

**İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN POLİİMİT
ALTTAŞLARIN YÜZEY MODİFİKASYONU, METALİZASYONU, BAKIR –
İNDİUM – GALYUM – SÜLFÜR SOĞURUCU TABAKANIN SPREY
PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ**

HÜLYA ÜNVER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MİKRO VE NANOTEKNOLOJİ**

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2012
ANKARA**

Fen Bilimleri Enstitü onayı

Prof. Dr. Ünver KAYNAK

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ

Anabilim Dalı Başkanı

Hülya ÜNVER tarafından hazırlanan İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN POLİİMİT ALTTAŞLARIN YÜZEY MODİFİKASYONU, METALİZASYONU, BAKIR-İNDİUM – GALYUM – SÜLFÜR SOĞURUCU TABAKANIN SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mehmet PARLAK

Yardımcı Tez Danışmanı

Tez Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ

Üye : Prof. Dr. Mehmet PARLAK

Üye : Doç Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Üye : Doç. Dr. Mehmet SANKIR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali BOZBEY

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hülya ÜNVER

Üniversitesi :TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Enstitüsü : Fen Bilimleri
Anabilim Dalı Programı : Mikro ve Nano Teknoloji
Tez Danışmanları : Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR
Prof. Dr. Mehmet PARLAK
Tez Türü ve Tarihi : Yüksek Lisans – Aralık 2012

Hülya ÜNVER

**İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN POLİİMIT
ALTTAŞLARIN YÜZEY MODİFİKASYONU, METALİZASYONU, BAKIR –
İNDİUM – GALYUM – SÜLFÜR SOĞURUCU TABAKANIN SPREY
PIROLİZ YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ**

ÖZET

Bu çalışmada ince film güneş pili uygulamaları için kullanılan bakır-indiyum-galyum-sülfür (CIGS₂) soğurucu tabakaların spreylendirilme yöntemi ile büyütülebilir alttaşlar üzerinde üretimi yapılmıştır. Büyütülebilir alttaş olarak kullanılan Poliimit yüzeyine, yüzey enerjisini ve yüzey pürüzlülüğünü artırmak için plazma yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Argon, azot ve oksijen plazma ortamında 0,5-5 dakika arasında plazma uygulanan poliimit alttaşların yapısal ve morfolojik özellikleri X-Işını fotoelektron spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu ve yüzey temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Her üç plazma çeşidi için en kısa plazma süreleri de dâhil olmak üzere önemli değişiklikler elde edilmiş olup oksijen plazma uygulanan yüzeylerde daha etkili sonuçlar elde edilmiştir. Plazma yüzey modifikasyonu yapılan poliimit alttaşların yüzeyine, kalkopirit yapıları ince film güneş pillerinde yaygın olarak kullanılan arka kontak metali olan molibden, saçtırma tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Güneş pili üretim süreçlerinin birçoğu yüksek sıcaklık gerektirdiği için molibden kaplanan filmler ısıtılma tabii tutulmuş ve elektriksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Sprey ısıtılma yöntemi kullanılarak CIGS₂ ince filmleri önce cam üzerinde solüsyon miktarı, solüsyon akış hızı, sıcaklık ve stokiometri parametreleri değiştirilerek yapısal, optik ve elektriksel özellikleri taramalı elektron mikroskobu, X-Işını difraksiyonu, ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyonu (UV-VİS) spektroskopisi ile belirlenmiştir. Yapılan kontrollü çalışmalar sonucunda 30 ml solüsyon miktarı kullanılarak 1,5 ml/dakika solüsyon akış hızında, CuGa_{0,5}In_{0,5}S₂ stokiometrisinde 300 °C ve 325 °C de üretilen filmlerin en iyi film özelliklerine sahip oldukları belirlenmiştir. Yüzeylerine 0,5 ve 1 dakika oksijen plazma uygulanan ve molibden kaplanan film üzerine 300 °C de CIGS₂ ince filmleri büyütülmüş, homojenlik ve tutunum açısından olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır-indiyum-galyum-sülfür ince filmler, spreylendirilme, plazma yüzey modifikasyonu, poliimit alttaş

University : TOBB Economics and Technology University
Institute : Institute of Natural and Applied Science
Science Program : Micro ve Nano Technology
Supervisor : Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR
Co-Supervisor : Prof. Dr. Mehmet PARLAK
Degree Awarded and Date : Ms. Sc. – December 2012

Hülya ÜNVER

**SURFACE MODIFICATION AND METALIZATION OF POLYIMIDE
SUBSTRATES AND DEPOSITION OF COPPER-INDIUM-GALLIUM-
SULFIDE THIN FILMS VIA SPRAY PYROLYSIS FOR THIN FILM SOLAR
CELL**

ABSTRACT

In this study, copper-indium-gallium-sulfide absorber layer has been deposited via spray pyrolysis technique on flexible substrates. Polyimide has been used as flexible substrate. In order to modify the surface of the polyimide substrates plasma treatment has been performed. The structural and morphological properties of polyimide surfaces having been plasma treated under argon, nitrogen and oxygen environments for the time ranging between 0.5 and 5 min investigated by X-Ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and contact angle measurement. For all plasma types even for very short plasma exposure time like 30 seconds pronounced effects have been observed. However, the most effective results were obtained for oxygen plasma. Molybdenum which is the most frequently used metal back contact in chalcopyrite thin film solar cells have been deposited on plasma treated polyimide surfaces by sputtering technique. Molybdenum coated polyimide films annealed at higher temperatures and their electrical properties have been investigated. Because lots of photovoltaic manufacturing processes include high temperature production steps. The structural, morphological and optical properties of CIGS₂ thin films which were deposited on soda lime glass via spray pyrolysis technique from various solution amounts, spray flow rates, temperatures and stoichiometry have been determined by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and UV- VIS spectroscopy. It has been observed that, films obtained from 30 ml solution amount, CuGa_{0,5}In_{0,5}S₂ solution stoichiometry, 1.5 ml/min solution flow rate and at 300 °C or 325 °C temperatures showed the best performance as absorber layer. CIGS₂ thin film fabricated at 300 °C on 1 minute and 0.5 minute oxygen plasma treated polyimide substrate. Both molybdenum back contact and CIGS₂ films adhered very well on polyimide. Also CIGS₂ films deposited on plasma treated polyimide were pin-hole free and homogenous.

Key Words: Thin film copper-indium-gallium-sulfide, spray pyrolysis, plasma surface modification, polyimide substrate.

TEŞEKKÜR

Öncelikle hayatım boyunca desteklerini yanımda hissettiğim aileme, çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR'a, ortak danışmanım Prof. Dr. Mehmet PARLAK'a yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nano Teknoloji Bölümü öğretim üyelerine, Prof. Dr. Sinan BİLİKMEN'e, Yrd. Doç. Dr. Demiral AKBAR'a, Enerji Araőtırmaları Laboratuvarı alıőma grubuna, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne ve bu çalıőmayı 110T326 numaralı projesiyle maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. İnce Film Teknolojisi	1
1.2. Kalkopirit Yapılı İnce Filmler	1
1.3. Sprey Piroliz Yöntemi	4
1.4. Bakır–İndiyum–Galyum–Sülfür İnce Filmleri	4
1.5. İnce Film Güneş Pilleri için Bükülebilir Alttaşılar	5
1.6. Plazma Yüzey Modifikasyonu	7
2. POLİİMİT FİMLERİN PLAZMA YÜZEY MODİFİKASYONU	9
2.1. Plazma Yüzey Modifikasyonu	10
2.1.1. Plazma Deneyinin Yapılışı	12
2.1.2. Sonuçlar ve Değerlendirmeler	13
2.1.2.1. Elemental Analiz	13
2.1.2.2. Yüzey Morfoloji Analizi	22
2.1.2.3. Yüzey Temas Açısı Analizi	34
2.1.2.4. Serbest Yüzey Enerjisi Analizi	40
2.2. Plazma Yüzey Modifikasyonu Uygulanan Poliimit Filmlerin Metalizasyonu	43
2.2.1. Plazma Yüzey Modifikasyonu Yapılan Filmlerin Fiziksel Buhar Depolama Yöntemi ile Molibden Kaplanması	45
2.2.2. Isıl İşlem Uygulanan Molibden Kaplı Poliimitlerin Yüzey Dirençleri	46

3. BAKIR-İNDİYUM-GALYUM-SÜLFÜR İNCE FİLMLERİN SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU	50
3.1. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür İnce Filmler	50
3.2. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür İnce Filmlerinin Sprey Piroiliz Yöntemi ile Üretimi	50
3.2.1. Deneysel Kısım	52
3.2.2. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler	53
3.2.2.1. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür İnce Filmlerinin Üretiminde Solüsyon Miktarı ve Sıcaklık Etkisi	53
3.2.2.2. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür İnce Filmlerinin Üretiminde Stokiyometri Etkisi	64
3.2.2.3. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür İnce Filmlerinin Üretiminde Solüsyon Akış Hızı Etkisi	70
4. BAKIR-İNDİYUM-GALYUM-SÜLFÜR İNCE FİLMLERİN BÜKÜLEBİLİR ALTTAŞLAR ÜZERİNE BÜYÜTÜLMESİ	75
4.1. Plazma Yüzey Modifikasyonu Yapılan Molibden Kaplanan Poliimit Alttaşlara Sprey Piroiliz Yöntemi ile Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür Kaplanması	75
5. SONUÇLAR	80
KAYNAKÇA	83
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Alttaş olarak kullanılan malzemelerin, molibden ve CIGSe ₂ yarıiletkeninin termal genleşme katsayıları	6
Çizelge 2.1. Poliimitin termal ve mekanik özellikleri	10
Çizelge 2.2. Çeşitli bükülebilir alttaşlar üzerinde üretilen CIGSe ₂ ince filmlerin verim değerleri	12
Çizelge 2.3. Argon plazma uygulanan Upilex S in yüzey pürüzlülük değerleri	24
Çizelge 2.4. Azot plazma uygulanan Upilex S in yüzey pürüzlülük değerleri	26
Çizelge 2.5. Oksijen plazma uygulanan Upilex S in yüzey pürüzlülük değerleri	28
Çizelge 2.6. Argon plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri	30
Çizelge 2.7. Azot plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri	32
Çizelge 2.8. Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri	34
Çizelge 3.1. 25 ml solüsyon kullanımını sonucu farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen filmlerin EDAX sonuçları	56
Çizelge 3.2. 30 ml solüsyon kullanımını sonucu farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen filmlerin EDAX sonuçları	56
Çizelge 3.3. Farklı sıcaklıklarda 25 ml ve 30 ml solüsyon kullanılarak üretilen CIGS ₂ filmlerin kalınlık değerleri	57
Çizelge 3.4. 25 ml ve 30 ml solüsyon miktarı ve farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS ₂ ince filmlerin pik yoğunluğu ve kristalit boyutu	60
Çizelge 3.5. 25ml ve 30 ml solüsyon miktarı kullanılarak ve farklı sıcaklık değerleri ile üretilen CIGS ₂ ince filmlerin sahip oldukları enerji bant aralığı değerleri	63
Çizelge 3.6. 25 ml ve 30 ml solüsyon miktarı ile farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS ₂ ince filmlerin yüzey direnç ve foto hassasiyet değerleri	64
Çizelge 3.7. Değiştirilen galyum içeriği sonucunda elde edilen EDAX sonuçları	66

Çizelge 3.8. Farklı galyum içeriği kullanılarak elde edilen CIGS ₂ ince filmlerin kalınlık değerleri	67
Şekil 3.10. Farklı galyum içeriği kullanılarak üretilen CIGS ₂ filmlerin XRD analizi	68
Çizelge 3.9. Farklı galyum miktarına (x) sahip solüsyonlar kullanılarak CIGS ₂ ince filmlerin yasak bölge bant aralığı, yüzey direnci ve fotohassasiyet ölçüm değerleri	70
Çizelge 3.10. Farklı solüsyon akış hızı sonucu elde edilen filmlerin EDAX sonuçları	73
Çizelge 3.11. Solüsyon akış hızı değişkenine göre üretilen CIGS ₂ ince filmlerinin kalınlık ve yasak bölge bant aralığı değerleri	74

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bakır, indiyum, galyum, sülfür, selenyum içeren yarıiletken bileşiklerin kalkopirit kristal yapısı.	2
Şekil 1.2. İnce film CIGS ₂ tabanlı bükülebilir güneş pilinin kesit alanını	7
Şekil 2.1. Upiex S in fiziksel görünümü	9
Şekil 2.2. Kapton HN in fiziksel görünümü	9
Şekil 2.3. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Plazma Laboratuvarı'nda bulunan plazma sisteminin şeması ve fotoğrafı	13
Şekil 2.4. Argon plazma uygulanan Upilex S in plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu	15
Şekil 2.5. Azgon plazma uygulanan Upilex S in plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu	15
Şekil 2.6. Oksijen plazma uygulanan Upilex S in plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu	16
Şekil 2.7. Argon plazma uygulanan Kapton HN nin plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu	16
Şekil 2.8. Azot plazma uygulanan Kapton HN nin plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu	17
Şekil 2.9. Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu	17
Şekil 2.10. Argon plazma uygulanan Upilex S yüzey element yüzde miktarı	18
Şekil 2.11. Azot plazma uygulanan Upilex S yüzey element yüzde miktarı	18
Şekil 2.12. Oksijen plazma uygulanan Upilex S yüzey element yüzde miktarı	19
Şekil 2.13. Argon plazma uygulanan Kapton HN yüzey element yüzde miktarı	20
Şekil 2.14. Argon plazma uygulanan Kapton HN yüzey element yüzde miktarı	20
Şekil 2.15. Argon plazma uygulanan Kapton HN yüzey element yüzde miktarı	21

Şekil 2.16. Argon plazma uygulanan Upilex S in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri	23
Şekil 2.17. Azot plazma uygulanan Upilex S in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri	25
Şekil 2.18. Oksijen plazma uygulanan Upilex S in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri	27
Şekil 2.19. Argon plazma uygulanan Kapton HN nin Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri	29
Şekil 2.20. Azot plazma uygulanan Kapton HN nin Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri	31
Şekil 2.21. Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri	33
Şekil 2.22. Hidrofobik, hidrofilik ve tamamen ıslanabilir hidrofilik yüzey gösterimi	34
Şekil 2.23. Plazma uygulanmayan Upilex S ve Kapton HN nin yüzey temas açısı görüntüleri	35
Şekil 2.24. Argon plazma uygulanan Upilex S in yüzey temas açısı görüntüleri	36
Şekil 2.25. Oksijen plazma uygulanan Upilex S in yüzey temas açısı görüntüleri	37
Şekil 2.26. Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey temas açısı görüntüleri	38
Şekil 2.27. Argon plazma uygulanan poliimit yüzey temas açı değerlerinin plazma süresine bağlı değişimi	39
Şekil 2.28. Azot plazma uygulanan poliimit yüzey temas açı değerlerinin plazma süresine bağlı değişimi	39
Şekil 2.29. Oksijen plazma uygulanan poliimit yüzey temas açı değerlerinin plazma süresine bağlı değişimi	40

Şekil 2.30. Sıvı damlanın polimer yüzeyinde meydana getirdiği θ açısı	41
Şekil 2.31. Argon plazma uygulanan poliimit yüzey enerjisi değerlerinin plazma etki süresine bağlı değişimi	42
Şekil 2.31. Azot plazma uygulanan poliimit yüzey enerjisi değerlerinin plazma etki süresine bağlı değişimi	42
Şekil 2.31. Oksijen plazma uygulanan poliimit yüzey enerjisi değerlerinin plazma etki süresine bağlı değişimi	43
Şekil 2.34. Plazma yüzey modifikasyonuna uğrayan poliimit film yüzeyinde oluşan oksijen atomları ile metal atomlarının bağlanma gösterimi	44
Şekil 2.35. Upilex S kimyasal yapısı	45
Şekil 2.36. Kapton HN kimyasal yapısı	45
Şekil 2.37. Cam ve poliimit üzerine kaplanmış molibden ince filmlerin fotoğrafları	46
Şekil 2.38. Lucas Labs 4-nokta elektriksel direnç ölçüm sistemi	47
Şekil 2.39. Argon plazma uygulanan ve uygulanmayan Upilex S in ısıtma işlem sonucu plazma süresine bağlı yüzey direnç değer değişimleri	48
Şekil 2.40. Azot plazma uygulanan ve uygulanmayan Upilex S in ısıtma işlem sonucu plazma süresine bağlı yüzey direnç değer değişimleri	48
Şekil 2.41. Oksijen plazma uygulanan ve uygulanmayan Upilex S in ısıtma işlem sonucu plazma süresine bağlı yüzey direnç değer değişimleri	49
Şekil 3.1. Ultrasonik Sprey sisteminin ve başlığın şematik gösterimi	51
Şekil 3.2. Farklı sıcaklık değerlerinde 25 ml solüsyon kullanılarak üretilen CIGS ₂ filmlerinin SEM görüntüleri	54
Şekil 3.3. Farklı sıcaklık değerlerinde 30 ml solüsyon kullanılarak üretilen CIGS ₂ filmlerinin SEM görüntüleri	55
Şekil 3.4. Bakır, indiyum, galyum, sülfür, selenyum içeren yarıiletken bileşiklerin kalkopirit kristal yapısı	57
Şekil 3.5. Kristal yüzeye gelen X-ışınının difraksiyonu	58

Şekil 3.6. 25 ml solüsyon miktarı kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS ₂ filmlerin XRD analizi	59
Şekil 3.7. 30 ml solüsyon miktarı kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS ₂ filmlerin XRD analizi	59
Şekil 3.8. CIGS ₂ ince filmlerin 25 ml ve 30 ml solüsyon miktarları farklı sıcaklık değerleri için $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri	62
Şekil 3.9. Farklı galyum miktarı içeren solüsyonlar kullanılarak üretilen CuGa _x In _{1-x} S ₂ ince filmlerin SEM görüntüleri	65
Şekil 3.11. Solüsyondaki farklı galyum oranı kullanılarak üretilen CIGS ₂ ince filmlerin $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri	69
Şekil 3.12. Su içerisinde hazırlanan CuCl ₂ , InCl ₃ , GaCl ₃ ve CS(NH ₂) ₂ çözeltilisinin 60 dakika sonra çökmesi	71
Şekil 3.13. Farklı akış hızında üretilen CIGS ₂ ince filmlerinin görüntüleri	72
Şekil 3.14. Farklı solüsyon akış hızı sonucu elde edilen CIGS ₂ ince film XRD sonuçları	73
Şekil 4.1. Arka yüzü 30 dakika molibden kaplanmayan ve kaplanan Upilex S in ön yüzüne kaplanan CIGS ₂ ince film görüntüsü	76
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda plazma uygulanmayan ve 300 °C de oksijen plazma uygulanan Upilex S yüzeyine kaplanmış CIGS ₂ ince film görüntüleri	78
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda plazma uygulanmayan ve 300 °C de oksijen plazma uygulanan Upilex S yüzeyine kaplanmış CIGS ₂ ince film SEM görüntüleri	79

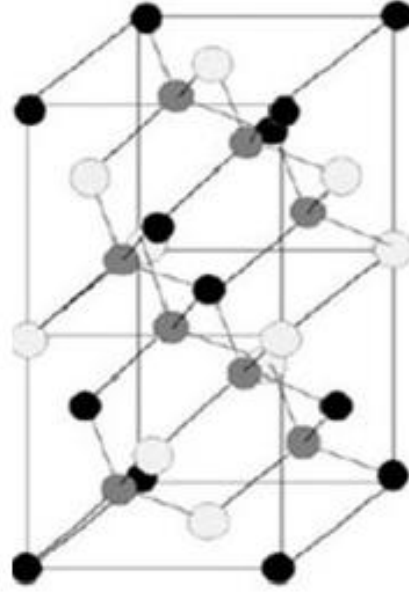
1. GİRİŞ

1.1. İnce Film Teknolojisi

Yeni dünya koşulları göz önüne alındığında güneş enerjisi gelecek enerji üretimleri arasında önemli bir yere sahiptir [1]. Silisyum tabanlı güneş pilleri her ne kadar yaygın olarak fotovoltaik cihaz uygulamalarında kullanılsa da yüksek üretim maliyetinden dolayı alternatif yarıiletkenler ve üretim teknolojileri son yıllarda ön plana çıkmaktadır [2]. Bu nedenle güneş pili uygulamalarında ince film teknolojisi yoğun bir ilgi kazanmaya başlamıştır [3]. İnce film teknolojisinin ilgi görme sebepleri arasında kullanılabilir malzemelerin çeşitliliği, miktarı ve üretim süresinin azlığı gibi avantajlar sıralanabilir. Galyum Arsenür, Bakır Cadmiyum Tellür, Bakır İndiyum Galyum Selenür ve Titanyum Dioksit gibi yarıiletkenler ince film güneş pili uygulamalarında sıklıkla kullanılan malzemeler arasında yer almaktadır [4].

1.2. Kalkopirit Yapılı İnce Filmler

Kalkopirit yapılar grup I, III ve VI ya da grup II, IV ve V elementlerinden oluşan oluşan yapılardır. Kalkopirit yapıya sahip yarıiletkenlerin birçoğu direkt bant yapısına sahiptir [5]. Kalkopirit yapıya sahip soğurucu tabakaların ince film güneş pili uygulamalarına elverişli olması, hem verim hem de dayanım olarak silisyum temelli güneş pillerine rakip olabilecek potansiyele sahip olmalarından dolayı her geçen gün daha yoğun bir ilgiyle gerek akademik gerekse ticari çevreler tarafından çalışılmaktadır. Kalkopirit yapılar Şekil 1.1. de verilen kristal yapısına sahip genel olarak; bakır indiyum sülfür ($CuInS_2$), bakır galyum sülfür ($CuGaS_2$), bakır indiyum selenür ($CuInSe_2$), bakır indiyum galyum sülfür ($CuInGaS_2$), bakır indiyum galyum selenür ($CuInGaSe_2$), bakır indiyum galyum selenür sülfür ($CuInGaSeS$) olarak gruplandırılabilir [6].



● Bakır atomu ○ İndiyum, Galyum atomu ● Sulfür, Selenyum atomu

Şekil 1.1. Bakır, indiyum, galyum, sulfür, selenyum içeren yarıiletken bileşiklerin kalkopirit kristal yapısı [6].

Kalkopirit yapılı yarıiletkenler arasında kendi grubunda en yüksek verime sahip olan yarıiletken bakır indiyum galyum selenür ince filmleridir. Bu sebepten dolayı bakır indiyum galyum selenür ince filmleri farklı üretim teknikleri kullanılarak üretilmeye çalışılmıştır [5]. Bakır-indiyum-galyum-selenür (CuInGaSe_2) soğurucu tabaka üretim yöntemleri genel olarak ikiye ayrılır. Bu yöntemlerden ilki tek basamaklı bir yöntem olup, yapıya katılan her elementin vakum ortamında $400\text{ }^\circ\text{C}$ ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişen sıcaklıklarda ısıtılan alttaşların üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmasıdır [7]. İkinci üretim yönteminde ise önce bakır, galyum ve indiyum pahalı olmayan yöntemlerle vakum ortamına gerek kalmaksızın alttaş üzerine depolanır ve sonrasında ikinci basamak olarak depolanan metallerin yüksek sıcaklıkta selenyum ya da sulfür gazlarının ortamında selenlenmesi ya da sulfürlenmesi gerçekleştirilerek CuInGaS_2 , CuInGaSe_2 ya da CuInGaSSe_2 yapıları oluşturulur [8].

Daha genel olarak, ince film üretim yöntemlerini özellikle kalkopirit yapılar için değerlendirmek gerekirse iki ana başlıktan söz etmek mümkündür. Birincisi vakuma dayalı üretim yöntemleri, ikincisi ise vakuma dayalı olmayan üretim yöntemleridir. Vakuma dayalı üretim yöntemleri kendi arasında;

- Elementel hedef kaynaklar kullanılarak yüksek vakum ortamında saçtırma yöntemi ile üretim,
- Elementlerin yüksek vakum ortamında termal buharlaştırma yöntemi ile depolanması,
- Elementlerin yüksek vakum ortamında depolanıp daha sonra selenizasyon ya da sülfürizasyon işlemine tabi tutulması,

olarak sınıflandırılabilir. Vakuma dayalı olmayan üretim yöntemleri ise solüsyon tabanlı üretimler olup en çok kullanılan yöntemler aşağıda sıralanmıştır;

- Elektrokimyasal depolama,
- Kimyasal banyo depolama,
- Sprey ısıtılma,
- Sıyrılmalı kaplama (Doctor Blade),
- Mürekkep Püskürtme,
- Döndürmeli baskı yöntemleri.

Vakum tabanlı üretim yöntemleri kullanılarak elde edilen CIGSe_2 ince film güneş pillerinin verimleri %20 civarında olup bu verim değeri vakuma dayalı olmayan yöntemlerde ise % 12-14 lere varmaktadır [8,9]. Vakuma dayalı olmayan yöntemler kullanılarak üretilen ince film güneş pillerinin düşük maliyetleri, oldukça geniş yüzeylere uygulanabilirlikleri ve farklı alttaş malzemeler ile uyumlu olmaları gibi avantajları göz önüne alındığında verimlerin artırılması ve bu doğrultuda yeni malzeme ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

1.3.Sprey Piroliz Yöntemi

Vakuma dayalı olmayan üretim tekniklerinin içerisinde sprej piroliz yöntemi birçok malzemenin üretimine uygunluğundan dolayı özellikle yarıiletken teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. Sprej piroliz yönteminin temel prensibi genel olarak, metal tuzları içeren solüsyonun istenilen sıcaklığa ulaşmış bir alttaş üzerine depolanmasıdır. Bu depolanma esnasında sıcak yüzey ile karşılaşan solüsyonun çözücüsü uçmakta geri kalan bileşikler kendi aralarında endotermik reaksiyona girerek istenilen yarıiletken malzeme yüzeye depolanmaktadır. Sprej ısı ergime yöntemi ile üretilen malzemenin özellikleri üretim parametreleri ile doğrudan ilişkilidir [11]. Bu parametrelerden en önemlileri solüsyonun atomizasyon yapılma şekli, taşıyıcı gazın cinsi, basıncı, alttaş sıcaklığı, başlık ile alttaş arasındaki mesafesi olarak sıralanabilir.

Sprej piroliz yönteminin avantajları arasında düşük maliyetin yanı sıra kullanım kolaylığı, büyük alanlara uygulanabilirliği, istenilen kalınlıkta üretim yapılabilirliği, vakumla üretim yöntemlerinde kullanılan yüksek saflıkta hedef kaynak ihtiyacının olmaması gibi özelliklerden dolayı güneş pili uygulamaları için oldukça ilgi çekicidir. Teknolojik farklılıklar düşünüldüğünde sprej piroliz sistemlerini temelde dört gruba ayırmak mümkündür.

Bunlar;

- Hava üfleme başlıklı (pnömatik) sprej piroliz sistemi,
- Ultrasonik atomizer entegreli sprej piroliz sistemi,
- Elektrostatik alan etkili sprej piroliz sistemi,
- Ultrasonik darbe başlıklı sprej piroliz sistemidir.

1.4. Bakır–İndiyum–Galyum–Sülfür İnce Filmleri

Kalkopirit yapıya sahip ince filmler direkt bant yapısına ve yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle ince film güneş pilleri arasında önemli bir yere

sahiptir. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür (CIGS₂) ince filmleri ise dünya yüzeyi dışındaki AM0 solar radyasyon için uygun değer bant aralığında bulunduğundan uzay uygulamaları için oldukça ilgi çekicidir [12, 13]. İndiyumun pahalı bir kaynak olması ince film teknolojisi kullanılarak elimine edilebilmektedir. Bakır-indiyum-galyum-sülfür ince filmlerinin soğurucu tabaka olarak kullanıldığı güneş pillerinin kaydedilen en yüksek verim % 12,3 olup yüksek vakum ortamında buhar depolama yöntemi ile elde edilmiştir [14]. Genel olarak bakır indiyum galyum sülfür (CIGS₂) ince filmlerinin üretimi metalik Cu-In-Ga malzemelerin kaplanmasıyla ardından oluşan yapının sülfürasyonu ile gerçekleştirilmektedir [14, 15].

CIGS₂ ince filmlerinin spreylendirme yöntemi ile üretimine ilişkin literatürde oldukça sınırlı çalışma mevcuttur. Kim ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, önce spreylendirme yöntemi ile bakır-indiyum-galyum-sülfür (CIGS₂) ince filmler cam alttaşı üzerinde büyütülmüş, ardından bu yapılar post-selenizasyon yöntemi ile bakır-indiyum-galyum-selenür (CIGSe₂) ince filmlerine dönüştürülmüştür [16]. CIGS₂ ince filmlerin spreylendirme yöntemi ile üretim ve karakterizasyonları bu tez kapsamında yukarıda verilen çalışma dışında ilk kez yapılmıştır. Ayrıca yine bu tez kapsamında CIGS₂ ince filmlerin spreylendirme yöntemi ile polimer alttaşı üzerine üretimi ilk kez gerçekleştirilmiştir.

1.5. İnce Film Güneş Pilleri İçin Bükülebilir Alttaşlar

İnce film güneş pili üretimi için cam en çok tercih edilen alttaşı malzemesidir. Bükülebilir alttaşı üzerine güneş pili üretimi ise büyük ilgi görmektedir. Bunun nedeni bükülebilir alttaşlar üzerinde oluşturulan güneş pillerinin düzgün olmayan yüzeylere uygulanabilirliğinin yanı sıra hafif olması ve makaradan makaraya sarma tekniği gibi yöntemler kullanılarak hızlı ve çoklu üretime uygun olmasıdır. Kullanılan alttaşı seçimi aynı zamanda üretilen güneş pili verimi üzerinde de önemli etkilere sahiptir. Alttaşı seçimi yapılırken malzemenin vakum koşullarına uygunluğu, yüksek sıcaklık aşamalarına dayanıklılığı ve termal genişleme katsayısının üzerine kaplanacak olan malzemelerle uyumlu olması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Alttaşı olarak kullanılan malzemenin termal genişleme katsayısı

yüksek olursa üzerine metal arka kontak kaplandığında film yüzeyinde bir takım kırılmalar yaşanabilmektedir [14]. Çizelge 1.1. de yaygın olarak kullanılan alttaş malzemelerin termal genleşme katsayıları gösterilmiştir. Genel olarak bükülebilir alttaşlar polimerler ve metal folyolar olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır.

Çizelge 1.1. Alttaş olarak kullanılan malzemelerin, molibden ve CIGSe₂ yarıiletkeninin termal genleşme katsayıları.

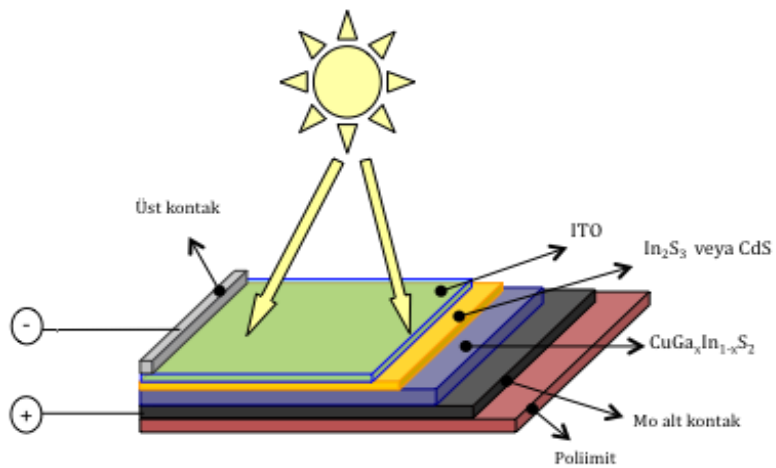
Malzeme	Termal Genleşme Katsayısı ($10^{-6} K^{-1}$)
Soda kireç camı	9
Çelik folyo	11-16
Titanyum folyo	8,6
Alüminyum folyo	23,1
Poliimit	12-24
Molibden	4,8
CIGSe ₂	8-11

Metal folyolar arasında çelik, titanyum, molibden, alüminyum gibi pek çok farklı metal yer almaktadır. Metaller özellikle mekanik ve termal dayanımlarından (>600°C) dolayı tercih edilmektedirler. Diğer yandan, difüzyon bariyer tabakasına ihtiyaç duymaları, yüzeylerinin proses yöntemlerinden dolayı pürüzlü olmaları başlıca dezavantajları arasında yer almaktadır. Polimer alttaşlar ise temel olarak bariyer tabakasına ihtiyaç duymamaları ve mekanik özelliklerinin metal folyolara kıyasla daha iyi olması sebepleriyle tercih edilmektedirler. Polimer ince filmler içinde en çok poliimit ve polietilen terafitalate (PET) bükülebilir güneş pillerinde kullanılmaktadır. Bunlardan, diğer polimerik alttaşlara kıyasla yüksek termal stabilizasyonlarından dolayı (>400°C) poliimit tercih edilmektedir. Özetle, polimer alttaşlar yüzeylerinin daha düzgün olması, üretim maliyetlerinin daha düşük olması,

bariyer tabakasına gereksinim duymamaları ve rulodan-ruloğa gibi seri üretim yöntemleri için daha uygun olmaları açısından metal folyolara göre daha avantajlıdır. CIGSe₂ ince film güneş pilleri poliimit alttaş üzerine daha önce PVD ve termal buharlaştırma yöntemleriyle üretilmiştir. Ancak, en iyi bilğimiz doğrultusunda, sprej piroliz yöntemi ile poliimit üzerine CIGSe₂ ve CIGS₂ güneş pillerinin üretiminde kullanılmamıştır.

1.6. Plazma Yüzey Modifikasyonu

Alltaş malzemesinin yüzey özellikleri üzerine büyütülecek olan metal ve yarıiletken tabakaların fiziksel özellikleri doğrudan etkilediğinden oldukça önemlidir. Molibden (Mo), CIGSe₂ ve CIGS₂ ince filmler ile ohmik kontak oluşturması, yüksek dayanıma sahip olması gibi etkenlerden dolayı bakır içeren kalkoprit tabanlı güneş pillerinde en sık kullanılan alt kontak malzemesidir [17]. Mo ince filmlerin yüzey üzerine tutunmasını arttırarak bu tabakanın hem mekaniksel hem de elektriksel özelliklerinin optimize edilmesi, Mo tabaka üzerine inşa edilen ince film güneş pilinin verimini doğrudan etkilemektedir. Şekil 1.2. de poliimit üzerinde CIGS₂ tabanlı ince film güneş pilinin temsili çizimi görülmektedir.



Şekil 1.2. İnce film CIGS₂ tabanlı bükülebilir güneş pilinin kesit alanını gösteren çizim.

Bükülebilir alttaş olarak yaygın kullanılan poliimit üzerine kaplanan metal tabakanın tutunmasını arttırmak amacıyla plazma yüzey modifikasyonu işlemleri gerçekleştirilir [18]. Plazma işlemleri ile yüzeye gönderilen enerjili parçacıkların alttaşın yüzeyinde derinlere inmeden bir takım değişiklikler meydana getirmektedir. Genel olarak plazma işlemlerinden sonra herhangi bir atık oluşmamakta ve en fazla birkaç dakika zaman almaktadır [19]. Bu yüzden kimyasal yüzey işlemlerine kıyasla daha avantajlıdır. Plazma yüzey modifikasyonu esnasında yüzey özelliklerini etkileyen önemli parametreler;

- Kullanılan gazın cinsi,
- Gaz şiddeti ve akış hızı,
- Plazma uygulanan süre,

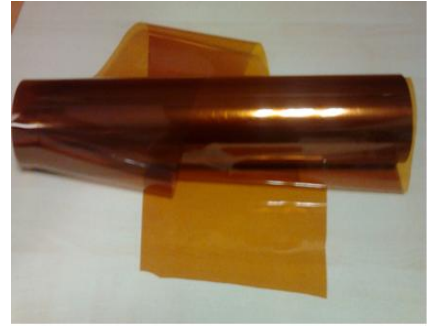
olarak sıralanabilir. Kapasitans çiftlenmiş (capacitive coupled) RF (CC-RF) plazma yaygın olarak ince film güneş pili teknolojilerinde ve yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. Ancak çiftli RF (CCD-RF) plazma sistemleri diğerlerine nazaran yeni olup, bu sistem sayesinde yüzeye gönderilen iyon enerjisi ve akışı birbirinden ayrı kontrol edilebilir [20]. CCD-RF kaynağına sahip olmak bir plazma odacığında yüzeye daha fazla iyon bombardımanı yapmak anlamına gelir. Genel olarak plazma kendi başına düşük frekans değerlerinde yüksek bir yoğunluğa, dolayısıyla yüksek bir verime sahip değildir. CCD-RF plazma sistemi ise düşük frekans değerlerinde istenilen sonuca ulaşmayı sağlamaktadır. Literatürde poliimitlerin plazma yüzey modifikasyonlarında kullanılan RF değeri genel olarak 13,56 MHz dir [21]. Bu tez kapsamında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan CCD-RF plazma sistemi kullanılarak RF değeri 40,68 MHz ve 2,10 MHz frekanslarda poliimit yüzeyleri üzerine argon, azot ve oksijen plazma uygulanması gerçekleştirilmiştir.

2. POLİİMİT FİMLERİN PLAZMA YÜZEY MODİFİKASYONU

Birinci bölümde de bahsedildiği üzere polimer alttaşlar özellikle poliimit güneş pili uygulamaları için yaygın kullanılan polimerlerden birisidir. Poliimit filmler sahip oldukları yüksek termal kararlılık, mekanik dayanım, düşük dielektrik katsayısı ve uygun kimyasal dirençlerinden dolayı yaygın olarak özellikle elektronik, otomotiv ve uzay uygulamalarında kullanılmaktadır [22]. Şekil 2.1. ve Şekil 2.2. de fiziksel görünümleri ve Çizelge 2.1. de termal ve mekanik özellikleri gösterilen Kapton HN (4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide) ve Upilex S (biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) ile diamine'nin polikondansasyon reaksiyonundan elde edilir) yaygın olarak kullanılan poliimit çeşitleridir. Sunulan tez çalışmasında da bükülebilir alttaş olarak bu iki polimer kullanılmıştır. Güneş pili uygulamaları genel olarak yüksek sıcaklık gerektiren (300-500 °C) süreçler içerdiğinden poliimitlerin termal dayanımları bu malzemenin alttaş olarak tercih edilmesinin başlıca sebebidir.



Şekil 2.1. Upilex S in görünümü.



Şekil 2.2. Kapton HN in görünümü.

Çizelge 2.1. Poliimitin termal ve mekanik özellikleri [23].

Renk	Kahverengi-Sarı
Termal Genleşme Katsayısı	$12-20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Bozunma Sıcaklığı	$>600 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Gerilme Direnci	70-150 MPa
Kimyasal Kararlılık	Çok iyi

2.1. Plazma Yüzey Modifikasyonu

Poliimit film yüzeylerinde modifikasyon yapmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler genel olarak; kimyasal işlemler, elektrokimyasal işlemler, foton ışınlama ve plazma işlemleri olarak gruplandırılabilir [24]. Yüksek verim ve uygulama kolaylığı bakımından plazma işlemleri diğer yöntemlere göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır [25]. Plazma esnasında oluşan yüksek enerjili parçacıklar polimer yüzeyinde önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Bu enerjili parçacıklar polimerin yüzeyinde bir takım değişiklikler meydana getirmekle birlikte filmin derinlerinde her hangi bir değişiklik oluşturmaz. Plazma içerisinde oluşan yüksek enerjili iyon ve radikaller yüzey ile temas ederek yüzey pürüzlülüğünü ve enerjisini artırarak yüzeyi aktif hale getirmiş olur [26]. Plazma yüzey modifikasyonunun yüzey özellikleri üzerine etkisini;

- Kullanılan gazın cinsi ve şiddeti,
- Akış hızı,
- Plazma uygulanan süre,

gibi faktörler etkilemektedir. Genel olarak plazma işleminden sonra herhangi bir atık oluşmamakta ve en fazla birkaç dakika zaman almaktadır [27]. Plazma uygulanan yüzeylerde oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumundan dolayı yüzeyin ıslanabilirlik özelliği ve dolayısıyla modifiye edilen yüzeye kaplanan ince filmlerin tutunma özelliği gelişmektedir. Plazma uygulanan yüzeylerin zaman etkisinden

dolayı hemen bir sonraki işleme tabi tutulması gerekmektedir. Bunun nedeni plazma uygulanan yüzeyin zamanla polimerin iç kısmında bulunan atomlarla etkileşerek yüzeyin yeniden eski düzenine dönmesidir. Bu durum plazma uygulamaları açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır ve buna plazmanın yaş etkisi denilmektedir. Plazma yüzey modifikasyonu sonucunda yüzeyde aktif halde bulunan fonksiyonel gruplar hava ve çevresinde bulunan atomlarla hemen reaksiyona girme eğiliminde oldukları için zamanla yüzey aktif özelliğini kaybeder [28].

Polimer film yüzeylerine genel olarak Ar, N₂, NO, NO₂, O₂, CO, CO₂, NH₃ plazma uygulanmaktadır [23]. Plazma yüzey modifikasyonunda özellikle oksijen plazma ile poliimit alttaş üzerinde C-O, C-OH, C-O-C ve C-N-C fonksiyonel grupların meydana gelmesini sağlamak ve yüzeyi daha pürüzlü hale getirmektedir [29]. Aynı zamanda nitrojen plazma uygulaması ile poliimit alttaşlar için yüzey enerjisinin C-O bağlarının artması ile bir başka deyişle oksijen miktarının artmasına bağlı olarak, yüzey enerjisinin arttığı bilinmektedir [30]. NH₃, plazma uygulaması ile yüzeyde nitrojen içeren bağ oluşumu sağlandığı bilinmektedir. Argon plazma uygulamaları ile ise yüzeyde fiziksel değişimler sağlanarak yüzeyin pürüzlü hale gelmesini sağlamaktadır [31]. O₂, N₂, NH₃, gibi plazma çeşitlerinde kimyasal aşındırmaya uğrayan yüzeyler Ar plazmada daha kuvvetli iyon bombardımanına uğrayarak yüzeylerde fiziksel aşındırma meydana gelir [32].

Şu ana kadar yapılan güneş pili çalışmalarında bükülebilir alttaşlar kullanılarak önemli verim değerlerine ulaşılmıştır [34-36]. Alttaş olarak metal folyo kullanılarak elde edilen en yüksek verim % 17,5 değerinde, poliimit kullanılarak elde edilen en yüksek verim % 14,1 değerindedir [33]. Çizelge 2.2. de çeşitli bükülebilir alttaş üzerinde üretilen CIGSe₂ ince film verimleri bulunmaktadır.

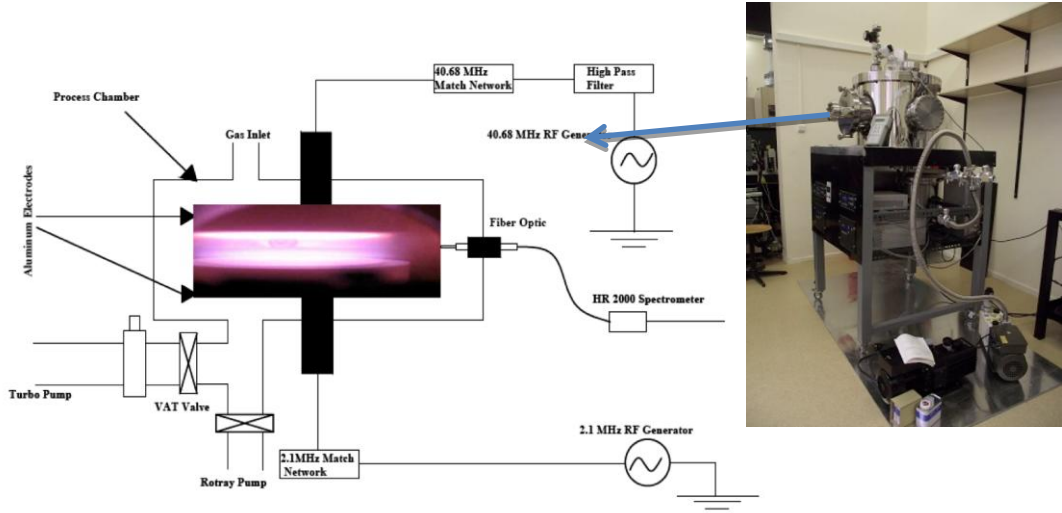
Çizelge 2.2. Çeşitli bükülebilir alttaşlar üzerinde üretilen CIGSe₂ ince filmlerin verim değerleri [34, 35, 36]

Bükülebilir Alttaş	Verim
Paslanmaz çelik	% 17,5
Titanyum folyo	% 16,2
Molibden Folyo	% 11,7
Demir-çelik folyo	% 13,8
Poliimit	% 14,1

2.1.1. Plazma Deneyinin Yapılışı

Plazma prosesi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Plazma Laboratuvarı'nda bulunan Şekil 2.3. de gösterilen plazma sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistem üstte 40,68 MHz ve altta 2,1 MHz olmak üzere iki RF kaynağından oluşmaktadır. Kapasitif plakalar alüminyumdan yapılmıştır. Sistem basıncı skrol pompa ve turbo pompadan oluşan sistem sayesinde kademeli olarak plazmadan önce 10^{-4} Torr değerine kadar düşebilmekte ve 10^{-2} Torr değerinde de plazma işlemi yapılabilmektedir.

Sistem üzerinde her iki RF güç kaynağından da 0-1000 W değerleri arasında RF gücü uygulanabilmekte tek tek ya da ikisi birlikte herhangi bir güç değerinde çalıştırılabilmektedir. Sisteme Azot, Argon, Amonyak ve Oksijen gazları kapalı atmosfer oluşturmak maksadıyla verilebilmektedir.



Şekil 2.3. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Plazma Laboratuvarı'nda bulunan plazma sisteminin şeması ve fotoğrafı

Bu doğrultuda plazma sistemi üzerinde 40,68 MHz RF kaynağı 100W gücüne 2,1 MHz RF kaynağı da 100 W gücüne ayarlanmış ve 10^{-4} Torr vakum değerine düşülünce vakum odası Argon gazı ile doldurulmuştur. $1,25 \times 10^{-1}$ Torr vakum değerinde alttaşlar 0,5, 1, 3 ve 5 dakika plazma yüzey iyileştirmesine tabi tutulmuştur. Literatürde daha önce poliimit örneklerin plazma prosesine tabi tutularak yüzey özelliklerinin değiştirilmesine dair çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ancak en iyi bilgimiz dahilinde CCD-RF plazması daha önce poliimit-molibden yüzeylerinin iyileştirilmesinde kullanılmamıştır.

2.1.2. Sonuçlar ve Değerlendirmeler

2.1.2.1. Elemental Analiz

X- Işını foto elektron spektroskopisi (XPS) temeli fotoelektrik etkiye dayanmaktadır. Genel olarak bir metal yüzeyinden ışımayla elektron koparılmasına fotoelektrik etki denilmektedir. XPS yöntemi ile vakum ortamında gönderilen X ışını ile materyal yüzeyinde bulunan atomların iç kabuk elektronik seviyesinden elektron kopartılmaktadır. Yüzeğe gönderilen X-ışını sahip olduğu $h\nu$ enerjisi ile yüzeğe

gönderilmekte ve yüzeydeki atomlar tarafından bağlanma enerjisi (BE) kadar enerji emilmekte ve geri gönderilen elektronun sahip olduğu kinetik enerji aşağıdaki formülle ifade edilmektedir:

$$KE = h\nu - BE - \varphi \quad (2.1)$$

KE = geri gönderilen elektronun sahip olduğu kinetik enerji

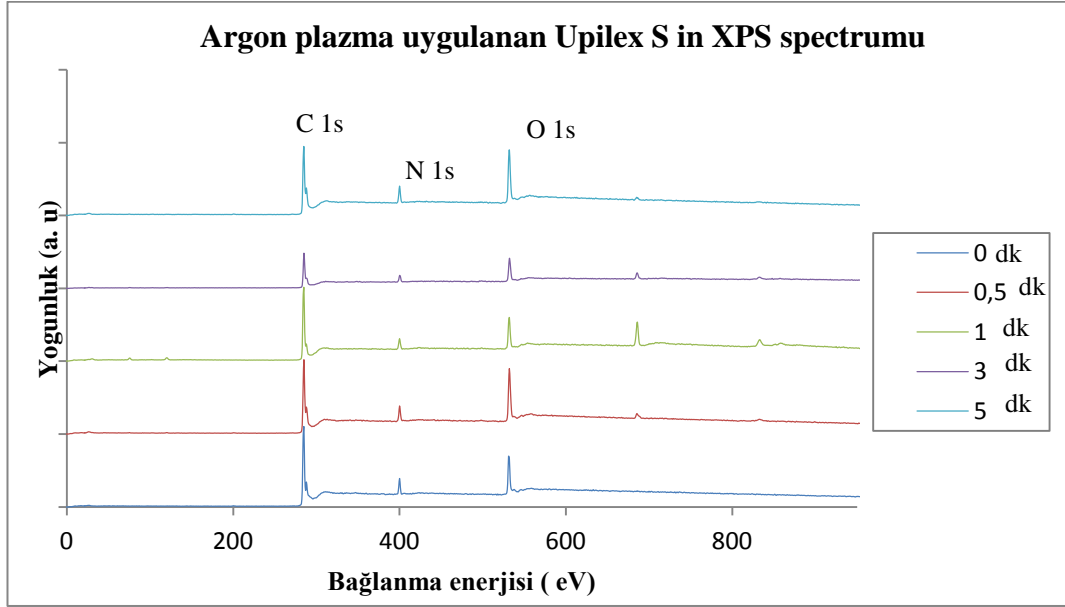
h = Plank sabiti

ν = gönderilen X- ışını frekansı

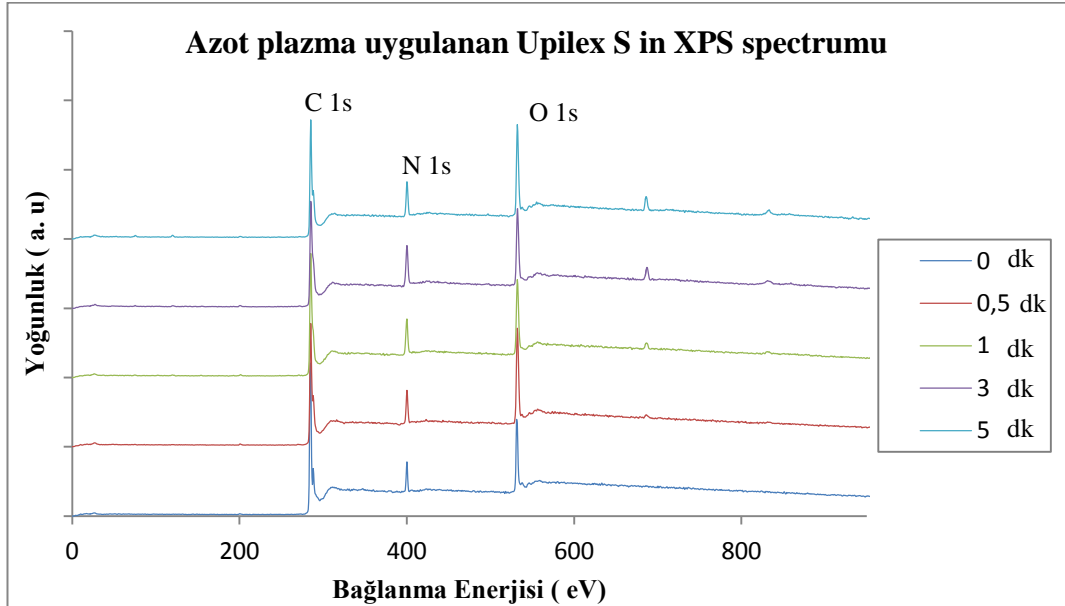
BE = kopartılan elektronun bağlanma enerjisi

φ = iş fonksiyonu

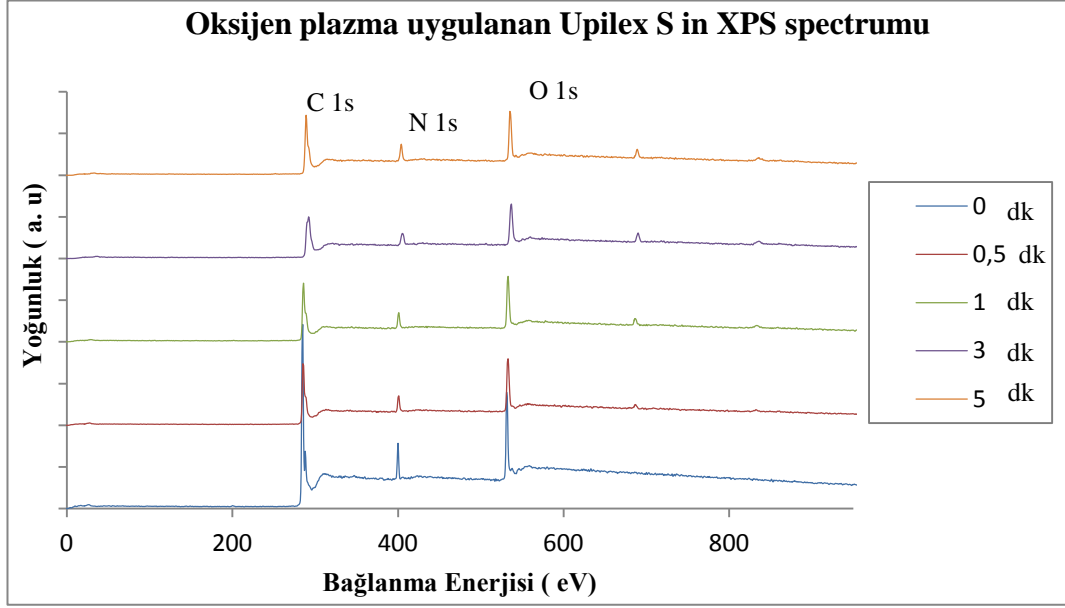
X-Işını kaynağından yüzeye gönderilen enerji bilinmekte ve yüzeyden kopan elektronun kinetik enerjisi belirlenmekte böylece yüzeydeki atomun bağlanma enerjisi hesaplanabilmektedir. Her elementin iç kabuk elektronlarının sahip olduğu bağlanma enerjisi o elemente özel bir değere sahip olduğu için XPS yöntemi ile yüzeydeki atomların hangi elemente sahip olduğu saptanabilmektedir. Bu aşamada üç farklı gaz ortamında ve beş farklı sürede Upilex S ve Kapton HN filmlere plazma modifikasyonu uygulanmıştır. Bu örneklerle K-Alpha monokromatik yüksek çözünürlüklü X-Işını fotoelektron spektroskopisi ile yüzey element analizi yapılmış olup elde edilen spektrumlar Şekil 2.4 ile Şekil 2.9 da, atomik yüzde oranları ise Şekil 2.10 ile 2.15 arasında verilen grafiklerde gösterilmiştir.



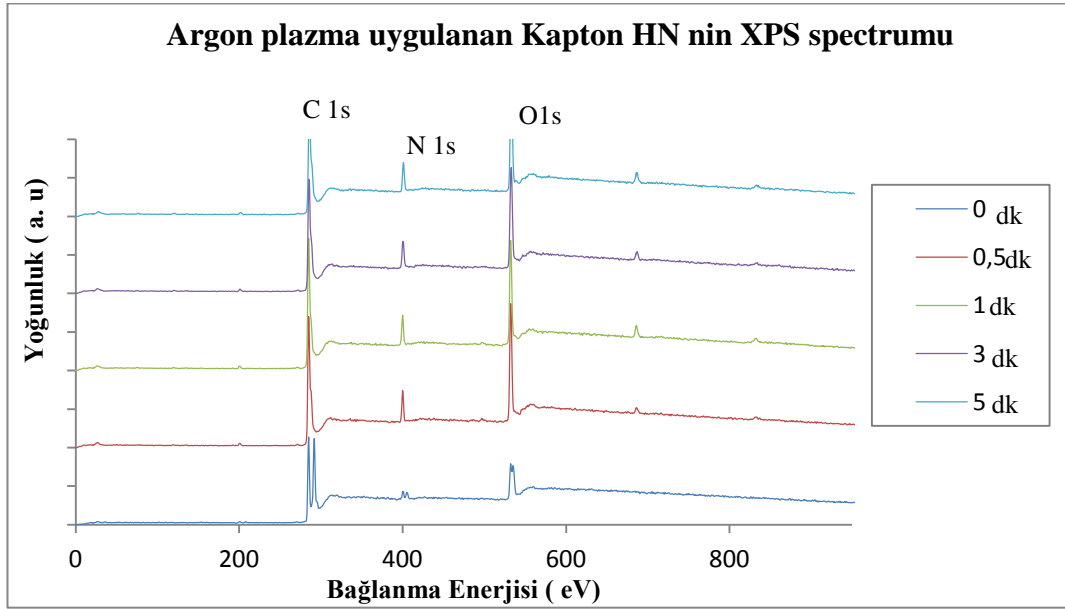
Şekil 2.4. Argon plazma uygulanan Upilex S in plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu.



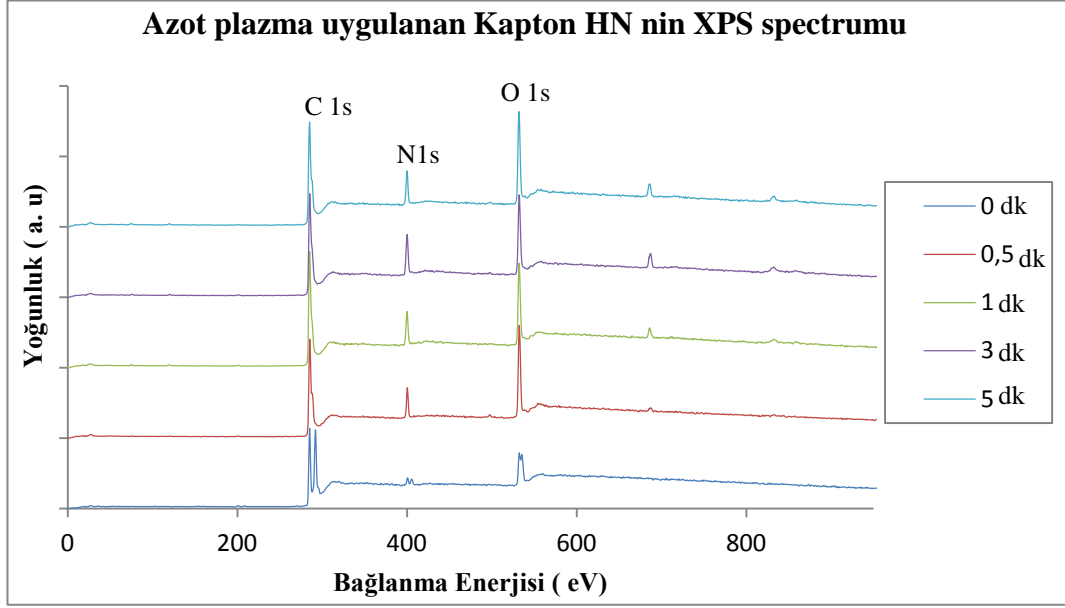
Şekil 2.5. Azot plazma uygulanan Upilex S in plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu.



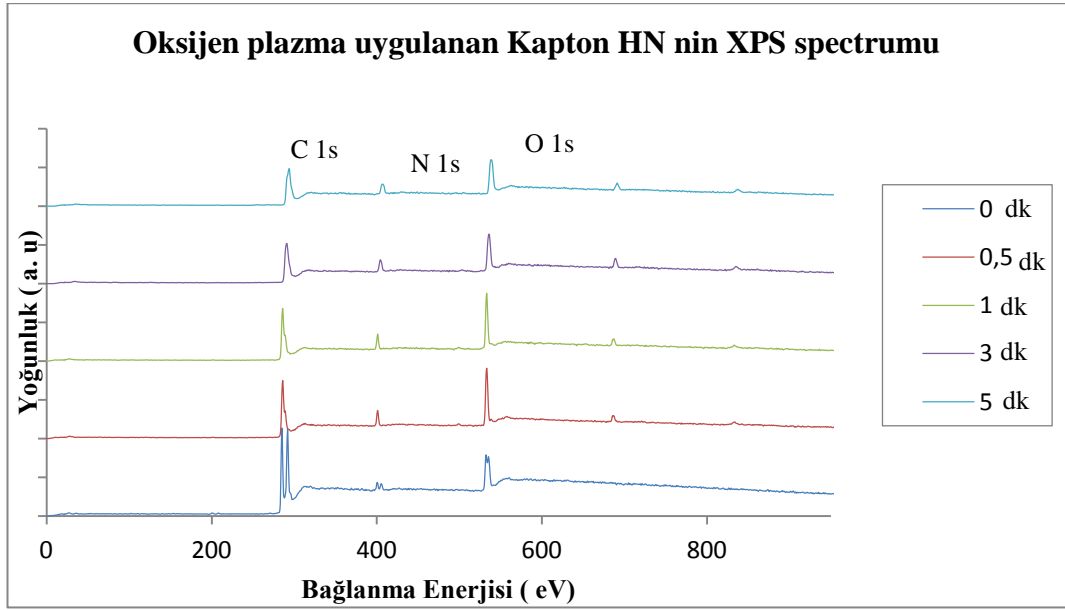
Şekil 2.6. Oksijen plazma uygulanan Upilex S in plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu.



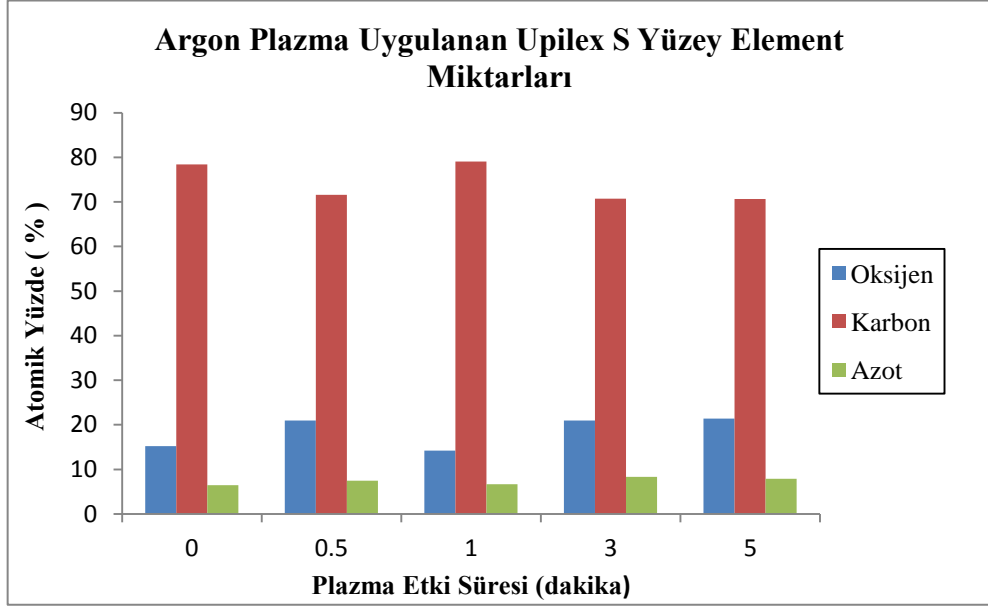
Şekil 2.7. Argon plazma uygulanan Kapton HN nin plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu.



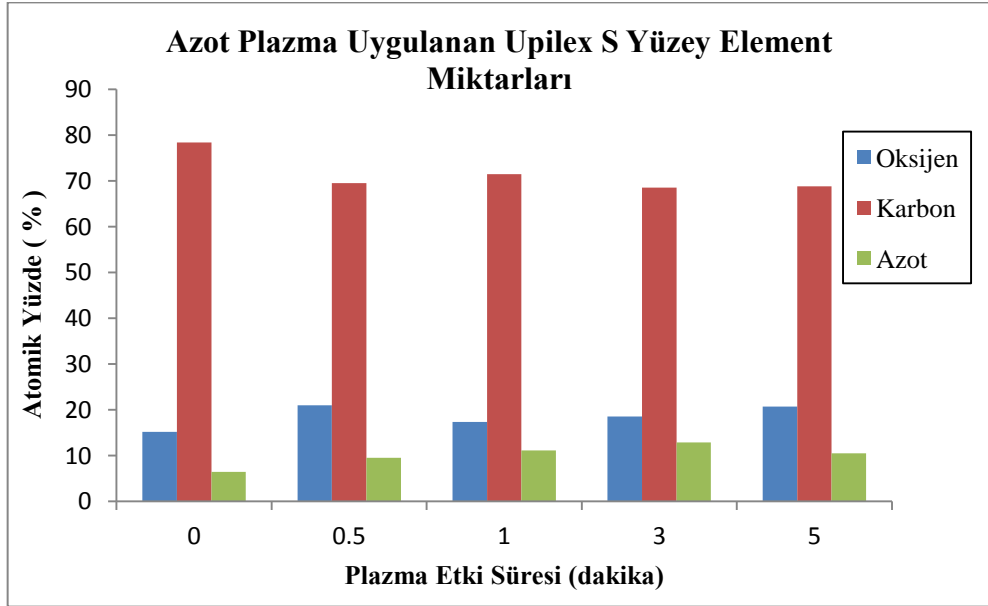
Şekil 2.8. Azot plazma uygulanan Kapton HN nin plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu.



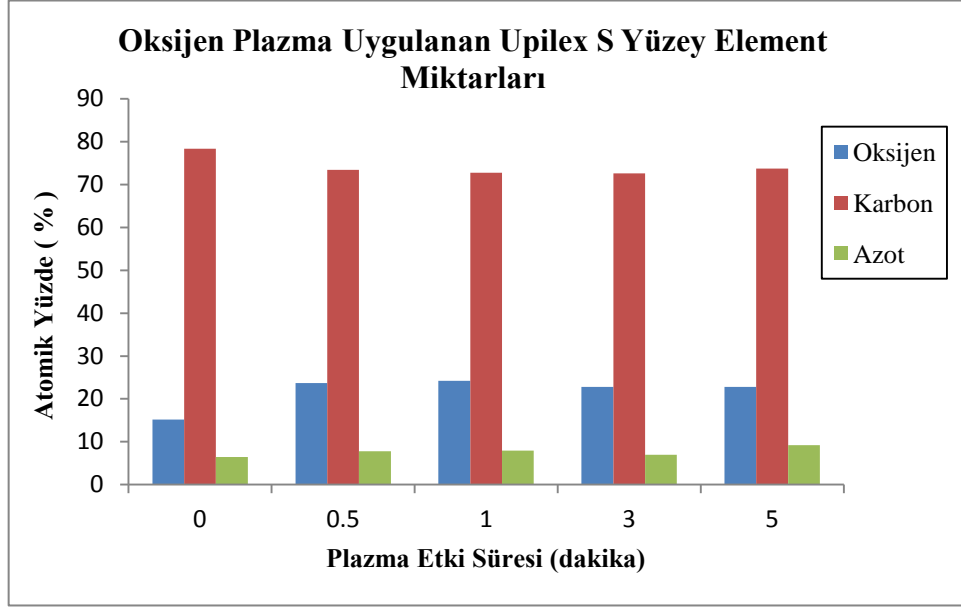
Şekil 2.9. Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin plazma etki süresine bağlı olarak elde edilen X- Işını fotoelektron spektrumu.



Şekil 2.10. Argon plazma uygulanan Upilex S yüzey element yüzde miktarı.

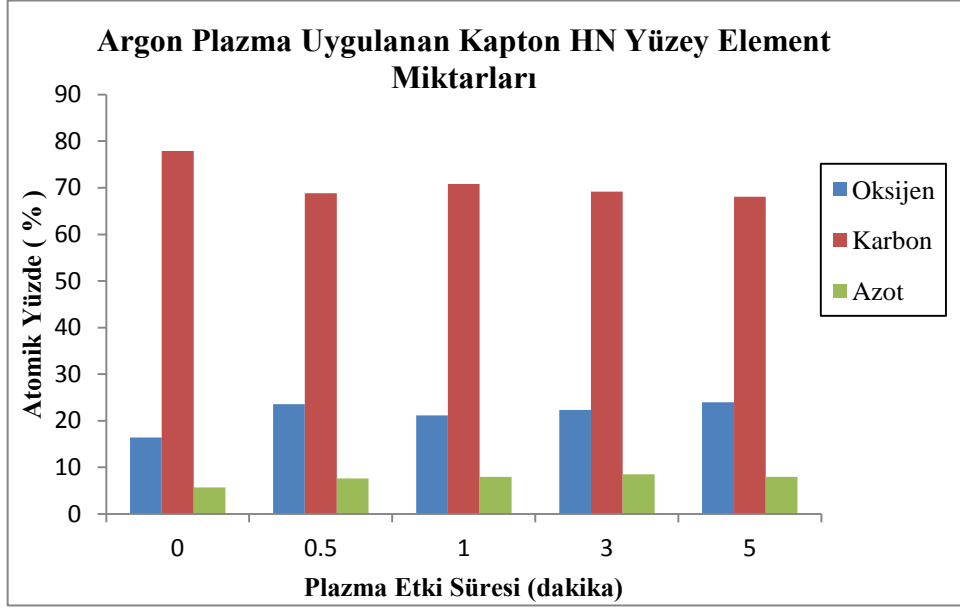


Şekil 2.11. Azot plazma uygulanan Upilex S yüzey element yüzde miktarı.

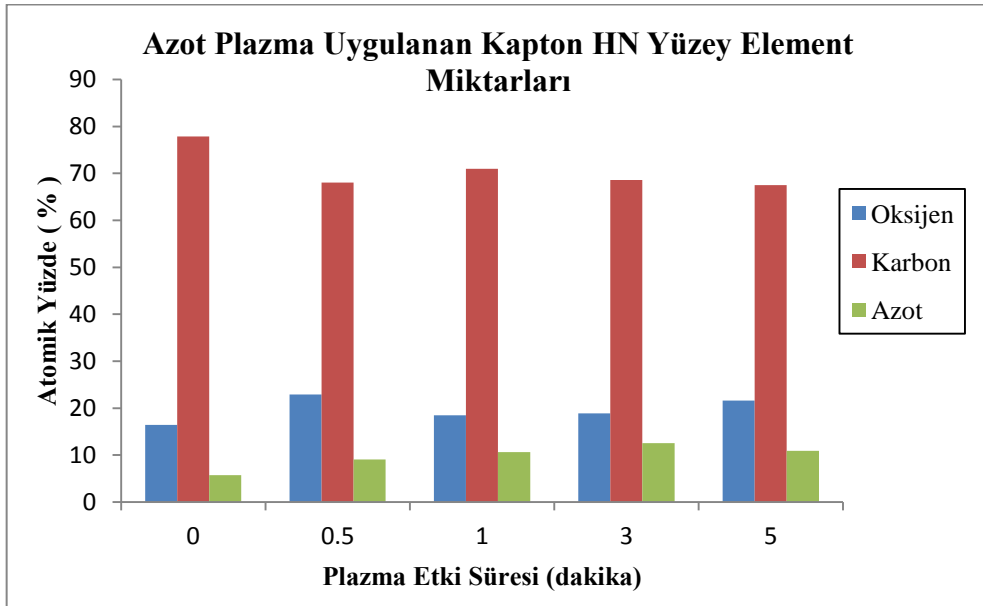


Şekil 2.12. Oksijen plazma uygulanan Upilex S yüzey element yüzde miktarı.

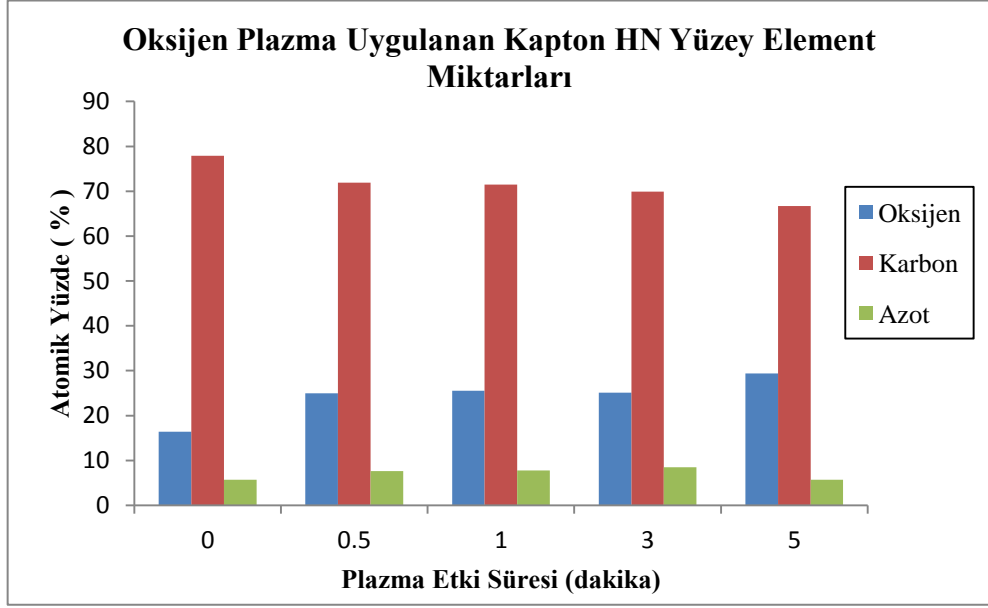
Upilex S yüzeyine uygulanan plazma işleminden sonra yapılan elementel analiz Şekil 2.10, 2.11 ve 2.12 de görüldüğü gibi her üç plazma çeşidi için yüzeyde bulunan karbon element oranı azalmaktadır. Karbon oranındaki bu düşüğe bağlı olarak beklenildiği üzere azot plazma ile yüzey azot oranı plazma uygulanmamış Upilex S için % 6,43 iken plazma uygulandıktan sonra % 12,5 e kadar çıkmaktadır. Bu durum literatürde de bahsedildiği gibi azot plazma uygulanan poliimit film yüzeyinde azot içeren fonksiyonel grupların bağlandığını ifade etmektedir [31]. Aynı şekilde oksijen plazma için, plazma uygulanmayan Upilex S yüzeyinde % 15,18 oranında oksijen bulunurken, plazma uygulanan yüzeyde % 22,35 e ulaşmaktadır. Bu durum da yüzeye oksijen plazma ile oksijen içeren fonksiyonel grupların bağlandığını ifade etmektedir.



Şekil 2.13. Argon plazma uygulanan Kapton HN yüzey element yüzde miktarı.



Şekil 2.14. Azot plazma uygulanan Kapton HN yüzey element yüzde miktarı.



Şekil2.15. Oksijen plazma uygulanan Kapton HN yüzey element yüzde miktarı.

Kapton HN yüzeyine uygulanan plazma işleminden sonra yapılan elementel analiz Şekil 2.13, 2.14 ve 2.15 de görüldüğü gibi Upilex S yüzey analizine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Her üç plazma çeşidi için beklenildiği gibi yüzeyde bulunan karbon element oranı azalırken azot plazma için yüzeyde bulunan azot miktarı oksijen plazma içinse yüzeyde bulunan oksijen miktarı artmaktadır. Bu durum Upilex S yüzey analizinde de belirtildiği gibi azot plazma uygulanan poliimit film yüzeyinde azot içeren fonksiyonel grupların bağlandığını, oksijen plazma uygulananlar içinse oksijen içeren fonksiyonel grupların bağlandığını ifade etmektedir.

2.1.2.2.Yüzey Morfoloji Analizi

Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak sivri bir uç yardımıyla ucun yüzeye olan etkileşimi ile yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlamaktadır. Atomik kuvvet mikroskobu aynı zamanda yüzey pürüzlülüğü ile ilgili ortalama bir değer (Ra) verebilmektedir. Ra hesabı 2.2 numaralı formül kullanılarak hesaplanır. Atomik kuvvet mikroskobu temel olarak üç yöntem ile çalışır. Bunlar; temaslı, yarı temaslı (tapping), ve temassız olarak gezici ucun yüzey ile temas edip etmemesine dayanır. Temaslı yöntem gezici uç ile yüzey arasında itme çekme kuvvetine dayanır. Temassız yöntemde uç ile yüzey arasındaki çekici kuvvetler etkilidir. Yarı temaslı yöntem de ise gezici ucun yüzey üzerine belirli bir frekansta temas edip çekilmesine dayanır.

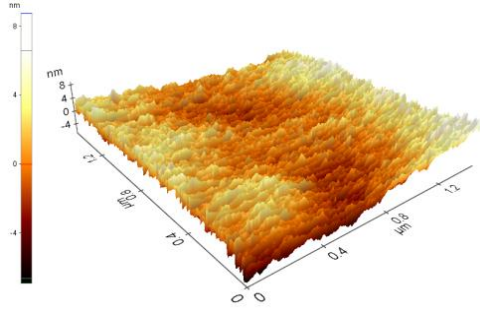
$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |F(x)| dx \quad (2.2)$$

L= değerlendirilen uzunluk

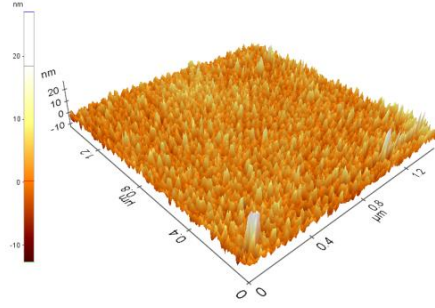
F= yükseklik fonksiyonu

x= iki ölçüm arasındaki mesafe

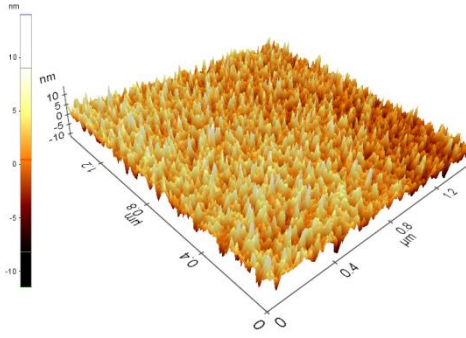
Plazma işlemi uygulanan poliimit filmlerin yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek için PSIA XE-100 atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak yarı temas (tapping mode) yöntemi ile örnekler üzerinde 5 µm lik bir alan taranarak ortalama pürüzlülük değerleri hesaplanmıştır.



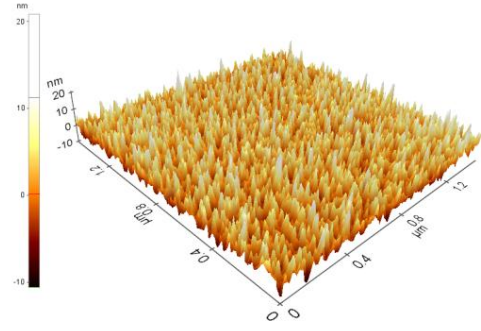
(a)



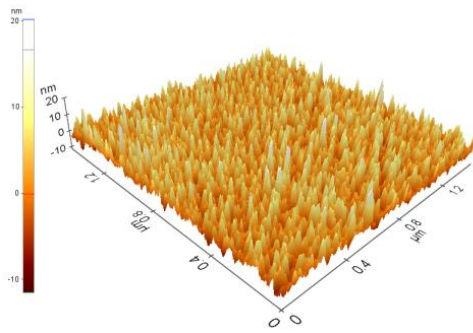
(b)



(c)



(d)



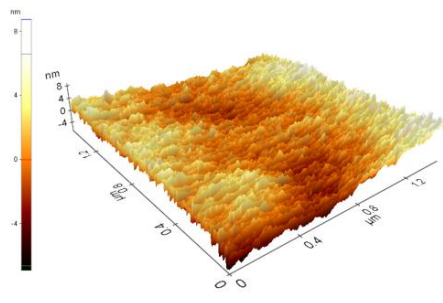
(e)

Şekil 2.16. (a) Plazmasız, (b) 0,5 dakika, (c) 1 dakika, (d) 3 dakika, (e) 5 dakika Argon plazma uygulanan Upilex S in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri.

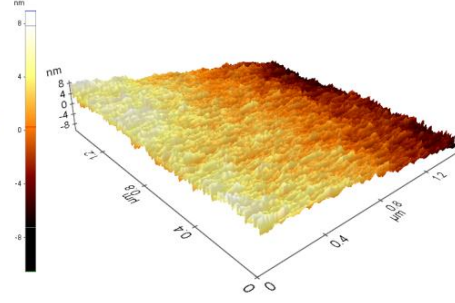
Şekil 2.16. da Argon plazma uygulanan Upilex S in yüzey üç boyutlu atomik kuvvet mikroskobu görüntülerinden de görüldüğü gibi plazma uygulanan yüzeyde pürüzlülük artmaktadır. Çizelge 2.3. de yüzey pürüzlülük değerleri aritmetik ortalama Ra cinsinden verilmektedir. Tablodan da anlaşılacağı gibi Upilex S için Argon plazma süresi arttıkça yüzey pürüzlülük değeri de artmaktadır.

Çizelge 2.3. Argon plazma uygulanan Upilex S in yüzey pürüzlülük değerleri.

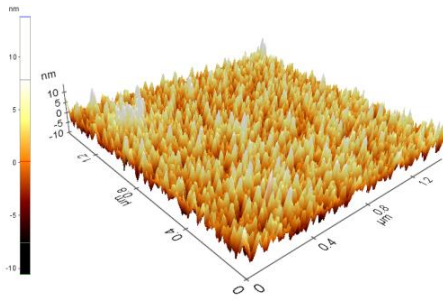
Plazma uygulanan süre (dakika)	Ra (aritmetik yüzey pürüzlülüğü) (nm)
0	0,88
0,5	2,01
1	2,23
3	2,76
5	2,85



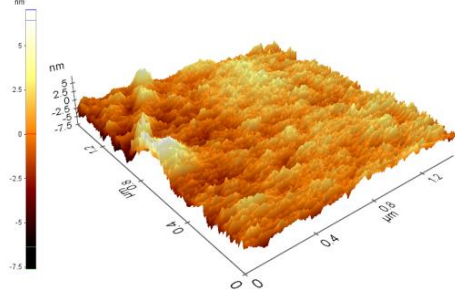
(a)



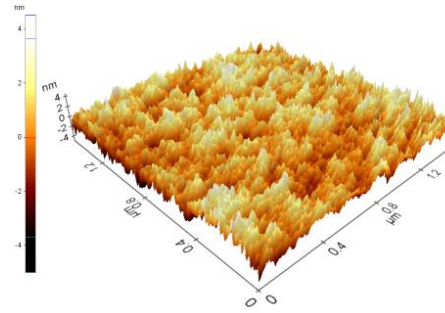
(b)



(c)



(d)



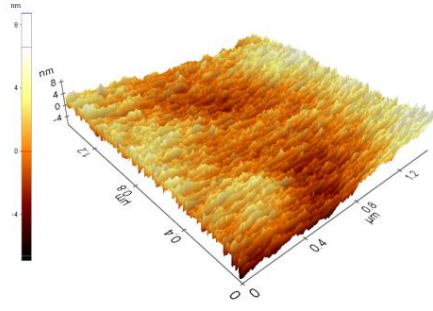
(e)

Şekil 2.17. (a) Plazmasız, (b) 0,5 dakika, (c) 1 dakika, (d) 3 dakika, (e) 5 dakika Azot plazma uygulanan Upilex S in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri

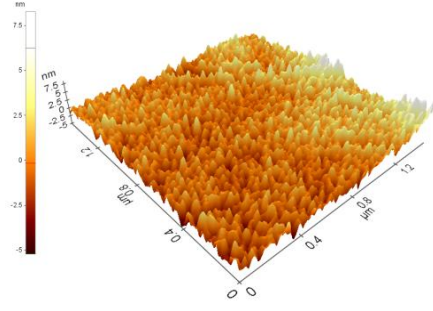
Şekil 2.17. de Azot plazma uygulanan Upilex S in yüzey üç boyutlu atomik kuvvet mikroskobu görüntülerinden de görüldüğü gibi plazma uygulanan yüzeyde pürüzlülük artmaktadır. Çizelge 2.4. de yüzey pürüzlülük değerleri gösterilmektedir. Tablodan da anlaşılacağı gibi için Azot plazma uygulanan Upilex S için en yüksek yüzey pürüzlülük değeri 0,5 dakikalık örnek için elde edilmiş olup plazma uygulanan süre artıkça yüzey pürüzlülük değeri azalmaktadır.

Çizelge 2 4. Azot plazma uygulanan Upilex S in yüzey pürüzlülük değerleri.

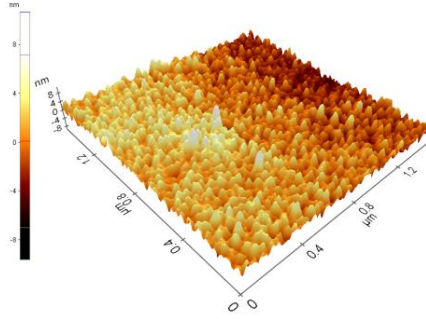
Plazma uygulanan süre (dakika)	Ra (aritmetik yüzey pürüzlülüğü) (nm)
0	0,88
0,5	2,65
1	2,42
3	1,14
5	0,95



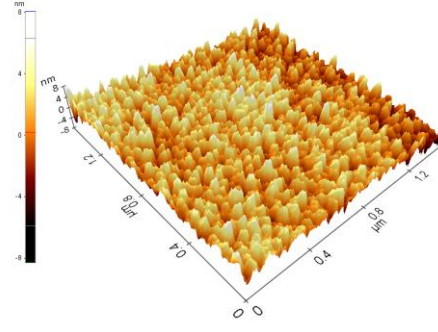
(a)



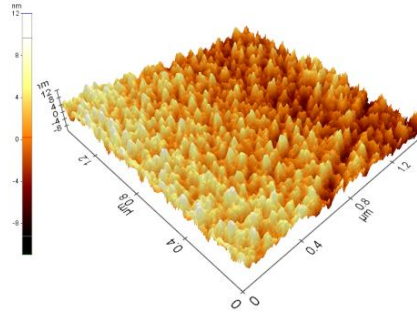
(b)



(c)



(d)



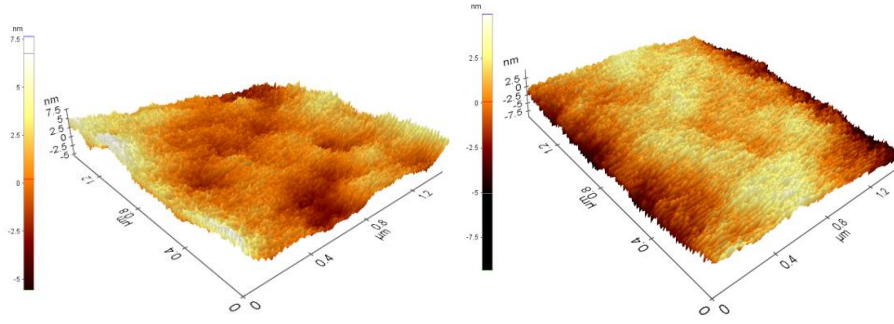
(e)

Şekil 2.18. (a) Plazmasız, (b) 0,5 dakika, (c) 1 dakika, (d) 3 dakika, (e) 5 dakika Oksijen plazma uygulanan Upilex S in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri.

Şekil 2.18. de Oksijen plazma uygulanan Upilex S in yüzey üç boyutlu atomik kuvvet mikroskobu görüntülerinden de görüldüğü gibi plazma uygulanan yüzeyde pürüzlülük artmaktadır. Çizelge 2.5. de yüzey pürüzlülük değerleri gösterilmektedir. Tablodan da anlaşılacağı gibi Oksijen plazma uygulanan Upilex S için Azot plazmada olduğu gibi plazma uygulanan süre arttıkça yüzey pürüzlülük değerleri artma eğilimi göstermektedir.

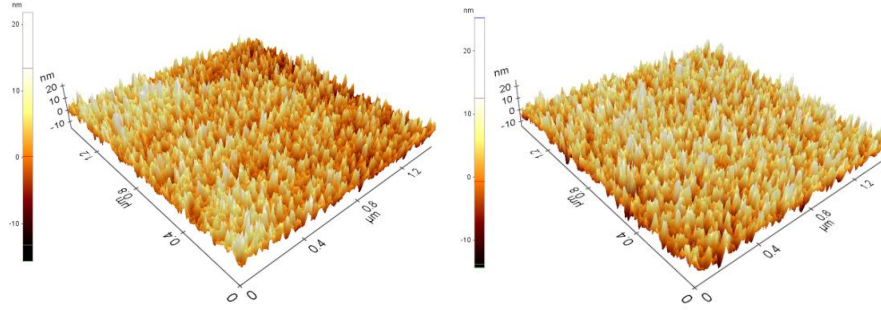
Çizelge 2.5. Oksijen plazma uygulanan Upilex S in yüzey pürüzlülük değerleri.

Plazma uygulanan süre (dakika)	Ra (aritmetik yüzey pürüzlülüğü) (nm)
0	0,87
0,5	0,86
1	1,22
3	1,57
5	1,86



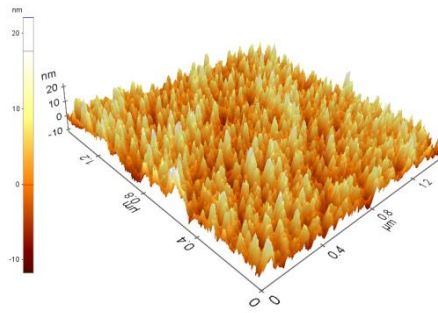
(a)

(b)



(c)

(d)



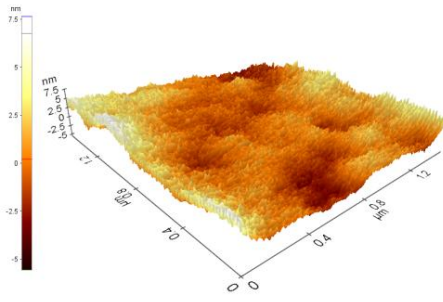
(e)

Şekil 2.19. (a) plazmasız, (b) 0,5 dakika, (c) 1 dakika, (d) 3 dakika, (e) 5 dakika Argon plazma uygulanan Kapton HN in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri.

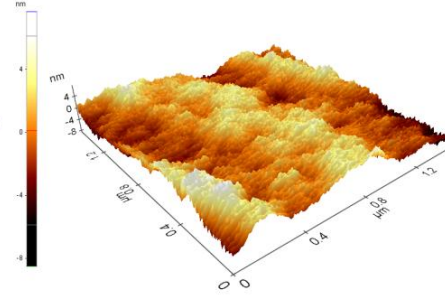
Şekil 2.19. de Argon plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey üç boyutlu atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri gösterilmektedir. Yüzey üç boyutlu görüntülerinden de anlaşılacağı üzere plazma uygulanan yüzeylerin pürüzlülük değeri artmaktadır. Çizelge 2.6. da yüzey Azot plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri gösterilmektedir. Ölçülen değerler doğrultusunda Azot plazma uygulanan Kapton HN yüzey pürüzlülük değeri plazma uygulama süresi arttıkça artış göstermektedir.

Çizelge 2.6. Argon plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri.

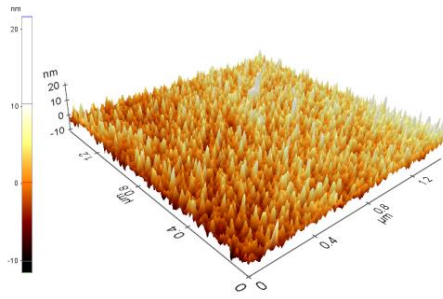
Plazma uygulanan süre (dakika)	Ra (aritmetik yüzey pürüzlülüğü) (nm)
0	1,03
0,5	1, 67
1	3,36
3	3,74
5	3,53



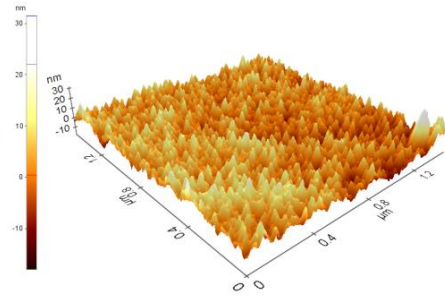
(a)



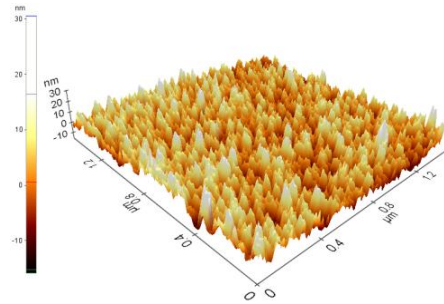
(b)



(c)



(d)



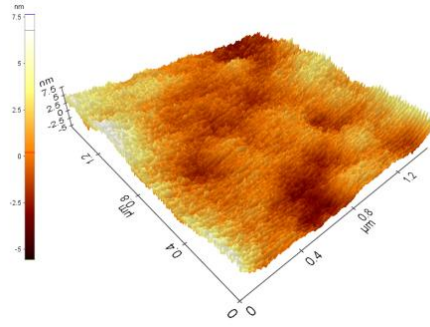
(e)

Şekil 2.20. (a) Plazmasız, (b) 0,5 dakika, (c) 1 dakika, (d) 3 dakika, (e) 5 dakika Azot plazma uygulanan Kapton HN in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri.

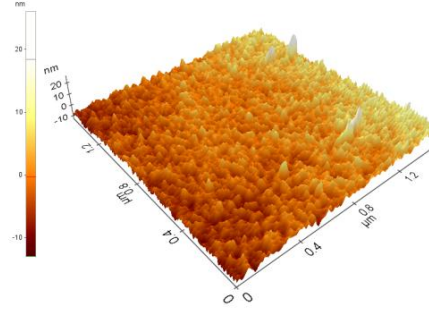
Şekil 2.20. de Azot plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey üç boyutlu atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri gösterilmektedir. Yüzey üç boyutlu görüntülerinden de anlaşılacağı üzere plazma uygulanan yüzeylerin pürüzlülük değeri artmaktadır. Çizelge 2.7. de yüzey Azot plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri gösterilmektedir. Ölçülen değerler doğrultusunda Azot plazma uygulanan Kapton HN yüzey pürüzlülük değeri plazma uygulama süresi arttıkça Argon plazmada olduğu gibi artış göstermektedir.

Çizelge 2.7. Azot plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri.

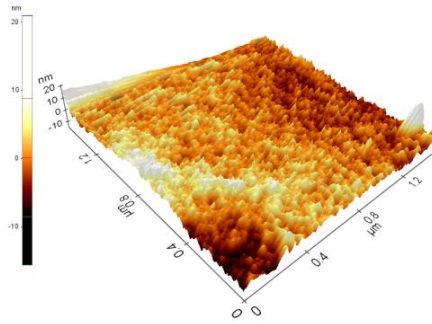
Plazma uygulanan süre (dakika)	Ra (aritmetik yüzey pürüzlülüğü) (nm)
0	1,03
0,5	1,63
1	2,50
3	4,09
5	4,59



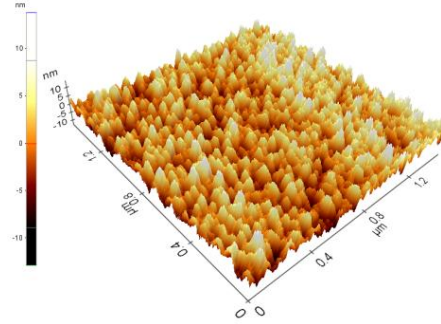
(a)



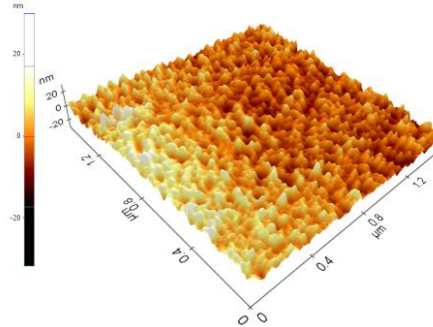
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 2.21. (a) Plazmasız, (b) 0,5 dakika, (c) 1 dakika, (d) 3 dakika, (e) 5 dakika Oksijen plazma uygulanan Kapton HN in Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri.

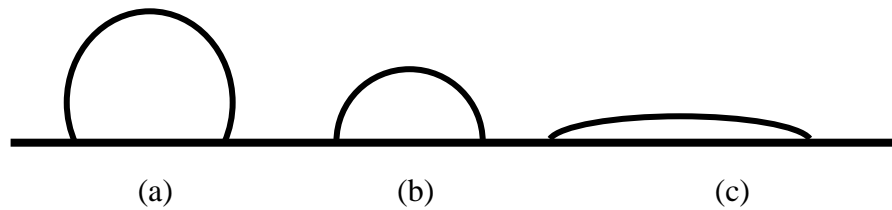
Şekil 2.21. de Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey üç boyutlu atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri gösterilmektedir. Yüzey üç boyutlu görüntülerinden de anlaşılacağı üzere plazma uygulanan yüzeylerin pürüzlülük değeri artmaktadır. Çizelge 2.8. de yüzey Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri gösterilmektedir. Tablada da görüldüğü gibi oksijen plazma uygulanan Kapton HN yüzey pürüzlülük değerleri diğer plazma çeşitlerinde olduğu gibi plazma süresi arttıkça artış eğilimi göstermektedir.

Çizelge 2.8. Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey pürüzlülük değerleri.

Plazma uygulanan süre (dakika)	Ra (aritmetik yüzey pürüzlülüğü) (nm)
0	1,03
0,5	1,71
1	1,42
3	2,47
5	2,92

2.1.2.3.Yüzey Temas Açısı Analizi

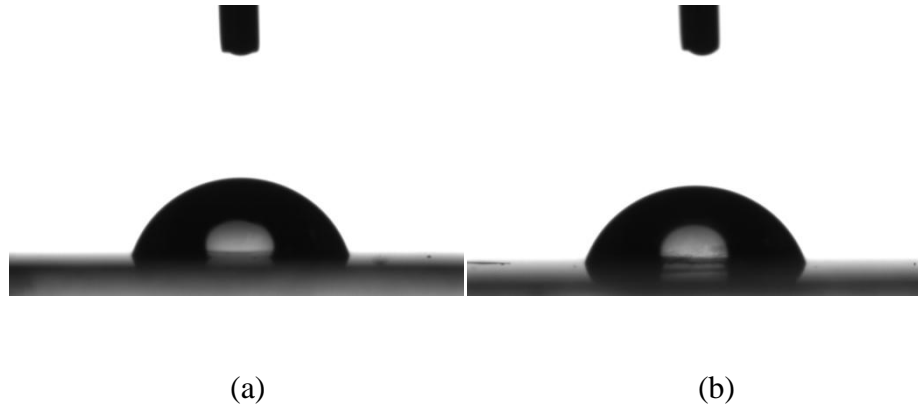
Yüzey temas açısı ölçümü, yüzeye ne kadar damlacık yayıldığını ölçerek yüzeyin hidrofilik özelliği hakkında bilgi veren bir analiz yöntemidir. Ölçülen yüzeye damlatılan damlacığın sahip olduğu temas açısı ne kadar düşük ise yüzey o kadar hidrofilik özelliğe sahiptir (Şekil 2. 22)



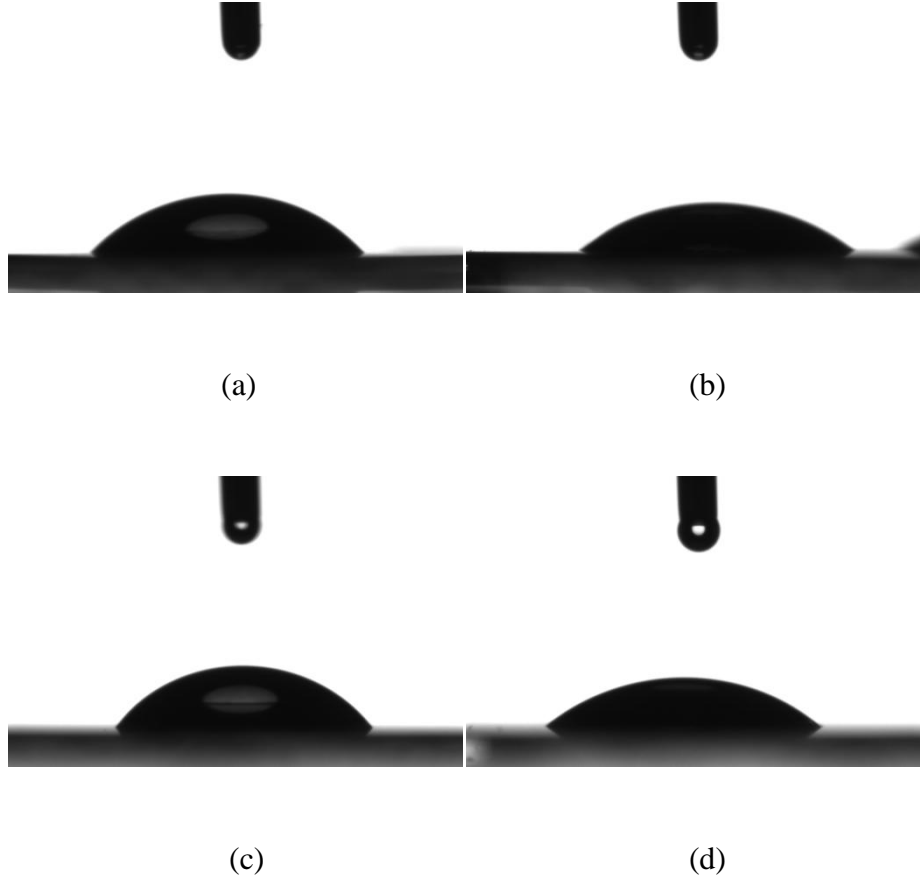
Şekil 2.22. (a) hidrofobik, (b) hidrofilik, (c) tamamen ıslanabilir hidrofilik yüzey.

Genel olarak plazma uygulanan polimer yüzeylerde plazma yüzeyde serbest elektron oluşturduğundan yüzey enerjisini artırmış olup yüzey temas açısının düşmesine sebep olmaktadır. Plazma uygulanan polimer yüzeylerde artış gösteren fonksiyonel gruplar (COOH, CNOH) yüzeyin polar kompozisyonunun artmasına sebep olmaları, yüzey temas açısının düşmesinin bir başka nedenidir [37].

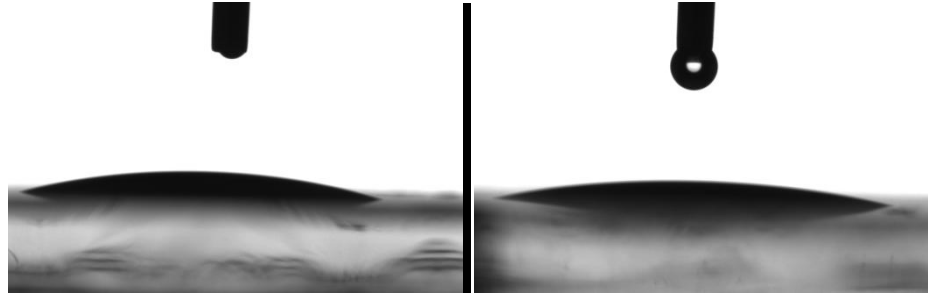
Yüzey temas açısı ölçümlerinde yüzeye damlatılması amacıyla sıvı olarak iyonlarından arındırılmış su kullanılmıştır. İyonlarından arındırılmış su bir şırınga yardımıyla damlacık haline getirilip yüzeye damlatılmıştır. Damlatılan her damladan 3 saniye içerisinde ölçüm alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Yüzeyine plazma uygulanan bazı poliimitlerin yüzey temas açısı ölçümleri esnasında alınan görüntüleri Şekil 2.23, 2.24, 2.25 ve 2.26 de gösterilmektedir.



Şekil 2.23. Plazma uygulanmayan (a) Upilex S ve (b) Kapton HN nin yüzey temas açısı görüntüleri.

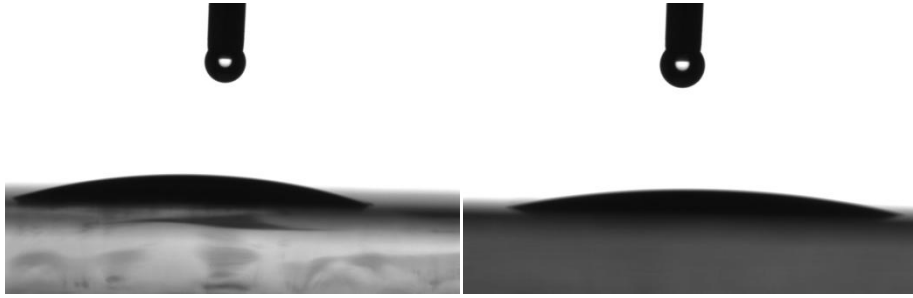


Şekil 2.24. (a) 0,5 ve (b) 1, (c) 3, (d) 5 dakika Argon plazma uygulanan Upilex S in yüzey temas açısı görüntüleri.



(a)

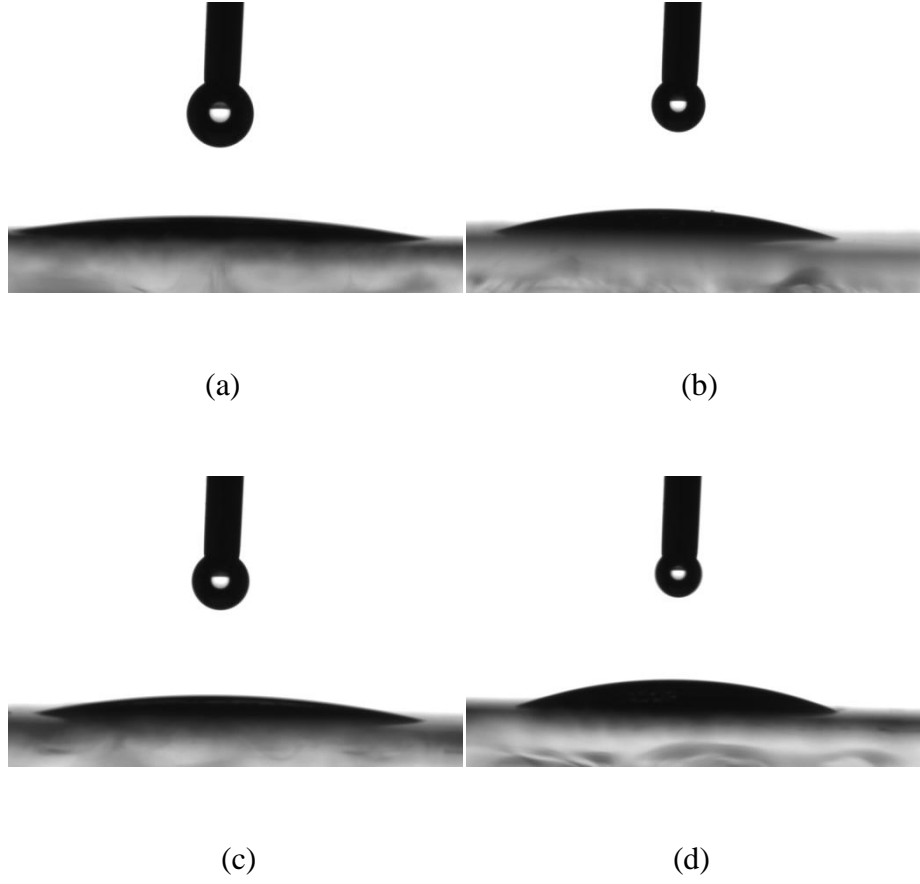
(b)



(c)

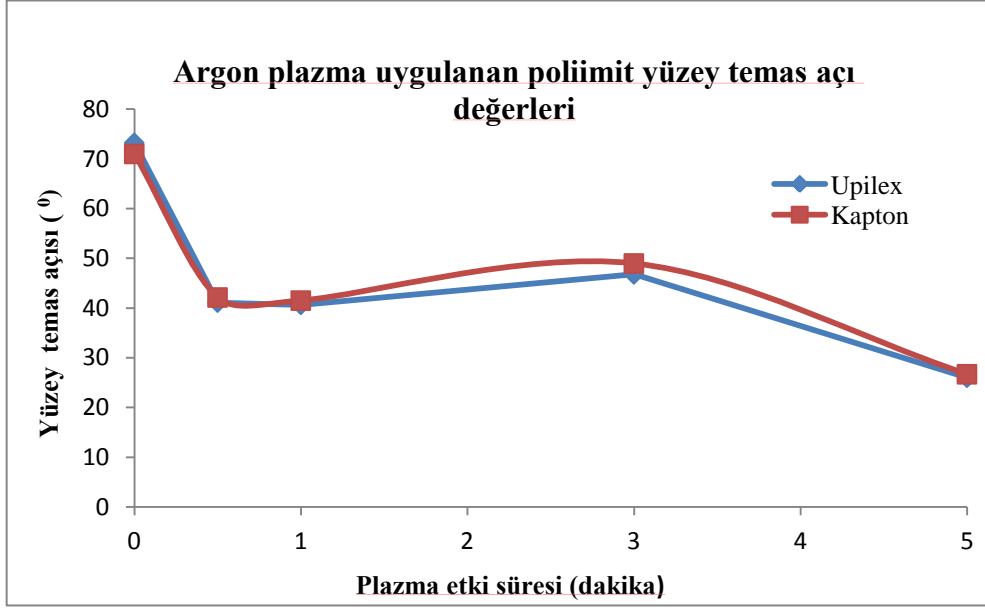
(d)

Şekil 2.25. (a) 0,5 ve (b) 1, (c) 3, (d) 5 dakika Oksijen plazma uygulanan Upilex S in yüzey temas açısı görüntüleri.

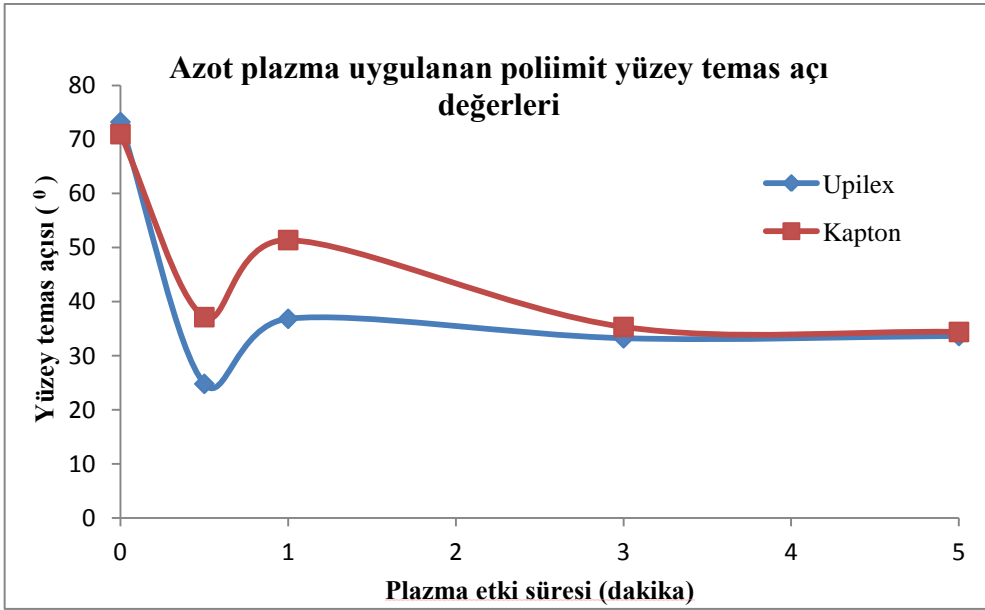


Şekil 2.26. (a) 0,5 ve (b) 1, (c) 3, (d) 5 dakika Oksijen plazma uygulanan Kapton HN nin yüzey temas açısı görüntüleri.

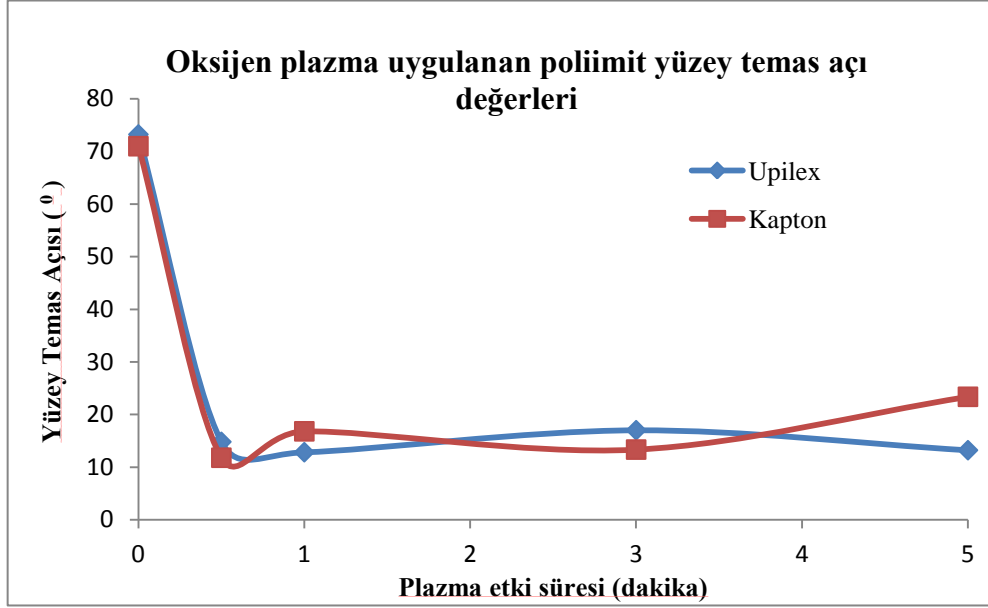
Plazma işlemine maruz bırakılan ve bırakılmayan Upilex S ve Kapton HN poliimitlerin yüzey temas açıları ölçülmüş ve Şekil 2.27, 2.28 ve 2.29 de verilen grafiklerde her bir plazma süresine karşılık gelen temas açısı değerleri verilmiştir.



Şekil 2.27. Argon plazma uygulanan poliimit yüzey temas açısı değerlerinin plazma süresine bağlı değişimi.



Şekil 2.28. Azot plazma uygulanan poliimit yüzey temas açısı değerlerinin plazma süresine bağlı değişimi.

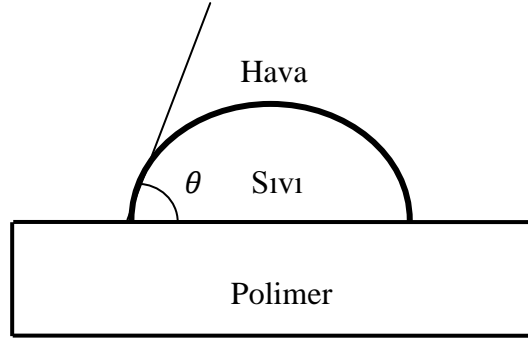


Şekil 2.29. Oksijen plazma uygulanan poliimit yüzey temas açısı değerlerinin plazma süresine bağlı değişimi.

Plazma uygulanan poliimit filmlerin yüzey temas açısı görüntü ve değerlerine bakıldığında her üç plazma çeşidi için en kısa plazma etki süresi de dahil olmak üzere yüzey temas açısı değerlerinde kayda değer bir düşüş gözlenmiştir. Argon plazma uygulanan poliimit filmlerde plazma uygulanan süre arttıkça her iki poliimit çeşidi için yüzey temas açısı artış eğilimi göstermektedir. Azot plazma uygulanan poliimit filmler için en düşük yüzey temas açısı 0,5 dakika plazmaya maruz kalan örnekler için elde edilmiştir. Oksijen plazma uygulanan yüzeylerde ise diğer plazma uygulanan yüzeylere kıyasla her iki poliimit çeşidi için çok daha düşük yüzey temas açıları elde edilmiştir.

2.1.2.4.Serbest Yüzey Enerjisi Analizi

Polimerlerde yüzeyin fiziksel özellikleri yüzeyin ıslanabilirliğinde dolayısıyla serbest yüzey enerjisinde önemli etkilere sahiptir. Polimer yüzeylerin ıslanabilirlik özelliği özellikle oksijen plazma ile kuvvetlenmektedir [32]. Şekil 2.30. da sıvı damlanın polimer yüzeyi üzerinde oluşturduğu şekil gösterilmiştir. Sıvı damlanın yüzey ile yaptığı açıya yüzey temas açısı adı verilir.



Şekil 2.30. Sıvı damlanın polimer yüzeyinde meydana getirdiği θ açısı.

Yüzey serbest enerjisinin hesaplanmasında Young eşitliği kullanılmaktadır. Young eşitliğine göre tutunma işi (W_a) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

γ_S = polimerin serbest yüzey enerjisi

γ_L = sıvının serbest yüzey enerjisi

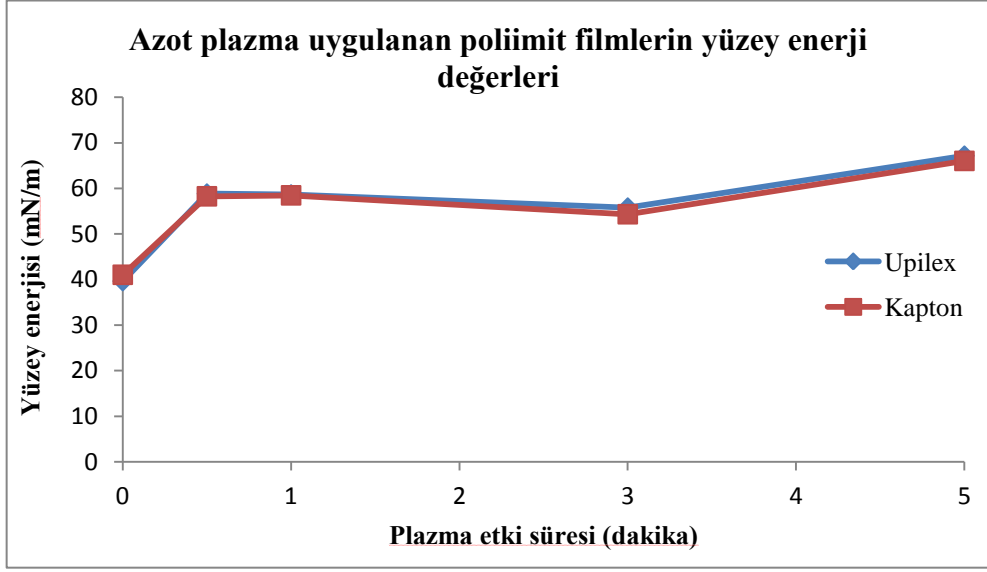
γ_{SL} = polimer ile sıvı arasında oluşan arayüzün serbest yüzey enerjisi

Young eşitliğine göre yüzeyler arasında oluşan bu gerilimler arasında şöyle bir ilişki vardır;

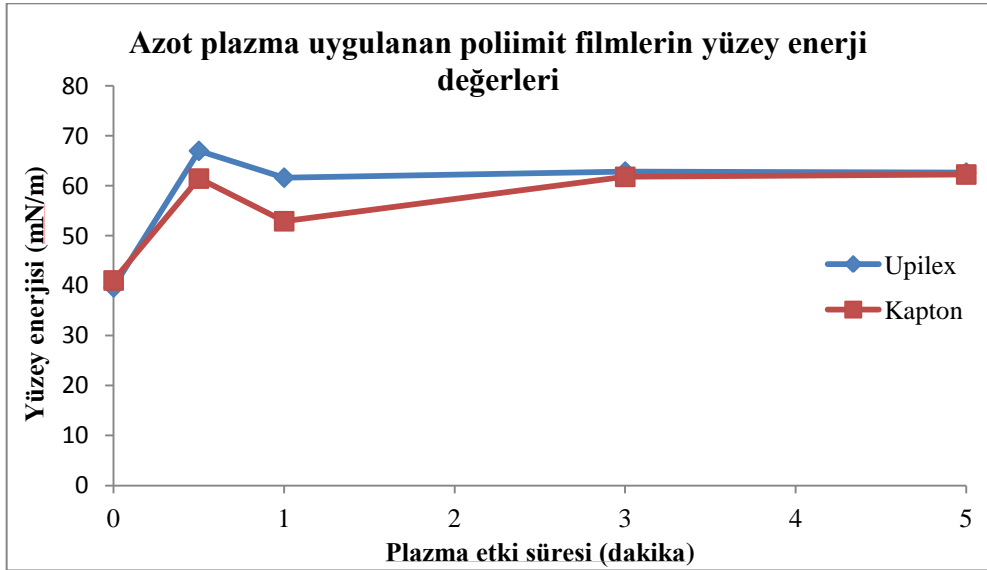
$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.4)$$

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2.5)$$

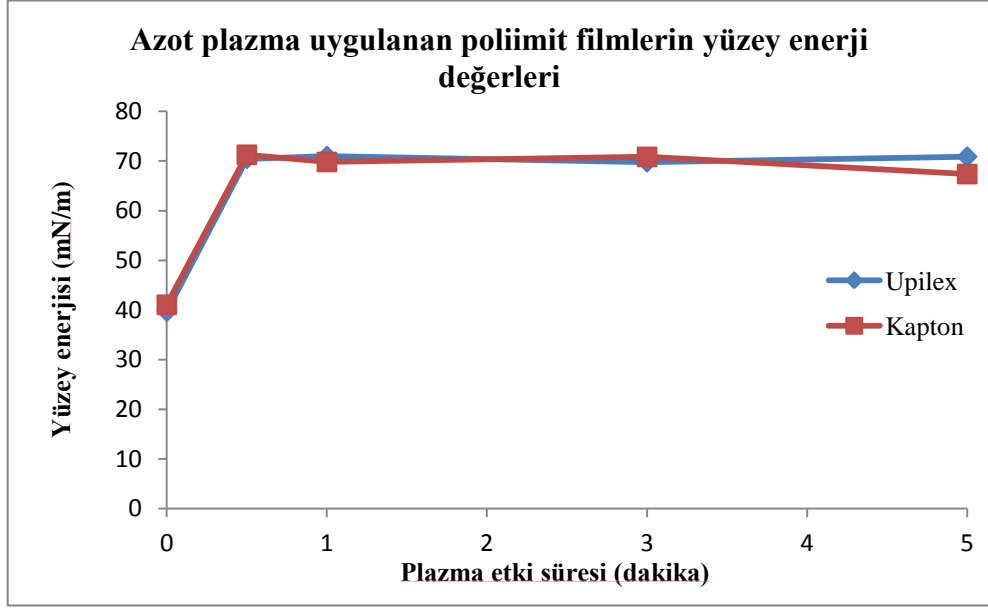
Plazma uygulanan poliimit serbest yüzey enerjileri Young eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 2.31, 2.32 ve 2.33 de verilen grafiklerde Upilex S ve Kapton HN yüzeyine uygulanan Argon, Azot ve Oksijen plazmanın süreye bağlı olarak yüzey serbest enerjilerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir.



Şekil 2.31. Argon plazma uygulanan Upilex S ve Kapton HN yüzey enerjisi değerlerinin plazma etki süresine bağlı değişimi.



Şekil 2.32. Azot plazma uygulanan Upilex S ve Kapton HN yüzey enerjisi değerlerinin plazma etki süresine bağlı değişimi.



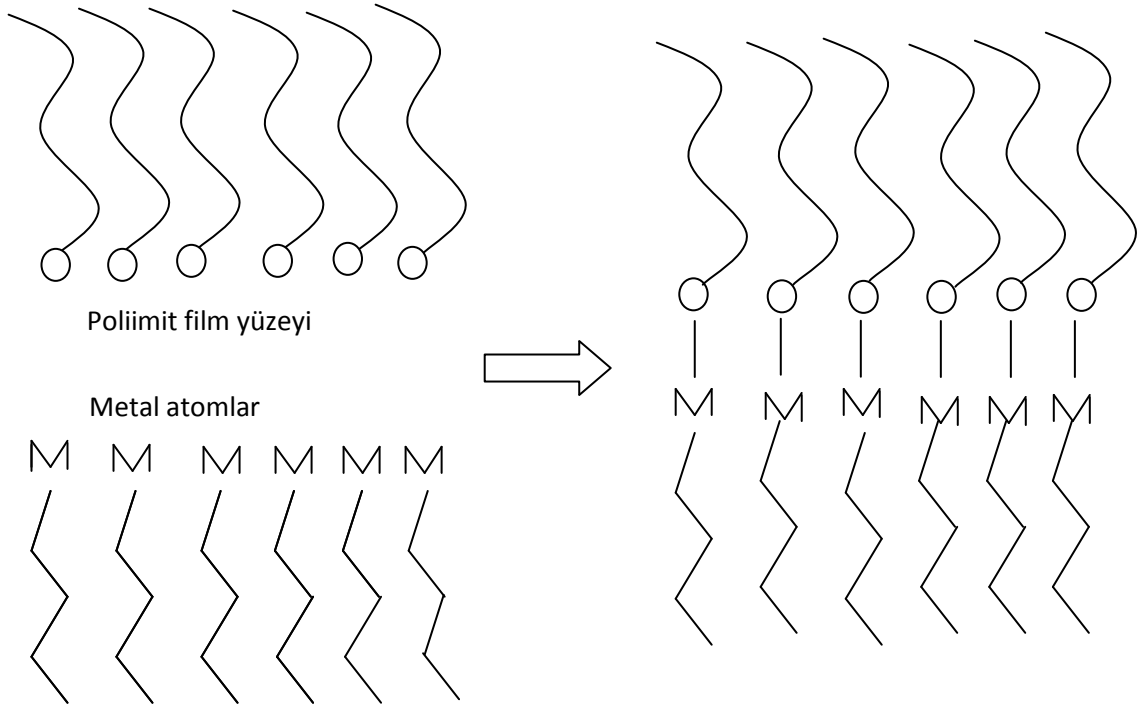
Şekil 2.33. Oksijen plazma uygulanan Upilex S ve Kapton HN yüzey enerjisi değerlerinin plazma etki süresine bağlı değişimi.

2.2. Plazma Yüzey Modifikasyonu Uygulanan Poliimit Filmlerinin Metalizasyonu

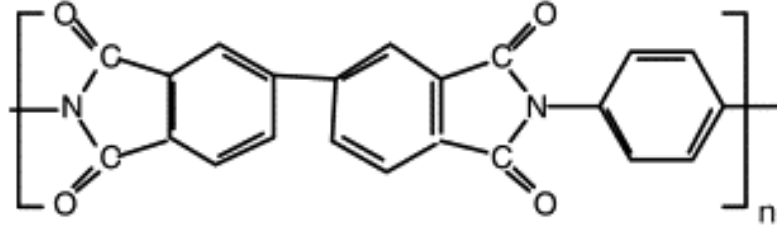
Güneş pili uygulamaları için kullanılan poliimitlerin plazma yüzey modifikasyonu yapıldıktan sonraki önemli aşama üzerine metal tabakanın kaplanmasıdır. Poliimit alttaş ile metal tabakanın arasında iyi bir tutunmanın sağlanması gerekmektedir. Bu tutunmanın sağlanması oldukça zor olmasının sebebi poliimit film yüzeylerin kaplanma esnasında polimer zincirlerinin anlık yüzeye paralel dizilmeleri, düzenli bir yüzeyin oluşumu ve oldukça düzgün, pürüzsüz bir yüzeye sahip olmasıdır [38]. Metal tabaka ile polimer arasındaki tutunma, polimerin yüzeyinde bulunan fonksiyonel grup çeşidine ve yoğunluğuna bağlıdır. Polimer ile metal atomları arasındaki bütün moleküler etkileşimler tutunmanın kuvveti ile doğrudan ilişkilidir [39].

Gelecek nesil elektronik cihazlarının üretiminde pahalı olmayan ve bükülebilir alttaşlar için gerekli olan en önemli adımlardan bir tanesi metalizasyon aşamasıdır. Bu metalizasyon aşamasında ve sonrasında en önemli parametre bükülebilir alttaş ile

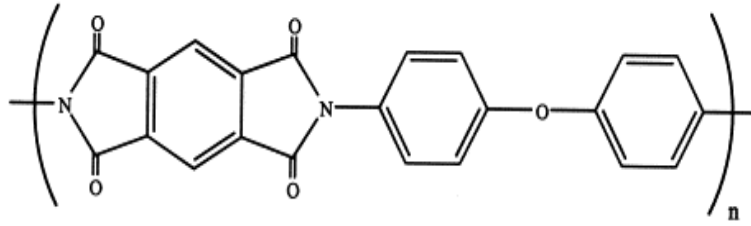
metal arasında uygun bir tutunmanın sağlanmasıdır. Bu tutunma sayesinde alttaş üzerine kaplanmış olan metal tabaka alttaşın sahip olduğu bükülme özelliğine sahip olabilmektedir. Yüzey modifikasyon işlemleri poliimit yüzeyleri fiziksel ve kimyasal olarak metal atomlar ile daha kuvvetli kimyasal reaksiyonlar için uygun hale getirilmiş olur. Yapılan çalışmaların birçoğu metalizasyon esnasında metal atomları ile poliimit film yüzeyinde bulunan oksijen arasında bir bağlanmanın olduğu gözlenmiştir ve Şekil 2.34. de olduğu düşünülen bağlanma şekli örneklenmiştir [23]. Şekil 2.35. ve Şekil 2.36. da görüldüğü gibi poliimit yapısında C=O, C-OH, C-O-C, C-N-C fonksiyonel gruplarını içermektedir.



Şekil 2.34. Plazma yüzey modifikasyonuna uğrayan poliimit film yüzeyinde oluşan oksijen atomları ile metal atomlarının bağlanma gösterimi.



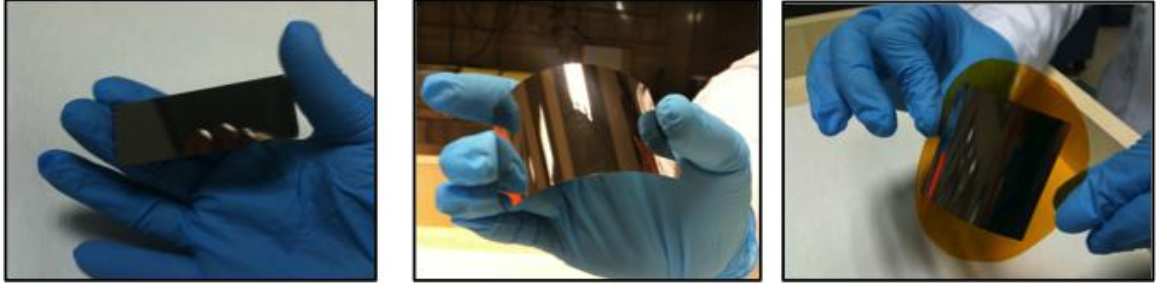
Şekil 2.35. Uplex S kimyasal yapısı



Şekil 2.36. Kapton HN kimyasal yapısı

2.2.1. Plazma YüzeY Modifikasyonu Yapılan Poliimitlerin Fiziksel Buhar Depolama Yöntemi ile Molibden Kaplanması

Plazma yüzeY modifikasyonu yapılan Uplex S ve Kapton HN poliimit filmlerin yüzeYine özellikle CIGS ince film güneş pili uygulamaları açısından yaygın olarak kullanılan molibden arka kontak kaplanmıştır. Molibden arka kontakın tercih edilmesinin nedeni molibden üzerine yarıiletken kaplandıktan sonra sahip olduğu tutunum, iletkenlik gibi değerlerini kaybetmemesidir. Aynı zamanda molibden yüksek sıcaklıkta kaplanma işlemine maruz kalsa dahi sahip olduğu dayanıklılığı kaybetmemekte ve düşük kontak direncine sahip olmaktadır [40]. Molibden ince filmler RF saçırma metodu ile 125 W güç yoğunluğunda % 99,95 saflıktaki molibden hedef kaynaklar kullanılarak 44,6 sccm akış oranına sahip Argon ortamında 15 dakika kaplanmıştır. Şekil 2. 37. de molibden kaplı cam, Kapton HN ve Uplex S alttaşların fotoğrafı görülmektedir.



(a)

(b)

(c)

Şekil 2.37. (a) cam, (b) Upilex S ve (c) Kapton HN üzerine kaplanmış molibden ince filmlerin fotoğrafları

2.2.2. Isıl işlem uygulanan molibden kaplı poliimitlerin yüzey dirençleri

Molibden kaplanan örneklerin yüzey direnç değerleri 4-nokta ölçüm tekniği kullanılarak saptanmıştır. Elektriksel ölçümler Lucas Labs 4-nokta ölçüm sistemi ve Keithley 2400 I-V kaynak-ölçüm sistemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.38.). Örneklerin yüzey dirençleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

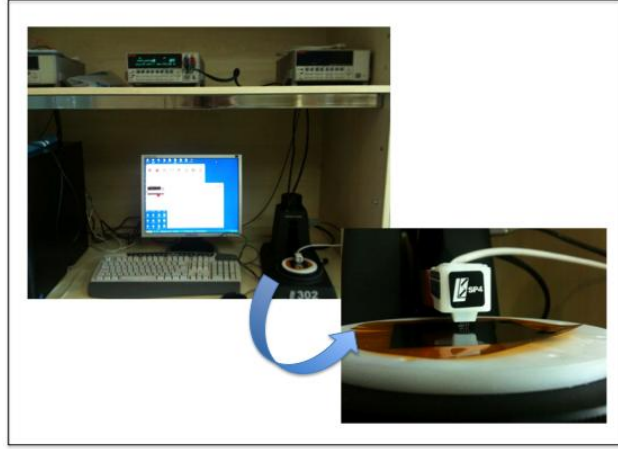
$$R_s = 4,5324 \times V/I \quad (2.6)$$

Burada;

R_s : Yüzey direnci (ohm/□)

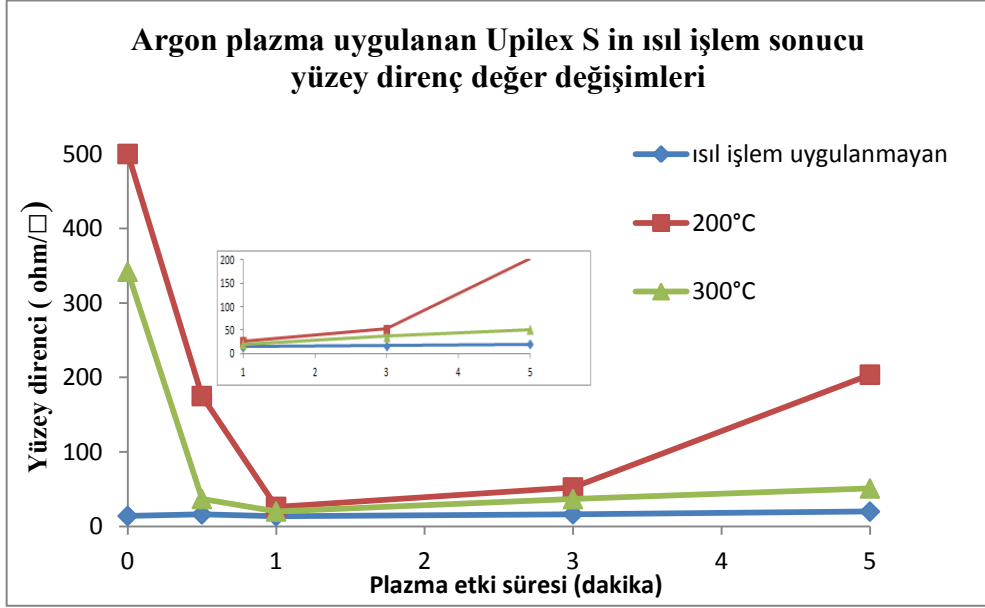
V : Voltaj (volt)

I : Akım (amper)

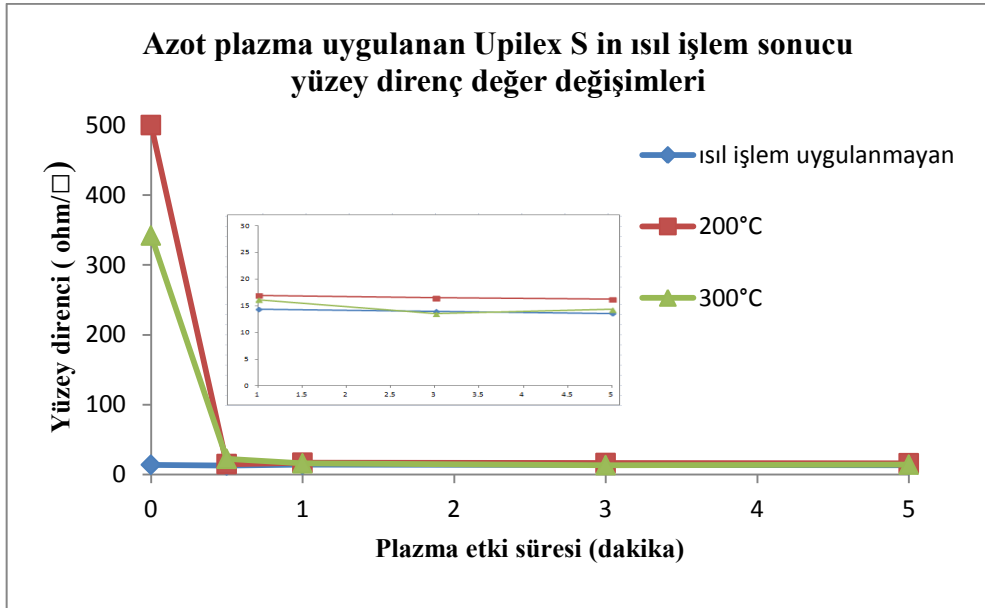


Şekil 2.38. Lucas Labs 4-nokta elektriksel direnç ölçüm sistemi.

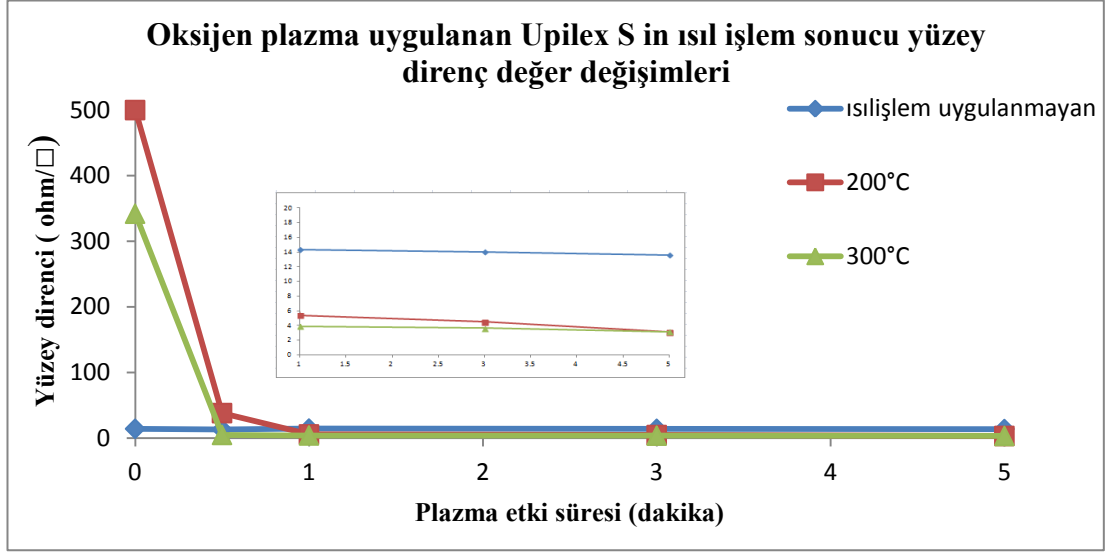
Upilex S ve Kapton HN nin plazma yapılmadan önce ve plazma yapıldıktan sonra yüzeyine saçırma yöntemiyle molibden kaplanmış ve kaplanan poliimitler ısıtılma tabi tutulmuştur. Poliimitlerin ısıtılma maruz bırakılmasının nedeni molibden kaplanan poliimitlere uygulanacak bir sonraki işlemin yüzeylerine yüksek sıcaklık değerlerinde yarıiletken kaplanacak olmasıdır. ısıtılma maruz kalan molibden ince filmlerin elektriksel özelliklerini koruması ise güneş pili uygulamaları açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle molibden kaplanan poliimit alttaşlar 200 °C ve 300 °C de ısıtılma tabi tutulmuştur. Şekil 2.39, 2.40 ve 2.41 de verilen grafiklerde 200 °C ve 300 °C de ısıtılma tabi tutulan molibden kaplı poliimitlerin plazma uygulama süresine karşılık yüzey direnç değeri değişimleri çizilmiştir. Plazma işlemi uygulanmayan ancak ısıtılma uygulanan molibden filmlerin yüzey direnç değeri yükselerek 500 ohm/square değerine kadar ulaşmaktadır. Her üç plazma çeşidi için özellikle azot ve oksijen plazma uygulanan tüm filmlerin yüzey direnç değeri ısıtılma işlem uygulandıktan sonra, ısıtılma uygulanmayan film yüzey dirençlerine oldukça yakın sonuçlar vermiştir.



Şekil 2.39. Argon plazma uygulanan ve uygulanmayan Upilex S in ısıt işlem sonucu plazma süresine bağlı yüzey direnç değeri değişimleri.



Şekil 2.40. Azot plazma uygulanan ve uygulanmayan Upilex S in ısıt işlem sonucu plazma süresine bağlı yüzey direnç değeri değişimleri.



Şekil 2.41. Oksijen plazma uygulanan ve uygulanmayan Upilex S in ısıt işlem sonucu plazma süresine bağlı yüzey direnç değeri değişimleri.

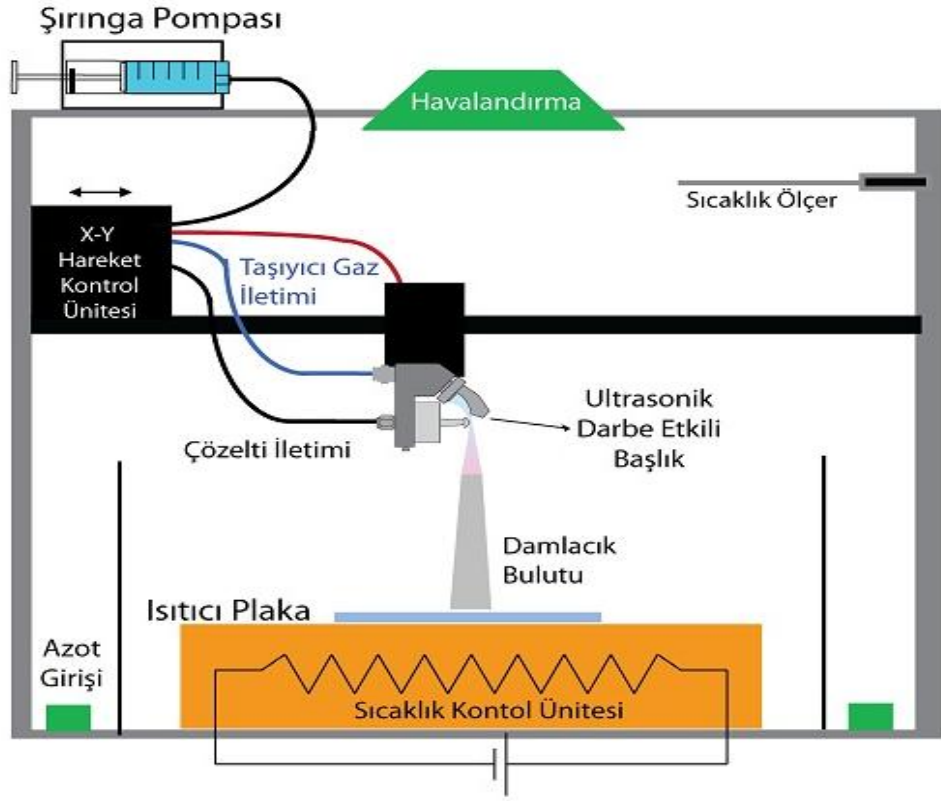
3. BAKIR-İNDİYUM-GALYUM-SÜLFÜR İNCE FİLMLERİN SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

3.1. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür İnce Filmleri

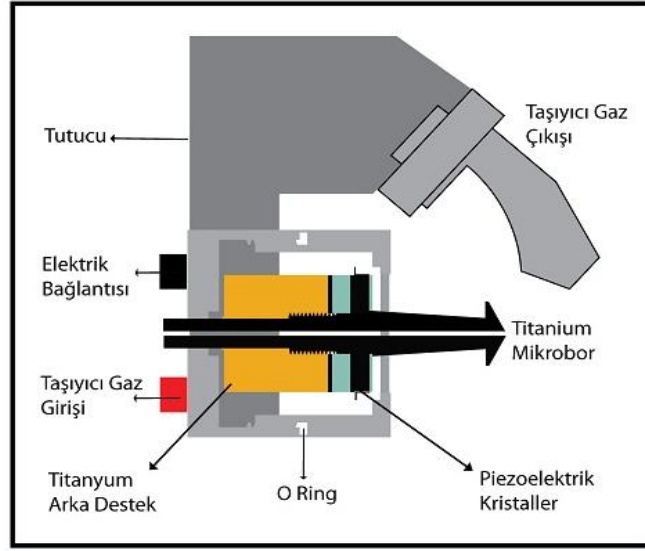
Dünya yüzeyi dışındaki AM0 solar radyasyon için uygun değer bant aralığında bulunduğu için bakır-indiyum-galyum-sülfür ince filmleri uzay uygulamaları için oldukça ilgi çekicidir [12,13]. Bakır-indiyum-galyum-sülfür ince filmlerinin soğurucu tabaka olarak kullanıldığı güneş pillerinin kaydedilen en yüksek verim % 12,3 olup yüksek vakum ortamında buhar depolama yöntemi ile elde edilmiştir [14]. Ayrıca % 11,99 verime ulaşan bir başka CIGS₂ güneş pili FSEC PV Materyalleri Laboratuvarlarında 2,7 µm kalınlığında sülfürüzyasyon yöntemi ile elde edilen bakır indiyum galyum sülfür ince filmlerinden elde edilmiştir [41]. Genel olarak bakır indiyum galyum sülfür (CIGS₂) ince filmlerinin üretimi metalik Cu-In-Ga malzemelerin kaplanması ve sülfürüzyasyon yöntemi ile sülfür kaplanması [15] ve termal buharlaştırma yöntemleri [14] ile gerçekleştirilmektedir.

3.2. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür İnce Filmlerinin Sprey Piroliz Yöntemi İle Üretimi

Bu çalışmada CIGS₂ ince filmleri kimyasal depolama yöntemlerinden biri olan sprej piroliz yöntemi ile üretilmiştir. Sprej piroliz yöntemi daha önce bakır indiyum galyum selenit ince filmleri üretimi için kullanılmış ancak bakır indiyum galyum sülfür ince filmleri üretimi için kullanılmamıştır [42, 43, 44]. Sprej piroliz yöntemi kullanılan malzemenin miktarı bakımından üretim maliyetini oldukça düşürmekte ayrıca büyük alanlara uygulanabilirliği bu yöntemin en önemli avantajlarından biri olmaktadır. Sprej piroliz yönteminin temelinde metallerin klor tuzlu bileşikleri ile bir kalkojen bileşiğin çözücü içerisinde solüsyon oluşturmasına dayanmaktadır [1]. Şekil 3.1. de Ultrasonik sprej sisteminin ve solüsyonun ısıtıcı plaka üzerine ulaşmasını sağlayan başlığın şematik gösterimi bulunmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 3.1. Ultrasonik Sprey sisteminin ve başlığın şematik gösterimi.

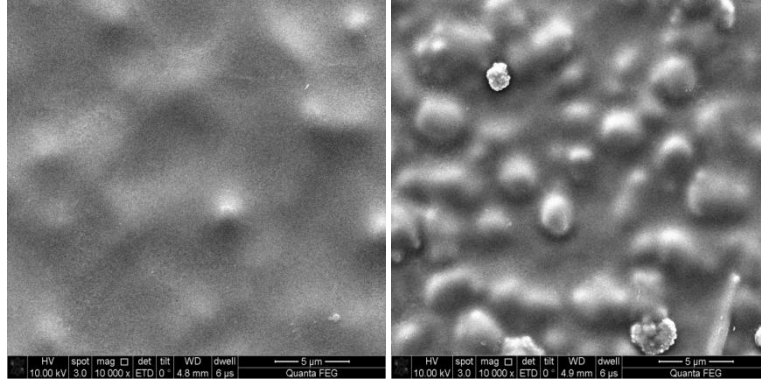
3.2.1. Deneysel Kısım

CIGS₂ filmlerinin üretimi için bakır kaynağı olarak bakır(II) klorür dehidrat (CuCl₂), indiyum kaynağı olarak indiyum(III) klorür (InCl₃), galyum kaynağı olarak galyum(III) klorür (GaCl₃) ve sülfür kaynağı olarak tiyoüre (CS(NH₂)₂) kullanılmıştır. Literatürde spreylendirme yöntemi ile yapılan çalışmalar genellikle bakır indiyum galyum diselenür (CIGSe₂) olup molar oranlar Cu:(Ga+In):Se için 1:1:3,5 oranında kullanılmıştır [42, 43]. Bu nedenle bakır indiyum galyum sülfür (CIGS₂) için bu deneyde kullanılan oran benzer şekilde Cu:(Ga+In):S için 1:1:3 olarak kullanılmıştır. Aynı şekilde daha önce CIGSe₂ için kullanılan molarite değerleri CuCl₂ için 0,0015M, InCl₃ için 0,00075M, GaCl₃ için 0,00075M ve (CH₃)₂NC(Se)NH₂ için 0,0055M olacak şekilde kullanılmıştır. Bu molarite değerleri doğrultusunda CIGS₂ için kullanılan molarite değerleri CuCl₂ için 0,0015M, InCl₃ için 0,00075M, GaCl₃ için 0,00075M ve tiyoüre için 0,0045M olarak ayarlanarak iyonlarından arındırılmış su içerisinde çözeltiler hazırlanmıştır. Spreylendirme yöntemi ile üretilen film özellikleri başta alttaş sıcaklığı olmak üzere solüsyon miktarı, stokiyo-metri, akış hızı ve çözücü cinsine oldukça bağlıdır. Literatürde belirtilen molarite değeri referans alınarak üretilen CIGS₂ ince filmleri 325 °C de 76x26x1 mm³ boyutlarındaki soda kireç cam üzerine 20 ml solüsyon basılacak şekilde 1,5 ml/dakika akış hızı ile kaplanmış olup elde edilen filmler homojen olup noktasal boşluklar içermediği gözlemlenmiştir. CIGS₂ ince filmlerin yasak bölge enerji aralığı (E_g) yaklaşık olarak 1,5 eV civarı olmalıdır [15]. Belirtilen yasak bölge bant aralığına daha yakın sonuçlar elde etmek amacıyla molarite değerleri 3 kat artırılmış olup solüsyon miktarı, sıcaklık, akış hızı, stokiyo-metri ve çözücü değişkenlerinin filmlerin yapısal, optik ve elektrik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3.2.2. Karakterizasyonlar ve Değerlendirmeler

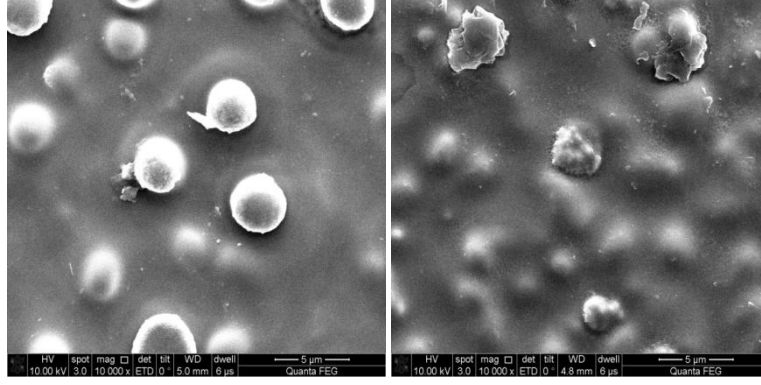
3.2.2.1. Bakır – İndiyum – Galyum – Sülfür İnce Filmleri Üretiminde Solüsyon Miktarı ve Sıcaklık Etkisi

25 ml ve 30 ml solüsyon $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ boyutlarındaki soda kireç cam üzerine 275°C , 300°C , 325°C ve 350°C sıcaklık değerlerinde kaplanmış ve SEM sonuçları Şekil 3.2 ve 3.3 de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça örneklerin yüzeyinde bulunan topaklanmalar artmıştır. Çizelge 3. 1 ve 3. 2 de görüldüğü gibi her iki solüsyon miktar değeri için 275°C de üretilen filmlerde istenilen elementel oranlara oldukça yakın değerler elde edilememiş olup diğer sıcaklık değerleri için istenilen sonuçlar yaklaşık olarak elde edilmiştir. 25 ml solüsyon miktarı için elde edilen sonuçlardan In/Cu ve In/Ga oranları sırasıyla ortalama 0,5 ve 1,0 civarı elde edilmiş olup istenilen S/Cu oranına tam olarak ulaşılammış olsa da yakın sonuçlar elde edilmiştir. 30 ml solüsyon miktarın ile üretilen örneklerde ise hemen hemen tüm sıcaklık değerlerinde istenilen In/Cu, In/Ga ve S/Cu oranlarına sırasıyla 0,5, 1,0, 2,0 değerlerine oldukça yakın değerler elde edilmiştir.



(a)

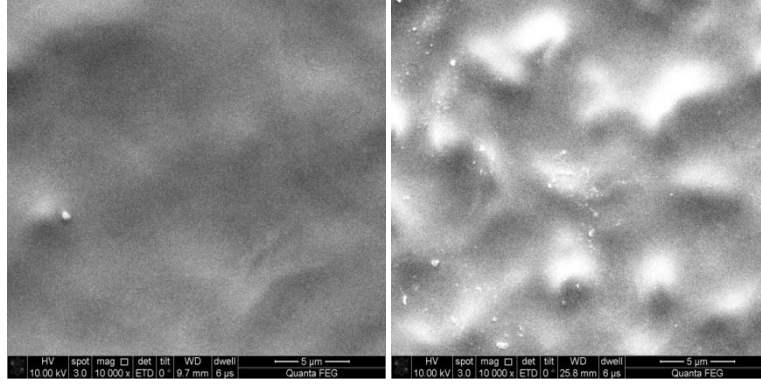
(b)



(d)

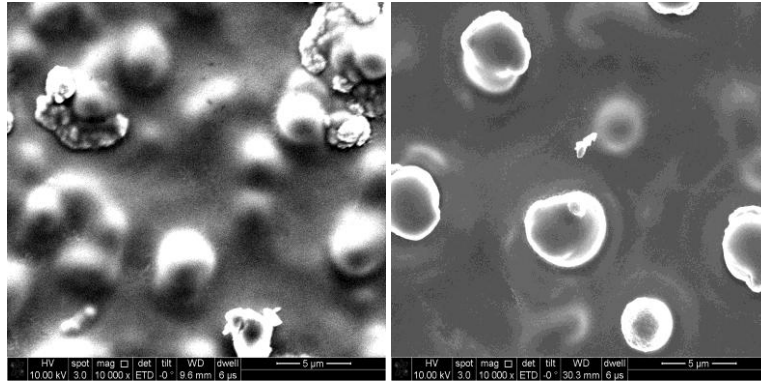
(e)

Şekil 3.2. (a) 275 °C, (b) 300 °C (c) 325 °C, (d) 350 °C sıcaklık değerlerinde 25 ml solüsyon kullanılarak üretilen CIGS₂ filmlerinin SEM görüntüleri.



(a)

(b)



(d)

(e)

Şekil 3.3. (a)275 °C, (b)300 °C (c)325 °C, (d)350 °C sıcaklık değerlerinde 30 ml solüsyon kullanılarak üretilen CIGS₂ filmlerinin SEM görüntüleri.

Çizelge 3.1. EDAX sonuçlarına göre 25 ml solüsyon kullanımı sonucu elde edilen Cu, In, Ga, S atomik yüzde değerleri ve oranlarının sıcaklık miktarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Cu(%)	In(%)	Ga(%)	S(%)	In/Cu	S/Cu	In/Ga	O
275	77,12	3,61	4,9	7,68	0,05	0,10	0,74	2,76
300	23,08	13,02	14,5	31,67	0,56	1,40	0,90	14,31
325	20,29	13,42	12,27	31,78	0,66	1,57	1,09	10,82
350	25,78	11,29	11,12	29,47	0,44	1,14	1,02	12,96

Çizelge 3.2. EDAX sonuçlarına göre 30 ml solüsyon kullanımı sonucu elde edilen Cu, In, Ga, S atomik yüzde değerleri ve oranlarının sıcaklık miktarına göre değişimi.

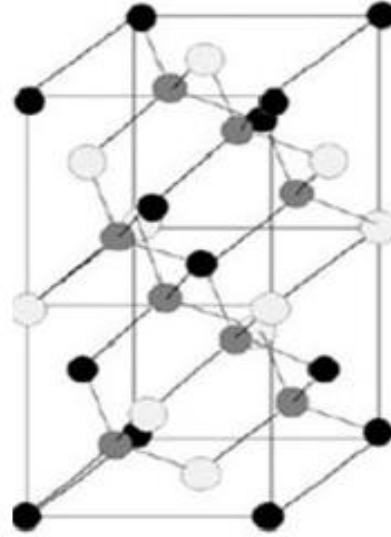
Sıcaklık (°C)	Cu(%)	In(%)	Ga(%)	S(%)	In/Cu	S/Cu	In/Ga	O
275	77,0	3,73	5,35	9,42	0,05	0,12	0,70	3,22
300	21,52	14,03	13,66	28,57	0,65	1,68	1,03	18,56
325	19,33	10,95	10,82	36,49	0,57	1,89	1,01	19,13
350	15,57	12,21	10,32	36,36	0,78	2,34	1,18	22,85

Çizelge 3.3. de 25 ve 30 ml solüsyon miktarı ile farklı sıcaklıklarda üretilen CIGS₂ ince filmlerinin kalınlık miktarları görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi solüsyon miktar 25 ml den 30 ml ye çıkınca kalınlık beklenildiği üzere artmaktadır. Ayrıca her iki solüsyon miktarı için sıcaklık değeri arttıkça kalınlık değeri azalma eğilimi göstermektedir.

Çizelge 3.3. Farklı sıcaklıklarda 25 ml ve 30 ml solüsyon kullanılarak üretilen CIGS₂ filmlerin kalınlık değerleri.

Sıcaklık (°C)	Kalınlık (µm)	
	25 ml	30 ml
275	1,70	2,72
300	1,59	2,09
325	1,38	1,99
350	1,43	1,88

CIGS₂ ince filmlerin kristal yapıları Şekil 3.4. de gösterilen kalkopirit yapıya sahiptir. Kalkopirit yapılar genel olarak I-III-VI₂ elementlerinin bileşiklerinden oluşup, ince film güneş enerjisi uygulamalarından yaygın olarak kullanılır.

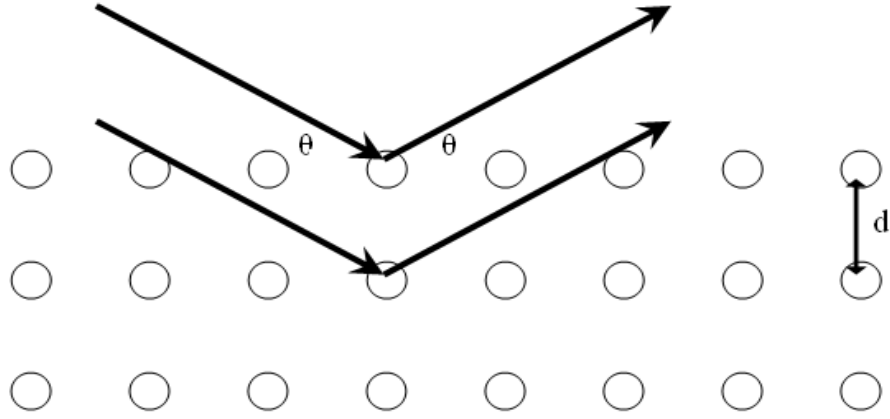


● Bakır atomu ○ İndiyum, Galyum atomu ● Sülfür, Selenyum atomu

Şekil 3.4. Bakır, indiyum, galyum, sülfür, selenyum içeren yarıiletken bileşiklerin kalkopirit kristal yapısı.

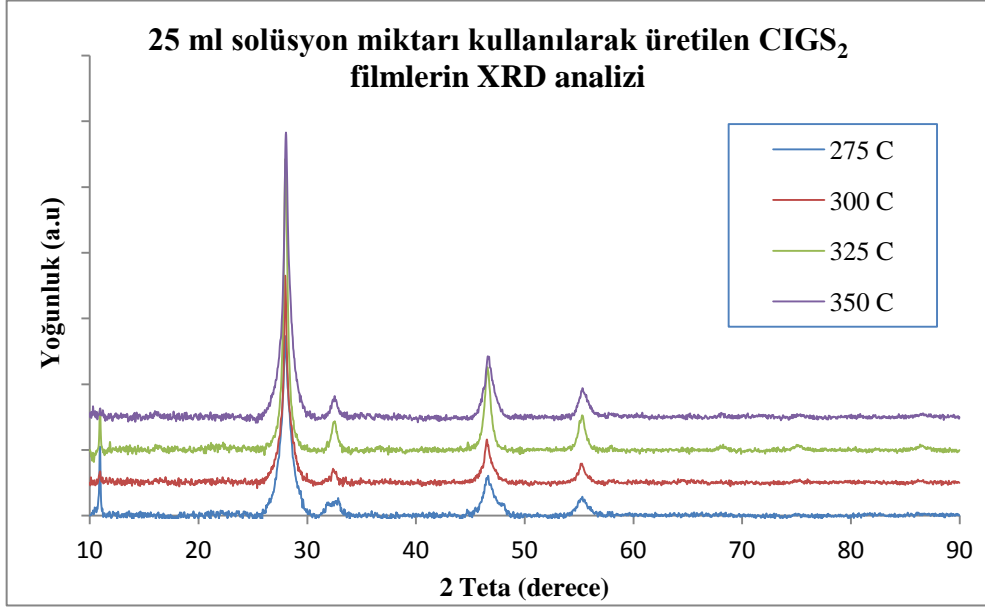
Farklı solüsyon miktarında ve farklı sıcaklık değerine spreylendirilerek üretilen CIGS₂ ince filmlerin kristal yapılarını saptamak amacıyla X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizi yapılmıştır. X-Işını Difraksiyonu tekniği ile yüzeye gönderilen X-ışınlarının her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak kırılmasına dayanır (Şekil 3. 5.). Bragg Kanunu kristal düzlemler arasındaki uzaklık d, ile kırınım açısı θ , arasındaki ilişkiyi aşağıdaki formül ile açıklamıştır;

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

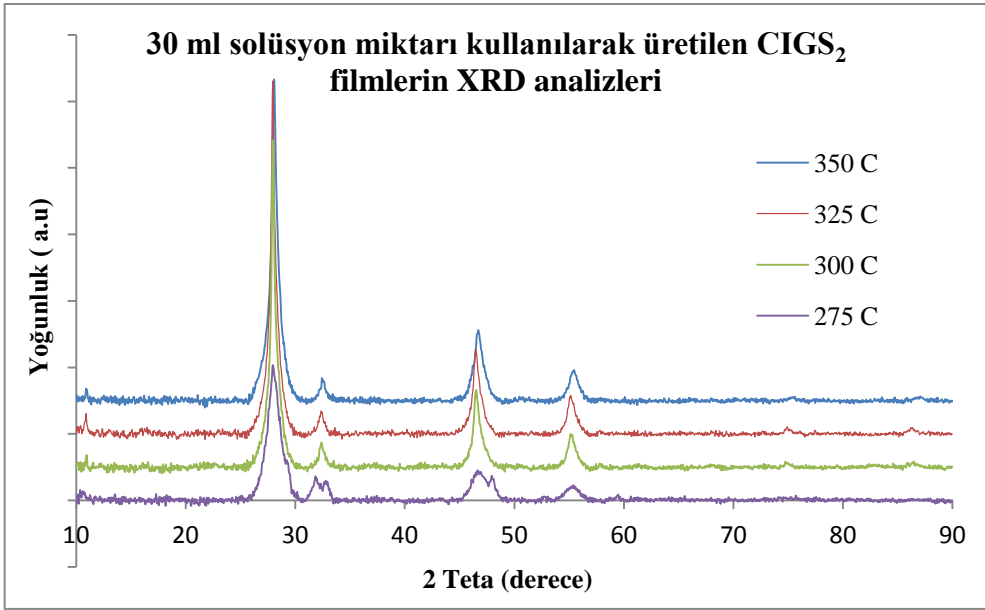


Şekil 3.5. Kristal yüzeye gelen X-ışınının difraksiyonu.

Yapılan analiz sonucunda çıkan pikler literatürde tek spreylendirilerek üretilen CIGS₂ ince filmler ile örtüşmektedir [16]. Şekil 3. 6. ve 3. 7. de görüldüğü gibi her iki solüsyon miktarı için iyi kristalleşmiş filmler elde edilmiştir. Literatür ile uyumlu olan kristal pikleri özellikle 28 derece civarı (2 θ) elde edilen en güçlü pik (112) polikristal yapılı CIGS₂ filmlerinin elde edildiğini göstermiştir. Diğer pikler yine literatürle uyumlu olup 32 derece civarı (2 θ) (004/200), 47 derece civarı (2 θ) (204/220) ve 55 derece civarı (2 θ) (116/312/215) kristal yapılarını ifade etmektedir [10].



Şekil 3.6. 25 ml solüsyon miktarı kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS₂ filmlerin XRD analizi.



Şekil 3.7. 30 ml solüsyon miktarı kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS₂ filmlerin XRD analizi.

Çizelge 3.4. de 25 ml ve 30 ml solüsyon miktarı kullanılarak spreylere ısıl ergime yöntemi ile farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS₂ ince filmlerin X-Işını difraksiyon analizi yapılarak elde edilen pik yoğunluk miktarları gösterilmektedir. Beklenen doğrultuda kaplama işlemi esnasındaki sıcaklık arttıkça yarıiletkenin kristal özellikleri de gelişmektedir. Harcanan solüsyon miktarları göz önüne alındığında ise 30 ml kullanılarak elde edilen filmlerin kristal özellikleri 25 ml kullanılarak elde edilen filmlerin kristal özelliklerinden daha iyi olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 3.4. 25 ml ve 30 ml solüsyon miktarı ve dört farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS₂ ince filmlerin (112) pik yoğunluğu ve kristalit boyutu.

Sıcaklık (°C)	Kristalit Boyutu (nm)		(112) Pik değerinin Büyüküğü (a.u x10 ³)	
	25 ml	30 ml	25 ml	30 ml
275	10,62	7,06	5,4	4,2
300	11,75	16,54	6,3	8,5
325	20,84	22,19	8,9	9,8
350	15,22	14,68	8,4	9,7

Elde edilen filmlerin kristalit boyutları Scherrer Formülü kullanılarak hesaplandı;

$$t = (K\lambda) / (B \cos \theta) \quad (3.2)$$

t : kristalit boyutu

K : kristal boyut sabiti (0,89)

λ : X-Işını dalga boyu

B : En yüksek pik değerinin yarısı değerleri arasındaki açı farkı.

θ : Bragg açısı.

CIGS₂ ince filmlerin optik özelliklerinin saptanması açısından yasak bölge enerji aralık (E_g) değerleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır;

$$(\alpha hv)=A(hv-E_g)^n \quad (3.3)$$

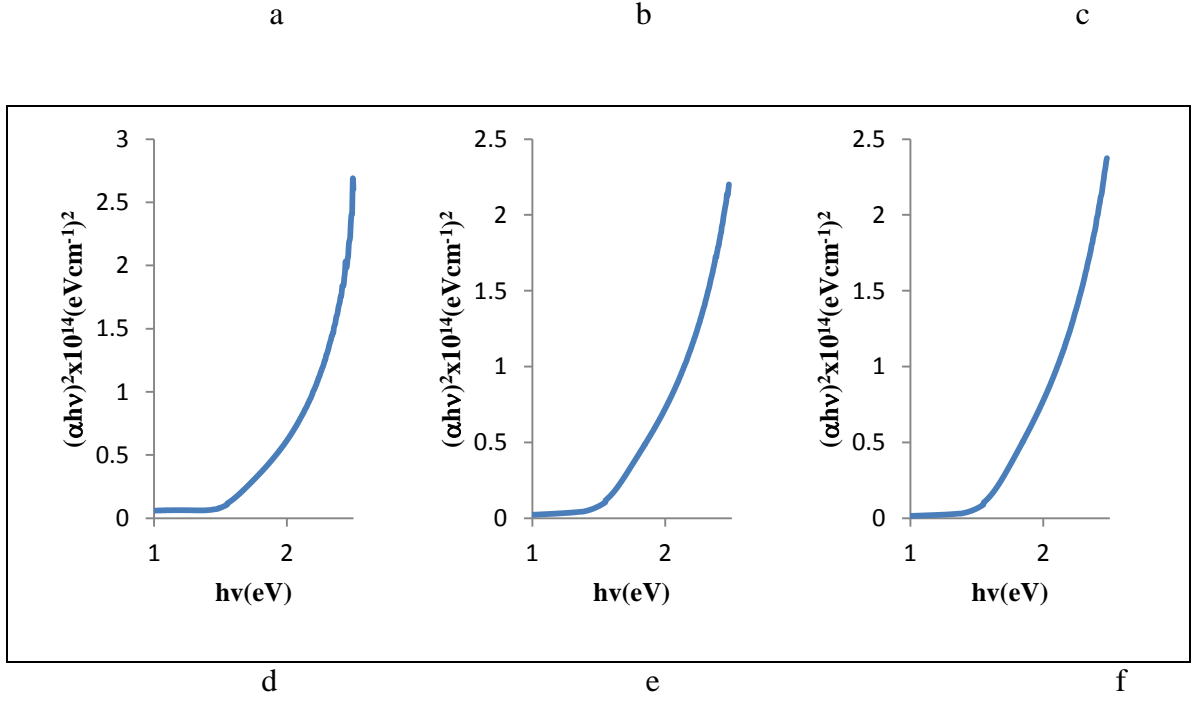
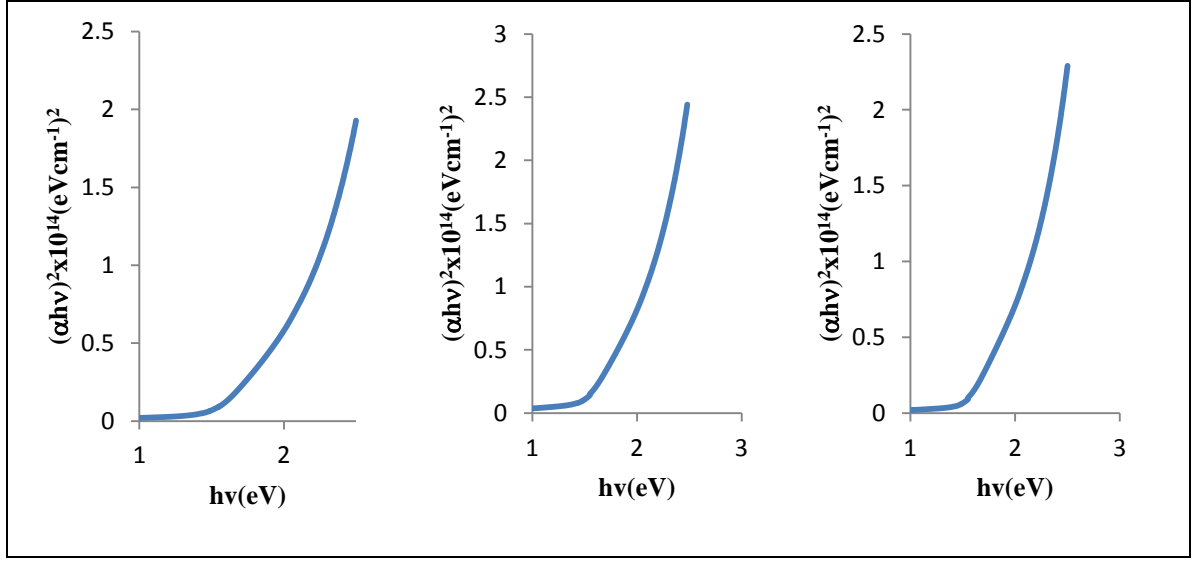
α :optik absorpsiyon katsayısı

h: Plank sabiti

v: frekans

A: malzeme sabiti

n 1/2 ye eşit olursa yarıiletkenin direkt 2 ye eşit olursa yarıiletkenin direk olmayan bant yapısına sahip olduğu bilinmektedir. Elde edilen CIGS₂ ince filmlerin yasak bölge enerji aralıkları Şekil 3.8. de gösterildiği gibi yukarıda verilen formülle hesaplanmıştır Çizelge 3.5. den anlaşılacağı üzere her iki solüsyon miktar değeri için sıcaklık arttıkça 1,5 eV değerine yaklaşmaktadır. 30 ml solüsyon miktarı 25 ml ye kıyasla bant yapısı açısından istenilen değere daha yakın sonuçlar vermiştir.



Şekil 3.8. CIGS₂ ince filmlerin 25 ml solüsyon miktarı ile a)300⁰C, b)325⁰C, c)350⁰C sıcaklıkları için 30 ml solüsyon miktarı ile d)300⁰C, e)325⁰C, f)350⁰C sıcaklıkları için $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri.

Çizelge 3.5. 25ml ve 30 ml solüsyon miktarı kullanılarak ve farklı sıcaklık değerleri ile üretilen CIGS₂ ince filmlerin sahip oldukları enerji bant aralığı (Eg) değerleri.

Sıcaklık (°C)	Eg (eV)	
	25 ml	30 ml
275	1,95	1,75
300	1,74	1,68
325	1,70	1,62
350	1,69	1,63

Üretilen filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla elektriksel iletkenlikleri 4-nokta ölçüm sistemi ve foto hassasiyetleri 2-nokta ölçüm sistemi ile ölçülmüştür. Ftohassasiyet (PS) yarıiletkenlerin ışığa karşı duyarlılığının bir ifadesidir. Bir yarıiletkenin ftohassasiyeti aşağıdaki eşitlik ile bulunur;

$$PS = \frac{I_L - I_D}{I_D} \quad (3.3)$$

Bu tez çalışmasında ftohassasiyet ölçümlerinde I-V ölçümleri Keithley 2400 I-V Sourcemeter akım kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Aydınlik ölçümler için 150W Xenon ark lambaya sahip Lot- Oriel solar simulator kullanılmıştır.

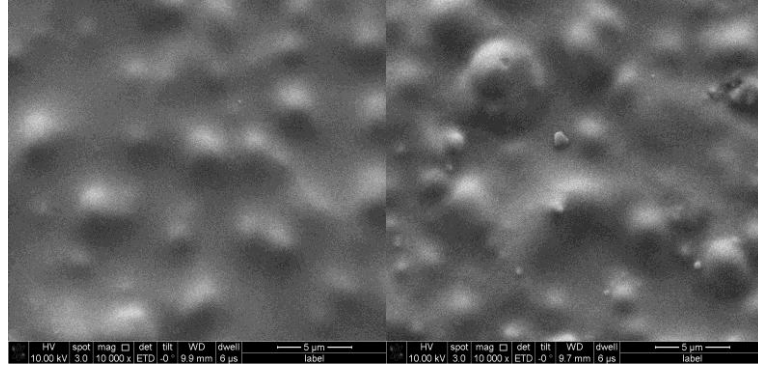
Çizelge 3.6. da görüldüğü gibi her iki solüsyon miktar çalışması için yüzey direnç değerleri sıcaklık arttıkça lineer bir eğilimle artış göstermektedir. Foto hassasiyet değerleri 25ml ve 30 ml solüsyon miktar değerleri için 275 °C de ölçülememiştir. Diğer sıcaklık değerleri için foto hassasiyet değerleri en fazla 3,70 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.6. 25 ml ve 30 ml solüsyon miktarı ile farklı sıcaklık değerlerinde üretilen CIGS₂ ince filmlerin yüzey direnç ve foto hassasiyet değerleri.

Sıcaklık(°C)	Yüzey Direnci (ohm/□)		Foto hassasiyet	
	25 ml	30 ml	25 ml	30 ml
275	1,5 x 10 ²	7,9 x 10 ¹	-	-
300	8,1 x 10 ³	2,8 x 10 ³	1,01	3,70
325	5,8 x 10 ³	1,0 x 10 ⁴	0,82	0,55
350	1,9 x 10 ⁵	1,7 x 10 ⁵	1,22	1,62

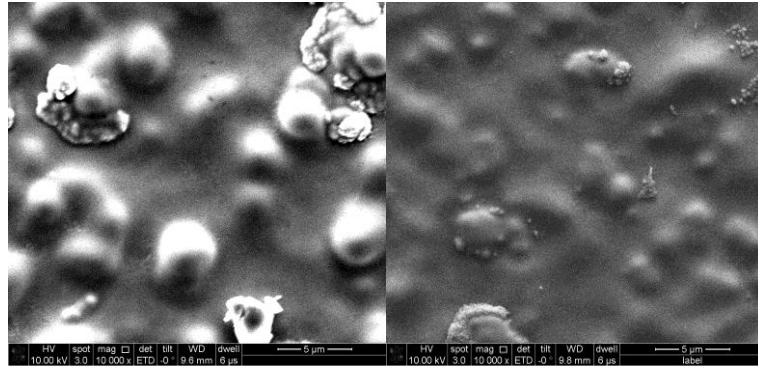
3.2.2.2. Bakır–İndiyum–Galyum–Sülfür İnce Filmleri Üretiminde Stokiyometri Etkisi

Sprey ısıtılma yöntemi ile üretilen yarıiletken film özellikleri bir takım parametrelere bağlıdır. Bu parametrelerin en önemlilerinden birisi de solüsyondaki stokiyometri oranıdır. Farklı sıcaklık değerleri ve solüsyon miktarı kullanılarak üretilen CIGS₂ ince filmler yapılan karakterizasyonlar sonucunda stokiyometri çalışması için solüsyon miktarı 30 ml, sıcaklık değeri 325 °C ve solüsyonun akış hızı 1,5 ml/dakika değerlerinde sabit tutulmuştur. CuGa_xIn_{1-x}S₂ yarıiletkeninde x değişkeni değiştirilerek galyum-indiyum stokiyometrik değişiminin yapıdaki etkileri incelenmiştir. 30 ml hazırlanan 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 oranlarında galyum içeriğine sahip olarak üretilen CIGS₂ ince film SEM görüntüleri Şekil 3. 9. da gösterilmiştir.



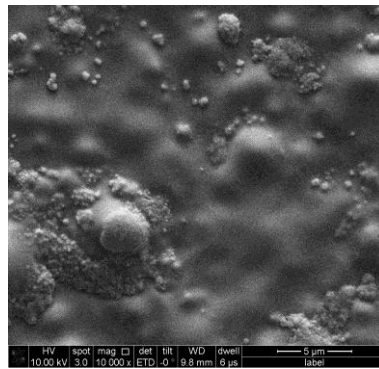
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Şekil 3.9. Farklı galyum miktarı içeren (x) a) 0,3 b) 0,4 c) 0,5 d) 0,6 e) 0,7 solüsyonlar kullanılarak üretilen $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ ince filmlerin SEM görüntüleri.

Bütün galyum oranları için yüzeyde topaklanmalar mevcuttur. Galyum oranı arttıkça topaklanmalarda bir atış eğilimi görülmektedir. En yoğun topaklanma ise galyum içeriği 0,5 olan örnekte gözlenmiştir. Bu topaklanmaların içeriği EDAX ile analiz edildiğinde yoğun miktarda bakır içerdiği gözlenmiştir. Bu da yüzeyde CuS fazlarının oluştuğuna işaret etmektedir [45].

Hazırlanan solüsyon içerisinde değiştirilen galyum oranı dolayısıyla indiyum oranlarını ile elde edilen CIGS₂ ince filmlerin sitokiyometrik yapısına aktarılabildiğini görebilmek amacıyla EDAX analizi yapılmıştır. Çizelge 3.7. de görüldüğü gibi beklenen doğrultuda hazırlanan solüsyon içerisinde ki galyum oranı 0,3 den 0,7 ye doğru arttıkça elde edilen CIGS₂ filmlerin de sahip olduğu galyum oranı aynı doğrultuda artmaktadır. Ayrıca bütün sitokiyometrik oranlarında bakır ve sülfür oranlarında da beklenen sonuçlara ulaşılmıştır.

Çizelge 3.7. EDAX sonuçlarına göre değiştirilen galyum (x) içeriği sonucunda elde edilen Cu, In, Ga, S atomik yüzde değerleri ve oranlarının değişimi.

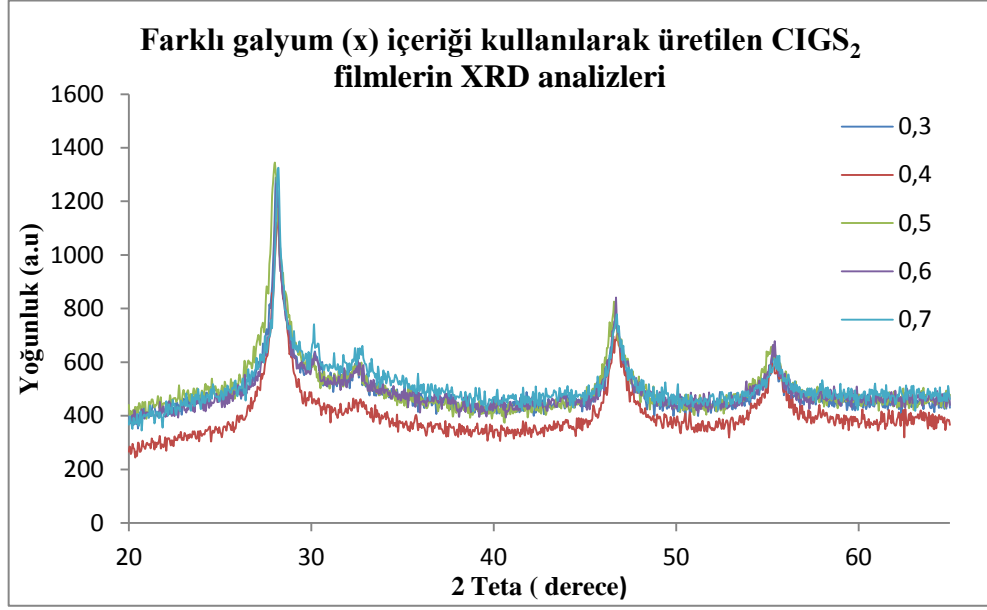
Galyum İçeriği (x)	Cu(%)	In(%)	Ga(%)	S(%)	In/Cu	S/Cu	In/Ga	O
0,3	13,67	14,95	4,40	36,74	1,09	2,68	3,39	26,58
0,4	13,70	14,11	5,45	38,57	1,02	2,81	2,59	23,87
0,5	19,33	10,95	10,80	36,49	0,57	1,89	1,02	19,13
0,6	11,94	8,18	6,83	27,31	0,68	2,28	0,67	24,20
0,7	10,14	6,06	7,66	24,94	0,59	2,45	0,43	38,09

Farklı galyum içeriği hazırlanarak üretilen CIGS₂ ince filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 3.8. de verilmiştir. Kalınlık değerleri üzerinde stokiyometrinin önemli bir etkisinin olmadığı, tüm sitokiyometrik değerler için elde edilen kalınlık değerlerinin birbirine yakın ve 2 µm civarı olduğu galyum içeriği arttıkça kalınlık değerlerinin küçük aranda bir artış eğilimi gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 3.8. Farklı galyum (x) içeriği kullanılarak elde edilen CIGS₂ ince filmlerin kalınlık değerleri.

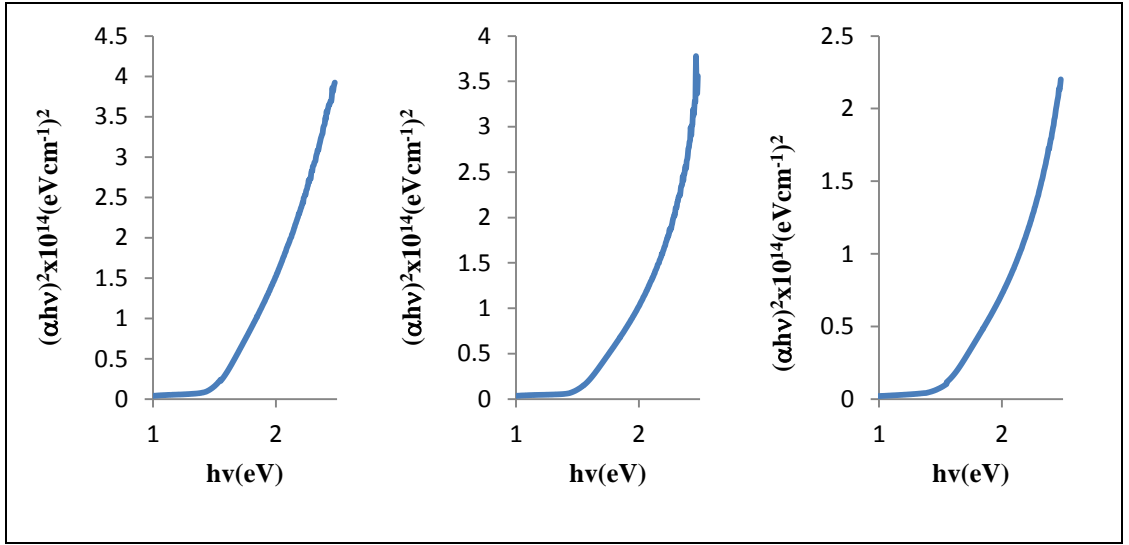
Galyum içeriği (x)	Kalınlık (µm)
0,3	1,60
0,4	1,95
0,5	1,99
0,6	2,09
0,7	1,97

Kalkopirit yapıya sahip olduğu bilinen CIGS₂ ince filmlerin farklı galyum ve indiyum içeriğinde sahip oldukları kristal yapılarını saptamak amacıyla X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda elde edilen pikler Şekil 3.10. de görüldüğü gibi bütün sitokiyometri değerleri için iyi kristalleşmiş filmler elde edilmiştir. Literatür ile uyumlu olan kristal pikleri özellikle 28 derece civarı (2θ) elde edilen en güçlü pik (112) polikristal yapılı CIGS₂ filmlerinin elde edildiğini göstermiştir. Diğer pikler yine literatürle uyumlu olup 32 derece civarı (2θ) (004/200), 47 derece civarı (2θ) (204/220) ve 55 derece civarı (2θ) (116/312/215) kristal yapılarını ifade etmektedir [10].



Şekil 3.10. Farklı galyum (x) içeriği kullanılanarak üretilen CIGS₂ filmlerin XRD analizi.

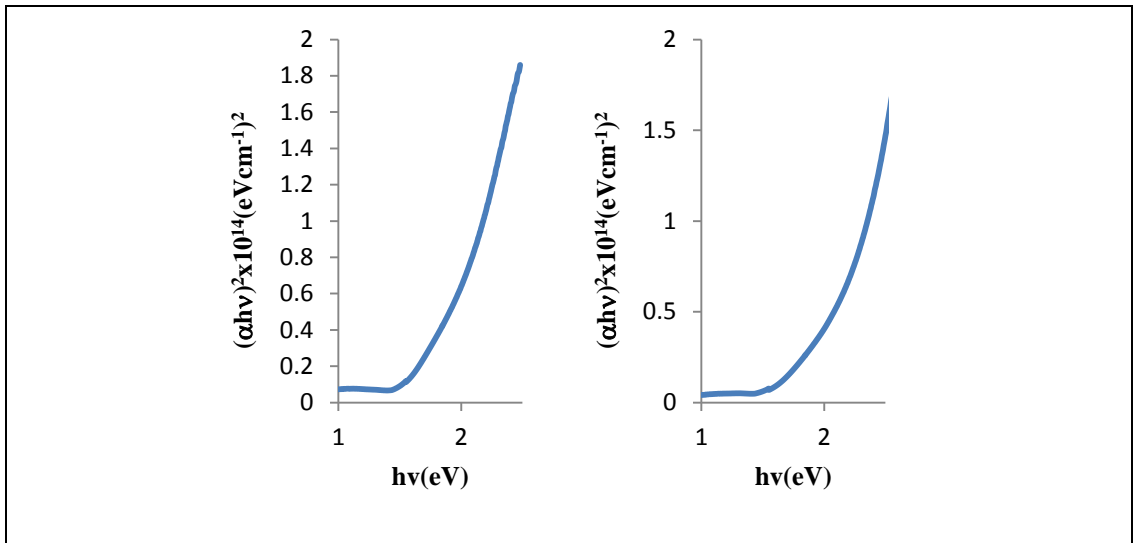
Bakır-indiyum-galyum-sülfür farklı galyum içeriğine sahip olan ince filmlerinin yasak band aralığı değerleri 1.3 numaralı formül kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 3.9. da gösterilmiştir. Şekil 3.11. de ise $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafik çizimleri gösterilerek her bir galyum içeriğine sahip ince filmlerin sahip oldukları yasak bölge bant aralığı grafik üzerinden gösterilmiştir. Galyum oranı 0,3 den 0,7 ye kadar arttıkça elde edilen CIGS₂ ince filmlerin yasak bölge bant aralığı 1,57 eV dan 1,80 eV a kadar yükselmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda Cu Ga_x In_{1-x} S₂ ince film yarıiletkenlerinin yasak bölge bant aralığı 1,5 eV dan 2,5 eV a kadar galyum oranını artırarak artırıldığı bilinmektedir [46].



a

b

c



d

e

Şekil 3.11. Solüsyondaki galyum oranı (x) a) 0,3 b) 0,4 c) 0,5 d) 0,6 e) 0,7 olarak üretilen CIGS₂ ince filmlerin $(\alpha hv)^2 - (h\nu)$ grafikleri.

Çizelge 3.9. Farklı galyum miktarına (x) sahip solüsyonlar kullanılarak üretilen CIGS₂ ince filmlerin yasak bölge bant aralığı, yüzey direnci ve fotohassasiyet ölçüm değerleri.

Galyum içeriği (x)	Yasak Band Aralığı (eV)	Yüzey Direnci (ohm/□)	Foto hassasiyet
0,3	1,57	6,4 x 10 ⁴	0,24
0,4	1,58	5,8 x 10 ⁴	1,53
0,5	1,62	1,0 x 10 ⁴	0,55
0,6	1,67	1,5 x 10 ³	2,62
0,7	1,80	2,6 x 10 ²	0,64

Çizelge 3.9. da yüzey direnç değerleri verilen farklı galyum miktarı ile hazırlanan solüsyon kullanılarak üretilen CIGS₂ ince filmlerinin yüzey direnç değerleri 1.4 numaralı denklem kullanılarak hesaplanmış ve yüzey direnç değerleri galyum oranı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir.

$$R_s = 4,5324xV/I \quad (1.4)$$

Fotohassasiyet değerleri 1.4 numaralı denklem kullanılarak 2 noktadan kontak yöntemi ile hesaplanan filmlerin fotohassasiyet değerleri 0,24 ile 2,62 arasında değişmektedir.

3.2.2.3. Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür İnce Filmleri Üretiminde Solüsyon Akış Hızı Etkisi

Sprey piroliz yöntemi ile üretilen ince filmlerin özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biri de sprej başlıktan dakikada ne kadar solüsyonun altta yüzeyine gönderildiğidir. Bakır-indiyum-galyum-sülfür ince filmlerinin oluşumunda üç farklı akış hızı değişkeni çerçevesinde değerlendirilmiştir. Akış hızı değişkeninin film

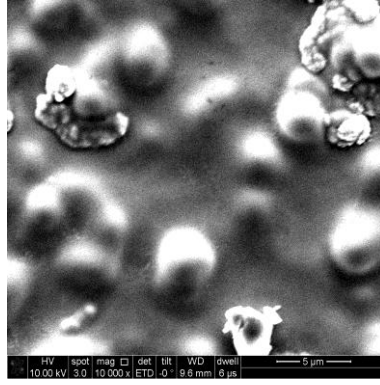
özelliklerine etkisine bakılırken üretim esnasındaki diğer parametreler sabit tutulmuştur. $\text{CuGa}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{S}_2$ stokiometrik oranında iyonlarından arındırılmış su içerisinde hazırlanan solüsyon $325\text{ }^\circ\text{C}$ de 1,5 ml/dakika, 2,0 ml/dakika, 2,5 ml/dakika akış hızlarında $76 \times 26 \times 1\text{ mm}^3$ boyutlarındaki soda kireç cam üzerine büyütülmüştür.

1,5 ml/dakika akış hızında istenilen sıcaklığa ulaştırılmış olan alttaş yüzeyinin kaplanma süresi ortalama 40 dakikadır. Daha önce bahsedilen molarite değerlerinde iyonlarından arındırılmış su içinde hazırlanan solüsyonlar yaklaşık 60 dakika sonunda Şekil 3.12. de gösterildiği gibi çökelti halini almakta ve spreyci yöntemi ile kullanılmayacak yoğunluğa ulaşmaktadır.

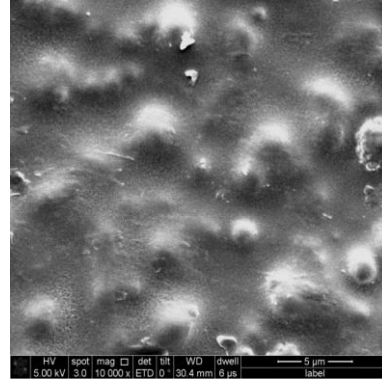


Şekil 3.12. İyonlarından arındırılmış su içerisinde hazırlanan CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 ve $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ çözeltilisinin 60 dakika sonra çökmesi.

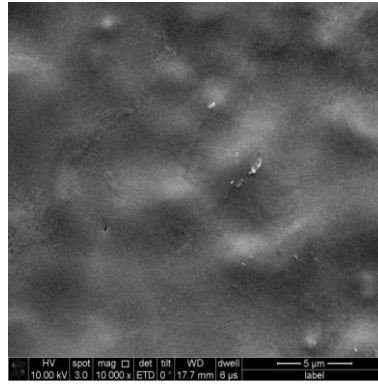
Farklı solüsyon akış hızı ile üretilen CIGS_2 ince filmlerin SEM görüntülerine bakıldığında akış hızı arttıkça yüzeyde olduğu düşünülen bakır-sülfür fazlarında azalma görülmektedir.



(a)



(b)



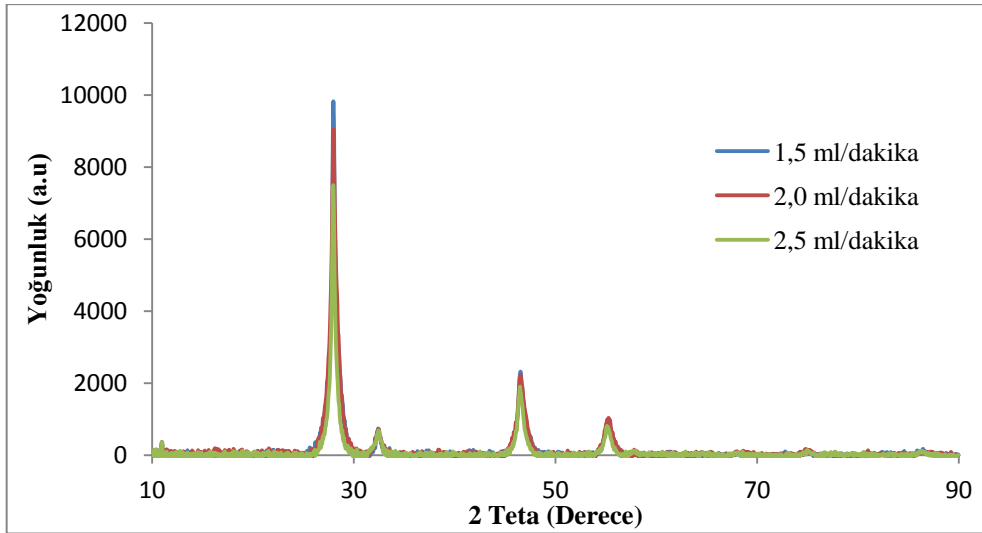
(c)

Şekil 3.13. Akış hızı (a) 1,5 ml/dakika (b) 2,0 ml/dakika (c) 2,5 ml/dakika olarak üretilen CIGS₂ ince filmlerinin SEM görüntüleri.

Çizelge 3.10. EDAX sonuçlarına göre farklı solüsyon akış hızı sonucu elde edilen Cu, In, Ga, S atomik yüzde değerleri.

Akış hızı (ml/dakika)	Cu(%)	In(%)	Ga(%)	S(%)	In/Cu	S/Cu	In/Ga	O
1,5	19,33	10,95	10,82	36,49	0,57	1,89	1,1	19,13
2,0	19,83	24,42	21,44	18,44	1,23	0,93	1,14	8,61
2,5	24,2	20,3	11,97	14,34	0,84	0,59	1,69	10,61

Farklı solüsyon akış hızı sonucu elde edilen ince filmlerin elementel oranlarına bakıldığında sadece 1,5 ml/dakika akış hızı sonucu elde edilen filmlerde istenilen sonuca ulaşılmıştır. Elementel olarak sadece 1,5 ml/dakikalık akış hızına sahip olan ince filmlerin kristal yapısına bakıldığında her üç akış hızı için istenilen kalkopirit CIGS_2 yapısının elde edildiği görülmektedir. 28 derece civarı (2θ) elde edilen en güçlü pik (112) 32 derece civarı (2θ) (004/200), 47 derece civarı (2θ) (204/220) ve 55 derece civarı (2θ) (116/312/215) kristal yapılarını ifade etmektedir.



Şekil 3.14. Farklı solüsyon akış hızı sonucu elde edilen CIGS_2 ince film XRD sonuçları.

Çizelge 3.11. Solüsyon akış hızı değişkenine göre üretilen CIGS2 ince filmlerinin kalınlık ve yasak bölge bant aralığı değerleri.

Solüsyon Akış Hızı (ml/dakika)	Kalınlık (μm)	Yasak Bölge Bant Aralığı (eV)
1,5	1,99	1,62
2,0	2,18	1,65
2,5	2,35	-

1,5 ml/dakika solüsyon akış hızı dışındaki diğer akış hızı ile elde edilen filmlerden elementel olarak istenilen sonuçlar elde edilememiş olup yasak bölge bant aralığı hesaplamaları da benzer şekilde sadece 1,5 ml/ dakika ve 2,0 ml/dakika akış hızı ile büyütülen filmler için hesaplanabilmiştir. Kalınlık ölçümleri değerlendirilecek olursa solüsyon akış hızı arttıkça film kalınlıkları da artmaktadır.

4. BAKIR-İNDİYUM-GALYUM-SÜLFÜR İNCE FİMLERİN BÜKÜLEBİLİR ALTTAŞLAR ÜZERİNE BÜYÜTÜLMESİ

Alttaşın sahip olduğu özellikler; termal genleşme katsayısı, kararlılık, yüzey pürüzlülüğü, kimyasal içerik gibi özellikler üzerine kaplanan ince film yapısı açısından önem taşımaktadır. Bu özellikler kaplama esnasında oluşabilecek çatlaklar ve deliklerle film özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Güneş pili uygulamaları açısından bükülebilme özelliklerinden dolayı metal folyolar ya da poliimit filmler tercih edilmektedir. Poliimit alttaş olarak tercih edildiği zaman yüksek sıcaklık gerektirmeyen üretim yöntemleri tercih edilmelidir. Metal folyoların yüksek sıcaklıktaki mekanik ve termal dayanımları büyük bir avantaj oluşturmakta ancak metal folyoların alttaş olarak kullanıldığında bir difüzyon bariyerine ihtiyaç duyulması ise dezavantaj oluşturmaktadır [47].

Bükülebilir alttaş üzerine şimdiye kadar en fazla üretilen kalkopirit yapılı ince film bakır indiyum galyum selenür (CIGSe_2) olmuştur [48,49]. Bükülebilir alttaşlar üzerine yarıiletkenlerin üretimi genel olarak metallerin termal buharlaştırma yöntemi ile depolanması ve selenizasyonu yöntemi ile gerçekleştirilir. Pahalı olan bu yönteme alternatif olarak birçok enstitü düşük maliyetli ve vakuma dayalı olmayan yöntemler üzerinde yoğunlaşmışlardır. Bu çalışmalar; elektro kaplama, baskı ve sprej yöntemleri olarak özetlenebilir. Bakır-indiyum-galyum-sülfür (CIGS_2) daha önce sprej ısıtılma yöntemi ile bakır-indiyum-galyum-selenür (CIGSe_2) dönüştürmek amacıyla üretilmiştir [16].

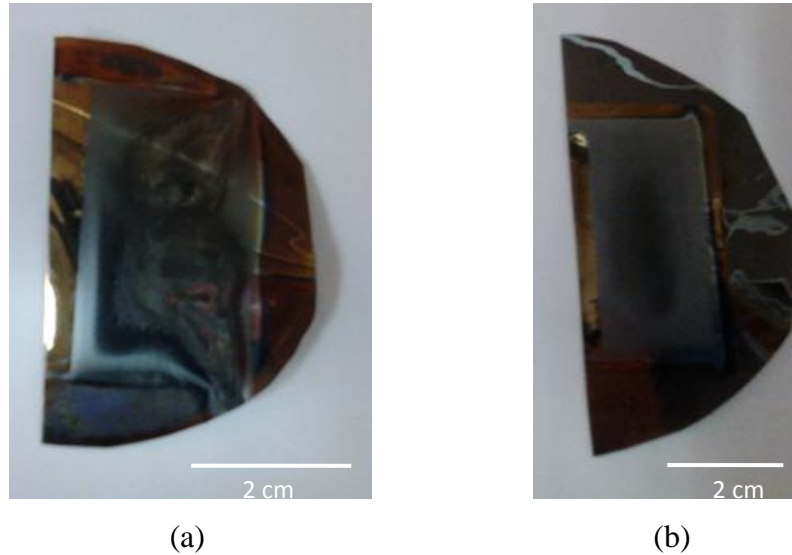
4.1. Plazma Yüzey Modifikasyonu Yapılan Molibden Kaplanan Poliimit

Alttaşlara Sprej Piroliz Yöntemi ile Bakır-İndiyum-Galyum-Sülfür Kaplanması

Poliimitlerin yüzeyleri daha önce bahsedildiği gibi oksijen plazma ile daha enerjili ve pürüzlü hale getirilmiştir. Poliimit film çeşitlerinden biri olan Upilex S etkisinin yüksek olduğu düşünülen oksijen plazmaya 0,5 ve 1 dakika maruz bırakılmıştır. Yüzey enerjileri oksijen fonksiyonel grupların eklenmesi ile artan Upilex S filmlerin

aynı zamanda yüzey pürüzlülük değerleri de artmıştır. Plazma uygulanan Upilex S yüzeylerine 15 dakika 125 W güç ile yüksek vakumda saçırma tekniği kullanılarak molibden metal kontak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Plazma modifikasyonu uygulanan yüzeyi molibden kaplanan Upilex S filmlerinin arka tarafları da 30 dakika 125 W güçte molibden ile kaplanmıştır. Arka tarafının da molibden kaplanmasının nedeni bir sonraki aşamada sprej piroliz reaksiyonu esnasında yüksek sıcaklığa maruz kalan Upilex S filmlerinin üzerine koyulduğu plaka üzerinden sıcaklığın etkisi ile genişmesini minimum seviyeye düşürerek üst yüzeyinde tam bir piroliz reaksiyonu gerçekleşmesini sağlamak.

Üst yüzeyi 15 dakika molibden kaplandıktan sonra 325 °C ve 300 °C de 1,5 ml/dakika akış hızı ile bakır: galyum: indiyum: sülfür oranı 1:0,5:0,5:3 olacak şekilde iyonlarından arındırılmış su içerisinde hazırlanan solüsyon kullanılarak sprej piroliz yöntemi ile CIGS₂ filmleri üretilmiştir. Şekil 4.1. de arka yüzeyi 30 dakika molibden kaplanan ve kaplanmayan Upilex S filmlerin 15 dakika molibden kaplanan yüzeylerine 325 °C de sprej piroliz yöntemi ile üretilen CIGS₂ ince filmlerin görüntüleri bulunmaktadır.

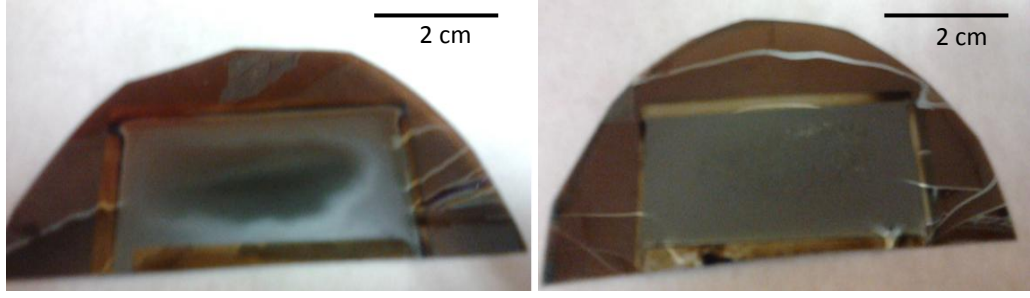


Şekil 4.1. Arka yüzü 30 dakika molibden (a) kaplanmayan, (b) kaplanan Upilex S in ön yüzüne kaplanan CIGS₂ ince film görüntüsü.

Görüntülerden de anlaşıldığı gibi arka yüzeyi molibden kaplanan poliimit film yüzeyinde oluşan CIGS₂ filmi arka yüzeyi kaplanmayan poliimit yüzeyinde oluşan filmde daha iyi görülmektedir.

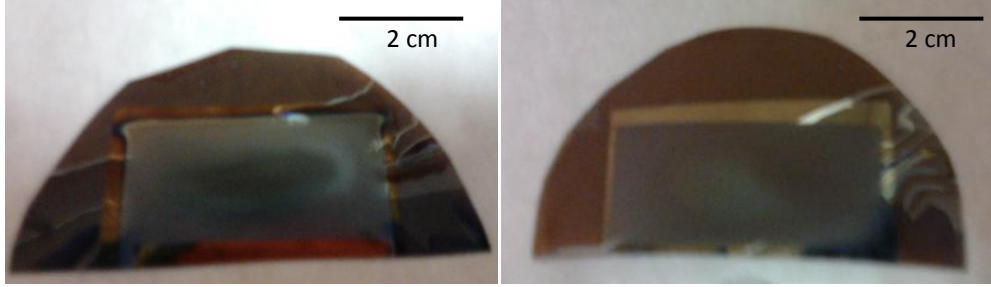
Poliimit filmler CIGS₂ ince filmlerinin üretilmesi esnasında sıcaklık etkisi ile az da olsa bir genleşme gösterip üzerinde bulunduğu sıcak plaka ile teması kesilmekte ve istenilen ısıl ergime reaksiyonu oluşmamaktadır. Bu nedenle daha önce 325 °C de CIGS₂ kaplanan örneklerle kıyaslamak açısından de plazma uygulanan ve uygulanmayan örneklere 300 °C de CIGS₂ kaplanmıştır (Şekil 4.2.).

Yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini kaybetmeden bakır-indiyum-galyum-sülfür ince filmleri mümkün olan en düşük sıcaklık değerinde üretilmesi polimer alttaşların deformasyonunu dolayısıyla oluşan filmin kalitesini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle daha önce soda kireç cam üzerinde büyütülen CIGS₂ ince filmlerinin en iyi özelliklere sahip olduğu iki sıcaklık değeri 300 °C ve 325 °C de Upilex S üzerinde büyütülmüştür. Şekil 4.2. de görüldüğü gibi plazma uygulanmayan poliimit yüzeyine kaplanan CIGS₂ ince filmi 325 °C de daha iyi bir oluşum sergilemiştir. Ancak plazma uygulanan yüzeylerde büyütülen CIGS₂ ince filmleri aynı sıcaklık değerinde 300 °C de üretilen ve plazma uygulanmayan alttaş üzerinde büyütülen film yapısından daha iyi görünmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta 325 °C de üretilen film ile kıyaslanabilecek film yapısına sahip olan oksijen plazma uygulanan örneklerden 1 dakika plazma uygulanan örnekte, görünüm olarak daha iyi bir sonuca ulaşılmıştır.



(a)

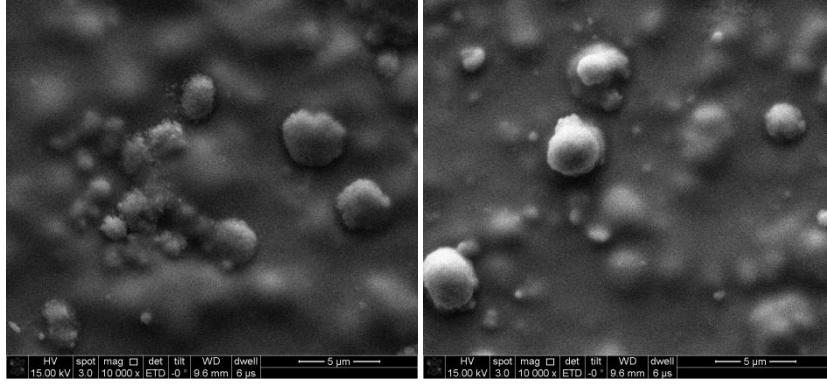
(b)



(c)

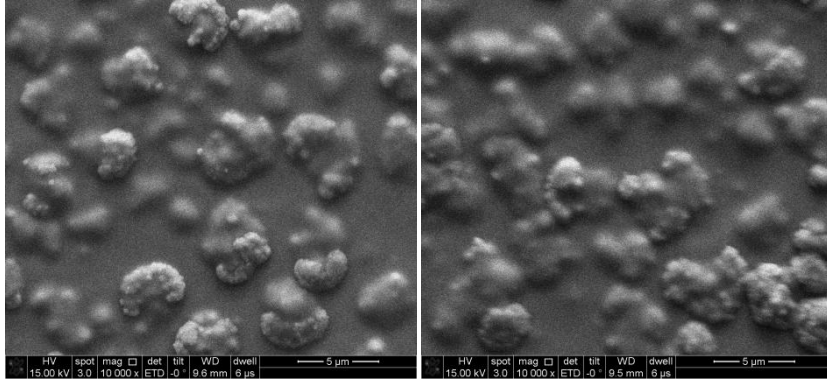
(d)

Şekil 4.2. (a) 325 °C de plazma uygulanmayan, (b) 300 °C de plazma uygulanmayan, (c) 300 °C de 0,5 dakika oksijen plazma uygulanan, (d) 300 °C de 1 dakika oksijen plazma uygulanan Upilex S yüzeyine kaplanmış CIGS₂ ince film görüntüleri.



(a)

(b)



(c)

(d)

Şekil 4.3. (a) 325 °C de plazma uygulanmayan, (b) 300 °C de plazma uygulanmayan, (c) 300 °C de 0,5 dakika oksijen plazma uygulanan, (d) 300 °C de 1 dakika oksijen plazma uygulanan Upilex S yüzeyine kaplanmış CIGS₂ ince filmlerin SEM görüntüleri.

Şekil 4.3. de Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri bulunan oksijen plazma uygulanan ve uygulanmayan Upilex S filmlerinin üzerine molibden kaplandıktan sonra CIGS₂ ince filmlerin büyütülmesi sonucu bütün filmlerin yapısal özellikleri daha önce soda kireç cam üzerinde büyütülen film özellikleri ile aynı özellikleri taşımaktadır.

5. SONUÇLAR

Güneş pili uygulamaları açısından yaygın kullanılan bükülebilir alttaşlar genel olarak metal folyolar ve polimerlerdir. Poliimit sahip olduğu yüksek termal ve mekanik dayanımlarından dolayı en fazla kullanılan polimer alttaşlardır. Poliimitler yüzey özellikleri bakımından pürüzlü olmayan bir yüzeye sahip oldukları için güneş pili uygulamaları açısından üzerine bir sonraki aşamada kaplanacak olan metal kontak ile iyi bir tutunmanın sağlanması için yüzeylerine bir takım modifikasyonlar yapılmalıdır. Plazma yüzey modifikasyonu poliimit filmler için yaygın olarak kullanılan yüzey modifikasyon yöntemlerinden birisidir. Bu çalışmada Upilex S ve Kapton HN poliimitleri argon, azot ve oksijen plazma ortamlarında 0,5, 1, 3 ve 5 dakikalık zaman aralıklarında plazma yüzey modifikasyonu işlemine maruz kalmışlardır.

Daha önce yapılan çalışmalarda poliimit filmler tek RF kaynaklı ve RF değeri 13,56 MHz olan plazma sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise CCD-RF kaynaklı plazma sisteminde poliimit filmler daha önce hiç kullanılmayan 40,68 MHz ve 2,10 MHz frekans değerlerinde 100 W-100 W güç değerlerinde plazma işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan bu çalışma sonucunda her üç plazma çeşidi için en kısa zaman diliminde bile (30 saniye) poliimit yüzeylerinde kayda değer bir değişim gözlenmiştir. Plazma işlemine tabi tutulan ve tutulmayan poliimit filmlerin yüzey üç boyutlu görüntülerinden de anlaşıldığı gibi yüzey pürüzlülük değerleri bütün plazma uygulanan örnekler için önemli bir artış göstermiştir. Plazma uygulanan poliimit filmler için her üç plazma çeşidi için yüzey element analiz sonucunda yüzeylerinde karbon oranındaki azalmaya eşdeğer şekilde azot ve oksijen miktarında artış yaşanmıştır. Bu artış yapılan yüzey temas açısı ve yüzey enerjisi analizi ile de desteklenmektedir.

Bakır-indiyum-galyum-sülfür ince filmleri kalkopirit yapıya sahip olup son zamanlarda uzay uygulamalarının yanı sıra günlük güç ihtiyacını karşılamak amacıyla güneş pili uygulamaları için de ilgi çekici bir yarıiletkenidir. Bu ince filmlerden bakır-indiyum-galyum-selenür (CIGSe₂) son zamanlarda birçok araştırma

grubu tarafında sahip oldukları yüksek verimden (%20 civarı) dolayı geliştirmeye çalışmıştır.

Güneş pili uygulamaları açısından üretilen tabakaların mümkün olduğu kadar pahalı olmayan yöntemlerle üretimi tercih edilmektedir. Bu amaç doğrultusunda vakuma dayalı olmayan yöntemlerden biri olan sprej piroliz yöntemi birçok malzeme üretimine, seri üretime (makaradan makaraya sarma) uygunluğu ve kolay kullanılabilir olması nedeniyle tercih edilmektedir. Bakır-indiyum-galyum-sülfür ince filmlerin üretiminde daha önce sprej piroliz yöntemi bakır-indiyum-galyum-selenit üretimi amacıyla kullanılmış onun dışında sprej piroliz yöntemi kullanılarak CIGS₂ ince filmler elde edilmemiştir.

Bu tez kapsamında CIGS₂ ince filmleri sprej piroliz yöntemi ile üretilirken film özelliklerini önemli ölçüde etkileyen parametreler değiştirilmiş ve oluşturulan filmler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda kullanılan solüsyon miktarı, sıcaklık, solüsyon sitokiyometrisi ve solüsyon akış hızının film özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak 30 ml solüsyon miktarı kullanılarak 325 °C hatta 300 °C de CuGa_{0,5}In_{0,5}S₂ sitokiyometri oranında 1,5 ml/dakika solüsyon akış hızına sahip filmlerin diğer filmlere kıyasla daha iyi yapısal, optik ve elektrik özelliklerine sahip olduğu anlaşılmıştır.

Yüzeylerine plazma modifikasyonları yapılan poliimit filmler için yüzey kimyasal yapısı, yüzey enerjisi, yüzey pürüzlülüğü gibi önemli parametreler değerlendirildiğinde her üç plazma çeşidinin de en kısa etki süresi dahil önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür. Plazma yüzey modifikasyonu yapılan poliimitler üzerlerine kaplanan metal atomlar ile daha kuvvetli tutunmaya sahip olmaktadır.

Sprej piroliz yöntemi ile Upilex S üzerine büyütülen CIGS₂ ince filmlerinin daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla poliimit filmin sıcaklığın etkisi ile bulunduğu yüzeyden temasının kesilmesini en az seviyeye indirebilmek için filmlerin arka tarafları da 30 dakika molibden ile kaplanmışlardır. CIGS₂ filmlerinin soda kireç cam üzerinde yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin en iyi olduğu parametreler

yapılan kontrollü çalışmalar sonucunda 30 ml solüsyon kullanılarak $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ sitokiyometrisine sahip 1,5 ml/dakika solüsyon akış hızı ile 325 °C ve 300 °C de üretilen filmler olduğu anlaşılmıştır. CIGS_2 ince filmlerin poliimit üzerinde büyütölmeleri esnasında oldukça önemli olan sıcaklık parametresi mümkün olan en düşük seviyeye düşürölmelidir. Plazma uygulanmayan molibden kaplı poliimit yüzeyinde büyütölen filmler değerlendirildiğinde 325 °C de üretilen film 300 °C de üretilen filmden daha iyi tutunma özelliği göstermiştir. Plazma modifikasyonu uygulanan filmler için ise 300 °C de üretilen filmler plazma uygulanmadan aynı sıcaklık değerinde üretilen filmlerden daha iyi bir tutunma özelliğine ve fiziksel yapıya sahiptir.

KAYNAKÇA

- [1] M. Kaelin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Solar Energy*, 77, 749-756, 2004.
- [2] L. El. Chaar, L. A. Lamont, N. E. Zein, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 15, 2165-2175, 2011
- [3] D. G. Rowe, *Nature Photonics*, 1,433-435, 2007.
- [4] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, *Renewable and Sustainable Energy*, 15, 1625-1636, 2011.
- [5] A. J. Waldau, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1509-1517, 2011.
- [6] J. A. Hollingsworth, K. K. Banger, M. H. C. Jin, J. D. Harris, J. E. Cowen, E. W. Bohannan, J. A. Switzer, W. E. Buhro, A. F. Hepp, *Thin Solid Films*, 63, 431-431, 2003.
- [7] U. P. Singh, S. P. Patra, *International Journal of Photoenergy*, 2010, 468147, 2010.
- [8] C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, A. N. Tiwari, *Prog. Photovolt, Res. Appl*, 18, 434-452, 2010.
- [9] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi , 16, 235-239, 2008.
- [10] M. Kaelin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Solar Energy*, 77, 749-756, 2004.
- [11] K. T. Ramakrishna Reddy, *Journal of Material Science*, 14, 529-532, 2003.
- [12] S. G. Bailey, D. J. Flood, *Prog. Photovolt. Res. Appl*, 6, 1-14, 1998.
- [13] D. J. Flood, *Prog. Photovolt. Res. Appl*, 6, 187-192, 1998.
- [14] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, M. C. Lux-Steiner, *Thin Solid Films*, 415, 266-271, 2002.
- [15] P. S. Vasekar, A. H. Jahagirdar, N. G. Dhere, *Thin Solid Films*, 518, 1788-1790, 2010.
- [16] S. Y. Kim, J. Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, 60, 2018-2024, 2012.
- [17] M. Jubault, L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Renou, D. Lincot, F. Donsanti, *Solar Energy Materials, Solar Cells*, 95, S26-S31, 2011.
- [18] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. J. Pigram, *Progress in Polymer Science*, 34, 948-968, 2009.
- [19] M. Bryjak, I. Gancarz, G. Pozniak, *Chem. PApers*, 54, 496-501, 2000.
- [20] J. Schuleze, *Journal of Applied Physics*, 41, 105214, 2008.
- [21] S. H. Kim, S. W. Na, N. E. Lee, Y. W. Nam, Y. H. Kim, *Surface Coatings Technology*, 200, 2072-2079, 2005.
- [22] R. Seeböck, H. Esrom, M. Charbonnier, M. Romand, U. Kogelschatz, *Surf. Coat. Technol.* 412-414, (2002)
- [23] Y. S. Lin, H. M. Liu, C. L. Chen, *Surface Coatings Technology*, 12-13, 3775-3785, 2006.
- [24] J. S. Kim, Y. K. Kim, K. H. Lee, *J. Colloidal Interface Sci.* 271, 2004, 187
- [25] M. Mozetic, A. Zalar, P. Panjan, M. Bele, S. Pejovnik, R. Grmek, *Thin Solid Films*. 375, 2000, 5.
- [26] S. J. Cho, J. W. Choi, I. S. Bae, T. Nguyen, J. H. Boo, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 01AK02, 2011.
- [27] M. Bryjak, I. Gancarz, G. Pozniak, *Chem. Papers*, 54, 2000, 496-501.

- [28] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. J. Piagram, *Progress in Polymer Science*, 34, 948-968, 2009.
- [29] S. H. Kim, S. W. Na, N. E. Lee, Y. W. Nam, Y. H. Kim, *Surface Coatings Technology*, 200, 2005, 2072-2079.
- [30] Y. S. Lin, H. M. Liu, C. W. Tsai, *Journal of Polymer Science*, 43, 2005, 2023-2038.
- [31] D. Bhusari, H. Hayden, R. Tanikella, S. A. B. Allen, P. A. Kohl, *Journal of The Electrochemical Society*, 152, 2005.
- [32] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nuclear Instruments and Methods, in Physics Research*, B208, 281-286, 2003.
- [33] H. Zachmann, S. Puttnins, M. V. Yakushev, F. Luckert, R. W. Martin, A. V. Karotki, V. F. Gremenok, A. V. Mudryi, *Thin Solid Films*, 519, 2011, 7264-7267.
- [34] D. Rudmann, A. Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A. Tiwari, G. Bilger, *Appl, Phys, Lett*, 84, 1129, 2004.
- [35] C.A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, R. Scheer, *Thin Solid Films*. 480, 515, 2005.
- [36] D. Bremaud, D. Rudmann, M. Kaelin, E. Ernits, G. Bilger, M. Döbeli, H. Zogg, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films*, 515, 5857-5861, 2007.
- [37] T. Y. Hin ve arkadaşları, *Surface Coatings Technology*, 203, 2009, 3741-3749.
- [38] R. F Saraf, J. M. Roldan, T. Derderian, *J. Res. Develop.* 38, 1994.
- [39] J. F. Friedrich, R. Mix, G. Kühn, *Surface Coatings Technology*, 200, 2005, 565-568.
- [40] L. Assmann, J. C. Bernede, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, M. Morsli, *Applied Surface Science*, 246, 2005, 159-166.
- [41] A. H. Jahagirdar, N. D. Dhere. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 91(15-16), 1488-1491, (2007).
- [42] K. T. R. Reddy, R. B. V. Chalapathy, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 50, 1998, 19-24.
- [43] d. Y. Lee, S. Park, J. Kim, *Current Applied Physics*, 11, 2011, 88-92.
- [44] K. T. R. Reddy, R. B. V. Chalapathy, *Cyrst. Res. Technol*, 34, 1999, 127-132.
- [45] R. Scheer, I. Luck, H. Sehnert, H. J. Lewerenz, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41, 1996, 261-270.
- [46] X. Liang, J. Zhong, F. Yang, W. Hua, H. Jin, H. Liu, J. Sun, W. Xiang, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2011, 6200-6205.
- [47] F. Kessler, D. Rurmann, *Solar Energy*, 77, 2004, 685-689.
- [48] H. Zachmann, S. Heinker, A. Braun, A. V: Mudryi, V. F. Gremenok, A. V. Ivaniukovich, M. V. Yakushev, *Thin Solid Films*, 517, 2009, 2209-2212.
- [49] K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Konovalov, *Thin Solid Films*, 511, 206, 613-622.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÜNVER, Hülya
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 14. 03. 1985 Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : +90 (505) 764 29 69
Faks :
e-mail : hyalcin@etu.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	ODTÜ/ Kimya	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2012	TOBB ETÜ	Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1.N.D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Effect of Thickness on the film Properties of Spray Deposited Copper Indium Sulfide Thin Films by Ultrasonic Impact Nozzle, International Journal of Renewable Energy Research, Vol. 2, No. 3, 491-496, 2012.

2. N.D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Preperation and Characterization of Cost Effective Spray Pyrolyzed Absorber Layer for Thin Film Solar Cells, Solar Energy, 2013.

3. N. D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Molybdenum Thin Flms for High Temperature Photovoltaic Fabrication Process, VIII Minks International Seminar, Minks, Belarus, 12-15 September, 2011.(SÖZLÜ SUNUM)

4. N. D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, D. Akbar, S. Bilikmen, Effects of Dual RF Plasma Treatment on Polyimide Films Used as Flexible Substrates for Solar Cell Applications, IUPAC World Polymer Congress, USA, June 2012.(SÖZLÜ SUNUM)

5. N. D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Effect on the Film Properties of Spray Deposited CuInS₂ Thin Films by Using Ultrasonic Impact Nozzle, III

International Conference on Nuclear & Renewable Energy, Istanbul, Turkey, May 2012. (SÖZLÜ SUNUM)

6. N. D. Sankır, E. Uluer, H. Unver, E. Aydın, Spray Depositin of Nanocrystal indium sulfide thin films: Effect of Infuse Rate, Nano TR8, Ankara, Turkey, June 2012. (POSTER SUNUMU)

7. N. D. Sankır, E. Uluer, H. Unver, E. Aydın, Spray Depositin of Nanocrystal indium sulfide thin films: Effect of Solution Stoichiometry, Nano TR8, Ankara, Turkey, June 2012. (POSTER SUNUMU)

8. N. D. Sankır, E. Aydın, H. Unver, E. Uluer, Effect of Solution Stoichiometry on the Film Properties of Spray Deposited CuInS₂ Films by Ultrasonic Impact Nozzle, Nano TR8, Ankara, Turkey, June 2012. (POSTER SUNUMU)

9. N. D. Sankır, H. Unver, E. Uluer, E. Aydın, Plasma Surface Modification of Polyimide Films as Flexible Substrates for Solar Cell Application, 10th Chemical Physics Congress, Ankara, Turkey, October, 2012. (POSTER SUNUMU)