik zorlukların ışık Emilimi, yüklerin ayrılması ve reaksiyonun katalizörü olduğu sonucuna varabiliriz.

Su hidrolizinin genel verimliliği, katalitik verimliliğe ve fotoelektrotun ayırma verimliliğine bağlıdır. Katalitik verimlilik, yarı iletken yüzey üzerine bir katalizör yerleştirilerek iyileştirilebilir. Ayırma verimliliği, malzemenin içinde bir elektrik alanı oluşumuyla iyileştirilebilir. Bunu yapmanın bir yolu, yüzeye hiç doping yapılmamış halinden % 1'e kadar gradyan katkılama uygulamaktır.

Gradyan katkılama ile yarı iletken ve elektrolit arasında bir tükenme bölgesi oluşturulur. Sonuç olarak, elektronlar elektrolitten yarı iletkenlere daha kolay hareket eder. Her iki etkinin birleştirilmesi, genel cihazın verimliliğini büyük ölçüde artırabilir. Katalizörün ve gradyan dopinginin etkileri, ışıklı fotoanodun akım yoğunluğu ve geri dönüşümlü hidrojen elektrodu (RHE) Şekil 1.10'de şematize edilerek gösterilmiştir. RHE, çözeltinin pH değeri değiştiğinde ölçülen potansiyelin değişmemesi özelliğine sahip özel bir elektrottur.



Şekil 1.10 CIGS/InS Güneş pilinin çalışma prensibi ve enerji bant diyagramı

Yukarıda belirtildiği gibi, fotoelektrokimyasal su hidrolizi (PEC-SC) işlemi için, en az 1.23 V artı potansiyel değer  $\Delta V$  potansiyel farkı bulunmalıdır.  $\Delta V$  değeri, kullanılan malzemelere ve elektrolite bağlı olacaktır, ancak genellikle 0.8 V civarındadır. Eklenen her iki potansiyel, redoks reaksiyonunu ilerletmek için gereken toplam potansiyel farkıyla sonuçlanacaktır.

Bu voltaj, üzerinde ışık parladığı zaman, fotoelektrot içinde yaratılan potansiyel farkla kısmen örtülecektir. Ancak, malzemeye bağlı olarak, PEC-SC gerekli voltajın sadece 0.6 V'unu oluşturur. Suyun hidrolizine izin vermek için gerekli olan ekstra potansiyel için, fotoelektrot, reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken ekstra potansiyeli sağlayan güneş pilleriyle birleştirilebilir. Bir fotoelektrot ve bir güneş hücresinin kombinasyonu, bir fotoelektrokimyasal cihaz oluşturur.

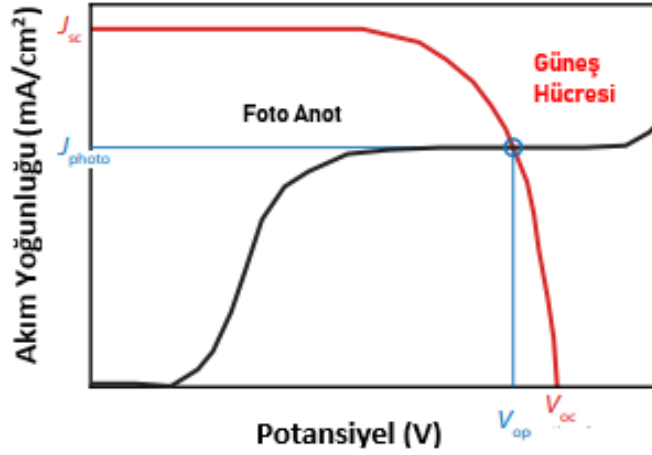
Şekil 1.10'de bir PEC-SC cihazı çizilmiştir. Fotoelektrot (bu durumda bir fotoanod) seri olarak bir güneş hücresine bağlanır. Fotoanod, güneş hücresinin pozitif tarafına bağlanır. Güneş pilinin negatif tarafı, harici bir devre üzerinden başka bir elektroda bağlanır. Bu karşı elektrot fotoaktif olabilir veya olmayabilir. Elektrik devresi elektrolit tarafından kaplanır.

Fotoelektrot ve güneş pili seri olarak bağlandığından, aynı akım çok eklemli güneş pillerinde olduğu gibi iki cihazdan da geçecektir. Bu cihazda, ışık daha iyi kullanılır fakat o zaman yalnız güneş hücresinde olur. Fotoelektrotta, fotoelektrot bant aralığınınkinden daha fazla enerjili fotonlar emilecektir. İletilen spektrum olarak adlandırılan, absorbe edilmeyen veya yansıtılmayan ışığın fraksiyonu, su hidrolizi için gereken ekstra potansiyel farkın üretilmesi için absorbe edilebileceği güneş hücresine ulaşır. Güneş pili, genellikle güneş pili optimizasyonu için kullanılan standart AM 1.5 spektrumundan farklı olan iletilen spektrum için optimize edilmelidir.

Herhangi bir yarı iletken cihaz olarak, fotoelektrot kendi karakteristik J-V eğrisine sahiptir. Bir güneş pili ve bir fotoelektrot birleştirildiğinde, çalışacakları koşullar J-V eğrisi özelliklerini inceleyerek tahmin edilebilir.

Şekil 1.11 bu durumda güneş hücresinin ve fotoanodun J-V eğrilerini göstermektedir. Her iki eleman seri olarak bağlandığından hem güneş pili hem de fotoelektrotun akımı aynı olmalıdır. Dolayısıyla, operasyonel nokta, her iki J-V eğrisinin geçtiği yerde olacaktır.

Üretilen hidrojenin miktarına bağlı güneş-hidrojen verimliliği  $\eta_{STH}$  olarak tahmin edilebilir. Bu miktar direkt olarak çalışma noktasında ölçülen akım yoğunluğu ile hesaplanır; bu akımın zaman başına elektrik yükünün akışı olduğunu gösterilebilir.



Şekil 1.11 Fotoelektrotun ve güneş hücresinin J-V karakteristiği

Üretilen tüm yüklerin hidrojenin üretimine dahil olduğunu varsaydıığımızda, genel olarak güneş-hidrojene dönüşüm verimliliği,

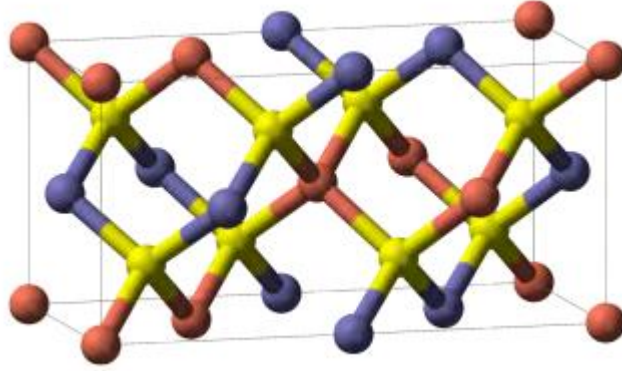
$$\eta_{STH} = \frac{J_{ph} \times 1.23 \text{ V}}{P_{in}}$$

$J_{ph}$  operasyonel akım yoğunluğu ise,  $P_{in}$ , PEC-SC cihazına gelen ışınımdır, genellikle AM 1.5 spektrumundan  $1000 \text{ W / m}^2$  olacaktır.

Eşitlikteki tek serbest değişken akım yoğunluğudur. Bu da çalışma akımı ne kadar yüksek olursa, hidrojen o kadar fazla üretildiği ve cihaz verimliliğinin de o kadar yüksek olduğu anlamına gelir. Mevcut akademik araştırmaların asıl odağı bu nedenle sahip olduğu yoğunluğu iyileştirmektir. Gradyan katkılı su oksidasyon katalizörlerinin kullanılmasının yanı sıra, PEC-SC cihazlarının performansını arttırmak için başka iyileştirmeler de yapılabilir. Bunlar, kullanılan güneş hücresindeki malzemeleri ve katman kalınlıklarını optimize eder ve daha iyi ışık yakalama için fotoanodun dokusunu oluşturur.

## 1.6. Kalkopirit Güneş Hücreleri

Bu malzeme sınıfının adı kalkopirite (bakır demir disülfür,  $\text{CuFeS}_2$ ) dayanmaktadır. Tüm kalkopiritler gibi, Şekil 1.12’te gösterildiği gibi dörtgen kristaller oluşturur.



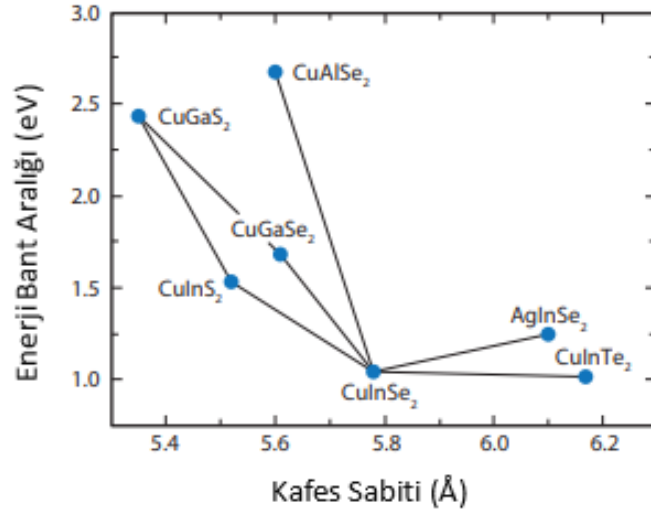
Şekil 1.12 CIGSSe ait kalkopirit kristal yapısı. Bakır-kırmızı, Sülfür ve Selenyum-sarı, İndiyum ve Galyum -mavi renk ile gösterilmiştir.[21]

Birçok kalkopirit yarı iletkenidir. Grup I, III ve VI'dan oluşan elementlerden oluştukları için I-III-VI yarı iletkenleri veya üçlü yarı iletkenleri de denir. Prensip olarak, tüm bu kombinasyonlar kullanılabilir:



Şekil 1.13 Kalkopirit kafes yapısına sahip malzemelerin kombinasyonu gösterilmektedir

Güneş pilleri için kullanılan en yaygın kalkopirit, bir karışım bakır indiyum diselenidi ( $\text{CuInSe}_2$ , CIS) ve bakır galyum diselenidi ( $\text{CuGaSe}_2$ , CGS) 'dir. Bu karışıma bakır indiyum galyum diselenide [ $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ , CIGS] denir ki burada x, 0 ile 1 arasında değişebilir. Bazı araştırma grupları ve şirketleri ayrıca kükürt içeren bir bileşik kullanır ve bu bakır indiyum galyum diselenide/disulfide [ $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_2$ , CIGSSe] olarak anılır ve y, 0 ile 1 arasında bir sayıdır. [22]



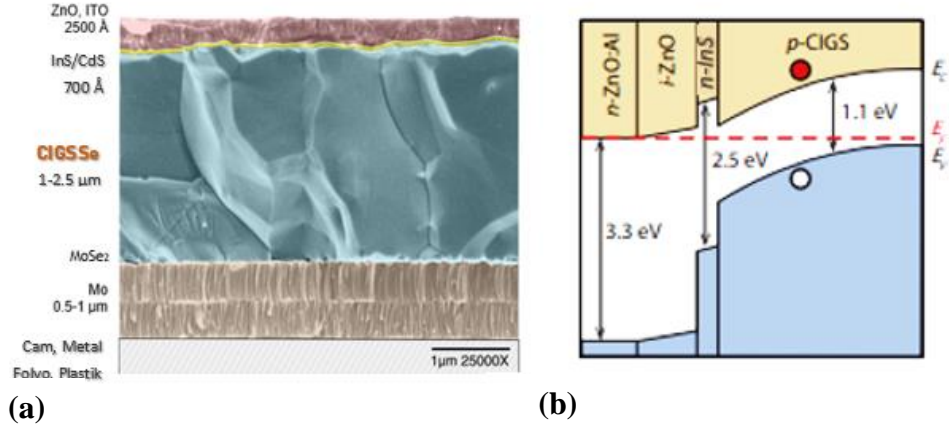
Şekil 1.14 Bazı kalkopirit malzemeler için kafes sabiti ve enerji bant aralığı diyagramı. [22]

CIGS'in fiziksel özellikleri oldukça karmaşıktır ve bu özellikler hakkında bilim adamları arasında birçok farklı görüş vardır. CuInSe<sub>2</sub>, 1.0 eV'lik bir bant boşluğuna sahiptir, CuInS<sub>2</sub>'nin bant aralığı, 1.5 eV'dir ve CuGaSe<sub>2</sub>, 1.7 eV'lik bir bant boşluğuna sahiptir. In: Ga oranı x ve Se: S oranı y'nin ayarlanmasıyla, CIGS'nin bant aralığı 1.0 eV'den 1.7 eV'ye ayarlanabilir. CIGS bir doğrudan bant aralıklı yarı iletken malzeme olduğundan, büyük bir absorblama katsayısına sahiptir, bu nedenle ışığın fraksiyonunun büyük bir kısmını bant boşluk enerjisinin üzerindeki enerjilerle absorbe etmek için 1-2 µm'lik bir kalınlık yeterlidir. Ayrıca, tipik elektron difüzyon uzunluğu birkaç mikrometre olabilir.

CIGS, p tipi bir yarı iletkenidir. Malzemedeki içsel kusurlardan kaynaklanan p tipi karakter, diğerleri arasında Cu eksiklikleri ile ilişkilidir. CIGS'deki birçok farklı hata tipi ve özellikleri devam etmekte olan bir araştırma konusudur. Camın üzerine, tipik olarak 500 nm kalınlıkta bir molibden tabakası (Mo) kaplanır, bu da elektrikle arka temas olarak işlev görür. Daha sonra, p-tipi CIGS absorblayıcı tabaka, 2 µm'ye kadar bir kalınlıkta kaplanır.

PN-eklemi, CIGS katmanları üzerine yaklaşık 50 nm kalınlığındaki ince bir kadmiyum sülfür (CdS) ya da indiyum sülfür (InS) tampon katmanının istiflenmesiyle oluşturulur.





Şekil 1.15 Tipik bir CIGS güneş pilinin (a) tabaka yapısı ve (b) bant diyagramı. [23]

N tipi bölge, aynı zamanda n tipinde olan TCO tabakası ile genişletilir. İlk önce bir asıl çinko oksit (ZnO) tabakası kaplanır ve ardından bunu bir Al-katkılı ZnO tabakası izler. Al, ZnO için bir n katkı maddesi olarak kullanılır. İnce film silisyum teknolojisine benzer şekilde n-tip TCO, güneş pili için şeffaf ön kontak olarak görev yapar.

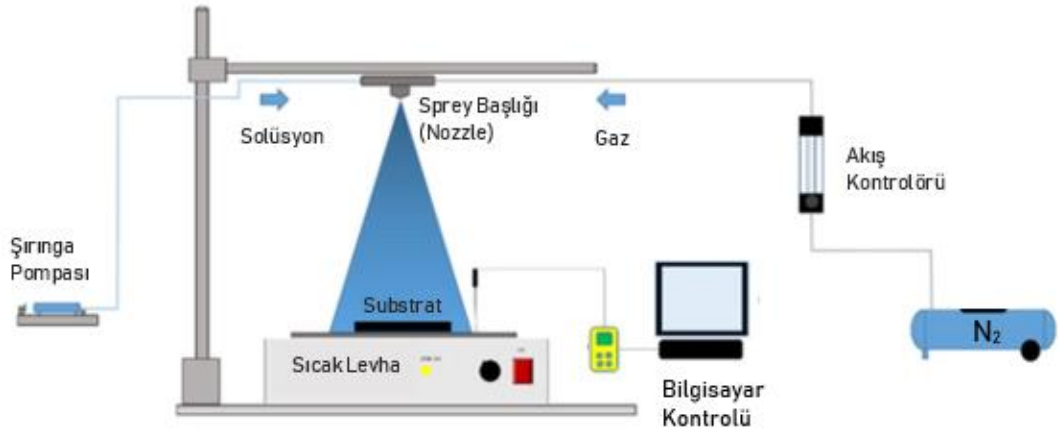
Şekil 1.15 (b), bir CIGS güneş pilinin elektronik bant şemasını göstermektedir. Işık, hücreye ZnO yoluyla girer. Endüstriyel modüllerde kullanılan p-tipi CIGS absorblayıcı tabakası, tipik olarak,  $x \approx 0.3$  olan Cu  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  kullanılarak elde edilen 1.1-1.2 eV'lik bir bant boşluğuna sahiptir.[23] N-tipi CdS veya InS tampon katmanı, 2.5 eV'lik bir bant aralığına sahiptir. N- tipi ve p-tipi malzemelerin bant boşlukları farklıdır; bu, bu gibi CIGS hücrelerinin, heterojeksiyon olarak kabul edilebileceği anlamına gelir. ZnO'nun bant aralığı 3.2 eV veya daha büyüktür ve bu cihazdaki parazitik absorpsiyon kayıplarını en aza indirir.[24]

Yüzeydeki kusur yoğunluğu, azınlık yük taşıyıcıları için bir kayıp mekanizması olabilen kütleden daha yüksektir. Bu rekombinasyon, yukarıda daha önce bahsedildiği gibi, p tipi CIGS ve n tipi CdS veya InS katmanları arasına bir n-tipi CIGS katmanı yerleştirilerek azaltılabilir. CIGS içindeki PN-eklemine gömülü eklem denir. Orada elektron boşluk çiftleri ayrılır. Cu eksikliği olan p-CIGS'de baskın rekombinasyon mekanizması, kütlede Shockley Read-Hall rekombinasyonudur. Buna karşılık, Cu bakımından zengin CIGS filmlerde, CIGS / CdS arayüzünde SRH rekombinasyonu baskın hale gelir.

CIGS güneş pillerinin gelişiminde çok önemli bir konu sodyumun (Na) rolüdür. Tane sınırlarında gerçekleşen daha iyi rekombinasyon nedeniyle p tipi CIGS malzemelerinde sodyum katkılanmasının rekombinasyonu azalttığı izlenimini vermektedir ancak bu süreç düşük rekombinasyon hızı, daha yüksek bir bant boşluğu kullanımı ve dolayısıyla daha yüksek bir açık devre voltajları ile sonuçlanmaktadır. Tipik olarak, CIGS katmanlarında optimal sodyum konsantrasyonu yaklaşık %0,1'dir. Genellikle, bir Na kaynağı olarak bir soda-kireç camı kullanılır, bu da güneş hücresi için substrattır. Soda kireç camı kullanılmazsa, bırakma işlemi sırasında Na kasıtlı olarak eklenmelidir. Na'nın CIGS filmlerinin bazı özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiği hala tam olarak kanıtlanamamıştır. Potasyumun (K) etkisi de halen yoğun bir şekilde araştırılmaktadır.

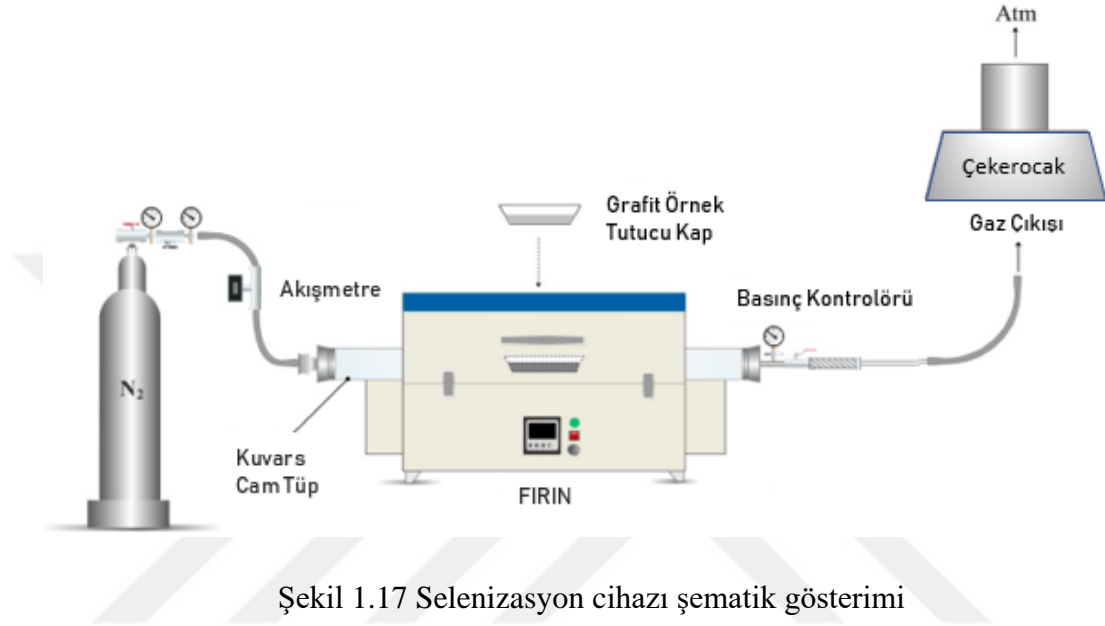
### 1.7. CIGS İnce Film Heteroeklemlerin Üretimi

CIGS filmleri birçok farklı yöntemle üretilebilirler. Bu üretimlerden birçoğu şirketler içinde geliştirildiğinden, üretim tekniklerinin çoğu hakkında ayrıntılı bilgi mevcut değildir. Bu tezde ise CIGS ince filmlerinin üretimi en verimli tekniklerinden biri olan ultrasonik sprej piroliz işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik sprej piroliz, yarı iletkenler ve metal oksitler gibi fonksiyonel malzemelerin ince filmlerinin hem sert hem de esnek alt tabakalar üzerinde birikmesini sağlayan kolay ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Ultrasonik sprej piroliz için hazırlanan ön çözültideki kimyasal maddelerin konsantrasyonları kolaylıkla kontrol edilerek, ince filmlerin üzerine sitokiyometrisi kararlaştırılan yarıiletken malzemeler biriktirebilir.



Şekil 1.16 Ultrasonik sprej piroliz cihazı çalışma şeması

Ayrıca, ultrasonik sprey piroliz cihazının başlığının pas sayısı ayarlanarak, istenilen kalınlıkta ince filmler hazırlanabilir. Çeşitli oranlarda ve bakır, indiyum, galyum ve sülfür kaynakları kullanılarak hazırlanan çözelti, şekil 1.16 görüldüğü üzere alttan ısıtılan substrat üzerine farklı kHz değerlerinde kullanılabilen başlık tarafından solüsyon püskürtülerek hazırlanır ve böylelikle nano ölçekte ince film tabakası meydana getirilmiş olunur.



Selenizasyon işlemi için ise substrat, CIGS yapısının oluşabileceği şekilde kuvars tüp içerisinde selenyum buharı atmosferinde termal olarak tavllanır (Şekil 1.17). Alternatif olarak, selenyum bakımından zengin bir katman, başlangıçta biriktirilmiş alaşımın üstüne bırakılabilir, ardından bir tavlama basamağı takip edilebilir. Fakat bu alternatif yöntem ultrasonik sprey piroliz işleminin açık atmosferde gerçekleşmesi nedeniyle toksik etki yaratacağından tercih edilmemektedir.

CIGS PV teknolojisinin önemli bir avantajı, üzerinde III-V teknolojisi dışındaki farklı ince film teknolojilerinde en yüksek dönüşüm verimliliğini elde etmesidir. Cam üzerine laboratuvarında üretilen CIGS güneş pilleri için mevcut kayıt % 22.9'dir ve CIGS güneş pilleri için İleri Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Ulusal Enstitüsü (AIST) (Tokyo/Japonya) tarafından ölçülen % 22.9'a kadar bağımsız olarak doğrulanmış kayıt verimliliği 1 cm<sup>2</sup>'lik bir alanda elde edilmiştir. 1 cm<sup>2</sup>'lik bir alana sahip olan bu hücre, 746 mV'lık bir açık devre gerilimi (Voc), 38.5 mA / cm<sup>2</sup>'lik bir kısa devre akım yoğunluğu (Jsc) ve % 79.7'lik bir doluluk faktörü (FFsc) fotovoltaiik özelliklerine sahiptir.[25]



## **2. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE FARKLI STOKİYOMETRİLERDE BAKIR İNDİYUM GALYUM SÜLFÜR VE SELENYUM BİLEŞİMLİ (CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>(S,Se)<sub>2</sub>) İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

### **2.1. Giriş**

CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>(S,Se)<sub>2</sub> (CIGSSe) güneş pillerinin performansı son çalışmalarla birlikte yaklaşık % 22.9'lık bir dönüşüm verimliliğine ulaşmıştır. CIGSSe güneş pilleri In ve Ga oranları kontrol edilerek 1.04 eV (CuInSSe<sub>2</sub>) ile 1.68 eV (CuGaSSe<sub>2</sub>) arasında ayarlanabilen doğrudan bir bant boşluğuna sahip olabilmektedirler. Bu özellikler CIGSSe'yi yeni nesil yüksek verimli ince film güneş pilleri için en umut verici foton absorblayıcı malzemelerden biri yapmaktadır.

CIGSSe ince filmlerin üretilebilmesi için sputter yöntemi, eş buharlaşma yöntemi, ultrasonik sprej piroliz yöntemi (USP) ve elektrodepozisyon gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Fakat P-tipi filmlerin ve tampon katmanlarının biriktirilmesi için düşük maliyetli ve geniş alanlı uygulanabilmesinden dolayı ultrasonik sprej yöntemi seçilmiştir. Sprej piroliz yöntemi ile CIGSSe filmlerinin üretimi açık atmosfer altında gerçekleştiği için bu çalışmada sadece CIGS sprej piroliz yöntemiyle üretilmiştir. Ortama oksijenin girmesi engellemek ve yapıya selenyumu dahil etmek amacıyla üretilen CIGS ince filmi daha sonra bir selenizasyon fırını içerisinde azot atmosferi altında kuvarz bir tüpe yerleştirilerek CIGSSe filmi elde edilmiştir. Bunlar haricinde diğer tüm katmanların üretiminde yine sprej piroliz yönteminden faydalanılmıştır. Bu yöntem ile istenen oranlarda çözelti hazırlanabilir, istenen türde sert veya esnek alttaş seçilebilir ve sıcaklık kontrol edilebilir.

Özet olarak CIGSSe ince film üretiminde 2 aşamalı bir işlem takip edilmiştir. Birinci işlem molibden kaplı cam alttaşın üzerine farklı oranlarda hazırlanan çözeltiler sprej piroliz yöntemiyle uygulanmıştır ve ikinci işlem olarak ise hazırlanan filmlere selenizasyon işlemi yapılmıştır. İlk adımda, hava ortamında ultrasonik püskürtme pirolizi kullanarak CIGS filmler elde edilmiştir. İkinci adımda, selenizasyon işlemi yapılarak azot atmosferinde CIGS film CIGSSe'ye dönüştürülmüştür.

Bu 2 aşamalı işlemler kullanarak, yüksek kalitede polikristal CIGSSe filmlerini başarıyla üretilmiştir.

Üretilen filmlerin karanlıktaki ve aydınlıktaki akım yoğunlukları karşılaştırma yapılmış ve bunların üzerinden performans karşılaştırılması yapılmıştır. Bunların yanı sıra yüzeysel ve elementel analizlerde ince filmlere uygulanmıştır.

## 2.2 Deneysel Çalışmalar

CIGS ince filmlerin üretiminde Sonotek firmasına ait sprej piroliz cihazı kullanılmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan çözeltiler 2 cm x 1 cm Molibden kaplı camlar üzerine uygulanmıştır. Sprej piroliz işlemi için gereken ön çözelti katyon kaynakları olarak bakır asetat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), indiyum asetat ( $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ) ve galyum nitrat  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ , anyon kaynağı olarak da tioüre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) kullanılarak hazırlanmıştır. Çözücü olarak distile su (DIW) kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti 10 dakika ultrasonik karıştırıcıda ve daha sonra kullanılabilecek kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır. En son aşamada ise çözelti kullanılmadan önce 10 dakika daha ultrasonik karıştırıcıda karıştırılarak kullanılır.

Sprej piroliz işleminde farklı sprej başlıkları, pas sayıları, sıcaklık değerleri ve çözelti oranları gibi birçok değişken bulunmaktadır. Farklı kombinasyonlarda yapılan birçok denemenin ardından aşağıdaki tabloda en ideal dört stokiyometri dağılımı ve deney parametreleri belirlenmiştir.

Çizelge 2.1 Sprej piroliz yöntemi ile CIGS ince film kaplama parametreleri

<b>Kaplama Parametreleri</b>	
<b>Sıcaklık</b>	250 °C
<b>Çözücü</b>	Distile su
<b>Çözelti besleme hızı</b>	1 ml/dk
<b>Frekans</b>	48 kHz
<b>Pas sayısı</b>	48

Belirlenen deney parametreleri ile Çizelge 2.2’de belirtilen dört farklı stokiometride ince film kaplamaları gerçekleştirilmiştir ve yüzeye tutunmaları incelenmiştir.

Çizelge 2.2’de görüldüğü üzere Ga/(Ga+In) değeri 0.2 ile 0.5 arasında değişecek şekilde ayarlanmıştır. Meydana getirilen ince filmlerin yüzey morfolojileri ve kesit alanları FEI, Quanta200 FEG SEM cihazı ile incelenmiştir. Elementel kompozisyonları ise SEM cihazına entegre olan EDAX(EDS) dedektörü ile belirlenmiştir. Faz analizi ve kristal yapı için ise Panalytical X’pert Pro MPD XRD (CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1,5405$  Å) cihazı kullanılmıştır. Optik analizler tarama aralığı 250-800nm olan Pelkin-Elmar Lambda 650S UV-VIS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

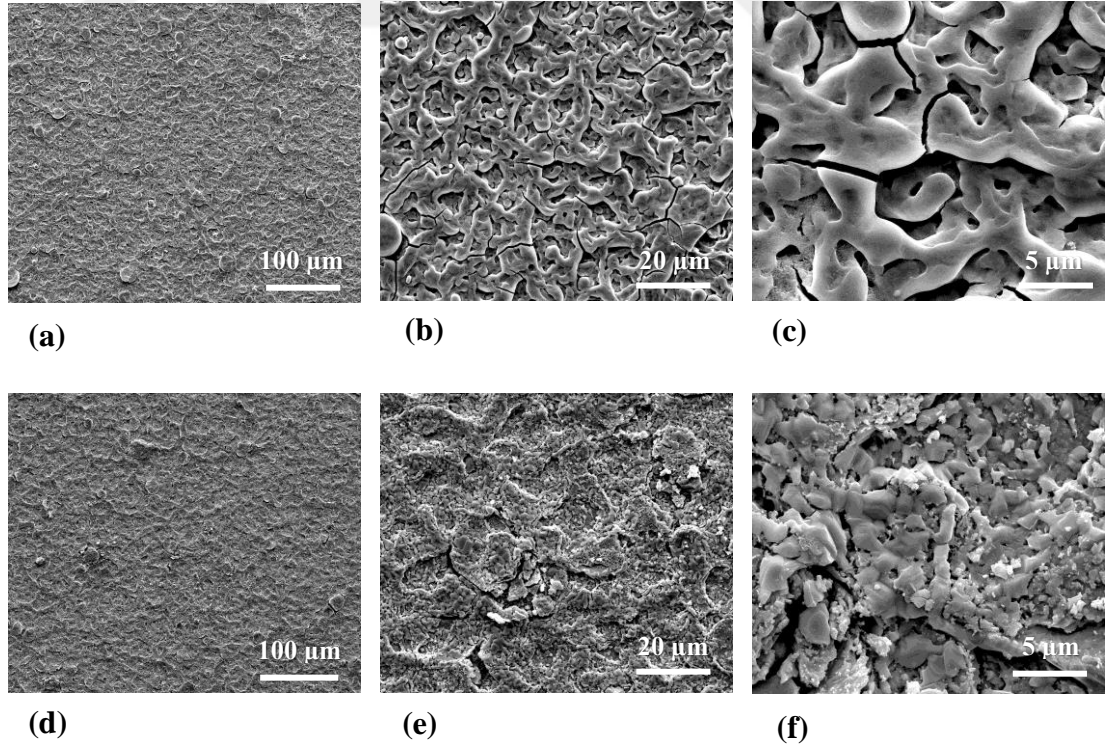
Çizelge 2.2 Sprey piroliz yöntemi kullanılarak farklı Ga/(Ga+In) değerlerinde üretilen CIGS filmlerine ait başlangıç solüsyon derişimleri ve hedeflenen oranlar

Örnek adı	Cu (mM)	In (mM)	Ga (mM)	S (mM)	Ga/(In+Ga)	Cu/(In+Ga)	S/(Cu+In+Ga)
S1	9	7	3	27	0,3	0,9	1,4
S2	9	8	2	27	0,2	0,9	1,4
S3	9	6	4	27	0,4	0,9	1,4
S4	9	5	5	27	0,5	0,9	1,4

Ultrasonik sprej piroliz işlemi ile üretilen ince film fotoelektrotların, fotoelektrokimyasal performansı üç elektrot sistemi ile ölçülmüştür. Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise 0.95 molar Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve 0.05 molar Na<sub>2</sub>S çözeltisi kullanılmıştır. Bakır teller ve gümüş pasta ile sağlanan elektrot bağlantıları epoksi reçine yardımıyla ortamdaki izole edilmiştir. Hazırlanan fotoelektrotların akım yoğunlukları Gamry 750 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA ile ölçülmüştür. Ölçümden önce elektrolit çözeltisinden azot gazı geçirilerek solüsyon içinde bulunan havanın elimine edilmesi amaçlanmıştır. Işık kaynağı olarak Lost Oriel 150W Xenon Lamba kullanılmıştır. Işık kaynağı ile fotoelektrot arasındaki mesafe 23 cm olarak ayarlanmaktadır.

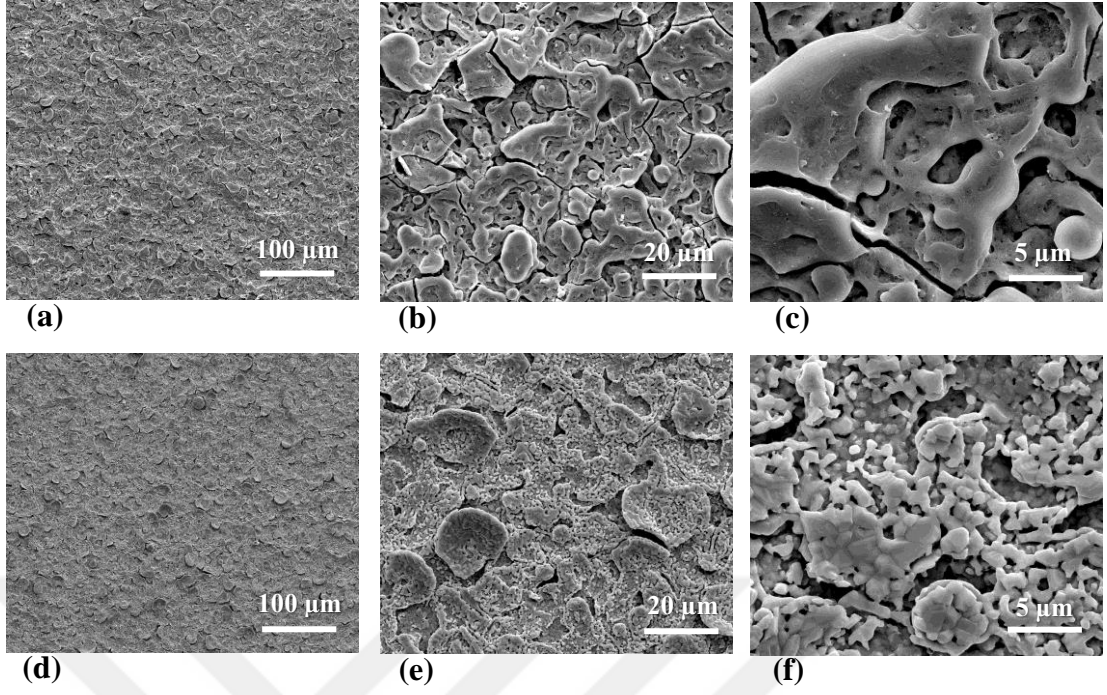
### 2.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Ultrasonik spre y piroliz cihazı ile izelge 2.2’de belirtilen stokiyometrilere ve izelge 2.3’te belirtilen koşullarda ince filmler üretilmiştir. Üretilen dört örneğin yüze ye tutunma performansları incelenmesi sonucu S1 ve S2 rne klerinin yüze ye tutunmasının iyi olduğu fakat S3 ve S4 rne klerinin iyi olmadığı görülmüştür. Bu nedenle deneylere S1 ve S2 rne kleri üzerinden devam edilmiş ve karakterizasyonlar bu rne kler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla Şekil 2.1, Şekil 2.2 ve Şekil 2.3’te rne klerin yüze y ve kesit alanı SEM görüntüleri verilmiştir. Kesit alanı görüntülerinden rne klerin ince bir molibden tabaka üzerine kaplandığı görülmüştür. Örne k yüze yi ağımsı yapıda olup yüze yde yarıklar mevcuttur. Kesit alanı görüntülerinden ince filmin kalınlığının yaklaşık 1.5  $\mu\text{m}$  olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda S1 ve S2 rne klerinin üretiminden sonra reaktif tavlama işlemi ile post selenizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrası rne klerde herhangi bir mekanik deformasyon gözlemlenmemiştir. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de görüldüğü üzere selenleme işlemi sonrası tanelerin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Örne k kalınlığında ise kayda değer bir değişim olmamıştır.

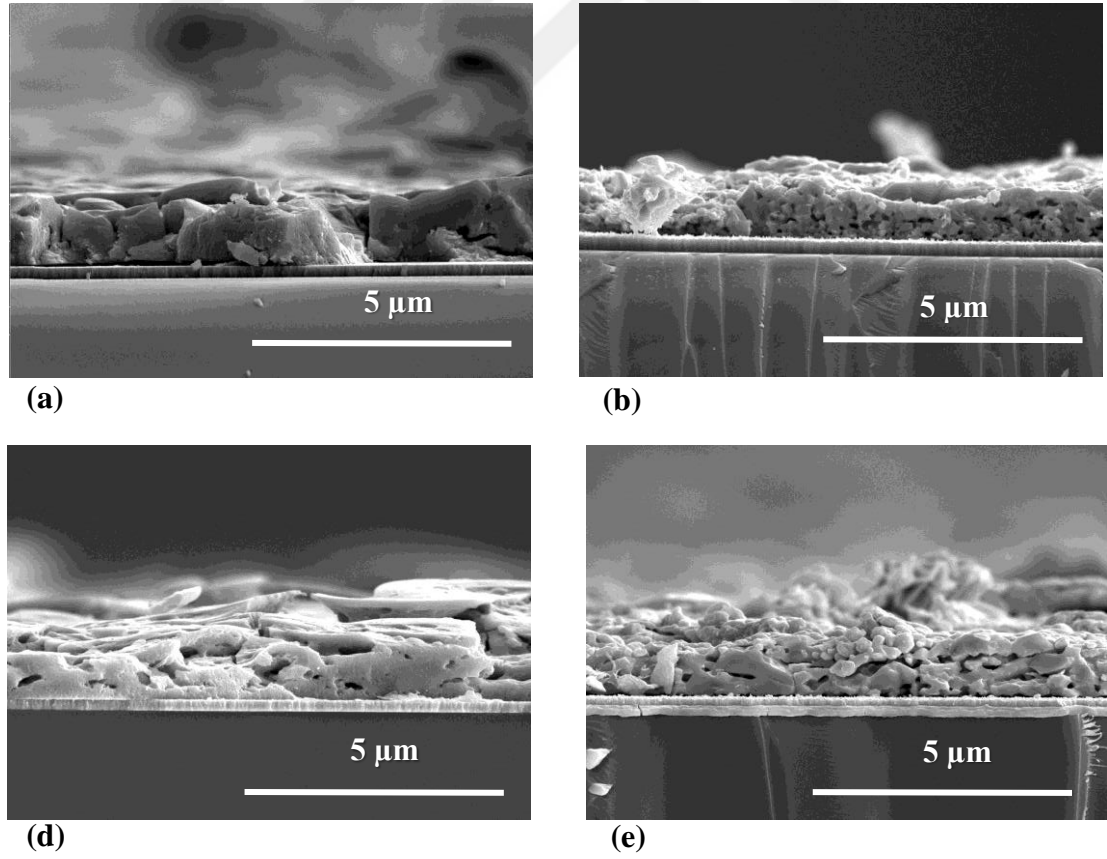


Şekil 2.1. (a), (b), (c) S1 örneğine ait CIGS ince film SEM yüze y alanı görüntüleri, (d), (e), (f) S1 örneğine ait CIGSSe ince film SEM yüze y alanı görüntüleri





Şekil 2.2. (a), (b), (c) S2 örneğine ait CIGS ince film SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) S2 örneğine ait CIGSSe ince film SEM yüzey alanı görüntüleri



Şekil 2.3. a) S1 örneğine ait CIGS ince film SEM kesit alanı görüntüleri, b) S1 örneğine ait CIGSSe ince film SEM kesit alanı görüntüleri, c) S2 örneğine ait CIGS ince film SEM kesit alanı görüntüleri, d) S2 örneğine ait CIGSSe ince film SEM kesit alanı görüntüleri

Çizelge 2.3'te ise S1 ve S2 örneklerinin yüzeyden yapılan EDS analizinde saptanan elementlerin atomik yüzdeleri verilmiştir. Bu tabloda görüldüğü üzere iki yapıda da sülfür ve galyum oranı hedeflenenden değerlerden daha düşüktür fakat bununla birlikte bakır oranı beklenenden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.3 EDS analizinde saptanan elementlerin yüzdeleri ve oranları

EDS analiz sonuçları												
Malzeme	Numuneler	Element yüzdesi (%)						Sonuçlar	Ga/ [In+Ga]	Cu/ [In+Ga]	S/ [Cu+In+Ga]	
		Cu	In	Ga	S	O	C					
CIGS	Sample 1	25.72	18.52	4.03	41.92	5.07	4.73	Teorik	0.3	0.9	1	
								Uygulama	0.178	1.14	0.86	
CIGS	Sample 2	29.19	19.35	2.45	38.85	6.98	3.18	Teorik	0.2	0.9	1	
								Uygulama	0.11	1.33	0.76	

Çizelge 2.4'de EDS analizinden elde edilen elemental miktarlar ve karşılaştırma yapabilmek amaçlı  $Ga/(In+Ga)$ ,  $Cu/(In+Ga)$  ve  $(S+Se)/(Cu+In+Ga)$  oranları verilmiştir.

Çizelge 2.4 EDS analizinde saptanan elementlerin yüzdeleri ve oranları

EDS analiz sonuçları												
Malzeme	Numuneler	Element yüzdesi (%)							Sonuçlar	Ga/ [In+Ga]	Cu/ [In+Ga]	S/ [Cu+In+Ga]
		Cu	In	Ga	S	Se	O	C				
CIGSSe	Sample 1	27.68	21.15	4.44	10.46	26.45	5.48	4.34	Teorik	0.3	0.9	1
									Uygulama	0.173	1.08	0.196
CIGSSe	Sample 2	31.03	20.90	3.11	8.83	30.33	2.02	3.79	Teorik	0.2	0.9	1
									Uygulama	0.129	1.29	0.160

Çizelge 2.4'te görüldüğü üzere selenizasyon işlemi sonrasında sülfür büyük bir oranda selenyum ile yer değiştirmiştir. Ayrıca yüzeydeki bakır, indiyum ve galyum miktarlarında artış görülmüştür. Bu durum her elementin difüzyon hızları doğrultusunda beklenen bir sonuçtur.

Yapılan analizlere göre 48 pas ve 27 mM tioüre kullanılarak hazırlanan örneklerdeki en büyük sorunlar: i) yüzeyde oluşan çatlaklar, ii) galyumun yapıya istenenden az girmesi, bakırın fazla olması (özellikle S2 için) ve iii) galyum miktarı arttırılmış örneklerin yüzeye tutunma probleminin olması, olarak sıralanabilir. Bu durumların giderilmesi için pas sayısı azaltılmış (30 pas) böylece daha ince filmler oluşturularak yüzeydeki çatlakların azaltılması hedeflenmiştir. Ayrıca başlangıçtaki sülfür miktarı azaltılarak (16 mM) yapıya daha az bakır daha çok galyum girmesi planlanmıştır. Yenilenen parametreler Çizelge 2.5 ve 2.6’da gösterilmiştir.

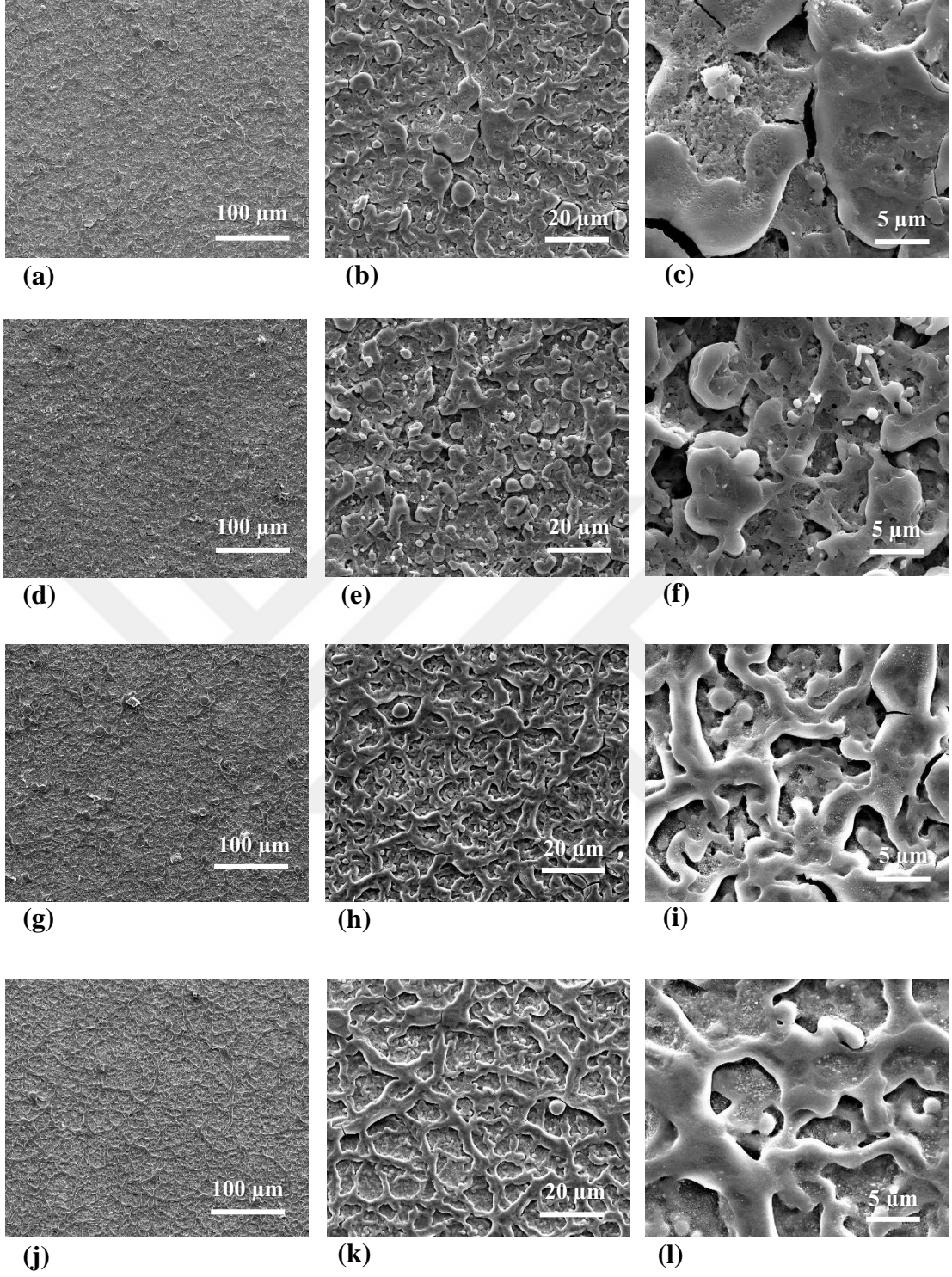
Çizelge 2.5 Sprey piroliz yöntemi ile CIGS ince film kaplama parametreleri

<b>Kaplama Parametreleri</b>	
<b>Sıcaklık</b>	250 °C
<b>Çözücü</b>	Distile su
<b>Çözelti besleme hızı</b>	1 ml/dk
<b>Frekans</b>	48 kHz
<b>Pas sayısı</b>	30

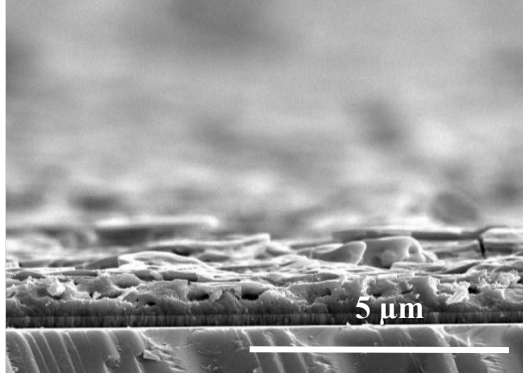
Çizelge 2.6 Sprey piroliz yöntemi kullanılarak farklı Ga/(Ga+In) değerlerinde üretilen CIGS filmlerine ait başlangıç solüsyon derişimleri ve hedeflenen oranlar

<b>Örnek adı</b>	<b>Cu (mM)</b>	<b>In (mM)</b>	<b>Ga (mM)</b>	<b>S (mM)</b>	<b>Ga/(In+Ga)</b>	<b>Cu/(In+Ga)</b>	<b>S/(Cu+In+Ga)</b>
<b>S1</b>	9	7	3	16	0,3	0,9	0,8
<b>S2</b>	9	8	2	16	0,2	0,9	0,8
<b>S3</b>	9	6	4	16	0,4	0,9	0,8
<b>S4</b>	9	5	5	16	0,5	0,9	0,8

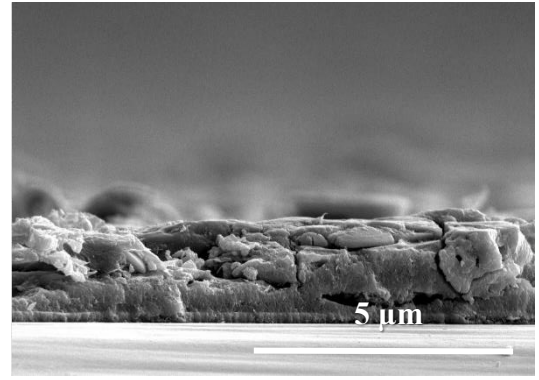
Şekil 2.4’te görüldüğü üzere bu kez S1 den S4 e kadar tüm örnekler yüzeye tutunmuş ve herhangi bir mekanik deformasyon görülmemiştir. Ayrıca başlangıç solüsyonunda galyum miktarının artması ile orantılı olarak yüzeyde ağımsı yapıların fazlalaştığı saptanmıştır.



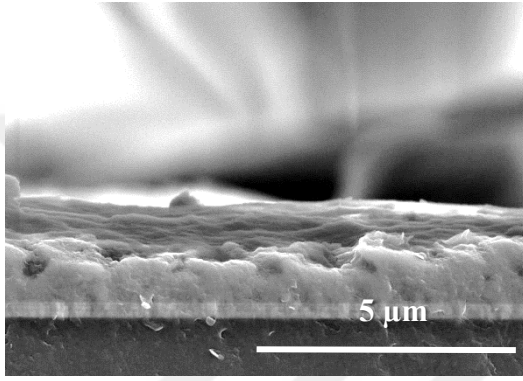
Şekil 2.4. (a), (b), (c) S1 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüsü, (d), (e), (f) S2 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüsü, (g), (h), (i) S3 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüsü, (j), (k), (l) S4 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüsü



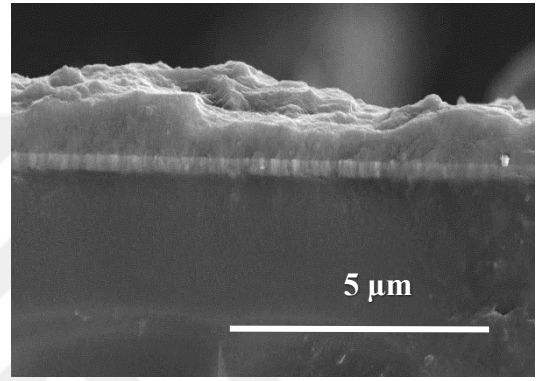
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.5. (a) S1 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (b) S2 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (c) S3 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (d) S4 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü

Çizelge 2.7’de EDS analizi sonunda elde edilen elemental yüzdeler (atomik olarak) ve bazı önemli oranlar görülmektedir. Galyum miktarı çözeltideki paralel olarak artmıştır. Yapıya  $Ga/(In+Ga)=0.48$  olacak kadar galyum eklenebilmiştir. Ancak sülfür oranı oldukça azdır. Buna ek olarak oksijen bir önceki deney parametrelerinde üretilen filmlere kıyasla çok daha fazladır.

Bu da yapıda ikincil fazlardan dolayı enerji tuzak seviyelerinin oluşmasını muhtemel hale getirerek rekombinasyonları arttıracak için yapıda istenen bir özellik değildir.

Çizelge 2.7 EDS analizinde saptanan elementlerin atomik yüzdeleri ve oranları

EDS analiz sonuçları											
Malzeme	Numuneler	Element yüzdesi (%)						Sonuçlar	Ga/ [In+Ga]	Cu/ [In+Ga]	S/ [Cu+In+Ga]
		Cu	In	Ga	S	O	C				
CIGS	Sample 1	21.34	19.90	7.01	24.91	21.69	5.15	Teorik	0.3	0.9	1
								Uygulama	0.26	0.79	0.52
CIGS	Sample 2	25.80	18.95	2.91	28.75	20.16	3.42	Teorik	0.2	0.9	1
								Uygulama	0.13	1.18	0.60
CIGS	Sample 3	23.39	17.05	9.38	24.95	22.63	2.61	Teorik	0.4	0.9	1
								Uygulama	0.35	0.91	0.50
CIGS	Sample 4	26.20	13.19	12.40	26.26	16.30	5.55	Teorik	0.5	0.9	1
								Uygulama	0.48	1.02	0.51

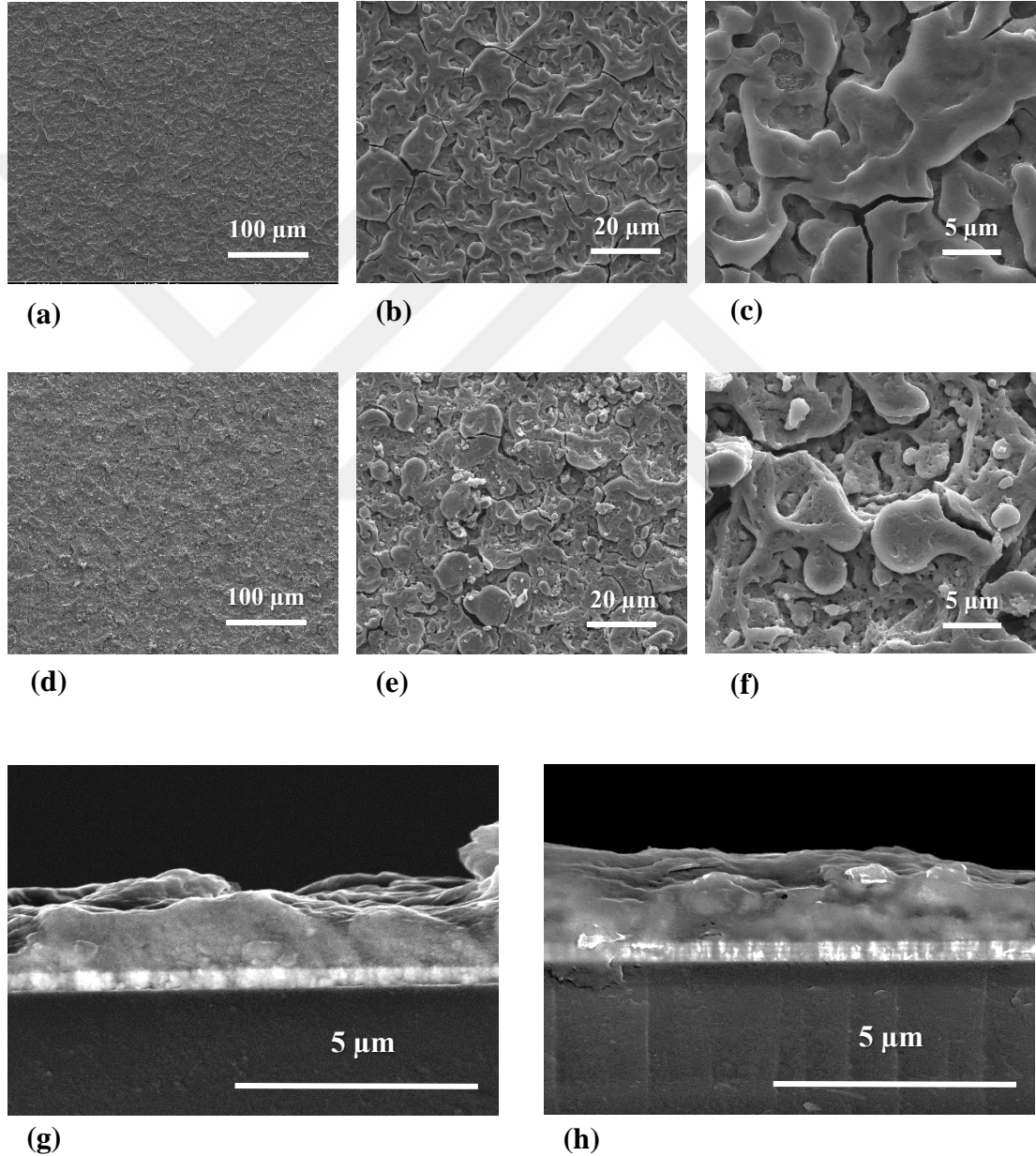
Yapılan deneysel çalışmalarımız sonucunda tioüre miktarının arada bir değer olan 20 mM ve pas sayısının da oksijen kontaminasyonunu azaltmak amacıyla 48 pas olmasına karar verilmiştir. Bu doğrultuda yapıya giren galyum miktarı başlangıçta solüsyona koyulanan yaklaşık yarısı olacağından teorik olarak Ga/(In+Ga) oranının 0.4 ve 0.3 olduğu parametreler seçilmiştir. Çizelge 2.8’de bu doğrultuda hazırlanan örneklere ait bilgiler özetlenmiştir. Önceki örnek isimlendirmeleri ile karışmaması için bu örneklere CIGS1 ve CIGS2 adı verilmiştir.

Çizelge 2.8 CIGS ince film kaplama parametreleri

Molar Derişim (mM)			Sprey Parametreleri	
Kimyasal	CIGS 1	CIGS 2	Sıcaklık	250 °C
Cu(ac) <sub>2</sub>	9.0	9.0	Çözücü	Distile su
In(ac) <sub>3</sub>	6.0	7.0	Çözelti besleme hızı	1 ml/dk
Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.0	3.0	Frekans	48 kHz
Tioüre	20.0	20.0	Pas sayısı	48



Üretilen filmler öncelikle SEM ve EDX analizleri ile incelenmiştir. Şekil 2.6'da CIGS1 ve CIGS2 örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden görüntülerden anlaşılacağı üzere örneklerin yüzeyi oldukça homojen gözükmemektedir. Ancak her iki örnekte de yüzeysel çatlaklar vardır. Bunların yanısıra CIGS2 örneğinin üzerinde ekstra kristallenmeler (topaklanma şeklinde) görülmektedir.



Şekil 2.6. (a), (b), (c) CIGS1 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) CIGS2 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (g) CIGS1 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (h) CIGS2 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü

Çizelge 2.9’da EDS analizinden elde edilen atomik yüzdeler ve oranları verilmiştir. Bu tabloda görüldüğü üzere bir önceki deney setine kıyasla oksijen miktarı daha azdır. Ayrıca beklendiği üzere başlangıç Ga/(Ga+In) değeri (teorik) ile EDS analizi ile hesaplanan Ga/(Ga+In) oranı arasında yaklaşık iki kat fark vardır.

Çizelge 2.9 EDS analizinde saptanan elementlerin atomik yüzdeleri ve oranları

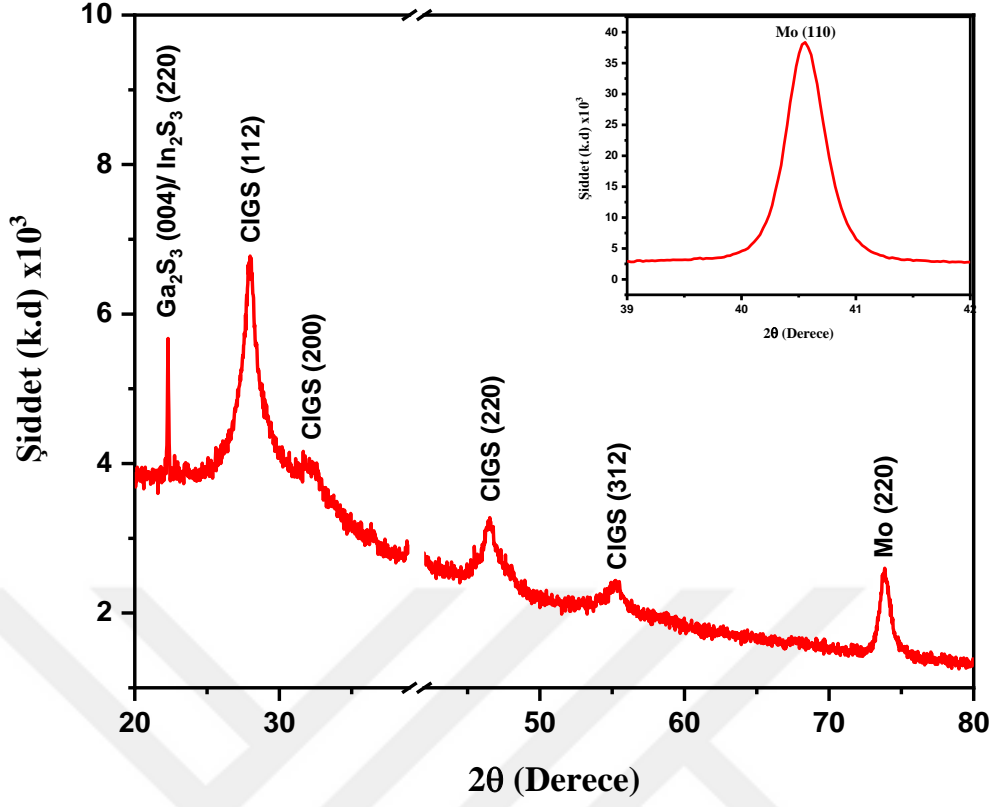
Örnek	Element yüzdesi (%)						Element Oranları	Ga/[In+Ga]	Cu/[In+Ga]	S/[Cu+In+Ga]
	Cu	In	Ga	S	O	C				
CIGS 1	25.8	16.9	5.2	31.8	16.2	4.2	Teorik	0.40	0.90	1.00
							Uygulama	0.23	1.17	0.66
CIGS 2	25.1	19.0	3.7	33.1	14.0	5.1	Teorik	0.30	0.90	1.00
							Uygulama	0.16	1.10	0.69

CIGS1 ve CIGS2 örneklerinin performansını daha iyi anlayabilmek amaçlı XRD analizi yapılmıştır. Şekil 2.7 ve Şekil 2.8’de görülen molibdene ait (ICSD-643962) 40.5° (110) gözlemlenen yüksek şiddetteki pik ve 73.7° (220)’deki düşük şiddetteki pik altaştan gelmektedir.

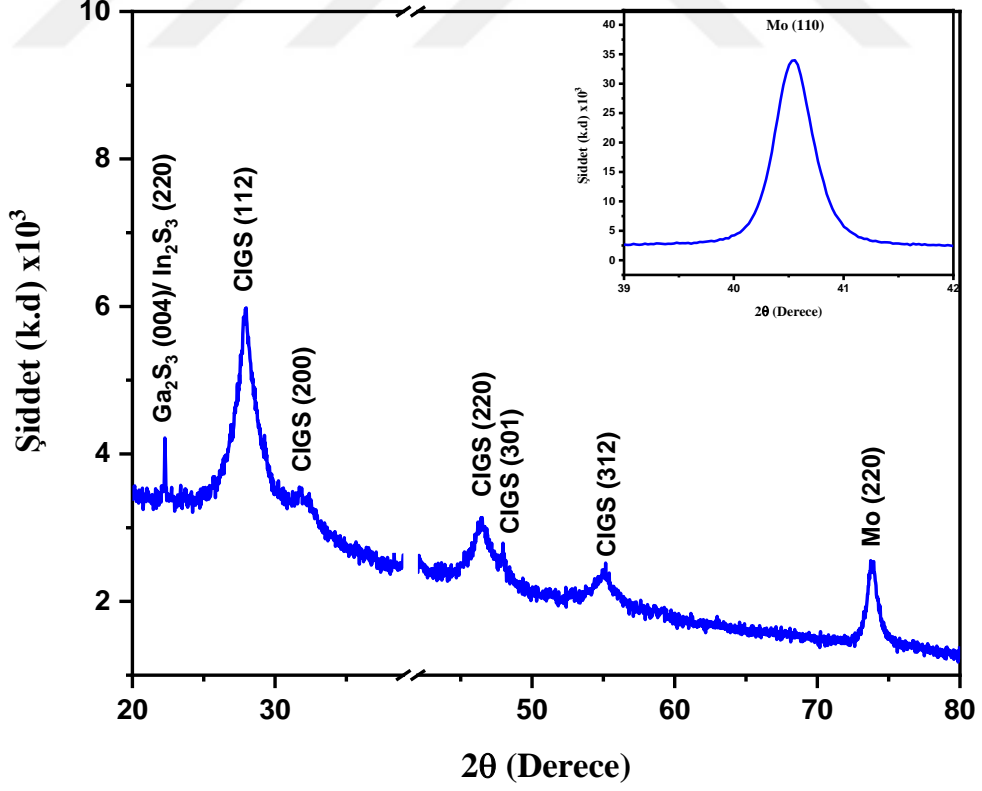
CIGS yarıiletkenine ait olan ve CIGS1 ve CIGS2 örneğinde (JCPDS 35-1102) 27.9° (112), 31.7° (200), 46.4° (220), 47.9° (301), 55.1° (312) gözlemlenen göreceli düşük şiddetli pikler karakteristik kalkopirit kristal yapısına ait piklerdir. Bunların yanı sıra, 22.2° civarında gözlemlenen pikin ise In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yapılarına ait olduğu düşünülmektedir. Bu pikler bize In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hakkında kübik In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> faz ( $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) (ICDD 01-084-1385) yapısına ve Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hakkında ise kübik Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> faz ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) (ICDD 01-071-0009) yapısına sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir. [26] Başlangıç solüsyonundaki galyum miktarının artması ile GaS pik şiddetinin de arttığı saptanmıştır.

CIGS1 ve CIGS2 örneklerine selenizasyon işlemi uygulanması amacıyla sıcaklık kontrollü kuvarz tüp fırın içinde reaktif olarak tavlansmıştır. Selenizasyon işlemi her grafit kutu başına 20 mg selenyum kullanılarak 560°C’de 10 dk ve °C/dk= 5 koşullarında gerçekleşmiştir. Bu işlem sonunda yapıya selenyum başarıyla bağlanmış ve CIGS filmler CIGSSe yapısına çevrilmiştir. Şekil 2.9’da CIGSSe1 ve CIGSSe2 örneklerinin selenizasyon sonrası yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.

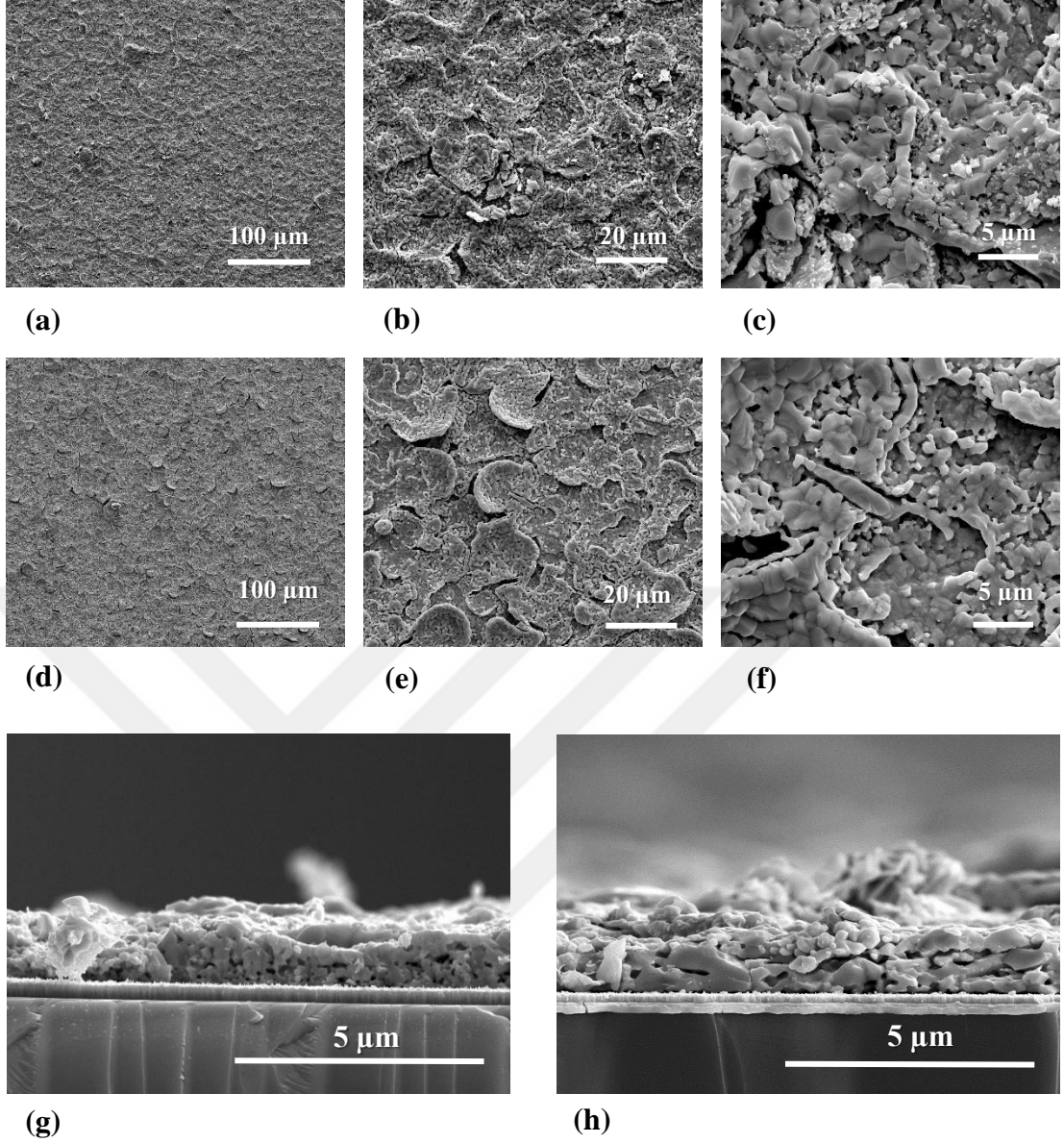




Şekil 2.7 CIGS1 örneğine ait XRD spektrumu



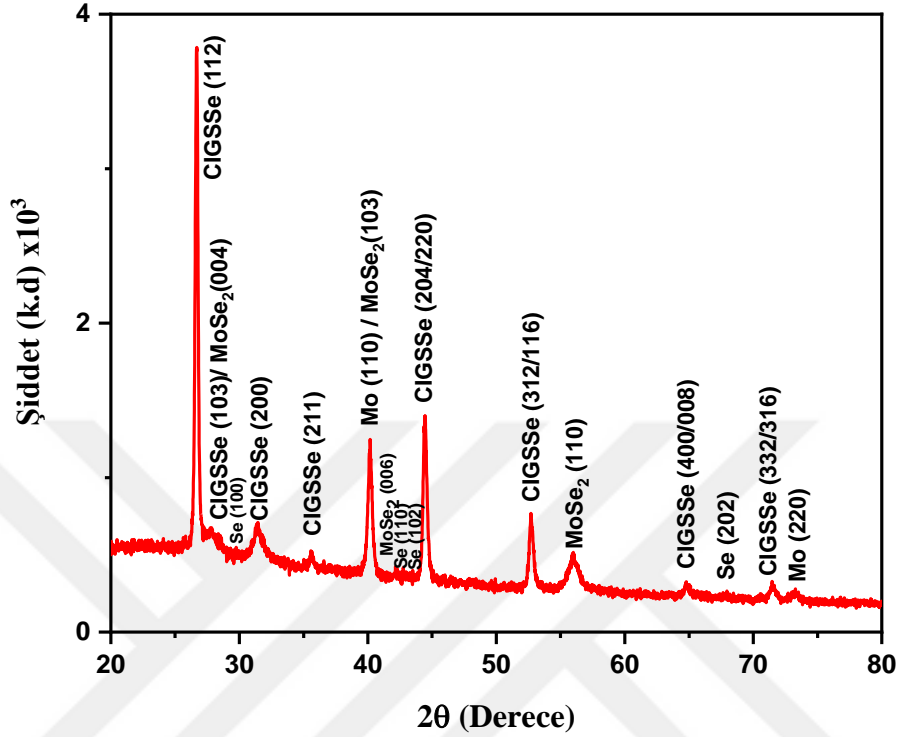
Şekil 2.8 CIGS2 örneğine ait XRD spektrumu



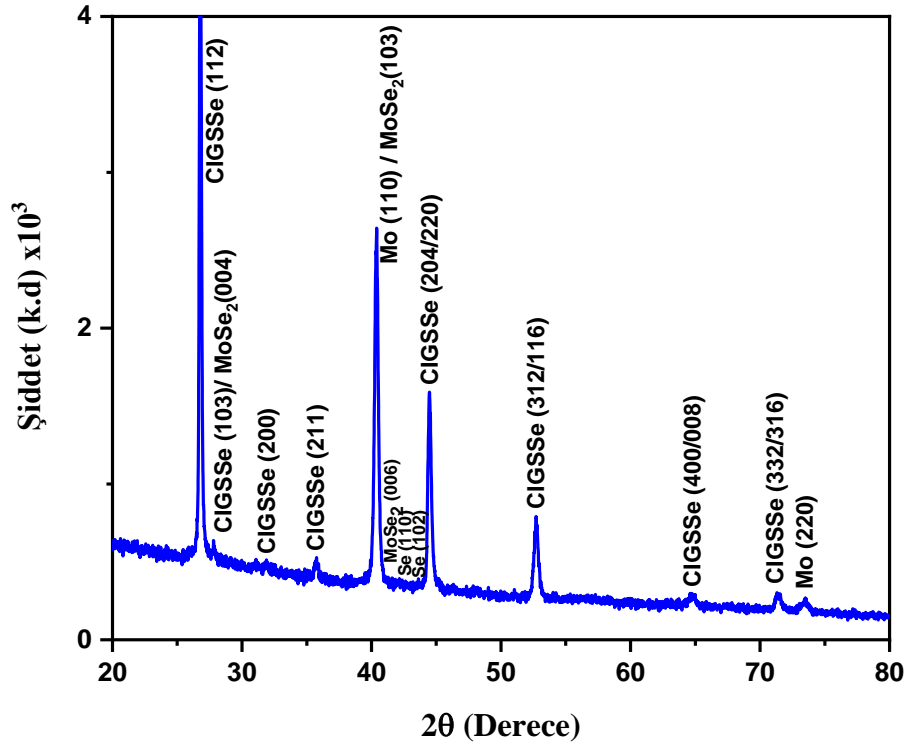
Şekil 2.9. (a), (b), (c) CIGSSe1 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) CIGSSe2 örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (g) CIGSSe1 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü, (h) CIGSSe2 örneğine ait SEM kesit alanı görüntüsü

CIGSSe1 ve CIGSSe2 örneklerine ait XRD grafikleri Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’de verilmiştir. CIGSSe1 ve CIGSSe2 ait grafikte (JCPDS 35-1102)  $27.8^\circ$  (103),  $27.9^\circ$  (112),  $31.7^\circ$  (200),  $46.4^\circ$  (204/220),  $47.9^\circ$  (301),  $55.1^\circ$  (312/116),  $64.6^\circ$  (400/008),  $71.3^\circ$  (332/316) pikleri CIGSSe aittir. Molibden’e ait pikler (ICSD-643962)  $40.4^\circ$  (110) ve  $73.4^\circ$  (220)’de görülürken, Selenyum’a ait pikler (JCPDS 51-1389)  $29.7^\circ$  (100),  $42.2^\circ$  (110),  $43.5^\circ$  (102),  $68^\circ$  (202)’de görülmektedir.

MoSe<sub>2</sub> (JCPDS 29-0914) 27.8° (004), 40° (103), 42° (006), 56° (110) piklerinde gözlemlenmiştir. Değişen In/Ga oranlarıyla beraber CIGSSe<sub>2</sub> grafiğinde CIGSSe (200) ve Selenyum'a ait piklerde azalma meydana gelmiştir.



Şekil 2.10 CIGSSe1 örneğine ait XRD spektrumu



Şekil 2.11 CIGSSe2 örneğine ait XRD spektrumu



### **3. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BAKIR İNDİYUM GALYUM SÜLFÜR SELENYUM ( $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$ ) VE İNDİYUM SÜLFÜR ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) ÇOK KATMANLI EKLEM YAPISININ ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

#### **3.1 Giriş**

Kalkopirit bazlı güneş pillerinde en yüksek verimi CBD (kimyasal banyo biriktirme) yöntemiyle CdS tampon tabakası ile elde edilmesine rağmen, alternatif malzemelerin yanı sıra farklı biriktirme yöntemlerinin de var olan bu yöntemin yerini almasının birkaç nedeni vardır.

CdS'nin yüksek emme katsayısı ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) ve nispeten düşük enerji bant aralığı (2,4 eV), cihazın düşük dalga boyu bölgesindeki (<520 nm) spektral tepkisini sınırlar. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için, daha yüksek enerji bant aralığı ve/veya daha düşük emme katsayısına sahip bir tampon tabaka malzemesi gereklidir.

Gelecek vaat eden malzemelerin çoğu  $\text{In}_2\text{S}_3$ , Zn (O, S) ve (Zn, Mg) O'dir. Kimyasal banyo biriktirme, kesikli bir işlemdir ve bu nedenle bir üretim hattında uygulanması zordur. Ayrıca, sonraki vakum bazlı biriktirme için substrat kurumasını gerektiren ıslak bir kimyasal yöntemdir. CBD sırasında Cd-iyon içeren atıklar, yoğun biçimde dekontamine edilmesi veya geri dönüştürülmesi gereken atık birikir.

Bu çalışmanın amacı, ultrasonik sprej piroliz (USP) ile biriktirilen alternatif tampon  $\text{In}_2\text{S}_3$  ile CIGS emici tabakaları arasındaki arayüz oluşumunu anlamaktır.[30]

Bu anlayış, daha fazla verimlilik iyileştirmesi ve dolayısıyla sürdürülebilir ve uygun maliyetli güneş enerjisi üretimi amacıyla maliyet azaltma için temel sağlayacaktır.

### 3.2 Deneysel Çalışmalar

$\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$  emici tabaka, iki aşamalı kaplama işlemi ile molibden kaplı sodalı kireç camında üzerinde biriktirilmiştir. Bu işlemin ilk aşamasında, gereken ön çözelti kation kaynakları olarak bakır asetat ( $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), indiyum asetat ( $(\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ) ve galyum nitrat ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ), anyon kaynağı olarak da tioüre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) kullanılarak spray piroliz işlemi için gereken çözelti hazırlanmıştır. Çözücü olarak saf su (DIW) kullanılmıştır. İşlem  $250^\circ\text{C}$ 'de 48 pas, 48 kHz ve debisi 1ml/dk olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1 'de her iki CIGS örneğine ait stokiyometrik dağılım ve kaplama parametreleri verilmiştir. İkinci olarak ise Selenyumun yapıya dahil edilmesi amacıyla CIGS örnekleri sıcaklık kontrollü kuvarz tüp fırın içinde reaktif olarak tavlansmıştır. Selenizasyon işlemi her grafit kutu başına 20 mg selenyum kullanılarak  $560^\circ\text{C}$ 'de 10 dk ve  $^\circ\text{C}/\text{dk}=5$  koşullarında gerçekleşmiştir. Meydana getirilen CIGSSe yapısı ile çoklu eklem oluşturmak amacıyla tampon tabakası olarak spray piroliz yöntemiyle  $\text{In}_2\text{S}_3$  tabakası oluşturulmasına karar verilmiştir.  $\text{In}_2\text{S}_3$  ince film ön çözeltisi için indiyum derişimi 10mM ve sülfür derişimi 80 mM olmak üzere  $\text{InCl}_3$  (Sigma-Aldrich) ve  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (Sigma-Aldrich) kaynak olarak kullanılmıştır. Çözelti'de olarak %50 metanol ve %50 saf su kullanılmıştır.  $\text{In}_2\text{S}_3$  için spray kaplama koşulları  $300^\circ\text{C}$ , 50 pas ve 120 kHz'dir. Parametreler ayrıntılı olarak Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Belirtilen derişimlerde hazırlanan  $\text{InCl}_3$  ve tioüre sulu çözeltisi 24 saat boyunca karıştırılarak bileşiklerin tamamen çözünmesi sağlanır.

Çizelge 3.1 CIGS ince film kaplama parametreleri

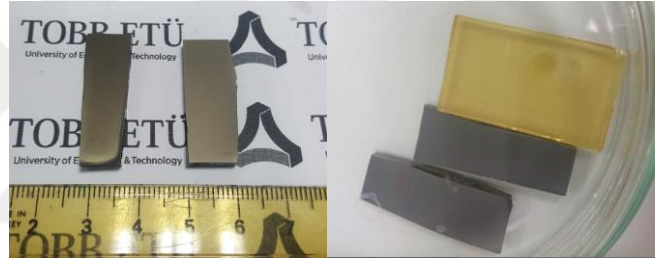
Molar Derişim (mM)			Sprey Parametreleri	
Kimyasal	CIGS 1	CIGS 2	Sıcaklık	250 °C
$\text{Cu}(\text{ac})_2$	9.0	9.0	Çözücü	Distile su
$\text{In}(\text{ac})_3$	6.0	7.0	Çözelti besleme hızı	1 ml/dk
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_2$	4.0	3.0	Frekans	48 kHz
Tioüre	20.0	20.0	Pas sayısı	48

Çizelge 3.2  $\text{In}_2\text{S}_3$  tampon katmanının kaplama parametreleri

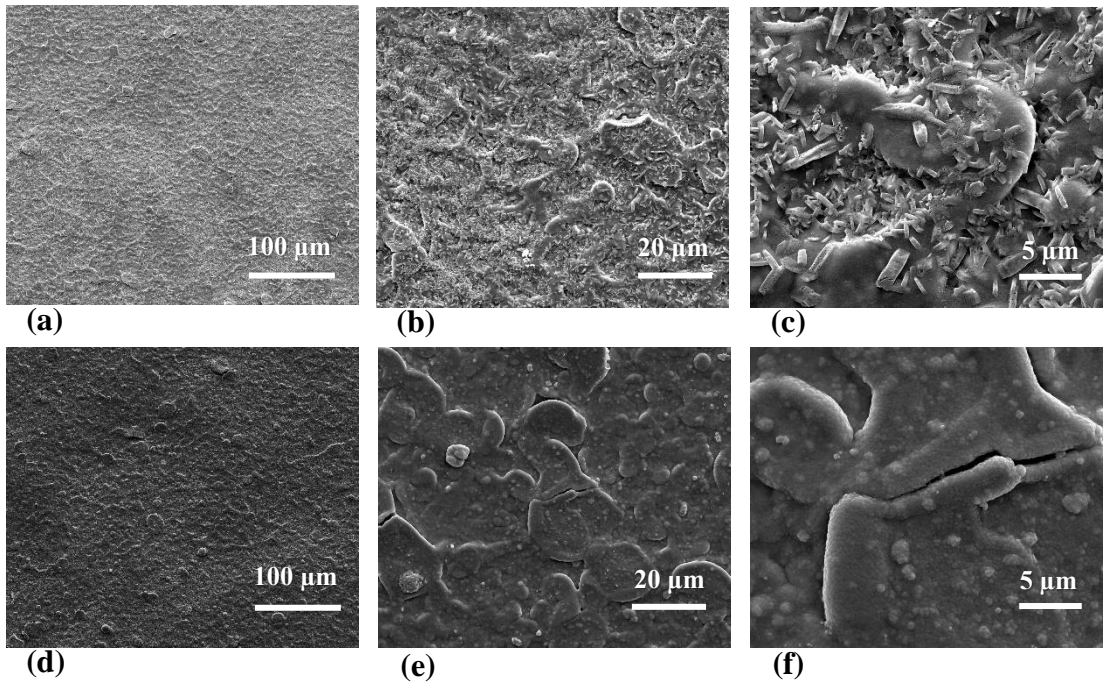
Kimyasal	Molar Derişim	Sprey Parametreleri	
$\text{InCl}_3$	10.0 mM	Sıcaklık	250 °C
		Çözücü	Distile su
Tiöüre	80.0 mM	Çözelti besleme hızı	1 ml/dk
		Frekans	120 kHz
		Pas sayısı	50

### 3.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Üretilen CIGS ve CIGSSe ince filmlerden çok katmanlı eklem yapısı oluşturulması amacıyla  $\text{In}_2\text{S}_3$  tabakası sprej piroliz yöntemiyle ile CIGS1 ve CIGS2 ile CIGSSe1 ve CIGSSe2 üzerine uygulanmıştır. Meydana gelen çoklu eklem yapısı üzerinde performans testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1 de  $\text{In}_2\text{S}_3$  kaplı CIGS ve CIGSSe ile InS kaplı düz cam örnekleri görülmektedir.



Şekil 3.1 Sprej piroliz ile  $\text{In}_2\text{S}_3$  kaplanan örneklere ait fotoğraf

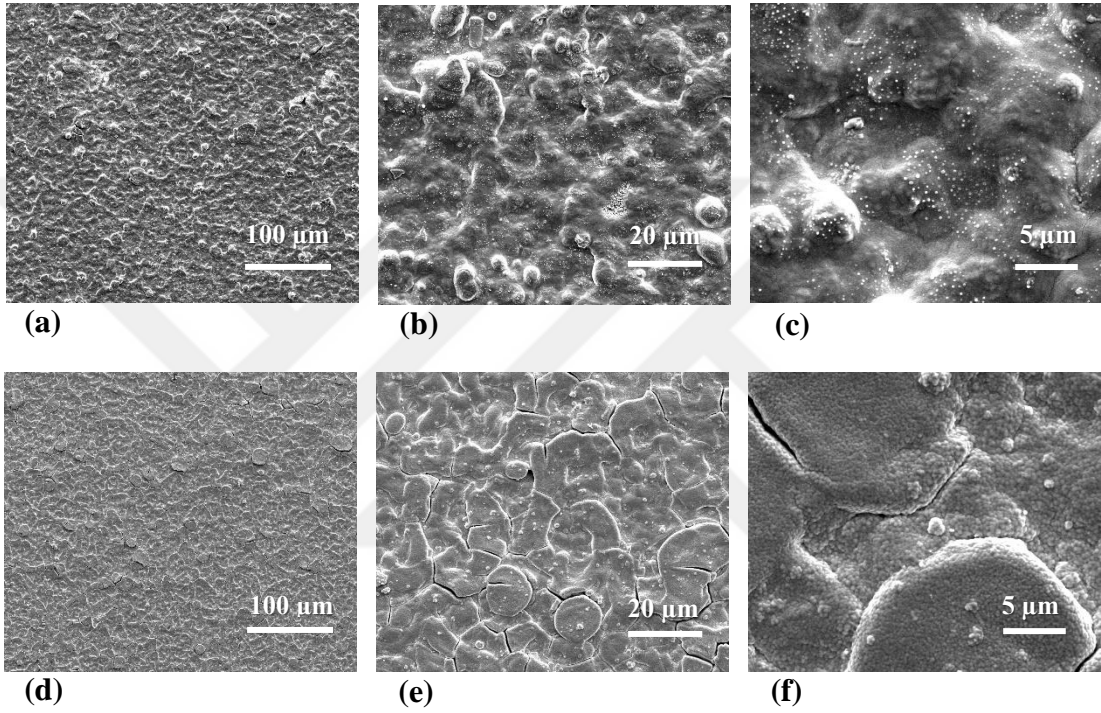


Şekil 3.2. (a), (b), (c) CIGS1/InS örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) CIGS2/InS örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri



Çizelge 3.3 Sprey piroliz ile kaplanan CIGS1/InS ve CIGS2/InS örneklerinin EDS analizi

EDS analiz sonuçları					
Malzeme	Element yüzdesi (%)				
	Cu	In	Ga	S	O
CIGS1 /InS	14.71	30.18	0.65	50.48	1.68
CIGS2/ InS	12.36	60.61	0.27	26.07	0.34

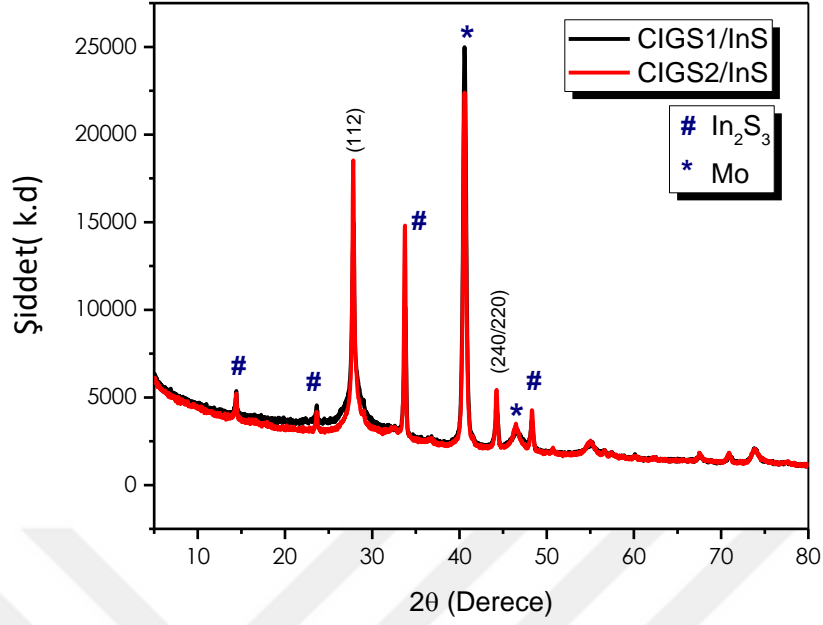


Şekil 3.3. (a), (b), (c) CIGSSe1/InS örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri, (d), (e), (f) CIGSSe2/InS örneğine ait SEM yüzey alanı görüntüleri

Çizelge 3.4 Sprey piroliz ile kaplanan CIGSSe1/InS ve CIGSSe2/InS örneklerinin EDS analizi

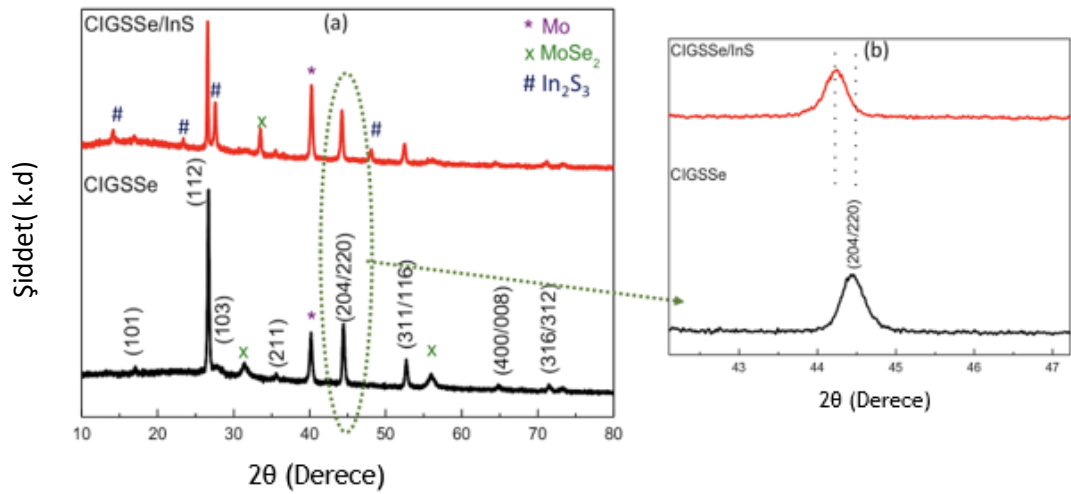
EDS analiz sonuçları					
Malzeme	Element yüzdesi (%)				
	Cu	In	Ga	S	Se
CIGSSe1 /InS	9.54	33.03	2.66	52.93	1.83
CIGSSe2/ InS	12.98	30.28	3.51	52.78	0.45





Şekil 3.4 CIGS1/InS ve CIGS2/InS örneklerine ait XRD spektrumu

Şekil 3.5 selenleme yapıldıktan ve indiyum sülfür kaplandıktan sonra örneklerin XRD spektralarını göstermektedir. Burada dikkat çeken hususlar; CIGSSe örneklerin kalkoprit yapıya sahip olması (XRD spektrası üzerinde düzlemler işaretlenmiştir), indiyum sülfür kaplandıktan sonra örneklerde bu yapıya ait piklerin saptandığı, selenleme sonrası örneklerde MoSe<sub>2</sub> tabakasının da oluştuğu ve son olarak şekilde gösterildiği üzere indiyum sülfür kaplandıktan sonra bazı piklerde kaymaların olduğu.



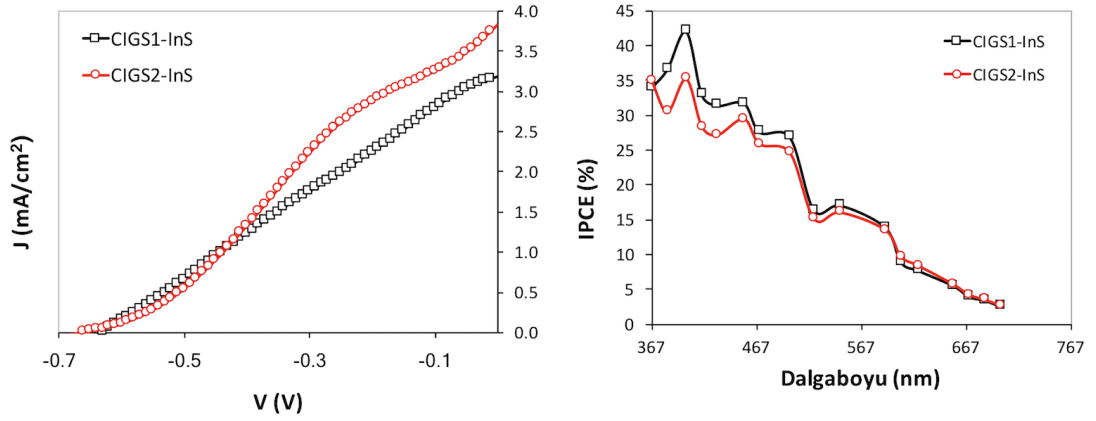
Şekil 3.5 CIGSSe ve CIGSSe/InS örneklerin XRD spektraları

CIGS ve CIGSSe soğurucu tabakaların üzerlerine InS tampon tabakasının büyütülmesi ile güneş pili meydana getirilmektedir. Meydana getirilen güneş pillerinin fotovoltaiik performansı ve güneş enerjisinden hidrojen üretebilme başka bir deyişle güneş enerjisini depolayabilme kapasiteleri ölçülmüştür. Şekil 8 ve Şekil 9'da CIGS/InS ve CIGSSe/InS heteroeklemlerin fotoelektrokimyasal güneş pili (photoelectrochemical solar cell) PEC-SC performansları incelenmiştir. PEC-SC ölçümleri kuvars aydınlatma pencereleli hücre içinde üç elektrot konfigürasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında çalışma elektrotu olarak CIGS/InS ve CIGSSe/InS örnekler, referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platinyum, elektrolit solüsyonu olarak da 0.05 M Na<sub>2</sub>S ve 0.95 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Foto-akım yoğunluğu-potansiyel ölçümleri karanlıkta ve 1-güneş (AM 1.5 standardında) aydınlanma altında ve ayrıca monokromatik ışık kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 3.6 'de CIGS1/InS ve CIGS2/InS örneklerinin akım yoğunluğu-potansiyel (J-V) ve IPCE J-V grafikleri görülmektedir. J-V ölçümleri yukarıda belirtilen koşullar kullanılarak elektrokimyasal olarak ölçülmüştür. Kuantum verimi olarak da adlandırılan IPCE (incident photon to current efficiency) ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\begin{aligned} \text{IPCE}(\lambda) &= \text{EQE}(\lambda) = \frac{\text{electrons/cm}^2/\text{s}}{\text{photons/cm}^2/\text{s}} \\ &= \frac{|j_{ph}(\text{mA/cm}^2)| \times 1239.8(\text{V} \times \text{nm})}{P_{\text{mono}}(\text{mW/cm}^2) \times \lambda(\text{nm})} \end{aligned}$$

burada J<sub>ph</sub> aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları arasındaki fark, P<sub>mono</sub> monokromatik ışığın güç yoğunluğu, λ ise dalgaboyudur.

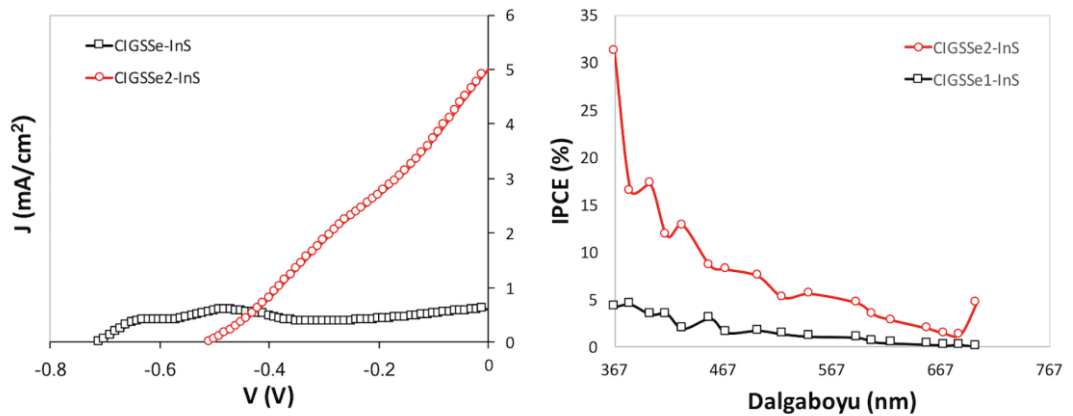


Şekil 3.6 CIGS/InS heteroeklem güneş pillerinin J-V ve IPCE-Dalga boyu grafikleri

Şekil 3.6’da görüldüğü üzere CIGS2 örneğinin kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ )  $3.83 \text{ mA/cm}^2$  olup bu değer CIGS1 örneğinkinden ( $3.19 \text{ mA/cm}^2$ ) daha fazladır. Her iki örneğin açık devre potansiyelleri ( $V_{oc}$ ) ise birbirlerine oldukça yakındır ( $V_{oc-CIGS1}=0.63 \text{ V}$ ,  $V_{oc-CIGS2}=0.67 \text{ V}$ ). J-V grafiğinden görüldüğü üzere CIGS/InS fotovoltaik aygıtın parasitik direnç kayıpları oldukça fazladır. Başka bir deyişle doluluk oranları (FF) düşüktür ( $FF_{CIGS1}=\% 26.4$ ,  $FF_{CIGS2}=\% 26.2$ ).

CIGS/InS heteroeklemi kullanılarak oluşturulan PEC-SC ölçümlerinin maksimum IPCE değeri  $400 \text{ nm}$ ’de CIGS1 için  $\% 42$  ve CIGS2 için  $\% 35$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.7’de ise selenizasyon sonrası meydana gelen CIGSSe1/InS ve CIGSSe2/InS heteroeklemlerin PEC-SC ölçümleri J-V ve IPCE-Dalga boyu grafikleri ile verilmiştir.



Şekil 3.7 CIGSSe/InS heteroeklem güneş pillerinin J-V ve IPCE-Dalga boyu grafikleri

Şekil 3.7’de görüldüğü üzere selenizasyon sonrası CIGS örneklerde farklı şekillerde akım değişimleri gözlemlenmiştir. CIGSSe1 örneğinin akım yoğunluğu azalırken CIGSSe2 örneğinde artış olmuştur. CIGSSe1 örneğinde açık devre potansiyeli artarken CIGSSe2 örneğinde azalma görülmüştür. Verim değeri incelendiğinde ise selenizasyon sonrası her iki örnekte de düşüş gözlenmiştir. CIGSSe1 örneğinde överim düşüşü oldukça fazladır. Selenizasyon sonrası kristal boyutunun arttığı ve sülfürlü bileşiklere nazaran selenli bileşiklerin fotovoltaik özelliklerinin daha iyi olduğu bilinmektedir. Ancak karşılaştığımız performans düşüşünün iki temel sebebi olabilir. Bunlardan ilki selenizasyon sonrası yüzeye bakırın çıkması ve  $Cu_xS$  fazlarının oluşmasıdır. Bu durumu gidermek için literatürde sıklıkla kullanılan yöntem KCN ile dağlama yapılmasıdır. Ancak KCN oldukça toksin olup bu işlem gerekmedikçe yapılmamalıdır. Diğer sebebi ise molibden katmanının hemen üstünde  $MoSe_2$  tabakasının oluşmasıdır ki XRD sonuçlarında da  $MoSe_2$  piklerine rastlanmıştır. Güneş pili oluşturmak üzere molibdenden kontak alınması gerekmektedir. Yüzeyde oluşan  $MoSe_2$  tabakası ise kontak alımını oldukça zorlaştırmaktadır. Sonuç olarak bu durum güneş pilinden toplanan akımı düşürmektedir.

Sonuç olarak spreylendirme yöntemi kullanılarak CIGS/InS ve CIGSSe/InS yapılı güneş pilleri oluşturulmuş bu pillerin morfolojik, yapısal ve fotoelektrokimyasal özellikleri test edilmiş ve CIGS/InS güneş pilleri için IPCE- 400 nm’ de % 42 verim elde edilmiştir.

## 4. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ALTTAN AYDINLATMALI KONFIGÜRASYONDA BAKIR İNDİYUM GALYUM SÜLFÜR ( $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ) İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

### 4.1 Giriş

Çeşitli fotovoltaik cihazlar arasında  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$  (CIGS) ince film güneş pilleri, yüksek güneş - elektrik dönüşüm verimi, güvenilirliği ve kararlılığı gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir. Geleneksel CIGS ince film güneş pilleri için, bir CIGS emici tabaka metal bir Mo arka elektrotlu bir cam alt tabaka üzerinde sentezlenir. Bununla birlikte, CIGS güneş pillerinin tandem ya da alttan aydınlatmalı konfigürasyonu göz önüne alındığında, CIGS tabakasının, florine katkılı kalay oksit (FTO) ya da indiyum kalay oksit (ITO) camı gibi şeffaf bir iletken cam substrat üzerinde imal edilmesi gerekir. [27]

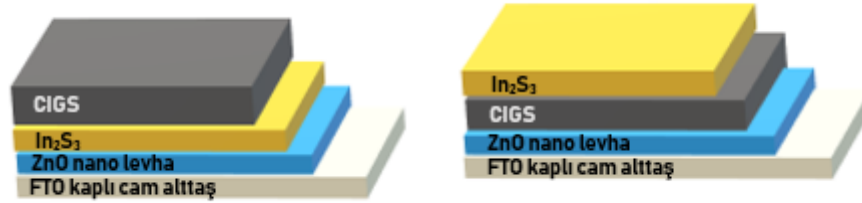
Cam üzerine kaplanmış iletken bir tabaka türüne bağlı olarak, CIGS filmin yapısal ve / veya elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Örneğin, CIGS ve Mo katmanlarının arayüzey bölgesinde oluşan  $\text{MoSe}_2$ 'nin, CIGS / Mo arayüzünde elektriksel yarı ohmik temas ve mekanik yapışma sağladığı için yararlı olduğu görülmüştür fakat bununla birlikte çok kalın  $\text{MoSe}_2$  katmanının güneş pili operasyonunda  $\text{MoSe}_2$ 'nin direnci genellikle yüksek olmasından dolayı zararlı bir rol oynamaktadır.

Bir Mo tabakası yokluğunda iletken bir cam substrat üzerinde büyütülen CIGS filminin, farklı katmanlarla kombinasyonu ile birlikte üretilmesi sonucunda elde edilen güneş pili yapısı, güneş pili performansında Mo kaplı cam ile karşılaştırılabilir olduğu rapor edilmiştir.

Bu çalışmada, alttan aydınlatma konfigürasyonunun üretimi çalışılmıştır. Oluşturulan konfigürasyonda FTO kaplı cam üzerine öncelikle kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi ile ZnO büyütülmüştür. [28] Daha sonra üzerine spreyci piroliz yöntemi ile değişen konfigürasyonlar ile  $\text{In}_2\text{S}_3$  ve CIGS tabakaları kaplanmıştır.

## 4.2 Deneysel Çalışmalar

Altan aydınlatmalı konfigürasyonun üretimi öncelikle FTO kaplı cam üzerine kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi ile ZnO büyütülmüş ve daha sonra değişen sırasıyla üzerine sprej piroliz yöntemi  $\text{In}_2\text{S}_3$  ve CIGS tabakaları uygulanmıştır. (Şekil4.1)



Şekil 4.1 Altan aydınlatmalı ince film CIGS konfigürasyonları

CBD yöntemi ile ZnO büyütülmeden önce FTO kaplı camların yüzeyi temizlenmiş ve kimyasal modifikasyon yapılmıştır. Kimyasal modifikasyon aseton ve 2-propanol ile temizlenen FTO kaplı camların 3 dk boyunca 60 mL 2-propanol ve 40 mL, 1.0M sulu potasyum hidroksit (KOH) karışımı içinde ultrasonik edilmesini takiben de-iyonize su ile yıkanması ve 10 dk boyunca yine de-iyonize su içinde ultasonik banyoda temizlenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Yüzey işleminden hemen sonra ZnO kaplanması için, örnekler 4.8 pH değerinde sahip, 1.0M üre ve 0.05M çinko asetat dihidrat ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sulu çözeltisi içine dik olarak daldırılmıştır. pH ayarlaması asetik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. [29] 3 saat boyunca 80 °C’de solüsyon içinde bekletilen örnekler ZnO oluşumunun tamamlanması için 30 dk boyunca 300 °C’de atmosferik koşullarda kalsine edilmiştir. Sonunda pH= 4,8 olan ZnO NS nanoyapılı ince filmi elde edilmiştir.

$\text{In}_2\text{S}_3$  tabakası 10.0 mM  $\text{InCl}_3$  ve 80.0 mM  $\text{Tioüre}$  sulu çözeltisi hazırlanarak 250 °C’de CBD yöntemi ile üzerinde ZnO büyütülen örnekler üzerine basılmıştır. Sprej piroliz işlemi sırasında Çizelge 4.1’de gösterildiği üzere 1 ml/dk çözelti besleme hızı, 120 kHz frekanslı sprej başlığı ve 20 pas parametreleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tampon katmanının kaplama parametreleri

Kimyasal	Molar Derişim	Sprey Parametreleri	
		InCl <sub>3</sub>	10.0 mM
		Çözücü	%50 metanol + %50 distile su
Tioüre	80.0 mM	Çözelti besleme hızı	1 ml/dk
		Frekans	120 kHz
		Pas sayısı	20

Son olarak ZnO-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kaplı örneklerin üzerine CIGS tabakası kaplamak için çizelge 4.2'de ayrıntılı olarak verildiği şekilde CIGS1 örnek parametreleri kullanılmıştır.

Sprey piroliz 350 °C'de 9.0 mM Cu(Ac)<sub>2</sub>, 6.0 mM In(Ac)<sub>3</sub>, 4.0mM Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 20.0 mM Tioüre ve çözelti olarak distile su kullanılarak 1 ml/dk çözelti besleme hızında, 48 kHz frekanslı başlık ile 5, 10 ve 24 pas olacak şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

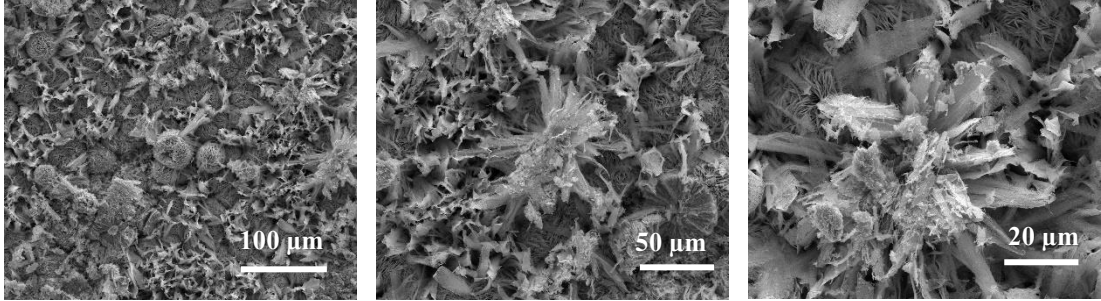
Sprey işleminde, 1 pas örneğin tamamının spreyl başlığının bir kez üzerinden geçmesi ile sağlanmaktadır. Başka deyişle pas sayısının artması ile örnek üzerine daha fazla solüsyon yollanmakta böylece daha kalın kaplamalar üretilmektedir.

Çizelge 4.2 CIGS ince film kaplama parametreleri

Molar Derişim (mM)		Sprey Parametreleri	
<b>Kimyasal</b>	<b>CIGS 1</b>	Sıcaklık	350 °C
Cu(ac) <sub>2</sub>	9.0	Çözücü	Distile su
In(ac) <sub>3</sub>	6.0	Çözelti besleme hızı	1 ml/dk
Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.0	Frekans	48 kHz
Tioüre	20.0	Pas sayısı	5/10/24

### 4.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 4.2’de üretilen ZnO nano-levhaların SEM imajı da verilmiştir. Burada görüldüğü üzere ZnO alttaş üzerinde 50 ile 100 nm arası kalınlıkta levhalar halinde büyümüştür.



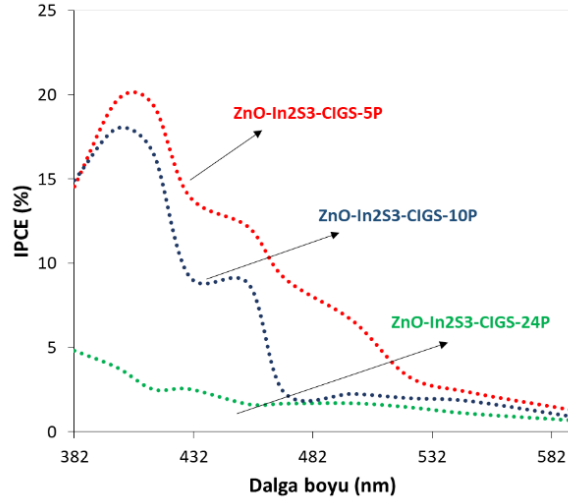
Şekil 4.2 Alttaan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen ZnO nano levhanın SEM görüntüsü

Çizelge 4.3 Alttaan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen ZnO nano levhanın EDS analizi

EDS analiz sonuçları		
Malzeme	Element yüzdesi (%)	
	Zn	O
ZnO NS pH=4.8	84.56	15.44

Hazırlanan güneş pili konfigürasyonlarının foto-duyarlılıklarını test etmek amacıyla fotoelektrokimyasal güneş pili (PEC-SC) performansları ölçülmüştür. Böylelikle hem katı eklem güneş pilleri oluşturulmadan önce fotovoltajik parametreler incelenebilmiş hem de CIGS/InS yapıların güneş enerjisinden hidrojen üretebilme başka bir deyişle güneş enerjisini depolayabilme kapasiteleri araştırılmıştır. PEC-SC ölçümleri kuvars aydınlatma pencereci hücre içinde üç elektrot konfigürasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platin, elektrolit solüsyonu olarak da 0.05 M Na<sub>2</sub>S ve 0.95 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Foto-akım yoğunluğu-potansiyel ölçümleri karanlıkta ve 1-güneş (AM 1.5 standardında) aydınlanma altında ve ayrıca monokromatik ışık kullanılarak yapılmıştır.





Şekil 4.3 Sprey piroliz yöntemi ile üretilen Cam-FTO-ZnO-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CIGS alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunun kuantum veriminin dalga boyu ile değişim grafiği

Şekil 4.3'te farklı pas sayılarında CIGS kaplanan Cam-FTO-ZnO-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CIGS örneklerinin kuantum verimleri (IPCE) görülmektedir. Kuantum verimi olarak da adlandırılan IPCE (incident photon to current efficiency) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

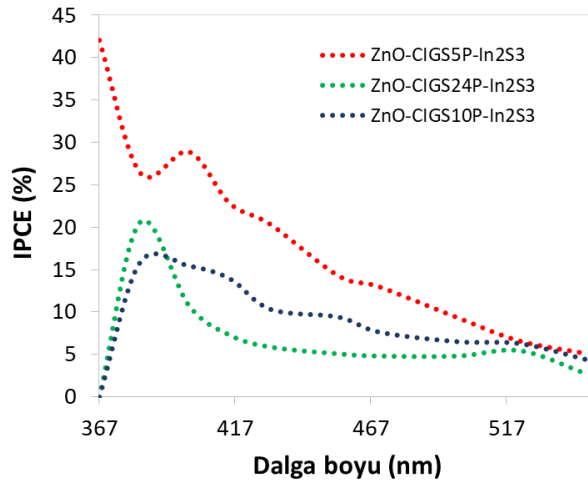
$$\begin{aligned}
 \text{IPCE}(\lambda) &= \text{EQE}(\lambda) = \frac{\text{electrons/cm}^2/\text{s}}{\text{photons/cm}^2/\text{s}} \\
 &= \frac{|j_{ph}(\text{mA/cm}^2)| \times 1239.8(\text{V} \times \text{nm})}{P_{\text{mono}}(\text{mW/cm}^2) \times \lambda(\text{nm})}
 \end{aligned}$$

burada  $J_{ph}$  aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları arasındaki fark,  $P_{\text{mono}}$  monokromatik ışığın güç yoğunluğu,  $\lambda$  ise dalgaboyudur.

Yapılan ölçümler ile 24 pas kaplanan CIGS örneğinin aydınlık akım yoğunluğu diğerlerine kıyasla çok daha fazla olmasına rağmen karanlık akım yoğunluğu da saptanmasından dolayı foto-duyarlılıkları oldukça azdır. Bu yüzden maksimum %5 civarında kuantum verimi elde edilmiştir. Bu durum karşısında CIGS kalınlığının azaltılması çalışmaları yapılarak pas sayısı 10 ve 5 olacak şekilde örnekler hazırlanmıştır.

Şekil 4.3'te görüldüğü üzere bu örnekler 10 pas CIGS kaplanan örneğe kıyasla daha fazla foto-akım jenerasyonu sağlamıştır. ZnO-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CIGS (5 Pas) yapısı için 430 nm 'de %20 verim değeri saptanmıştır.

Literatürde ters konfigürasyon olarak bilinen TCO kaplı cam üzerine p-tipi soğurucu tabakanın daha sonra ise n-tipi tampon veya pencere tabakası olarak bilinen tabakanın büyütülmesi ve alttan (yani alttaş tarından) aydınlatma ile oluşturulan güneş pili konfigürasyonu çok sık olmamakla birlikte çalışılmaktadır. Bu nedenle ters konfigürasyon olarak adlandırdığımız TCO-ZnO-CIGS-InS yapısı çalışılmıştır. Bu yapıda aydınlanma yönü TCO tabakasının kaplı olduğu cam kısmıdır. İşlem basamakları; özetlendiği üzere öncelikle ZnO nano-levhalar FTO kaplı cam üzerine büyütülmüş, daha sonra bu yapılar üzerine 5, 10 ve 24 pas CIGS basılmış ve en son olarak da 10 pas InS katmanı basılarak güneş pili konfigürasyonu tamamlanmıştır. Şekil 4.4'te görüldüğü üzere ters konfigürasyonda 5 pas CIGS basılmış örneklerin kuantum verimleri diğer örneklere kıyasla daha iyidir. ZnO-5 pas CIGS-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> örneği 367 nm'de %42 kuantum verimine sahiptir.



Şekil 4.4 Sprey piroliz yöntemi ile üretilen Cam-FTO-ZnO-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CIGS alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunun kuantum veriminin dalga boyu ile değişim grafiği

## **5. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BAKIR İNDİYUM GALYUM SÜLFÜR SELENYUM ( $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$ ) BİLEŞİMİNİN ÖN ÇÖZELTİ KAYNAĞININ DEĞİŞTİRİLMESİ VE SODYUM KATKISININ FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANS ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

### **5.1 Giriş**

$\text{MoSe}_2$ , yüksek sıcaklıkta ( $500^\circ\text{C}$ ) selenizasyon işlemi sırasında molibden teması ile CIGS absorblayıcı tabaka arasında oluşan bir arayüzdür. Selenyum, Mo geri teması ile yayılır ve selenizasyon süreci boyunca  $\text{MoSe}_2$ 'nin oluşması için reaksiyona girer.  $\text{MoSe}_2$  katmanları, Mo ve CIGS arasındaki yapışmayı geliştiren, sütun yapılı ve kafes aralıklı polikristal tanelerden oluşur. Bunun yerine  $\text{MoSe}_2$ , elektronların ve boşlukların rekombinasyonunu engelleyebilen ve bir arka yüzey alanı oluşturan CIGS absorblayıcı tabakadan (1.41 eV) daha geniş bir bant aralığına sahiptir.  $\text{MoSe}_2$  tabakasını içeren CIGS / Mo hetero teması, düşük sıcaklıkta karanlık I-V ölçümünün değerlendirilmesiyle olumlu ohmik tip bir temasa yol açar. Arayüz katmanı olmadan, Mo / CIGS kontağında bir Schottky teması oluşturulacak ve direnç kayıplarında önemli bir soruna neden olacaktır. Bununla birlikte, aşırı  $\text{MoSe}_2$  oluşumu, filmin bozulmasına ve  $\text{MoSe}_2$ 'nin yüksek direncine bağlı olarak, tamamlanmış CIGS güneş pillerinin Voc ve FF'leri üzerinde olumsuz etkiye neden olabilir.

Bu nedenle, Mo / CIGS arasında iyi yapışma ve elektrik teması sağlamak için 100 nm ile 200nm arasında belirli bir  $\text{MoSe}_2$  kalınlığı aralığı gerekir.  $\text{MoSe}_2$  katmanının kalınlığı, kaplama koşulları, Mo katmanında kalan gerilme, bariyer katmanının yapısı ve selenizasyon gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir.

Mo kristallerinin kalitesi kaplamanın gücüyle artar, böylece Mo geri temas direncini azaltır. Kaplamanın gücü arttıkça,  $\text{MoSe}_2$ 'nin kalınlığı da artar. Bunun nedeni, kaplama gücündeki artışın, kübik kristal yapıdaki Mo'nun bir altıgen kristal yapı olan  $\text{MoSe}_2$  katmanına dönüşmesini kolaylaştıran Mo'nun (110) ve (211) eksenlerindeki kırınım yoğunluğu ve kristalliği arttırmasıdır.

İyi kristalleşmiş bir CIGS absorblayıcı tabaka için selenizasyon işlemi en az 500 ° C veya daha yüksek bir işlem sıcaklığı gerektirir. Bununla birlikte, yüksek işlem sıcaklığında, MoSe<sub>2</sub> katmanının kalınlığı önemli ölçüde artacaktır. MoSe<sub>2</sub>'nin kalınlığını azaltmak için işlem sıcaklığı düşürülürse, emici tabakanın (elektriksel özellikler) bozulması meydana gelir. Belirtilen kalınlığı etkileyen faktörlerin yanı sıra, sodyum (Na), MoSe<sub>2</sub> tabakasının oluşumunu kontrol etmede baskın faktör olabilir. Na içeriği yüksek tutulduğunda, Na<sub>2</sub>Sex oluşturmak için CIGS katmanındaki tane sınırlarını pasifleştirmektedir; Böylece, daha az Se atomu Mo ile reaksiyona girebilir ve bu MoSe<sub>2</sub> oluşumunu geciktirir. Bu kalınlık etkileme faktörlerinin karşılaştırılmasıyla, bariyer tabakası, MoSe<sub>2</sub>'nin kalınlığını kontrol etmenin en etkili yöntemi olarak görüldü ve bu da hücre performansı üzerindeki olumsuz etkiyi en aza indirirken sodyum (Na) difüzyonuna izin verdi.

Özellikle Na'nin varlığının, CIGS güneş pilinin performansını arttıracığı yaygın olarak kabul edilmektedir. CIGS absorpsiyon katmanına eklenen %0,1 civarında bir Na ilavesi dahi açık devre voltajını (Voc) ve doldurma faktörünü (FF) önemli ölçüde iyileştirebilir.

CIGS solar hücrelerini Na dopingli ve Na doping olmadan karşılaştırarak, Na dopinginin CIGS solar hücrelerinde hem FF hem de Voc'u yaklaşık %20 arttırabildiği bulunmuştur. Bu nedenle, dönüşüm verimliliği %50'ye kadar arttırılabilir. Na'nın, CIGS kristalinin büyümesini destekleyen ve dolayısıyla hücre performansını geliştirdiği, CIGS kristalinin tane sınırlarında Na<sub>2</sub>Se bileşiği olarak bulunduğu inanılmaktadır.

Bunların yanısıra yapıya girmesi beklenen orandan fazla miktarda Cu girmesiyle beraber yapıya yeterince giremeyen Ga ve S oranlarının yapılan analizlerle belirlenmesi üzerine ortaya çıkan sorunu çözebilmek ve değerleri ideal oranlara çekebilmek amacıyla bakır kaynağı olarak kullanılan Cu(Ac)<sub>2</sub> değiştirilerek yerine Cu(NO)<sub>3</sub> kullanılmasına karar verilmiştir. Yine bu nedenle MoSe<sub>2</sub> tabakasının kalınlığı azaltmak için kullanılacak olan sodyum kaynağı da Na(NO)<sub>3</sub> olarak belirlenmiştir.

## 5.2 Deneysel Çalışmalar

$\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$  emici tabaka, iki aşamalı kaplama işlemi ile 2 cm x 1 cm molibden kaplı sodalı kireç camında üzerinde biriktirilmiştir. İnce filmlerin üretiminde Sonotek firmasına ait spreyl piroliz cihazı kullanılmıştır.

Spreyl piroliz işlemi için gereken ön çözelti katyon kaynakları olarak bakır nitrat ( $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ ), indiyum asetat ( $(\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3)$ ) ve galyum nitrat ( $(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3)$ ), anyon kaynağı olarak da tioüre ( $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ ) ve katkı maddesi olarak da sodyum nitrat ( $(\text{Na}(\text{NO}_3))$ ) kullanılarak hazırlanmıştır. Çözücü olarak her bir spreyl piroliz işlemi için hacimce %75 distile su (DIW) ve %25 metanol olmak üzere toplam 50 mL solüsyon hazırlanmıştır.

Çizelge 5.1 Sodyum katkılı CIGS filmlerin spreyl pirolizinde kullanılan solüsyon molariteleri

Malzeme	Sembol	Molar Oran (mM)
Bakır Nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9.0
İndiyum Asetat	$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	7.0
Galyum Nitrat	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$	3.0
Tioüre	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	27.0
Sodyum Nitrat	$\text{NaNO}_3$	3.0

Hazırlanan çözelti 10 dakika ultrasonik karıştırıcıda ve daha sonra kullanılabilecek kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. En son aşamada ise çözelti kullanılmadan önce 10 dakika daha ultrasonik karıştırıcıda karıştırılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Ayrıca işlem sıcaklığı  $250^\circ\text{C}$ 'den  $350^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılmıştır. Buradaki amaç kristallenmeyi arttırmaktır.

Çizelge 5.2 Sprey piroliz yöntemi ile CIGS ince film kaplama parametreleri

<b>Kaplama Parametreleri</b>	
<b>Sıcaklık</b>	350 °C
<b>Çözücü</b>	%75 Distile su + %25 metanol
<b>Çözelti besleme hızı</b>	1 ml/dk
<b>Frekans</b>	48 kHz
<b>Pas sayısı</b>	48

İkinci olarak ise Selenyumun yapıya dahil edilmesi amacıyla CIGS örnekleri sıcaklık kontrollü kuvarz tüp fırın içinde reaktif olarak tavlannmıştır. Selenizasyon işlemi her grafit kutu başına 20 mg selenyum kullanılarak 560°C’de 10 dk ve °C/dk= 5 koşullarında gerçekleşmiştir.

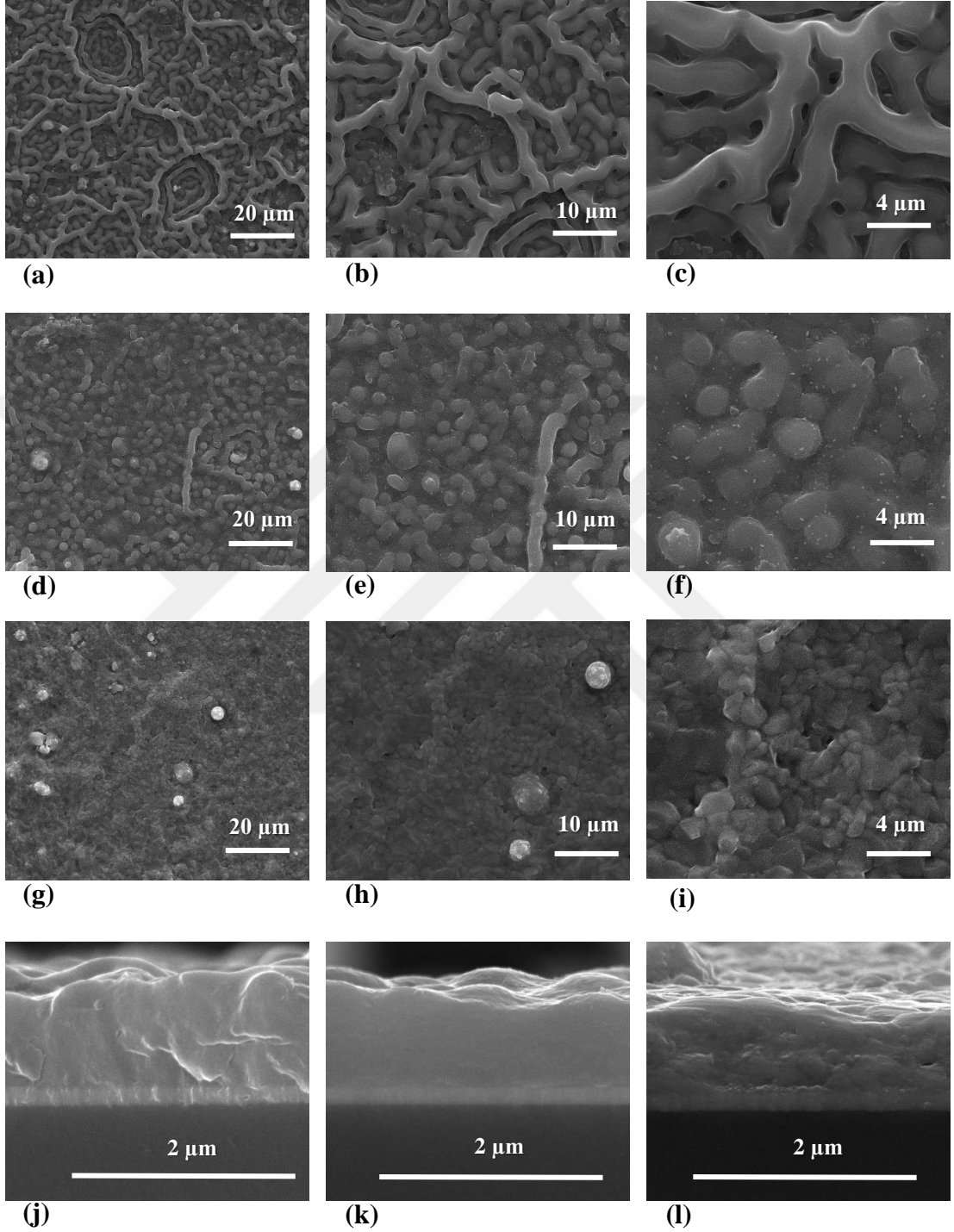
Meydana getirilen CIGSSe yapısı ile çoklu eklem oluşturmak amacıyla tampon tabakası olarak sprej piroliz yöntemiyle In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tabakası oluşturulmasına karar verilmiştir. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ince film ön çözeltisi için indiyum derişimi 10mM ve sülfür derişimi 80mM olmak üzere InCl<sub>3</sub> ve CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S kaynak olarak kullanılmıştır.

Çözelti olarak %50 metanol ve %50 distile su kullanılmıştır. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> için sprej kaplama koşulları 300°C, 10 pas ve 120 kHz’dir. Parametreler ayrıntılı olarak Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Belirtilen derişimlerde hazırlanan InCl<sub>3</sub> ve tioüre sulu çözeltisi 24 saat boyunca karıştırılarak bileşiklerin tamamen çözünmesi sağlanır.

Çizelge 5.3 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tampon katmanının kaplama parametreleri

<b>Kimyasal</b>	<b>Molar Derişim</b>	<b>Sprej Parametreleri</b>	
InCl <sub>3</sub>	10.0 mM	<b>Sıcaklık</b>	300 °C
		<b>Çözücü</b>	%50 metanol + %50 distile su
Tioüre	80.0 mM	<b>Çözelti besleme hızı</b>	1 ml/dk
		<b>Frekans</b>	120 kHz
		<b>Pas sayısı</b>	10

### 5.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma



Şekil 5.1. (a), (b), (c) Değıştirilen kaynak çözeltili CIGS, (d), (e), (f) Sodyum katkılı CIGS, (g), (h), (i) Selenlenmiş ve sodyum katkılı CIGS örneklerinin SEM yüzey görüntüleri, (j) Değıştirilen kaynak çözeltili CIGS örneğinin kesit alanı görüntüsü, (k) Sodyum katkılı CIGS örneğinin kesit alanı görüntüsü, (l) Selenlenmiş ve sodyum katkılı CIGS örneklerinin SEM kesit alanı görüntüsü

Şekil 5.1’de 350 °C’de molibden kaplı cam üzerine basılan sodyum katkısız CIGS filmlerin yüzey ve kesit alanı görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler bir önceki raporda sunulan 250°C’de molibden kaplı cam üzerine basılan CIGS filmlerin görüntülerine nazaran daha fazla ip şeklinde görünüme sahiptir.

Başka bir deyişle yüzey daha pürüzlüdür. Şekil 5.1’de görülen kesti alanı SEM imajından CIGS filmlerin yaklaşık 2 µm olduğu saptanmıştır.

Çizelge 5.1’de verilen stokiyometride sodyum katkılı CIGS, molibden kaplı camlar üzerine kaplanarak fotovoltaiik performansın artırılması hedeflenmiştir. Şekil 5.1’de katkılı örneklerin yüzey ve kesit alanı SEM görüntüleri verilmiştir. Morfolojinin içinde sodyum katkılı olmayan örneklere göre yüzey topografisinin sodyum katkılı örneğe göre farklı olduğu görülmektedir. Yüzey ipsi veya ağsı yapıdan küresel topraklanmaların olduğu bir yapıya dönüşmüştür. Örnek kalınlığında ise kayda değer bir değişim saptanmamıştır.

Sprey piroliz yöntemi ile sodyum katkılı olarak üretilen CIGS filmler 560 °C’de 10 dk selenyum atmosferinde tavlansarak yapının CIGSNa/Se filmlere dönüşmesi sağlanmıştır. Şekil 5.1’de görüldüğü üzere selenizasyon işleminden sonra yüzey daha az pürülü hale gelip taneler büyüyerek belirgin hale gelmiştir. Yüzeyde belirgin çatlaklara veya boşluklara rastlanmamıştır.

Çizelge 5.4 EDS analiz sonuçları

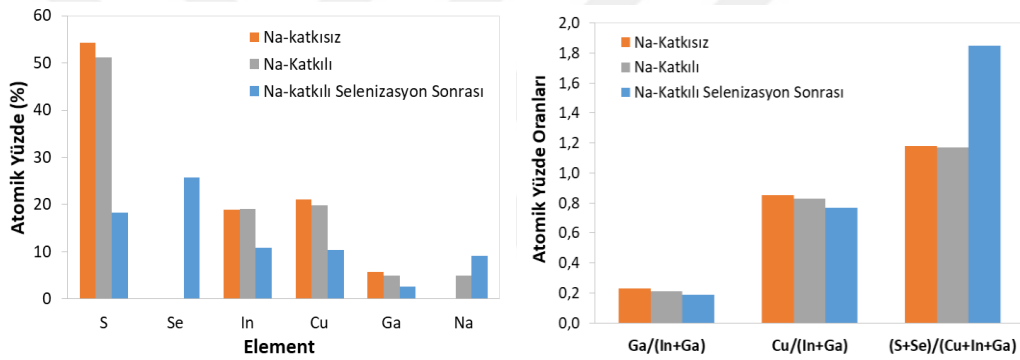
EDS analiz sonuçları									
Örnekler	Element yüzdesi (%)					Sonuçlar	Ga/ [In+Ga]	Cu/ [In+Ga]	S/ [Cu+In+Ga]
	Cu	In	Ga	S	Na				
CIGS	21.06	18.99	5.72	54.23	-	Teorik	0.4	0.9	1
						Uygulama	0.234	0.85	1.18
CIGSNa	19.89	19.00	4.96	51.18	4.97	Teorik	0.3	0.9	1
						Uygulama	0.21	0.83	1.17

Çizelge 5.4’de yine sodyum katkılanmamış ve 350 °C’de molibden kaplı cam üzerine basılan CIGS filmlerin EDS spektraları ve elementlerin atomik yüzdelelerini gösteren tablo verilmiştir.



Şekil 5.1'den anlaşılacağı üzere CIGS örneğinde yapıya daha önceki denemelerimize kıyasla daha fazla sülfür eklenmesi başarılmıştır. Başka bir deyişle  $S/(Cu+In+Ga)$  oranı teorik olarak olması gereken 1 değerine oldukça yakındır. Sodyum katkısı yapılan CIGSNa örneğinin EDS analizi sonucu sodyumun başarılı bir şekilde dahil edildiği saptanmıştır. Diğer yandan  $Ga/(In+Ga)$ ,  $Cu/(In+Ga)$  ve  $S/(Cu+In+Ga)$  oranlarında oldukça az düşüş görülmüştür. Bu da sodyumun yapıya girmesine karşılık gelen bir düşüştür.

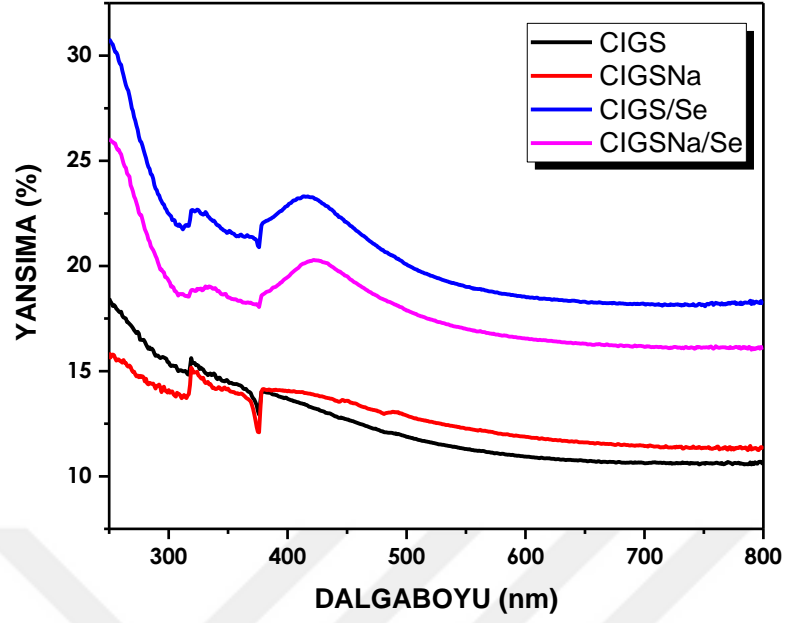
Şekil 5.2'de sodyum katkılı ve katkısız örneklerin, selenizasyon öncesi ve selenizasyon sonrası EDS analizinden elde edilen atomik yüzdelerde bazı kritik oranlar görülmektedir. En önemli değişim selenizasyon sonrası yapıda elde edilen S+Se miktarı olup selenizasyon işlemi ile  $(S+Se)/(Cu+In+Ga)$  oranı 1.8 oranına yükselmiştir.



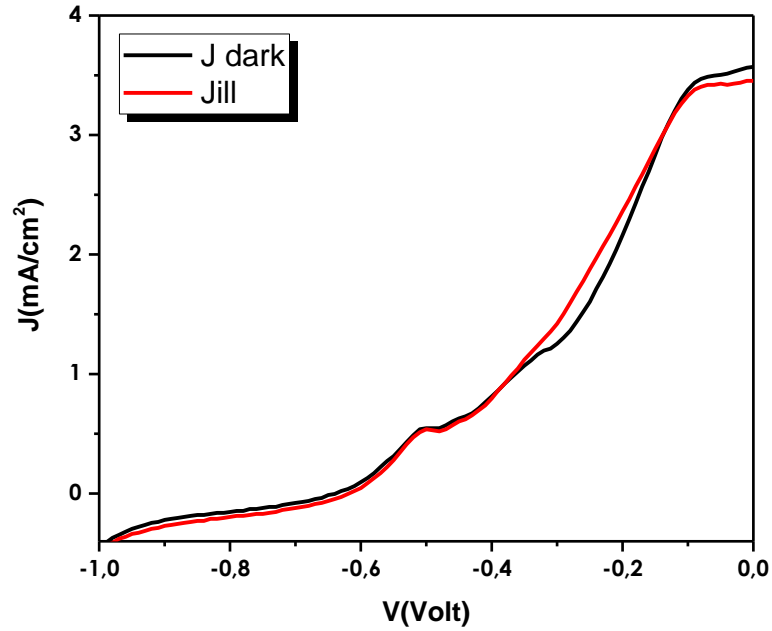
Şekil 5.2 Selenizasyon öncesi ve sonrası farklı CIGS filmlerin EDS analizinden elde edilen atomik yüzde değerleri ve bazı önemli oranların değişimi

Şekil 5.3'te CIGS, selenlenmiş CIGSSe, sodyum katkılı CIGSNa ve hem sodyum katkılı hemde selenlenmiş CIGSNa/Se örneklerine ait yansıma grafikleri karşılaştırmalı şekilde verilmiştir. Görüldüğü üzere selenlenmiş örnekler en yüksek yansıtma değerlerine sahiptir. Selenleme ile beraber tanelerin büyümesi ile yansıma değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 5.4'te grafikte görüldüğü üzere CIGSNa'a ait aydınlık ve karanlıktaki akım değerleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Yapılan fotoelektrokimyasal ölçüm sonucunda aydınlık ve karanlık akım değerleri arasında bir fark gözlemlenmemiştir.

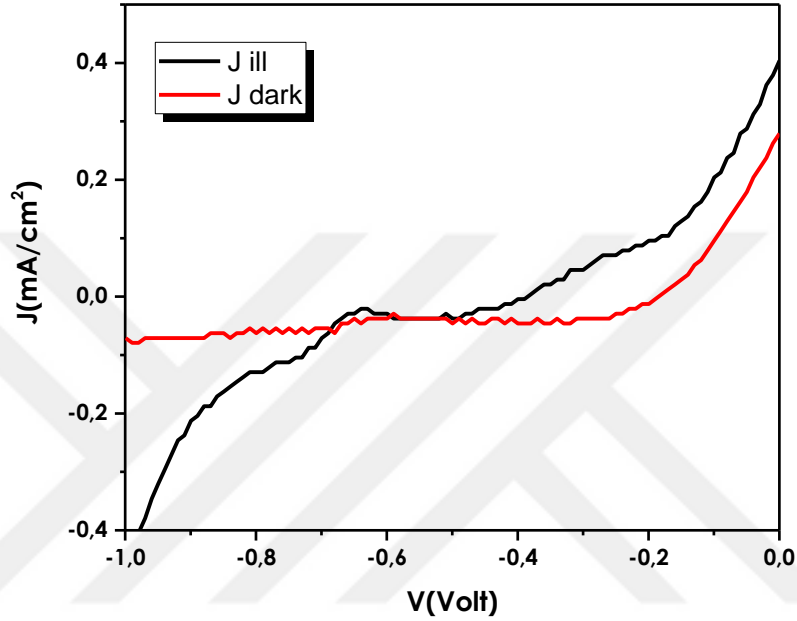


Şekil 5.3 Değiştirilen kaynak çözeltisi CIGS, Sodyum katkılı CIGS ve selenlenmiş sodyum katkılı CIGS örneklerinin dalga boyuna karşılık yansımaları grafikleri



Şekil 5.4 CIGSNa J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı

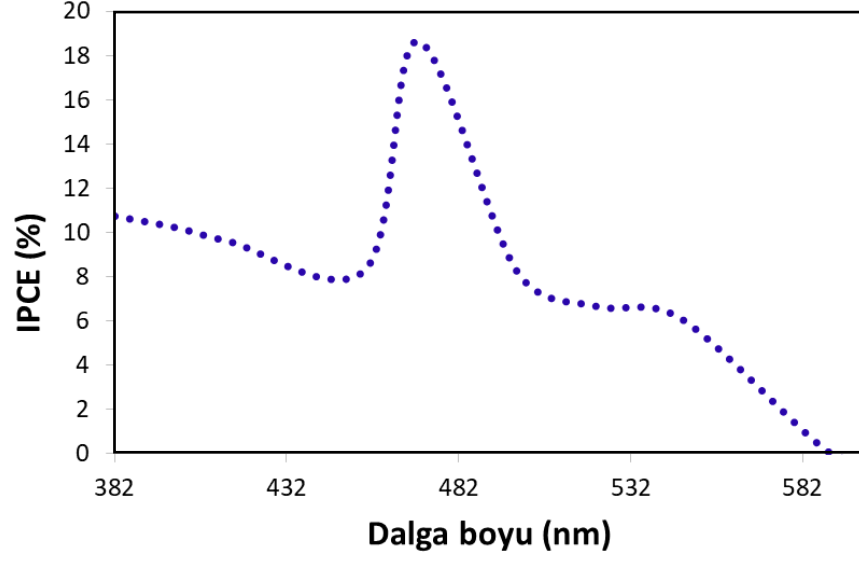
Şekil 5.5'te CIGS-InS heteroeklem oluşturularak bu yapıya ait aydınlık ve karanlıktaki akım değerleri karşılaştırılmalı olarak grafikte gösterilmiştir. Buna göre fotoelektrokimyasal ölçüm sonucunda aydınlık ve karanlık akım değerleri arasında bir fark gözlemlenmiştir. -0,5 V ile 0 V değerleri arasında yaklaşık 0,1 mA'lık bir fark görülmüştür.



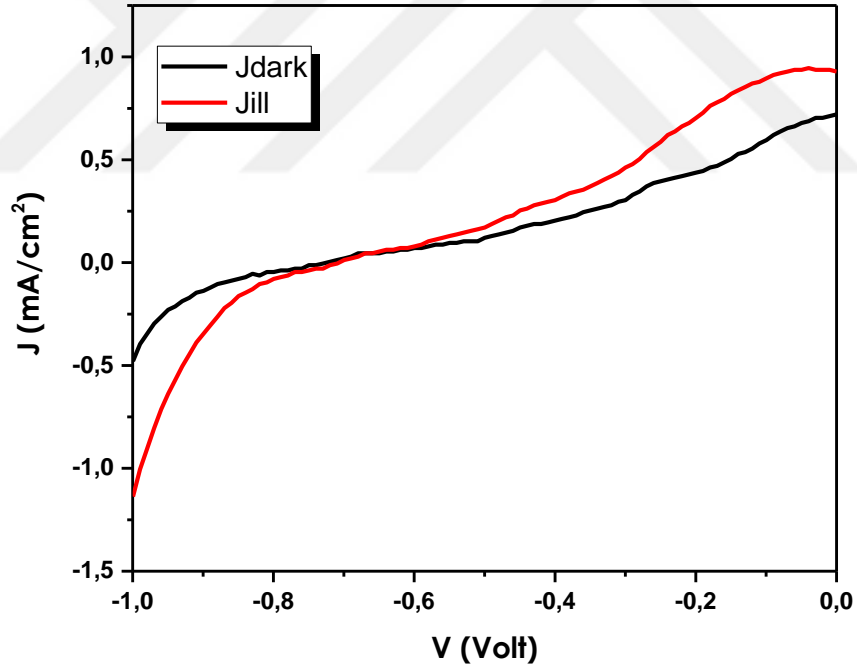
Şekil 5.5 CIGS-InS J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı

Şekil 5.6'da Sodyum katkılı CIGSNa/Se örneğinin üzerine  $\text{In}_2\text{S}_3$  tabakası spreylendirilerek PEC-SC güneş pili performansı incelenmiştir. Grafikte görüldüğü üzere foto tepki 480 nm civarına kaymıştır. Başka bir deyişle en yüksek kuantum verimi 470 nm'de % 18.7 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.7'de CIGSNa/Se-InS heteroeklem oluşturularak bu yapıya ait aydınlık ve karanlıktaki akım değerleri karşılaştırılmalı olarak grafikte gösterilmiştir. Buna göre fotoelektrokimyasal ölçüm sonucunda aydınlık ve karanlık akım değerleri arasında bir fark gözlemlenmiştir. -0.6 V ile 0 V değerleri arasında yaklaşık 0.3 mA'lık bir fark görülmüştür.



Şekil 5.6 CIGSNa/Se ile  $\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklemin kuantum veriminin dalga boyuna bağlı olarak değişimi



Şekil 5.7 CIGSNa/Se-InS J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı

## **6. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ZNO İNCE FİLM OLUŞTURULMASI VE PENCERE KATMANI OLARAK HETEROEKLEMLERDE KULLANILMASI**

### **6.1 Giriş**

Çinko oksit (ZnO), ultraviyole (UV) optoelektronik cihazlardaki, şeffaf iletken oksit (TCO) ince filmlerdeki potansiyel uygulamalarından dolayı son birkaç yılda artan bir ilgi konusudur. ZnO tabanlı cihazların tasarımı ve gerçekleştirilmesi için en uygun alternatiflerden biri de katkılama yapılmasıdır.

Bu mesele, ZnO'nun, grup III'ün üç değerlikli elementleri ile birlikte ağır katkılama içeren TCO olarak uygulamaları için özellikle önemlidir. Katkılama yoluyla, görünür (VIS) ve UV aralığında yakın saydamlık aralıklarıyla birleştirilmiş büyük iletkenlikler elde edilir. İndiyumun kıtlığı nedeniyle indiyum bazlı şeffaf elektrotlara bir alternatifin geliştirilmesi için çok çaba harcanmıştır. Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) aslında düz panel ekran (FPD) veya güneş pili uygulamaları için en yaygın kullanılan TCO'dur. Bununla birlikte, indiyum çok pahalı bir malzemedir ve ITO hidrojen plazmasında daha az kararlıdır. Bu nedenle, Al veya Ga katkılı ZnO gibi safsızlık katkılı çinko oksit (ZnO), son zamanlarda ITO'ya alternatif bir malzeme olarak büyük ilgi görmüştür. Ga katkılı ZnO (GZO), galyumun alüminyum ile karşılaştırıldığında daha fazla elektronegatiflik nedeniyle oksidasyon açısından daha kararlıdır.

Ayrıca ağır Ga katkılı ZnO'nun, Al katkılı ZnO'dan, neme maruz kaldığında daha kararlı olduğu bildirilmiştir. Dahası, son çalışmalar ZnO'nun bir OLED'de havaya dayanıklı bir anot olarak kullanıldığını ve organik cihaz uygulamaları için umut verici bir TCO olarak ilave GZO kanıtı sağladığını bildirmiştir. Ga'nın girişinin, ana atomları (Zn) değiştirerek serbest elektron yoğunluğunu artırabileceğine inanılmaktadır. Ga'nun ikame edilmesi, Zn (0.083 nm) ile karşılaştırıldığında daha küçük Ga (0.062 nm) yarıçapı nedeniyle mümkündür.

Magnetron saçtırma, sprey piroliz, metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), darbeli lazer biriktirme (PLD), ark plazma buharlaşması, daldırma-kaplama ve iyon kaplama gibi Ga katkılı ZnO ince filmlerin hazırlanması için çeşitli yaklaşımlar önerilmiş ve geliştirilmiştir.

Bunlar arasında sprey piroliz en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Sprey piroliz, metal oksitler, süper iletken malzemeler ve nano bazlı malzemeler gibi çeşitli ince filmleri hazırlamak için güçlü bir araç olarak geliştirilmiştir. Diğer kimyasal biriktirme tekniklerine kıyasla, sprey piroliz, yüksek saflıkta, mükemmel kimyasal homojenlik kontrolü ve çok bileşenli sistemde stokiyometri kontrolü gibi birçok avantaja sahiptir. Sprey piroliz yönteminin diğer bir avantajı ise geniş alana sahip filmlerin üretimi için kolaylıkla uyarlanabilmesi ve biriktirme işlemi sırasında değişken bant aralığı malzemeleri elde edebilmesidir. Bu çalışmada, sprey piroliz yöntemi ile hazırlanan GZO ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini gösterilmektedir. İstenen fiziksel özelliklere, özellikle iyi kristal kalitesinde mikro yapıya, düşük direnç ve yüksek şeffaflığa sahip olan GZO filmleri elde etmek için en uygun kaplama koşullarını araştırılmış ve uygulanmıştır.

## 6.2 Deneysel Çalışmalar

Güneş pili performansını irdelemek üzere sodyum katkılı ve selenlenmiş CIGS örnekler üzerine In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kaplandıktan sonra en üst tabaka olarak ZnO kaplanması hedeflenmiştir. ZnO kaplamalarında üzerinde yapının tutunup büyütülebilmesi için temel katman olan i-ZnO kaplanmasından sonra ikinci aşama olarak katkılı ZnO katmanı kaplanır. ZnO kaplamaları yine sprey piroliz yöntemi ile yapılmıştır. Genel olarak temel tabakada 0,1M ZnO kaynağı bulunur. Bununla beraber çözücü olarak %50 metanol +%50 distile su ve çözelti rengi berraklaşana kadar birkaç damla asetik asit eklenir. Çözeltiye asetik asit eklenmesinin nedeni çinko hidroksit oluşumunu engellemektir. Katkılı tabakada ise yine 0.1 M ZnO kaynağı eklenmesinin yanısıra genellikle %2 civarında katkı maddesi eklenir. Çözeltisi temel ZnO tabakası ile aynıdır. Bu çalışma ile farklı ZnO katmanları için çeşitli denemeler yapılmıştır. Bunlara ait stokiyometri Çizelge 6.1’de ayrıntılı şekilde verilmiştir.

Çizelge 6.1 ZnO katmanlarına ait stokiyometrik dağılım

Örnek Adı		ZnO İnce Film	Katkılı ZnO İnce Film
ZnO-1	Çözünen	0.1 M Çinko Asetat dihidrat	0.1 M Çinko Asetat dihidrat + %2 Galyum Nitrat
	Çözücü	%50 metanol+ %50 Distile su+ Birkaç damla asetik asit	%50 metanol+ %50 Distile su+ Birkaç damla asetik asit
ZnO-2	Çözünen	0.1 M Çinko Asetat dihidrat	0.1 M Çinko Asetat dihidrat + %2 (%1 Al Asetilasetonat + %1 Ga Asetinasetonat)
	Çözücü	%50 metanol+ %50 Distile su+ Birkaç damla asetik asit	%50 metanol+ %50 Distile su+ Birkaç damla asetik asit
ZnO-3	Çözünen	0.1 M Çinko Nitrat hidrat	0.1 M Çinko Nitrat hidrat + %2 Ga Nitrat
	Çözücü	%50 metanol+ %50 Distile su	%50 metanol+ %50 Distile su

Temel ZnO katmanı ve katkı ZnO katmanları için deney parametreleri ve koşulları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

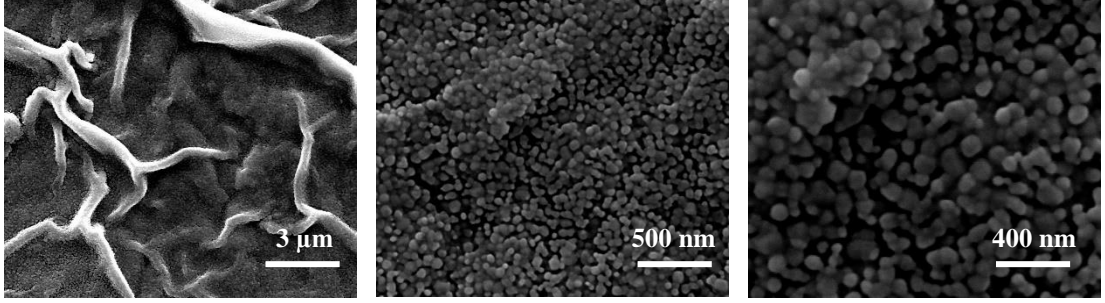
Çizelge 6.2. Sprey Piroiliz Kaplama Parametreleri

i-ZnO İnce Film Kaplama Parametreleri	
Sıcaklık	350 °C
Çözelti besleme hızı	1 ml/dk
Frekans	120 kHz
Pas sayısı	10

Katkılı ZnO İnce Film Parametreleri	
Sıcaklık	350 °C
Çözelti besleme hızı	1 ml/dk
Frekans	48 kHz
Pas sayısı	24

### 6.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

ZnO-1 ve ZnO-2 örneklerinin ortak olarak temel katmanı ZnO NS'dir. Bu nedenle öncelikli olarak Şekil 6.1'de görüldüğü üzere ZnO NS'a ait SEM görüntüsü ile yüzey analiz edilmiştir.



Şekil 6.1 Sprey piroliz yöntemi ile üretilen ZnO NS'in SEM görüntüleri

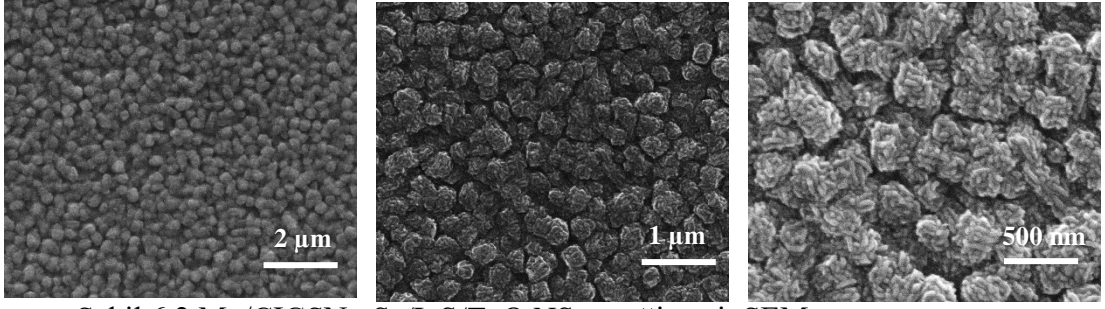
Şekil 6.1'de görüldüğü üzere yüzeyde ağısı bir yapı gözükmesine rağmen yüzeye yaklaştıkça ortalama 35-40 nm çapında tanelere sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 6.3de belirtilen EDS analizi sonucunda yapının % 54.88 Zn iken % 45.12'si O içermektedir. Bu yapıdaki Zn'ların neredeyse tamamının oksit formda olduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 6.3 ZnO NS'a ait EDS analiz sonuçları

EDS analiz sonuçları		
Malzeme	Element yüzdesi (%)	
	Zn	O
ZnO NS	54.88	45.12

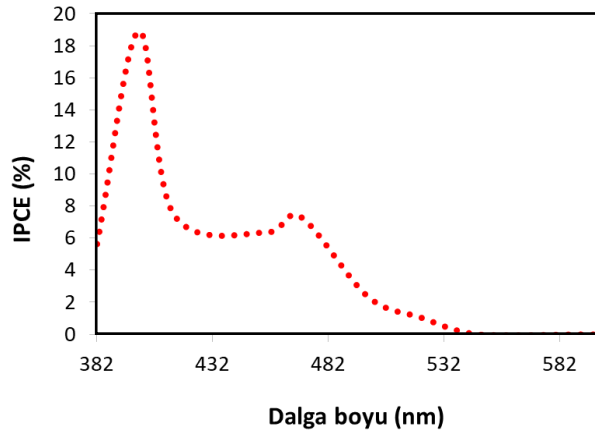
Güneş pili performansını irdelemek üzere sodyum katkılı ve selenlenmiş CIGS örnekler üzerine In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kaplandıktan sonra en üst tabakaya sadece temel katman ZnO NS kaplanmıştır. Kaplandıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.2'de gözlemlendiği üzere bir yapının üzerine ZnO kaplandığında yapının morfolojisinde değişimler gözlemlenmektedir. Yüzey tamamen tanelerden oluşmaktadır fakat tanelerin üzerinde kurtçuksu yapılar meydana gelmiştir. Ayrıca yüzey homojen olarak kaplanmıştır.



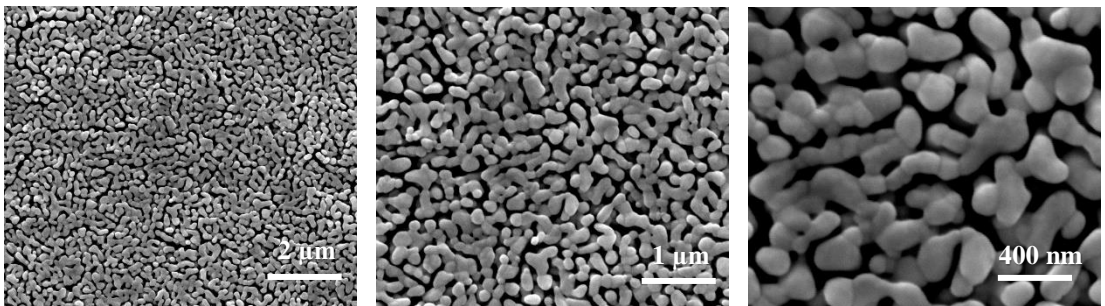


Şekil 6.2 Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO NS örneğine ait SEM yüzey görüntüsü

Elde edilen Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO yapıların güneş pili performansları test edilmiştir. Şekil 6.3'te bu yapıların IPCE verimlerinin dalga boyuna göre değişimi görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere Mo-CIGSSe-Na-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ZnO yapı en yüksek 400 nm'de % 18.9 'luk bir verime sahiptir. Bu değer daha önce verilen Mo/CIGSNa-Se/InS yapının verimine çok yakındır (470 nm'de % 18.7). Arlarındaki en büyük fark, yapıya ZnO eklenmesi ile maksimum verim UV bölgesine doğru kaymıştır.



Şekil 6.3 Mo/CIGSSe-Na-InS/ ZnO NS heteroeklemin kuantum veriminin dalga boyuna bağlı olarak değişimi



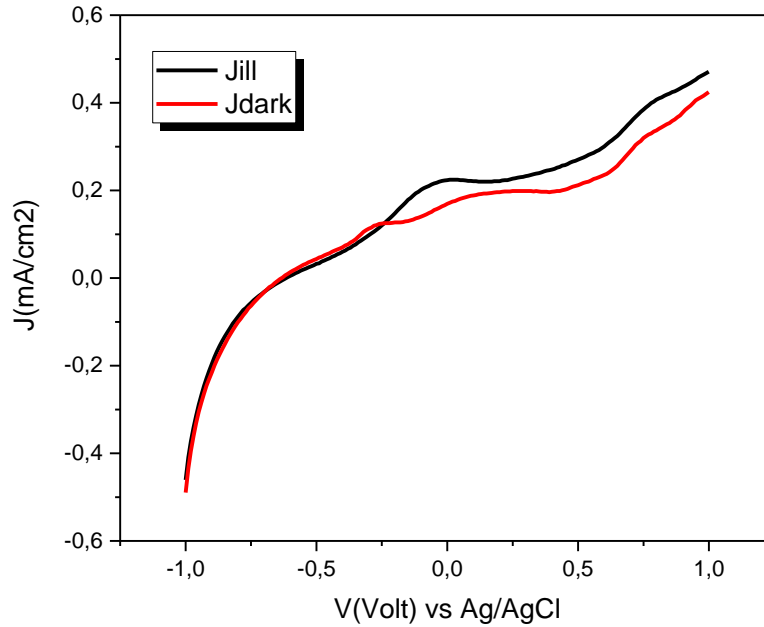
Şekil 6.4 Sprey piroliz yöntemi ile üretilen ZnO Nitrat'ın SEM görüntüleri

Şekil 6.4'te ZnO Nitrat örneğinin ZnO NS örneğinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. ZnO Nitrat'ta ağimsı bir yapı bulunmamaktadır ve yapı tamamen taneciklerden oluşmaktadır. Tane boyutu ortalama olarak 65 nm civarındadır. ZnO NS örneğinden tanecikler çok daha büyüktür. Bu farklılıklar elektrik iletkenliği, performans testleri gibi birçok konuda iki örnek arasında fark yaratacağını göstermektedir. Çizelge 6.4'de ZnO Nitrat'a ait EDS sonuçları verilmiştir. Görüldüğü üzere asetat ve nitrat kaynaklı örneklerin stokiyometrik dağılımı neredeyse aynıdır.

Çizelge 6.4 ZnO Nitrata'a ait EDS analiz sonuçları

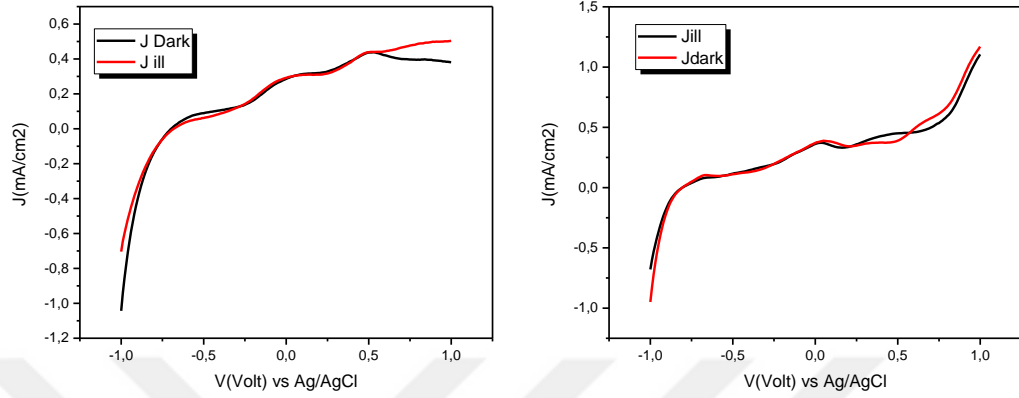
EDS analiz sonuçları		
Malzeme	Element yüzdesi (%)	
	Zn	O
ZnO Nitrat	55.08	44.92

ZnO-3 örneğini heteroeklem haline getirebilmek amacıyla Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO Nitrat/Ga katkılı Nitrat sıralamasıyla kaplama yapılmıştır. Şekil 6.5'te görüldüğü üzere aydınlık ve karanlık arasındaki akım farkı 0.16 mA'dir.



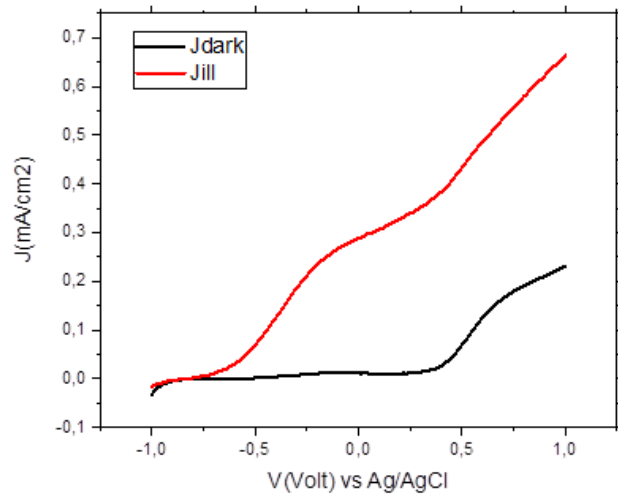
Şekil 6.5 Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı

ZnO-1 ve ZnO-2 örnekleri heteroeklem haline getirilerek aydınlık ve karanlık arasındaki akım farkını öğrenmek üzere fotovoltaik performans testi uygulanmıştır. Şekil 6.6'te gösterildiği üzere ZnO-1 ve ZnO-2 için aydınlık ve karanlıktaki akımlar arasında fark yoktur.



Şekil 6.6 Solda ZnO-1 ( Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO Asetat/GZO nitrat) ve sağda ZnO-2 ( Mo/CIGSNa-Se/InS/ZnO Asetat/AGZO asetilasetonat) ait J-V grafiği ve aydınlık ve karanlıktaki akım farkı

En iyi sonucun ZnO-3 yani ZNO Nitrat /GZO Nitrat örneği olduğundan dolayı karanlık ve aydınlık arasındaki akım farkının geliştirilmesi amacıyla 500°C'de 30 dk kalsine edilmiştir. Elde edilen sonuç Şekil 6.7'te gösterilmiştir. Aydınlık ve karanlık arasındaki akım farkı 0.9 mA'dir. Grafikten de anlaşıldığı üzere kalsinasyon aydınlık ve karanlık arasındaki farkı arttırmış ve performansı yükseltmiştir.



Şekil 6.7 ZnO-3 örneğine ait aydınlık ve karanlık arasındaki akım değerleri



## **7. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE SN-ZNO (TZO) NANOKOMPOZİT İNCE FİLM OLUŞTURULMASI, ÇOK KATMANLI İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ YAPISINDA KULLANIMI VE FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANS ÖLÇÜMÜ**

### **7.1 Giriş**

ZnO, n tipi bir geniş bant aralıklı (oda sıcaklığında 3.3 eV) bir yarı iletken olmakla birlikte gaz sensörleri, güneş hücreleri ve şeffaf iletken elektrotlar için uygulamalarda tercih edilmekle beraber gelecek vadetmektedir. ZnO'nun yüksek teknolojik potansiyeli göz önüne alındığında, bunların üretilmesi için çeşitli büyütme yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar arasında, sprej piroliz ve kimyasal banyo yöntemi ile büyüme gibi çözelti bazlı işlemler, düşük maliyetli, yüksek verimli ve ölçeklendirme kolaylığının teknolojik avantajlarına sahiptir. ZnO'nun yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri, uygun ilave elemanlar ile değiştirilebilir. ZnO bazlı ince filmlerin birçoğu daha yüksek iletkenlik için, çeşitli dört değerliğe sahip metaller ile (Ga, Sn, Si, Ti) katkılanır. Dört değerliğe sahip metaller arasında Sn, umut verici bir katkı elemanı görülmektedir. Çünkü Sn<sup>+4</sup> 'ün iyonik yarıçapı (0.069 nm), Zn<sup>+2</sup> 'den (0.074 nm) biraz daha küçüktür, bu nedenle yüksek oksidasyon durumundan dolayı ZnO kafesi içindeki Zn bölgelerinde kolayca yer değiştirebilir. Ek olarak, Sn, iyi optik ve elektriksel özelliklere sahip TCO materyali olan yüksek kaliteli ZnO ince filmler için en iyi n-tipi katkı materyali olarak bilinir, çünkü katkı materyali olarak Sn, yapıya iki serbest elektron daha sağlar (Zn<sup>+2</sup>, Sn<sup>+4</sup> ile değiştirilir).

Daha önce Bölüm 4'te alttan aydınlatmalı konfigürasyonda FTO kaplı cam üzerine kimyasal banyo ile üretilen ZnO NS katmanı çıkılmış ve bu katmanın üzerine sprej piroliz yöntemi ile 5 pas CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ile 20 pas In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> katmanı çıkılmıştı. Hazırlanan bu tersten aydınlatmalı konfigürasyon ile 367 nm'de % 42 kuantum verimi elde edilmişti. Bölüm 6'da ise sprej piroliz yöntemi ile çeşitli ZnO bileşimleri denenmiş ve verimli bir ZnO katmanı oluşturulması amaçlanmıştır. Özellikle bu iki bölümden elde edilen veriler ışığında, tüm bölümler ve çalışmanın tamamındaki çıktılar ile bunlardan elde tecrübeler birleştirilerek şu anda okuduğunuz 7.Bölüm hazırlanmıştır.

Bu bölümde ilk olarak FTO kaplı cam üzerine kimyasal banyo yöntemiyle ZnO NS katmanı çıkılmıştır. Daha sonra bu katman üzerine sprej piroliz yöntemi ile Sn-ZnO (TZO) ince film katmanı çıkılmış ve kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Son olarak ise sırayla 5 pas  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$  ve 20 pas  $\text{In}_2\text{S}_3$  katmanı çıkılmıştır. Sonucunda ise meydana getirilen güneş pillerinin fotoelektrokimyasal güneş pili performansı yani başka bir deyişle güneş enerjisini depolayabilme kapasiteleri ölçülmüş ve Sn-ZnO (TZO) katmanı eklenmeden önceki durum ile performans karşılaştırılması yapılmıştır.

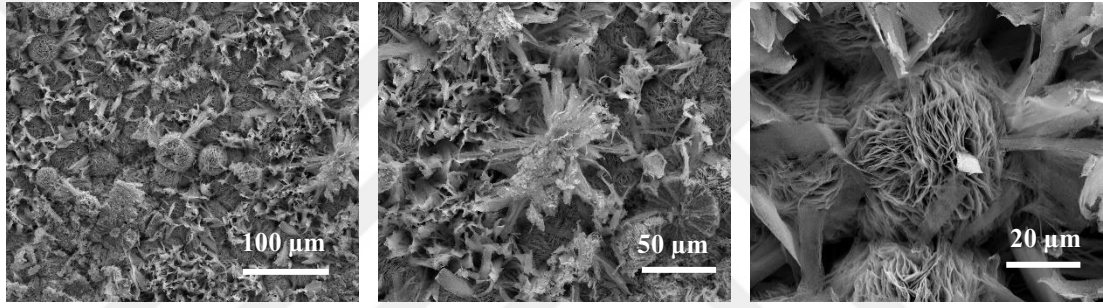
## 7.2 Deneysel Çalışmalar

Öncelik olarak nanolevha (NS) morfolojisindeki ZnO asetat yapısı, flor katkı kalay oksit (FTO) kaplı cam substratın üzerinde kimyasal banyo (CBD) yöntemi ile büyütülmüştür. ZnO NS yapısının sentezi için, 1.0 M üre ve 0.05 M  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  içeren bir sulu çözelti hazırlanmıştır. Reaksiyon çözeltisinin pH değeri NS yapısı için asetik asit kullanılarak 4.5'e ayarlanmıştır. Yüzeyler homojen reaksiyon karışımına dikey olarak daldırılmış ve 3 saat  $80^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Bu işlemden sonra örnekler sıcak çözeltilerden örnekler alınıp, deiyonize suyla yıkanmış ve 30 dakika boyunca  $300^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiştir. Oluşan bu yapının üzerine sprej piroliz yöntemi ile Sn-ZnO (TZO) yapısı meydana getirilmiştir. TZO solüsyonu 0.1 M  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun (molar oran 3:1), metanol + DIW karışımında (3:1) çözündürülmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen karışıma yaklaşık 8-10 damla HCl eklenerek  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun tamamen çözünmesi ve bunun bir göstergesi olarak da solüsyonun beyaz renkten tamamen şeffaf renge dönmesi amaçlanmıştır. Çözelti 400 rpm'de 15-20 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır ve daha sonra sprej piroliz ile ZnO NS yapısının üzerine  $200^\circ\text{C}$ 'de 12 pas ve 48 kHz'lik sprej başlığı ile uygulanmıştır. Bu işlemden sonra sprej ünitesindeki sıcaklık tamamen soğuyup oda sıcaklığına döndüğünde örnekler çıkartılarak  $550^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kalsinasyon fırınında kalsine edilmiştir ve sonrasında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonrası örneğin üzerine sprej piroliz yöntemi ile  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$  uygulanmıştır. Bu işlem  $250^\circ\text{C}$ 'de 5 pas ve 48 kHz'lik sprej başlığı ile 9.0 mM bakır asetat ( $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ), 6.0 mM indiyum asetat ( $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ), 4.0 mM galyum nitrat ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ), 20.0 mM tioüre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) ve çözelti olarak distile su kullanılarak 1 ml/dk çözelti besleme hızında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra ise tampon tabakası olarak  $300^\circ\text{C}$  20 pas ve 120 kHz'lik sprej başlığı ile  $\text{In}_2\text{S}_3$  tabakası oluşturulmuştur.

$\text{In}_2\text{S}_3$  ince film ön çözeltisi için indiyum derişimi 10mM ve sülfür derişimi 80mM olmak üzere indiyum klorür ( $\text{InCl}_3$ ) ve tioüre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) kaynak olarak kullanılmıştır. Çözelti olarak %50 metanol ve %50 distile su kullanılmıştır. Belirtilen derişimlerde hazırlanan  $\text{InCl}_3$  ve tioüre sulu çözeltisi 24 saat boyunca karıştırılarak bileşiklerin tamamen çözünmesi sağlanmıştır.

### 7.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 7.1’de FTO üzerinde üretilen ZnO nanolevhaların SEM imajı verilmiştir. Burada görüldüğü üzere ZnO, alttaş üzerinde 50 ile 100 nm arası kalınlıkta levhalar halinde büyümüştür.



Şekil 7.1 Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO-ZnO nano levhanın (CBD) SEM görüntüleri

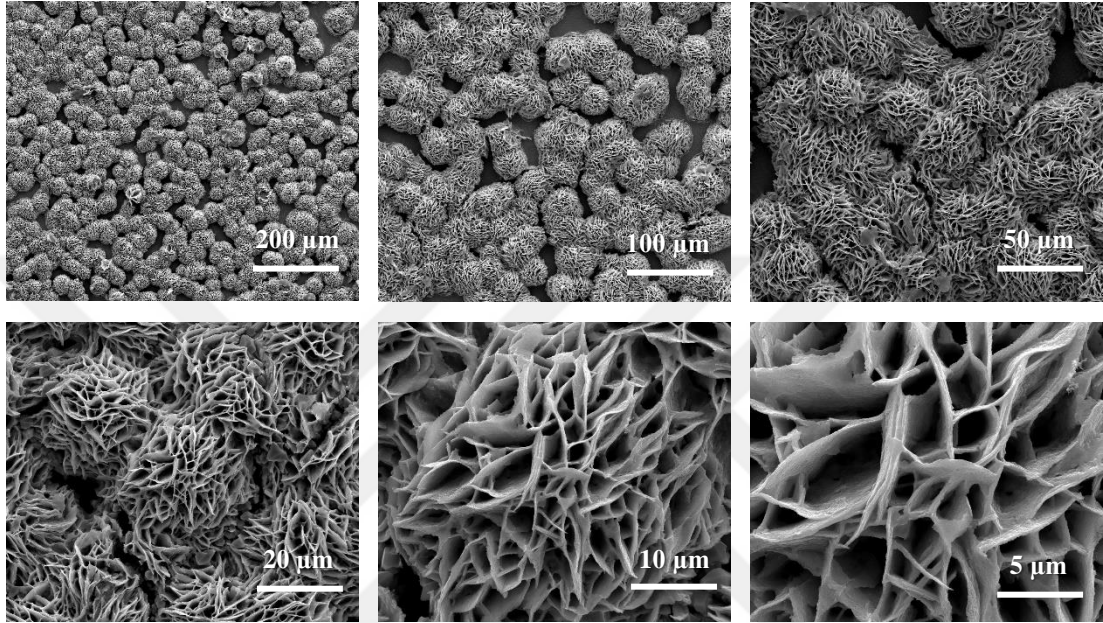
Çizelge 7.1 Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen ZnO nano levhanın EDS analizi

EDS analiz sonuçları		
Malzeme	Element yüzdesi (%)	
	Zn	O
ZnO NS pH=4.8	84.56	15.44

FTO üzerinde büyütülen ZnO nanolevha yapısının üzerine spray piroliz yöntemiyle Sn:ZnO (TZO) katmanı oluşturulmuştur. Oluşturulan bu katmana ait SEM görüntüleri Şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2’de görüldüğü üzere ZnO nanolevha üzerine spreylendirilmiş TZO katmanı uygulandıktan sonra yapıda gözle görülür bir değişim meydana gelmiştir. Daha önce yapı ağsı bir yapıya sahipken ve çok az miktarda nanotoplara sahipken, TZO katmanı uygulanıp daha sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulduğunda yapı sadece düzenli nanotop yapılarından oluşmuştur ve nanotoplar içindeki boşluklu yapı genişlemiştir.



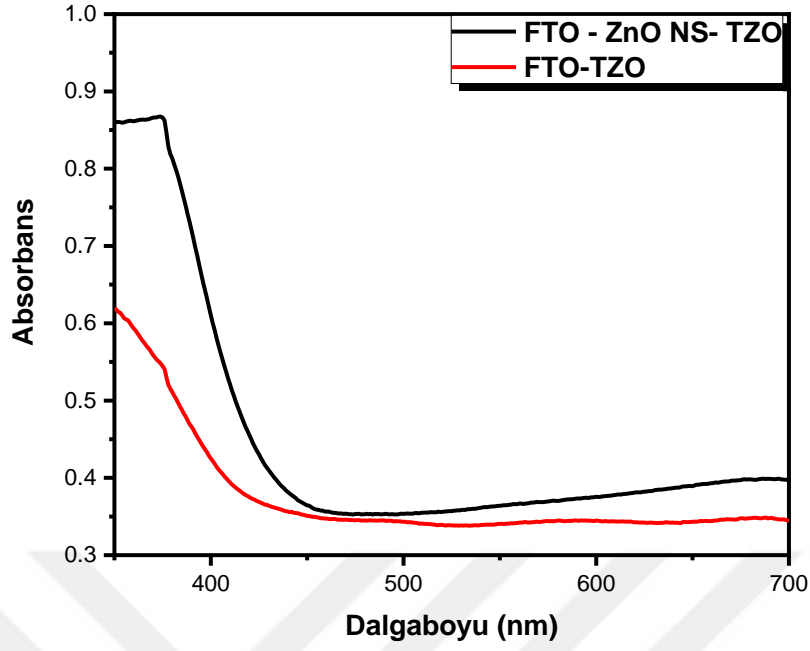
Şekil 7.2 Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO nano levha (CDB) – Sn:ZnO (sprey piroliz) - 550°C 1s kalsinasyon uygulanmış örneğin SEM görüntüleri

Çizelge 7.2’de verilen EDS analizi ile yapıdaki Zn miktarı azalmış ve oksijen oranı artmıştır. Bunun nedeni üzerine eklenen yeni katmanın çinkoca fakir kalayca zengin olması ve kalayın çinko ile yer değiştirerek kafes yapısına girmesidir. Ayrıca kalsinasyon işlemi ile yapı oksijence zengin hale gelmiştir

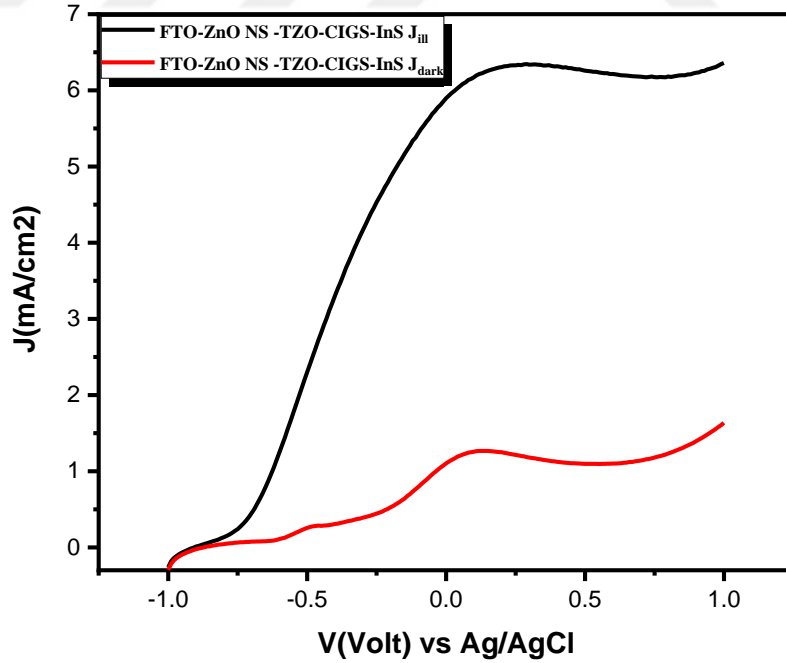
Çizelge 7.2 Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO nano levha (CDB) – Sn:ZnO (sprey piroliz) - 550°C 1s kalsinasyon uygulanmış örneğin EDS analizi

EDS analiz sonuçları		
Element yüzdesi (%)		
Zn	O	Sn
21.00	60.63	18.37





Şekil 7.3 Altan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- TZO (sprey piroliz) ile FTO- ZnO nano levha (CDB) – TZO (sprey piroliz)- 550°C 1 s kalsinasyon uygulanmış örneğin dalgaboyuna karşı absorbans grafiklerinin karşılaştırılması

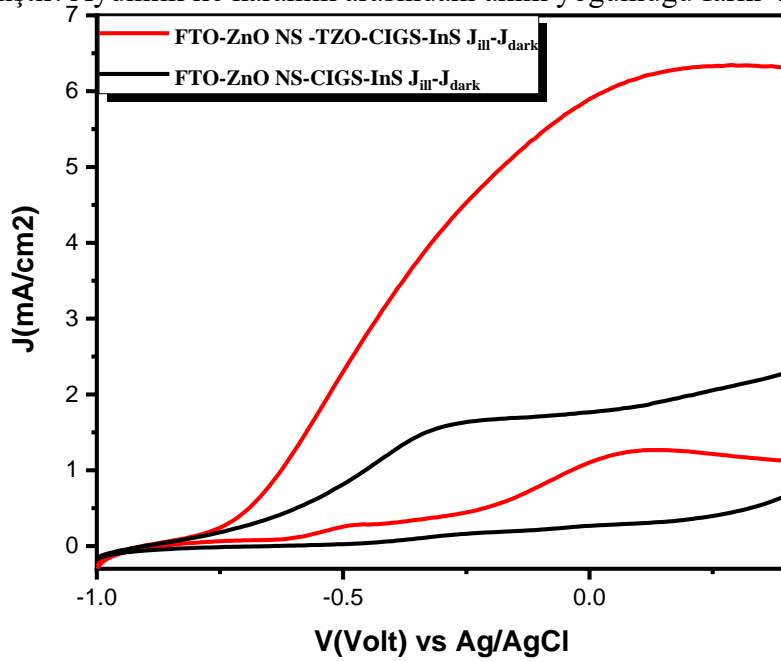


Şekil 7.4 Altan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS uygulanmış örneğin J-V grafiği ve aydınlık ile karanlık durumda akımların ölçümü

Şekil 7.3'te görüldüğü üzere tek başına TZO katmanını uygulandığında absorptansı 0.61 çıkarken ZnO nano levha üzerine uygulandığında absorptans değeri 0.85'e yükselmiştir. Ayrıca FTO-ZnO NS-TZO ait bandgap 3.1eV olarak belirlenirken FTO-TZO örneğine ait bandgap 3.2eV bulunmuştur.

Hazırlanan güneş pili konfigürasyonunun foto-duyarlılıklarını test etmek amacıyla fotoelektrokimyasal güneş pili (PEC-SC) performansları ölçülmüştür. Böylelikle fotovoltajik parametreler incelenebilmiş hem de meydana gelen yapıların güneş enerjisini depolayabilme kapasiteleri araştırılmıştır. PEC-SC ölçümleri kuvars aydınlatma pencereci hücre içinde üç elektrot konfigürasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak platin, elektrolit solüsyonu olarak da 0.25 M Na<sub>2</sub>S ve 0.35 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Foto-akım yoğunluğu-potansiyel ölçümleri karanlıkta ve 1-güneş (AM 1.5 standardında) aydınlanma altında yapılmıştır.

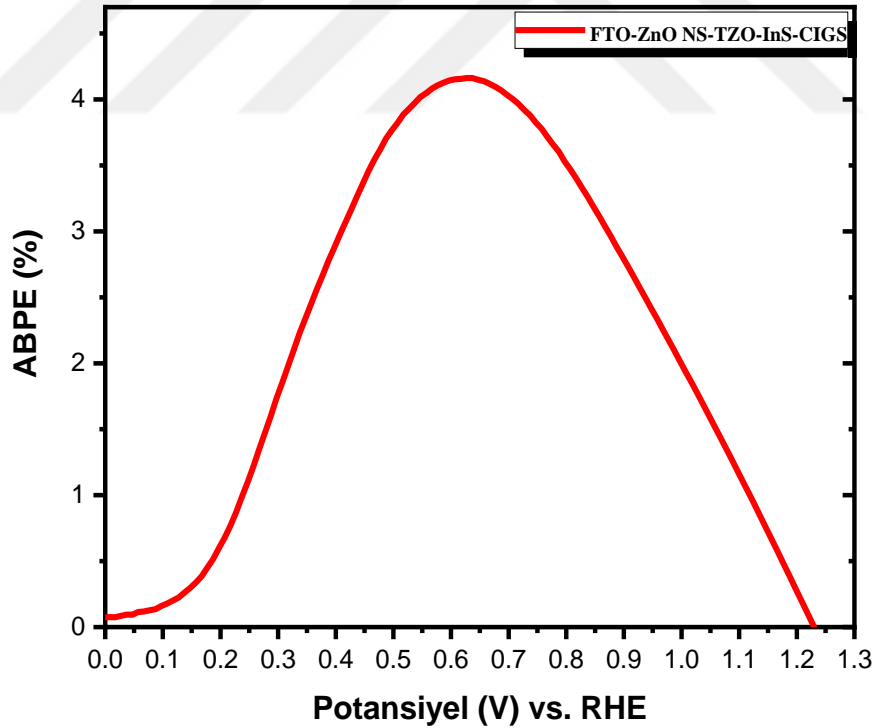
Şekil 7.4'te FTO üzerine kimyasal banyo ile üretilmiş ZnO nano levha (NS) üzerine sprej piroliz ile 12 pas 200°C'de TZO tabakası uygulanmış ve 550°C 1s kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş örneğin üzerine 5pas CIGS ile 20 pas InS basılmıştır. Elde edilen bu örneğin aydınlık ve karanlıktaki akım yoğunlukları ölçülmüştür. 0 voltta aydınlıkta akım yoğunluğu 5.9 mA, karanlıkta ise 1.1 mA akım yoğunluğu elde edilmiştir. Aydınlık ile karanlık arasındaki akım yoğunluğu farkı 4.8 mA'dır.



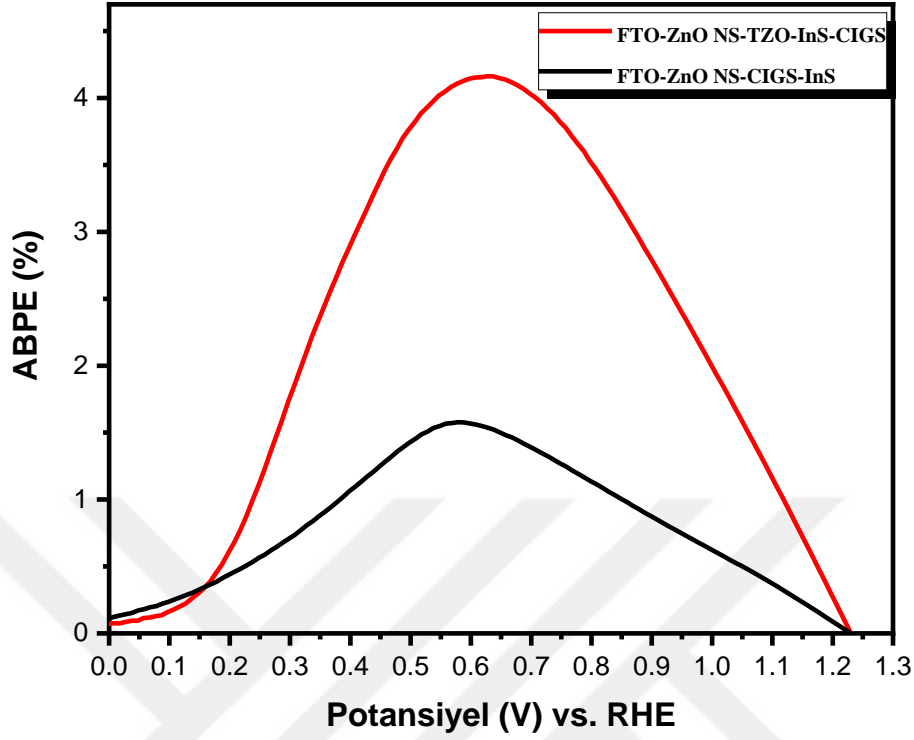
Şekil 7.5 Altan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-CIGS-InS ile FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneklerinin J- V grafiklerinin ve aydınlık ile karanlık durumda akımların karşılaştırılması

Şekil 7.5'te FTO üzerine kimyasal banyo ile üretilmiş ZnO nano levha (NS) üzerine 5pas CIGS ile 20 pas InS uygulanmış örnek ile FTO üzerine kimyasal banyo ile üretilmiş ZnO nano levha (NS) üzerine spreylendirilmiş ve 12 pas 200°C'de TZO tabakası uygulanmış ve 550°C 1 s kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve 5 pas CIGS ile 20 pas InS basılmış örnekler için 0 voltta elde edilen aydınlık ve karanlıktaki akım yoğunlukları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. FTO-ZnO NS- CIGS- InS örneğinin 0 voltta aydınlıktaki akım yoğunluğu 1.76 mA iken karanlıktaki akım yoğunluğu 0.26 mA akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Aydınlık ile karanlık arasındaki akım yoğunluğu farkı 1.5 mA'dir. FTO-ZnO NS-TZO- CIGS- InS örneğinde ise bu fark 4.8 mA'dir. Yani eklenen TZO tabakası ve beraberinde uygulanan kalsinasyon işlemi akım yoğunluğunu 3.3 mA arttırmıştır.

Şekil 7.6'da görüldüğü üzere FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneğine ait ABPE (%) grafiğinde % 4.17 verim elde edildiği görülmüştür.



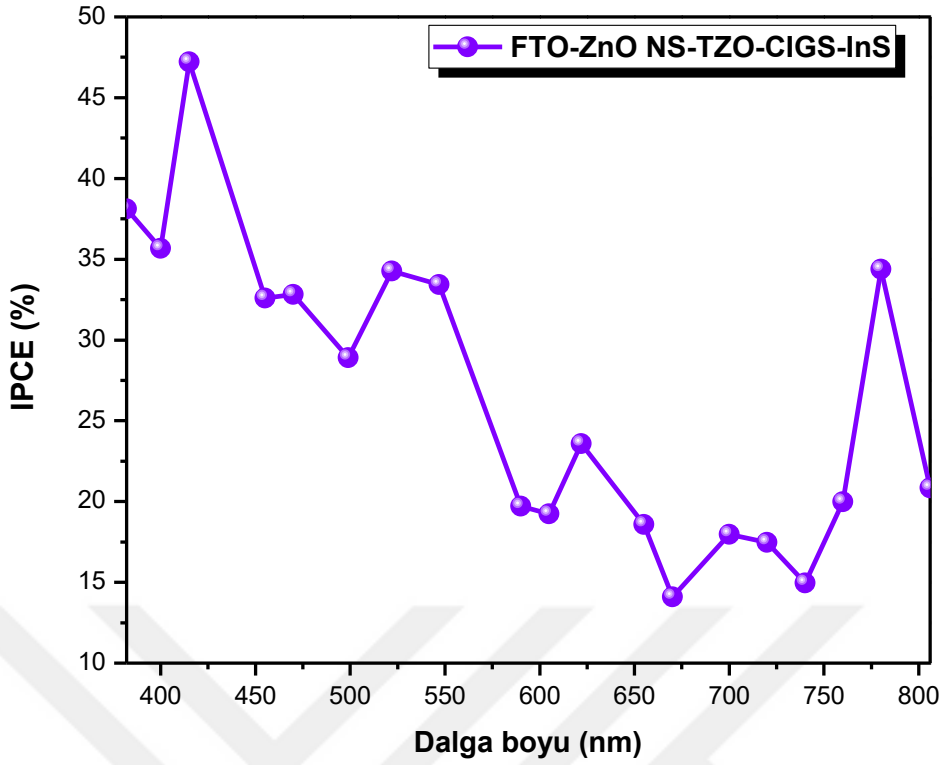
Şekil 7.6 Altan aydınlatmalı güneş pili konfigurasyonunda üretilen FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneğinin ABPE grafiği



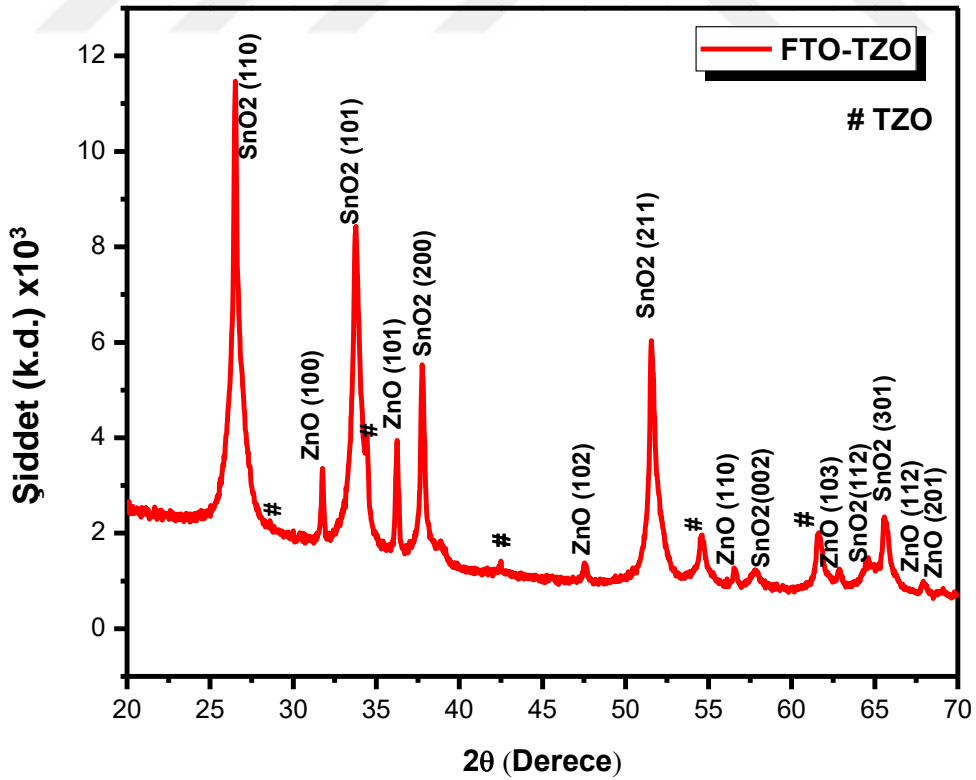
Şekil 7.7 Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS- CIGS-InS ile FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneklerinin ABPE grafiği karşılaştırması

Şekil 7.7’de FTO- ZnO NS- CIGS-InS ile FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneklerine ait ABPE grafiği karşılaştırılması görülmektedir. FTO- ZnO NS- TZO- 550°C 1s kalsinasyon- CIGS-InS örneğine ait ABPE verimi % 4.17 iken FTO- ZnO NS- CIGS-InS örneğine ait ABPE verimi % 1.56’dır. Görüldüğü üzere eklenen TZO tabakası ve beraberinde uygulanan kalsinasyon işlemi verimi % 2.61 arttırmıştır.

Şekil 7.8’de 382 ile 806 nm arasında değişen dalga boylarına karşılık PEC-SC güneş pili performansı incelenmiştir. Şekilde görüldüğü üzere en yüksek kuantum verimleri 382 nm’de % 38.1, 415 nm’de % 47.2, 522 nm’de % 34.28 ve 780 nm’de % 34.38 olarak hesaplanmıştır. Bu kadar geniş bir aralıkta farklı dalga boylarında görülen yüksek verimlerin nedeni farklı bant aralıklarına sahip katmanlardan bir yapı meydana getirilmesinden kaynaklanmaktadır.



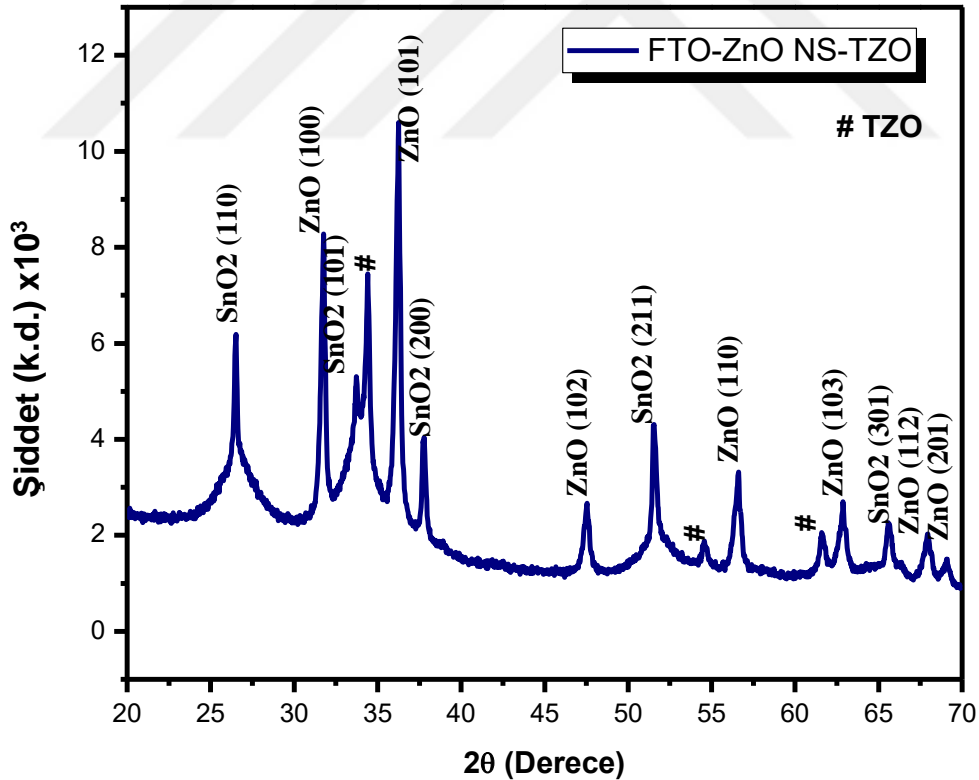
Şekil 7.8 Altan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-TZO- 550°C 1 s kalsinasyon- CIGS-InS örneğinin IPCE grafiği



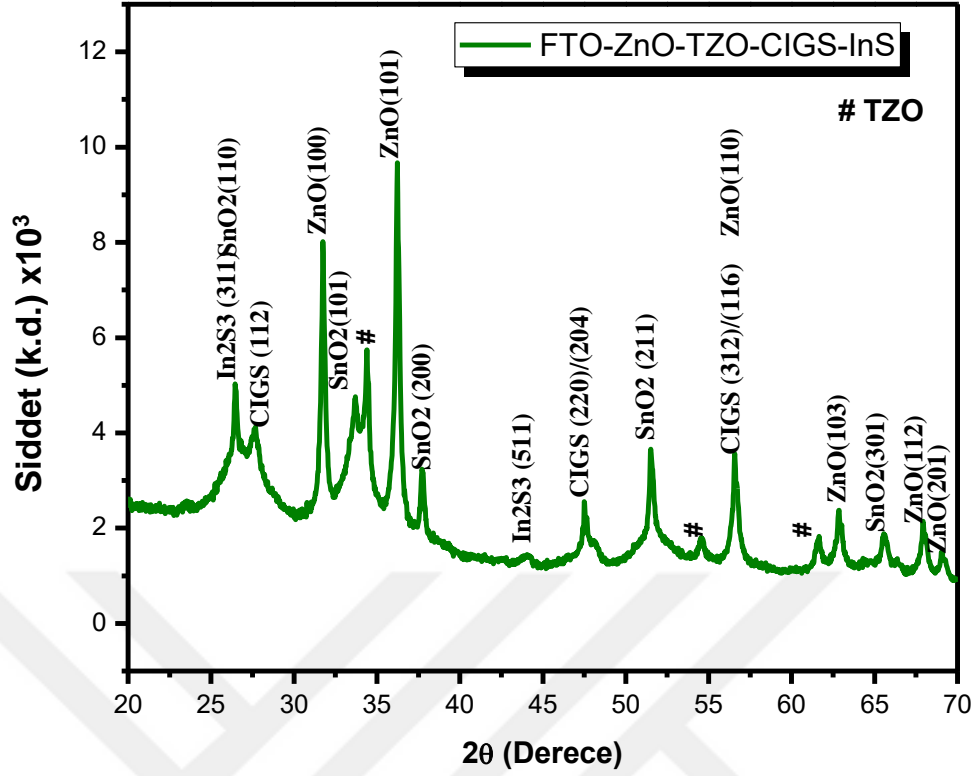
Şekil 7.9 Altan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- TZO- 550°C 1 s kalsinasyon uygulanan örneğinin XRD grafiği

Şekil 7.9’da FTO kaplı cam üzerine TZO tabakası uygulanmış örneğin XRD grafiği görülmektedir. Bu grafik ile özellikle TZO yani SnO<sub>2</sub>-ZnO nano kompozit yapının oluştuğu görülmektedir. XRD grafiğinde, ZnO ve SnO<sub>2</sub> piklerine karşılık gelen yüksek yoğunlukta keskin kristal yapıya ait pikler sergilemektedirler. Tüm kırınım tepe noktaları, SnO<sub>2</sub> için tetragonal rutil yapısı (ICDD No: 41- 1445) ve ZnO için altıgen bir wurtzite yapısı (ICDD No:36-1451) olarak mükemmel bir şekilde indekslenebilir. Ayrıca alttaşın FTO yani florin katkılı kalay oksit filminden oluşması, grafikteki SnO<sub>2</sub> piklerinin güçlenmesine neden olmuştur. Bu iki ayrı oksite ek olarak, SnO<sub>2</sub>-ZnO (TZO) nano kompozit (ICDD No: 24-1470) yapısına karşılık gelen keskin tepe noktaları gözlemlenmiştir.

Şekil 7.10’da bir önceki XRD grafiğinden farklı olarak ZnO NS ince film katmanı bulunmaktadır. Bu durum ZnO piklerinin (100),(101),(102),(103),(112),(201) artışları ile de görülmektedir.



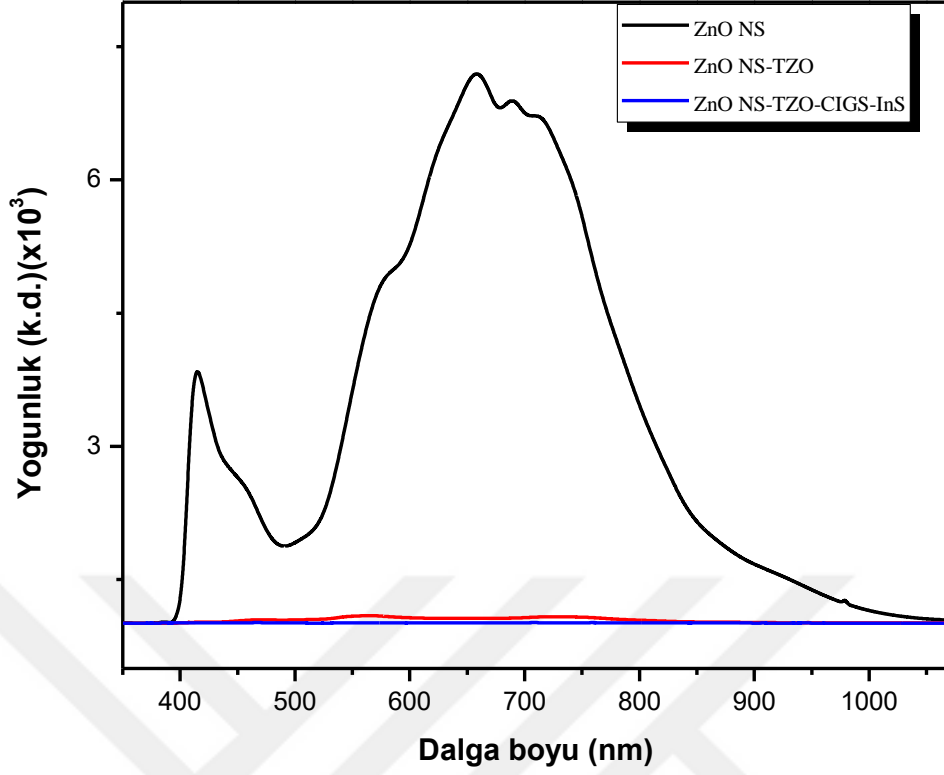
Şekil 7.10 Alttaş aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-TZO- 550°C 1 s kalsinasyon uygulanan örneğinin XRD grafiği



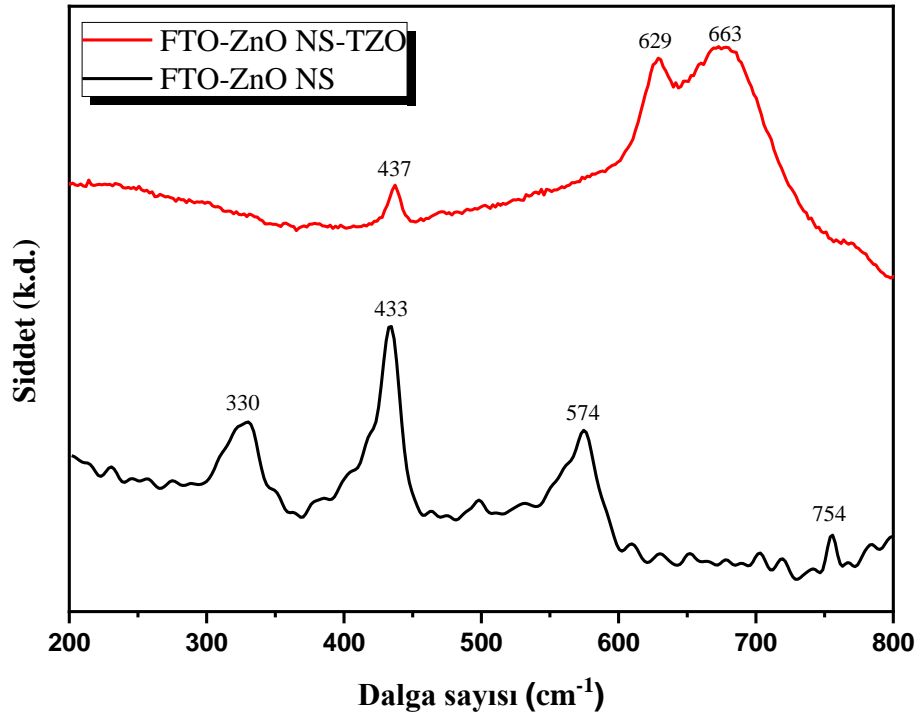
Şekil 7.11 Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen FTO- ZnO NS-TZO- 550°C 1 s kalsinasyon- CIGS-InS uygulanan örneğinin XRD grafiği

Şekil 7.11 de ZnO ve TZO katmanlarına ek olarak CIGS ve InS ince film katmanlarına ait XRD pikleri görülmektedir. CIGS ait pikler (JCPDS 35-1102) (112), (220)/(204), (312)/(116) düzlemlerinde görülmektedir. In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ait pikler ( JCPDS 65-0459) (311) ve (511) düzlemlerinde görülmektedir. Bu pikler bize In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> hakkında kübik In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> faz ( $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) yapısına sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir.

ZnO NS ile ZNO-TZO ve ZNO-TZO-CIGS-InS örneklerinin etkili şarj transferi ve elektron boşluk çiftlerinin uzun süreli rekombinasyonu oda sıcaklığındaki PL spektroskopisi ile Şekil 7.12’de açıkça gösterilmiştir. UV emisyonu 422 nm’de ortaya çıkmıştır. Maksimum 658 nm’de bulunan (oksijen boşluklarından kaynaklanan) ve 600 ile 750 nm arasında geniş bir tepe olan görünür emisyon, TZO’nun katılmasıyla son derece söndürülmüştür. TZO’nun hareketli elektronları, şarj taşıyıcıları için uygun bir ilave yol sağlar ve daha sonra ömrünü artıran elektron boşluk çiftlerinin doğrudan rekombinasyonunu önler.



Şekil 7.12 Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen örneklerin karşılaştırmalı PL analizi



Şekil 7.13 Alttan aydınlatmalı güneş pili konfigürasyonunda üretilen örneklerin karşılaştırmalı Raman analizi



Şekil 7.13'de FTO- ZnO NS-TZO örneğinde 663  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe, TZO'nun tipik Raman kaymasına karşılık gelir ve  $\text{MO}_6$  oktahedron içindeki yapı boşluklarına yapışan kısa M-O bağlarının (M = metal) gerilme titreşimlerini gösterir. 663  $\text{cm}^{-1}$ 'deki güçlü tepe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel yapı modunu temsil eder. Bununla birlikte ZTO numunelerinde ZnO (437  $\text{cm}^{-1}$ ) 'e karşılık gelen düşük yoğunluklu ve SnO<sub>2</sub> (629  $\text{cm}^{-1}$ ) yüksek yoğunluklu tepe noktaları da gözlenmektedir. Ek olarak, Raman zirvelerinin, nano ölçekli malzemelerin tipik bir özelliği olan genişlediği bulunmuştur. ZnO Raman spektrumlarında 330, 433, 437 ve 754  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar wurtzite yapısına sahip olduğunu göstermektedir.





## 8. SONUÇ

Tez kapsamında spreylendirilmiş piroliz yöntemi ile  $(\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2)$  ince filmlerin geliştirilmesi ve fotoelektrokimyasal performanslarının artırılması amaçlanmıştır.

İlk olarak Bölüm 2’de spreylendirilmiş piroliz yöntemi ile farklı stokiometrilere  $(\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2)$  ince filmler üretilerek ve bu filmlerin fotoelektrokimyasal performanslarını incelenerek en optimum düzeydeki ince film parametrelerine ulaşılması amaçlanmıştır. Bu bölümde elde edilen performanslar ve analizler değerlendirilerek en optimum değerlere sahip örneklerin CIGS1 ve CIGS2 olduğu görülmüştür.

Bölüm 3’e bakıldığında bir önceki bölümde elde edilen optimum değerlerdeki CIGS1 ve CIGS2 ince filmleri ve yapıya selenyum dahil edilmiş haldeki ince film yapıları ile  $\text{In}_2\text{S}_3$  yapısı birleştirilerek çok katmanlı eklem yapıları üretilmiş ve elde edilen yapıların fotoelektrokimyasal performansları incelenmiştir. İncelemeler sonucunda yapısında selenyum bulundurmeyen CIGS1 ve CIGS2 örnekleri daha yüksek performans göstermiştir. Bunun en önemli nedeni selenizasyon işlemi sonrası alttaşın Molibden olması dolayısıyla  $\text{MoSe}_2$  tabakasının oluştuğu gözlemlenmiş ve bu tabakanın kontak alımını zorlaştırarak toplanan akımı düşürdüğü görülmüştür. Bunların yanısıra CIGS1 ve CIGS2 örneklerinin performanslarını kendi içlerinde değerlendirdiğimizde CIGS2 örneğinin kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ) CIGS1 örneğinden daha fazla olmasına rağmen (CIGS1=  $3.19 \text{ mA/cm}^2$ , CIGS2=  $3.83 \text{ mA/cm}^2$ ), CIGS1 örneğinin kuantum veriminin çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (400 nm dalga boyunda CIGS1 = % 42, CIGS2= % 35).

Bölüm 4’te molibden alt tabakanın yarattığı bazı dezavantajlardan uzaklaşmak amacıyla alttan aydınlatmalı konfigürasyonda  $(\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2)$  ince film güneş hücrelerinin üretilmesi ve fotoelektrokimyasal performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda katmanlar, FTO alt tabakası kullanılarak şeffaf ve iletken bir cam substrat üzerinde meydana getirilmiştir.

Oluşturulan konfigürasyonda FTO kaplı cam üzerine öncelikle kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi ile üç boyutlu ZnO yapısı büyütülmüştür. Daha sonra üzerine spreylendirme yöntemi ile değişen konfigürasyonlar ile  $\text{In}_2\text{S}_3$  ve CIGS tabakaları kaplanmıştır.

Meydana getirilen konfigürasyonlardan en yüksek performans elde edilen örnek 367 nm dalga boyunda % 42 kuantum verimi ile ZnO NS- 5pas CIGS-10 pas  $\text{In}_2\text{S}_3$  konfigürasyonu olmuştur.

Bölüm 5 ile Bölüm 3'te yaşanan kayıpların azaltılması ve performansın artırılması amacıyla  $(\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2)$  bileşiminin ön çözelti kaynağı değiştirilmiş ve yapılan literatür araştırmaları sonucunda sodyum katkısının  $\text{MoSe}_2$  oluşumunu azalttığı gözlemlenerek yapıya sodyum katkılanması yapılmıştır. Meydana getirilen bu yapı ile  $\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklemi oluşturularak performans ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonucunda fotoelektrokimyasal ölçümlerde aydınlık ve karanlık arasında kayda değer bir fark ölçülemedi ve kuantum verimi maksimum 470 nm'de % 18.7 olarak elde edilmiştir. Maalesef bu bölümdeki çalışma ile performansta herhangi bir gelişme elde edilememiştir.

Bölüm 6'da ise pencere katmanı olarak heteroeklemlerde kullanılması amacıyla spreylendirme yöntemi ile ZnO ince film oluşturulması amaçlanmıştır. Bu amaçla çeşitli ZnO kombinasyonları denenmiştir. Meydana getirilmek istenen ZnO ince filmi iki katmandan oluşmaktadır. İlk katman temel katman, ikinci katman ise temel katman üzerine tutunup büyüyerek nano yapı oluşturması amacıyla meydana getirilmiştir. Meydana getirilen bu katmanlar Bölüm 5'te elde edilen yapılar üzerine spreylendirme yöntemiyle uygulanmıştır. Yapılan performans ölçümleri sonucunda kuantum verimi Mo-CIGSSe/Na-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ZnO yapısı için en yüksek 400 nm'de % 18.9'dur. Bu değer daha önce verilen Mo/CIGSNa-Se/InS yapısının verimine çok yakındır (470 nm'de % 18.7). Aralarındaki en büyük fark, yapıya ZnO eklenmesi ile maksimum verim UV bölgesine doğru kaymıştır. Fotoelektrokimyasal performans ölçümünde ise meydana getirilen kombinasyonlardan ZnO-3 yani ZNO Nitrat /GZO Nitrat örneğinin karanlık ve aydınlık arasındaki akım farkı 0.9 mA olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak yapılan işlemler ve meydana getirilen kombinasyonlar ile aydınlık ve karanlık arasındaki fark artmış ve performansı yükselmiştir.

Bölüm 7’de ise bu bölüme kadar olan tüm bölümlerde en yüksek performans gösteren unsurlar bir araya getirilmiş ve buna ek olarak pencere katmanı olarak geliştirilen TZO nanokompozit yapısı ile performansın artırılması amaçlanmıştır.

Bu bölümde ilk olarak FTO kaplı cam üzerine kimyasal banyo yöntemiyle üç boyutlu ZnO NS katmanı meydana getirilmiş ve daha sonra sırasıyla üstüne TZO- 5pas CIGS- 20 pas In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> katmanı eklenmiştir. Sonucunda ise (TZO) katmanı eklenmeden önceki durum ile performans karşılaştırılması yapılmıştır. Fotoelektrokimyasal performans analizi sonucunda ZTO tabakası uygulanmamış örneğin aydınlık ile karanlık arasındaki akım yoğunluğu farkı 1.5 mA, ZTO tabakası uygulanmış örnekte ise bu fark 4.8 mA’dır. Yani eklenen TZO tabakası ve beraberinde uygulanan kalsinasyon işlemi ile akım yoğunluğunun 3.3 mA arttığı görülmüştür. En yüksek kuantum verimi ise TZO uygulanan örnekte 415 nm’de % 47.2 olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak tüm bölümlerde yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında en yüksek verim Bölüm 7 de FTO cam üzerine meydana getirilen ZnO NS- TZO- 5pas CIGS- 20 pas In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ile elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Sekiya, M., Yamasaki, M.**, (2015). Antoine Henri Becquerel (1852–1908): A Scientist who Endeavored to Discover Natural Radioactivity, *Radiol Phys Technol.*, 8, 1–3.
- [2] **Grübler, A., Jefferson, M., Nakicenovic, N.**, (1996). Global Energy Perspectives: A Summary Of The Joint Study By Iiasa And World Energy Council, *Reprinted from Technological Forecasting and Social Change*, 51(3), 237- 264, International Institute For Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria.
- [3] **World Commission on Environment and Development (WCED)**, (1987). Our Common Future, Oxford University Press, Oxford/New York.
- [4] **Url-1**<<https://www.ocean.washington.edu/courses/envir215/energynumbers.pdf>>, Alındığı tarih: 07.08.2019.
- [5] **Horazak, D.A., Brushwood, J.S.**, (1999). Renewables Prospects in Today's Conventional Power Generation Market, *Renewable Energy World*, Vol. 2, 4, 36.
- [6] **Url-2**<<https://www.ft.com/content/868e20d0-90ec-11e9-b7ea-60e35ef678d2>>, Alındığı tarih: 18.08.2019.
- [7] **International Energy Agency**, (2017). Global Average Annual Net Capacity Additions by Type, *World Energy Outlook 2017*, Publications, France.
- [8] **Url-3**<<https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>>, Alındığı tarih: 19.09.2019.
- [9] **United States. Congress. Office of Technology Assessment**, (1978). Application of Solar Technology to Today's Energy Needs Vol.2, U.S. Government Printing Office, Washinton D.C.
- [10] **European Renewable Energy Council**, (2011). *EREC-Mapping-Renewable-Energy-Pathways-Towards-2020*, Belgium.
- [11] **Amiri., I.S., Ariannejad, M.**, (2019). Introducing CTS (Copper-Tin-Sulphide) as a Solar Cell by Using Solar Cell Capacitance Simulator, (sf.15), Springer, Switzerland.

- [12] **International Energy Agency**, (2019). Global Average Annual Net Capacity Additions by Type, *World Energy Outlook 2019*, IEA Publications, France.
- [13] **Green, C. M.**, (1970). *Vanguard - a history*, NASA, SP-4202, Wash., D.C.
- [14] **Ibn-Mohammedab,T., Kohab, S.C.L., Reaneyc, I.M., Acquayed, A., Schileoc, G., Mustaphae, K.B., R., Greenoughf**, (2017). Perovskite Solar Cells: An Integrated Hybrid Lifecycle Assessment And Review in Comparison With Other Photovoltaic Technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 80, 1321-1344.
- [15] **Einstein, A.**, (1905). *Ann. Phys.* (4) 322, 132.
- [16] **Neamen, D.**, (2012). *Semiconductor Device Physics: Basic Principles*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY, USA.
- [17] **Würfel P.**, (2005). *Physics of Solar Cells*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany.
- [18] **Smets, H.M., Jäger, K., Isabella, O., Swaaij, R., Zeman, M.**, (2016). *Solar Energy*, UIT Cambridge, England.
- [19] **Conibeer, G.**, (2007). *Mater. Today*, 10, 42.
- [20] **Shockley, W., Queisser, H. J.**, (1961). *J. Appl. Phys.* 32, 510.
- [21] **Mills,B.**,(2007).[Url-4<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chalcopyrite-unit-cell\\_3Dballs.png>](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chalcopyrite-unit-cell_3Dballs.png),Alındığı tarih:24.09.2019.
- [22] **Klenk, R., Lux-Steiner, M.C.**, (2006). “Chalcopyrite Based Solar Cells,” in *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, Chap. 6., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [23] **Contreras, M., Mansfield, L., Egaas, B., Li, J., Romero, M., Noufi, R., Rudiger Voigt, E., Mannstadt, W.**, (2011). 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 26–31.
- [24] **Zhu, H., Hüpkes, J., Bunte, E., Huang, S.**, (2010). *Appl. Surf. Sci.* 256, 4601.
- [25] **Chirilă, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P.**, (2013). *Nat. Mater.* 12, 1107.
- [26] **Ingham, B., Toney, M.F.**, (2014), *X-ray Diffraction for Characterizing Metallic Films, Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, 3-38.

- [27] **Aydin, E., Sankir, N.D.**, (2017). Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy Analysis of CuInS<sub>2</sub> Thin Film Solar Cells Deposited on Polyimide Foil via Spray Pyrolysis, *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 9626 – 9639.
- [28] **Yolacan, D., Sankir, N.D.**, (2017). Enhanced Photoelectrochemical And Photocatalytic Properties of 3D-Hierarchical ZnO Nanostructures, *Journal of Alloys And Compounds*, 726,474-483.
- [29] **Komurecu, P., Can, E.K., Aydin, E, Semiz, L, Sankir, M., Sankir, N.D.**, (2016). Cost-Effective Fabrication of Nanostructured Zinc Oxide Based Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 42, Part 1, 159-164.
- [30] **Sankir, N.D, Aydin, E., Sankir, M.**, (2014). Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Silver Incorporated Indium Sulfide Thin Films. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 3864-3875.



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Nazire Simay ŞAHSUVAR  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 1993 - ÇANKAYA  
**E-posta** : simay6@yahoo.com.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2019, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Mikro ve Nanoteknoloji

**YABANCI DİL:** İngilizce, Almanca

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Şahsuvar N.S., Tuç Altıf Ç., Demirci Sankir N.** (2018). Spray Pyrolysis of Copper Indium Gallium Sulfide-Indium Sulfide Heterojunctions for Solar Cell Applications , 3rd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia.
- **Kumtepe A., Tuç Altıf Ç., Şahsuvar N.S., Demirci Sankir N., Sankir M.** (2019). Spray Pyrolyzed Indium Sulfide Thin Films for Photoelectrochemical Vanadium Redox Batteries (Poster), E-MRS 2019 Fall Meeting Conference-Warsaw/Poland.

- **Tuc Altaf Ç., Şahsuvar N.S., Coskun Ö., Karagöz E., Sankir M., Demirci Sankir N.,** (2019). Inverted Configuration of Copper-Indium-Gallium-Sulfide and Indium Sulfide Heterojunctions on ZnO Nanocrystals for Photoelectrochemical Solar Cells, E-MRS 2019 Fall Meeting Conference-Warsaw/Poland.

