

**GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR
ABSORBLAYICI FİMLERİN ULTRASONİK SPREY ISIL ERGİME
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

ERKAN AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKRO VE NANO TEKNOLOJİ

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞUSTOS 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

Erkan AYDIN tarafından hazırlanan GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR ABSORBLAYICI FİLMLEİN ULTRASONİK SPREY ISIL ERGİME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR

Tez Danışmanı

Tez Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ _____

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurdan D. 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.

Erkan AYDIN

Üniversitesi : TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Enstitüsü : Fen Bilimleri
Anabilim Dalı : Mikro ve Nano Teknoloji
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR
Tez Türü ve Tarihi : Yüksek Lisans – Ağustos 2012

Erkan AYDIN

**GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARI İÇİN BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR
ABSORBLAYICI FİMLERİN ULTRASONİK SPREY ISIL ERGİME
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

CuInS₂ ince filmler I-III-VI₂ grubu elementlerinin oluşturduğu 1,5 eV direkt bant aralığına ve yüksek absorpsiyon katsayısına sahip kalkopirit kristal yapıda bir yarıiletkenidir. Bu özellikleri sayesinde CuInS₂ ince filmler kullanılarak yüksek verimli ince film güneş pilleri elde edilebilir. Sunulan tez kapsamında CuInS₂ ince filmler ultrasonik darbe etkili başlıkların kullanıldığı spreysel ısıl ergime sistemi ile elde edilmiştir. Bu teknolojiye hazırlanan ön çözeltiler piezoelektrik kristaller vasıtasıyla çok küçük damlacıklar şeklinde püskürtülürler. Bu durum homojen ve kusursuz filmlerin elde edilmesine olanak sağlar. Sunulan tez çalışmasında çözelti miktarı, çözelti stokiometrisi, alt taş sıcaklığı, püskürtme oranı ve çözücü gibi önemli sistem parametreleri ile kontrollü çalışmalar yapılmıştır. CuInS₂ filmlerin yapısal özellikleri X-ışını Kırınımı, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi ve X-ışını Fotoelektron spektroskopisi teknikleri ile yapılmıştır. Optik karakterizasyonlar için geçirgenlik ölçümleri UV-VIS-NIR spektroskopisi ile yapılmıştır. Elektriksel direnç ve fotohassasiyet değerleri oda sıcaklığında yapılan I-V ölçümleri ile belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerinin hesaplanması için sıcaklık bağımlı elektriksel iletkenlik ve Hall ölçümleri yapılmıştır. CuInS₂ üzerinde yapılan yapısal analizler çözelti içerisindeki Cu derişiminin ve alt taş sıcaklığının artışının film kristalinitesini kritik olarak değiştirdiğini göstermiştir. Düşük çözelti akış hızlarının uygulandığı ve alkol esaslı çözücülerden elde edilen filmler daha homojen ve yüzeylerinde aglomerasyonların olmadığı filmlerin elde edilmesine olanak sağlamıştır. Optik geçirgenlik verilerine göre, elde edilen tüm filmlerin, yüksek verimli güneş hücrelerinin üretimi için gerekli olan yüksek soğurma katsayısı ve uygun yasak bölge enerji aralığına sahip olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bakır indiyum sülfür, Ultrasonik spreysel ısıl ergime, İnce film güneş pilleri

University : TOBB University of Economics and Technology
Institute : Institute of Natural and Applied Sciences
Science Programme : Micro and Nanotechnology
Supervisor : Assistant Professor Dr. Nurdan Demirci SANKIR
Degree Awarded and Date : M.Sc. – August 2012

Erkan AYDIN

**CHARACTERIZATION OF COPPER INDIUM SULFIDE ABSORBER FILMS
DEPOSITED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE FOR
PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS**

ABSTRACT

CuInS₂ thin films are one of the I-III-VI₂ chalcopyrite-type mixed crystal semiconductor having direct band gap around 1.5 eV and high absorption coefficient. Hence, it is possible to produce highly efficient thin film solar cells from CuInS₂ as the absorber layer. In this thesis, CuInS₂ thin films have been deposited using spray pyrolysis system equipped with ultrasonic impact nozzle. With this technology, precursor solution is ultrasonically excited using piezoelectric crystals to generate very fine droplets. This allows deposition of homogenous and defect free films. Here, effects of system parameters, such as solution amount, stoichiometry, substrate temperature, infuse rate and solvent type on the film properties have been investigated. Structural properties of the CuInS₂ thin films were examined through X-ray Diffraction, Energy Dispersive X-ray Analysis and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. For the optical characterization of CuInS₂ films, the transmission measurements have been carried via UV-VIS-NIR spectroscopy. Electrical resistivity and the photosensitivity of the films have been determined from room temperature I-V measurements. Moreover, temperature dependent electrical conductivity have been performed to investigate the carrier concentrations and the mobility CuInS₂ films. Structural characterization of CuInS₂ films revealed that both increasing the Cu concentration in precursor and the substrate temperature improved the crystallinity of the films. Low infuse rate values and alcoholic solutions allowed to deposit very homogeneous and agglomerate free films. According to optical transmission data all sprayed films showed high absorption coefficient and desired optical band gap values, which is required for high efficiency absorbers.

Keywords: Copper indium sulfide, Ultrasonic spray pyrolysis, Thin film solar cells

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm; pozitif enerjisini her an yanımda hissettiğim; deneysel çalışmalar süresince karşılaştığımız birçok zorluğa rağmen çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince 2210 yurt içi yüksek lisans burs programı kapsamında vermiş olduğu ödül ile beni maddi açıdan destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na (BİDEB) ve aynı zamanda çalışmış olduğum TBAG-110T326 no'lu proje ile çalışmalarına maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Burada bulunduğum süre içerisinde ve tez çalışmalarım süresince TOBB ETÜ Enerji Araştırmaları Laboratuvarı (ENARLAB) imkânlarını kullanımına sunması sebebi ile değerli hocam Doç. Dr. Mehmet SANKIR'a, ENARLAB'da birlikte mesai harcadığım arkadaşlarıma, tez süresince yapmış olduğum elektriksel karakterizasyonlarda ODTÜ Fizik Bölümü araştırma laboratuvarları imkânlarını ve değerli bilgilerini paylaşan sayın Prof. Dr. Mehmet PARLAK'a ve yardımları için Arş. Gör. Hasan Hüseyin GÜLLÜ'ye, XRD ölçümlerine ayırmış olduğu kıymetli vakitleri için TOBB ETÜ Makine Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın hocam Doç. Dr. Nuri DURLU'ya teşekkür ederim.

Aileme olan minnetimi bir tez teşekkürüne sığdırmam mümkün değil. Bu uzun ve yorucu akademik kariyer yolculuğumda beni yalnız bırakmayan ve her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ailemin sevgili bireyleri; iyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR	xvii
SEMBOL LİSTESİ.....	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon	1
1.2. Güneş Hücrelerinin Kısa Tarihçesi.....	2
1.3. Güneş Hücresi Jenerasyonları.....	3
1.4. Fotovoltaik Aygıt Dizayn Parametreleri.....	5
1.4.1. Güneş Spektrumu	5
1.4.2. Güneş Hücresi Parametreleri.....	7
2. ÇOK EKLEMLİ İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN SOĞURUCU TABAKALAR	15
2.1. Neden İnce Film Güneş Hücreleri?	15
2.2. İnce Film Soğurucu Tabakalar.....	17
2.2.1. Amorf Silisyum Güneş Hücreleri	17
2.2.2. Kadmiyum Tellür İnce Film Güneş Hücreleri	19
2.2.3. Kalkopirit Yapılı İnce Film Güneş Hücreleri.....	20
2.2.3.1. Bakır İndiyum (Galyum) Diselenid Malzeme Özellikleri ve Güneş Hücreleri.....	22
2.2.3.2. Bakır İndiyum Sülfür Malzeme Özellikleri ve Güneş Hücreleri.....	24
3. SOLÜSYON TABANLI SOĞURUCU TABAKA ÜRETİM METOTLARI.....	28
3.1. Kimyasal Banyo Biriktirme	29

3.2. Elektro Biriktirme	31
3.3. Sprey Isıl Ergime	34
3.3.1. Sprey Isıl Ergime Prosesi	35
3.3.2. Sprey Isıl Ergime Teknolojileri.....	36
3.3.2.1. Hava Üfleme (Pnömatik) Başlıklı Sprey Isıl Ergime Sistemi	37
3.3.2.2. Elektrostatik Alan Etkili Sprey Isıl Ergime Sistemi.....	38
3.3.2.3. Ultrasonik Atomizer Entegreli Sprey Isıl Ergime Sistemi	40
3.3.2.4. Ultrasonik Darbe Başlıklı Sprey Isıl Ergime Sistemi.....	42
3.4. Tez Çalışmasının Kapsamı	45
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	46
4.1. Alt Taşların Hazırlanması.....	46
4.2. CuInS ₂ Filmlerin Sprey Isıl Ergime Yöntemi ile Elde Edilmesi	47
4.3. Yapısal Karakterizasyonlar	50
4.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	50
4.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDAX).....	51
4.3.3. X-Işını Kırınımı Spektroskopisi (XRD).....	52
4.3.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	53
4.4. Optik Karakterizasyonlar	54
4.4.1. Optik Geçirgenlik.....	54
4.5. Elektriksel Karakterizasyonlar.....	55
4.5.1. Yüzey Direnci	55
4.5.2. Yığın Özdirenci.....	57
4.5.3. Fotohassasiyet Ölçümü (PS)	58
4.5.4. Hall-Etkisi Ölçümleri.....	59
4.5.5. Sıcaklık Bağımlı İletkenlik Ölçümü.....	61
4.5.6. Sıcak Prob Tekniği.....	61
5. SİSTEM PARAMETRELERİNİN CuInS ₂ FİLM ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ	63
5.1. Kalınlık (Çözelti Miktarının) Etkisi.....	63
5.1.1. Giriş.....	63

5.1.2. Yapısal Özellikler.....	64
5.1.3. Optik Özellikler.....	74
5.1.4. Elektriksel Özellikler	76
5.1.5. Tartışma.....	83
5.2. Stokiyometrinin Etkisi	85
5.2.1. Giriş.....	85
5.2.2. Yapısal Özellikler.....	86
5.2.3. Optik Özellikler.....	96
5.2.4. Elektriksel Özellikler	98
5.2.5. Tartışma.....	103
5.3. Çözelti Akış Hızının Etkisi	103
5.3.1. Giriş.....	103
5.3.2. Yapısal Özellikler.....	104
5.3.3. Optik Özellikler.....	108
5.3.4. Elektriksel Özellikler	110
5.3.5. Tartışma.....	112
5.4. Çözücü Etkisi	113
5.4.1. Giriş.....	113
5.4.2. Yapısal Özellikler	115
5.4.3. Optik Özellikler.....	121
5.4.4. Elektriksel Özellikler	123
5.4.5. Tartışma.....	125
5.5. Alt Taş Sıcaklığının Etkisi.....	126
5.5.1. Giriş.....	126
5.5.2. Yapısal Özellikler.....	127
5.5.3. Optik Özellikler.....	133
5.5.4. Elektriksel Özellikler	134
5.5.5. Tartışma.....	137
6. ÖZET VE SONUÇLAR.....	138

KAYNAKLAR	142
ÖZGEÇMİŞ	152

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 2.1.	CuInS ₂ kalkopirit bileşiği için malzeme parametreleri	25
Çizelge 2.2.	CuInS ₂ güneş hücrelerinin verimlerinin tarihsel gelişimi	27
Çizelge 3.1.	48 kHz ve 120 kHz ultrasonik darbe etkili başlıklar için bazı özellikler	45
Çizelge 4.1.	Deneyler süresince sabit tutulan sistem parametreleri	49
Çizelge 5.1.	120 kHz başlık ile elde edilen CuInS ₂ filmlerin bazı yapısal, elektriksel ve optik özellikleri	69
Çizelge 5.2.	48 kHz başlık ile elde edilen CuInS ₂ filmlerin bazı yapısal, elektriksel ve optik özellikleri	69
Çizelge 5.3.	120 kHz başlık ile kaplanan CuInS ₂ ince filmlerin EDAX verileri	70
Çizelge 5.4.	48 kHz başlık ile kaplanan CuInS ₂ ince filmlerin EDAX verileri	72
Çizelge 5.5.	120 kHz başlık kullanılarak elde edilen CuInS ₂ filmlerin aktivasyon enerjisi değerlerinin çözelti miktarı ile değişimi	80
Çizelge 5.6.	Çözelti tüketimi değerlerinin karşılaştırılması	83
Çizelge 5.7.	Çözelti içerisinde değişik In/Cu oranları ile elde edilen CuInS ₂ ince filmlerin EDAX verileri	89
Çizelge 5.8.	Çözelti içerisinde değişik S/In oranları ile elde edilen CuInS ₂ ince filmlerin EDAX verileri	92
Çizelge 5.9.	Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri	95
Çizelge 5.10.	Çözelti içerisinde farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri	95
Çizelge 5.11.	Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri	98
Çizelge 5.12.	Çözelti içerisinde farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri	100
Çizelge 5.13.	Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin Hall ölçüm değerleri	101
Çizelge 5.14.	Farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin Hall ölçüm değerleri	102
Çizelge 5.15.	CuInS ₂ filmlerin EDAX ile tespit edilen kimyasal kompozisyonlarının çözelti akış hızları ile değişimi	106
Çizelge 5.16.	Farklı çözelti akış hızlarında elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri	108
Çizelge 5.17.	Farklı çözelti akış hızları ile elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri	110
Çizelge 5.18.	Farklı çözücüler için yüzey enerjisi ve kaynama noktaları değerleri	116
Çizelge 5.19.	Farklı çözücüler kullanılarak elde edilen CuInS ₂ filmlerin	118

EDAX ile tespit edilen kimyasal kompozisyonları	
Çizelge 5.20. Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri	121
Çizelge 5.21. Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri	124
Çizelge 5.22. Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri	129
Çizelge 5.23. CuInS ₂ filmlerin EDAX ile tespit edilen kimyasal kompozisyonlarının alt taş sıcaklığı ile değişimi	130
Çizelge 5.24. Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri	136

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 1.1.	Güneş hücresi projeksiyonları	4
Şekil 1.2	Güneş hücresi jenerasyonlarının sınıflandırılması	5
Şekil 1.3.	Standart güneş enerjisi spektrumu	6
Şekil 1.4.	AM Standardı güneş ışınlarının yeryüzüne ulaşma açısı ile tanımlanır	7
Şekil 1.5.	Tipik bir güneş hücresinin kesiti	8
Şekil 1.6.	Güneş hücresi basit bir elektrik devresinde güç kaynağı ile yer değiştirebilir	9
Şekil 1.7.	Aydınlanma durumunda bir güneş hücrelerinin akım-gerilim ($J-V$) karakteristiği	9
Şekil 1.8.	Karanlık ve aydınlık koşullarda bir ideal diyotun akım-gerilim karakteristiği	10
Şekil 1.9.	Bir güneş hücresinin eş değer elektrik şeması	12
Şekil 1.10.	Güneş hücrelerinin maksimum verimleri ve teorik limitler	13
Şekil 1.11.	Seri dirençlerin artırılması ve paralel bağlı dirençlerin azaltılması ile akım gerilim grafiği üzerindeki değişimler.	14
Şekil 2.1.	Sanyo firmasının üretmiş olduğu tek eklemlili Amorton a-Si güneş hücrelerinin kesit gösterimi	18
Şekil 2.2.	Seri bağlanmış entegre CdTe modülün kesiti ve tabakaların gösterimi	20
Şekil 2.3.	Kalkopirit kristal yapısı için birim hücre	21
Şekil 2.4.	CuInGaSe ₂ ince film güneş hücrelerinin kesit yapısı ve bant profili	24
Şekil 2.5.	CuInS ₂ esaslı ince film güneş hücrelerinin a) yaklaşık kalınlık değerleri, b) kesit görüntüsü	26
Şekil 2.6.	Odersun firmasının ürettiği CISCuT şeritler ve mini modül	27
Şekil 3.1.	CBD tekniği için laboratuvar ölçeğinde yaygın olarak kullanılan düzeneğin şematik gösterimi	31
Şekil 3.2.	Laboratuvar ölçeğinde kullanılan elektro biriktirme düzeneğinin şematik gösterimi	33
Şekil 3.3.	Sıcaklık artışı ile tanımlanan ısıl ergime prosesinin gösterimi	36
Şekil 3.4.	Hava üflemlili (pnömatik) başlık	38
Şekil 3.5.	Koni-jet ve çoklu jet modlarının şematik gösterimi	39
Şekil 3.6.	Elektrostatik alan etkili sprey ısıl ergime sisteminin şematik gösterimi	40
Şekil 3.7.	Ultrasonik atomizer entegreli sprey ısıl ergime sistemi şematik gösterimi	41
Şekil 3.8.	Ultrasonik püskürtücü başlıklar ve hava üflemlili başlıklarda oluşturulan damlacık bulutlarında katıların dağılımı	43

Şekil 3.9.	Ultrasonik darbe etkili başlığın (120 kHz) a)görüntüsü, b)şematik gösterimi	44
Şekil 4.1.	SonoTek ultrasonik sprej ısıtma sisteminin a) resmi, b) şematik gösterimi	48
Şekil 4.2.	FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektron mikroskobu	50
Şekil 4.3.	SEM ara kesit yöntemi ile 275 °C alt taş sıcaklığında elde edilen CuInS ₂ filmin kalınlık profili.	51
Şekil 4.4.	Panalytical, X'pert Pro MPD X-ışınımı spektroskopisi	53
Şekil 4.5.	Thermo, K-Alpha - Monochromated XPS spektrometresi	54
Şekil 4.6.	Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR spektrofotometresi	55
Şekil 4.7.	Lucas Lab. S-302 4 noktadan ölçüm probunun a) Görüntüsü, b) Şematik gösterimi	57
Şekil 4.8.	2 noktadan direnç ölçümü için hazırlanmış CuInS ₂ film	58
Şekil 4.9.	Lot- Oriel solar simulator	59
Şekil 4.10.	Van Der Pauw geometrisinde hazırlanan örneklerin a) Uçlarının gösterimi, b) Gerçek görüntüsü	60
Şekil 4.11.	Sıcak prob tekniğinin şematik gösterimi	62
Şekil 5.1.	Soda-kireç mikroskop camları üzerine 120 kHz başlık ile farklı çözelti miktarları kullanılarak edilen filmlerin görüntüleri	64
Şekil 5.2.	a) 5 ml, b) 10ml, c) 20 ml, d) 30 ml, e) 40 ml çözelti kullanılarak 120 kHz başlık ile, f) 5 ml, g) 10ml, h) 20 ml, i) 30 ml, j) 40 ml çözelti kullanılarak 48 kHz başlık ile elde edilen filmlerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri.	66
Şekil 5.3.	120 kHz başlık ile farklı çözelti miktarlarında kaplanan filmlerin XRD spektrası	67
Şekil 5.4.	48 kHz başlık ile farklı çözelti miktarlarında kaplanan filmlerin XRD spektrası	68
Şekil 5.5.	120 kHz başlık ile kaplanan CuInS ₂ ince filmlerin a) EDAX spektrası, b) Çözelti miktarı ile filmdeki Cu/In, S/In oranlarının değişimi	71
Şekil 5.6.	48 kHz başlık ile kaplanan CuInS ₂ ince filmlerin a) EDAX spektrası, b) Çözelti miktarı ile filmdeki Cu/In, S/In oranlarının değişimi.	73
Şekil 5.7.	120 kHz başlık ile kaplanan CuInS ₂ filmlerin (a) Cu2p, (b) In3d, (c) S2p enerji seviyelerinin XPS spektraları	74
Şekil 5.8.	120 kHz başlık ile elde edilen CuInS ₂ filmlerin a) 5 ml, b) 10ml, c) 20 ml, d) 30 ml, e) 40 ml çözelti miktarları için $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri	75
Şekil 5.9.	48 kHz başlık ile elde edilen CuInS ₂ filmlerin a) 5 ml, b) 10ml, c) 20 ml, d) 30 ml, e) 40 ml çözelti miktarları için $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri	76
Şekil 5.10.	Kullanılan çözelti miktarı ile a) Yüzey direnci, b) Yığın direnci değerlerinin değişimi	77

Şekil 5.11.	48 kHz ve 120 kHz başlıklar için çözelti miktarı ile foto hassasiyetin değişimi	78
Şekil 5.12.	120 kHz başlık ile elde edilen filmlerde farklı çözelti miktarları için iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi	79
Şekil 5.13.	Farklı çözelti miktarları ile 120 kHz başlık kullanılarak elde edilen CuInS_2 filmlerin $\ln(\sigma T^{1/2}) - T^{-1/4}$ grafikleri	82
Şekil 5.14.	Çözelti içerisinde In/Cu a) 0,30, b) 0,45, c) 0,60, d) 0,75, e) 0,90 stokiometrik oranları ile elde edilen filmlerin SEM görüntüleri	87
Şekil 5.15.	Çözelti içerisinde a) 2,00, b) 2,33, c) 2,67, d) 3,00, e) 3,33 S/In oranları ile elde edilen filmlerin SEM görüntüleri	88
Şekil 5.16.	Çözelti içerisinde In/Cu oranlarının değişimi ile elde edilen filmlerin a) EDAX spektrumu, b) Film yapısındaki Cu/In ve S/In oranlarının değişimi	90
Şekil 5.17.	Çözelti içerisinde S/In oranlarının değişimi ile elde edilen filmlerin a) EDAX spektrumu, b) Film yapısındaki Cu/In ve S/In oranlarının değişimi	91
Şekil 5.18.	Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin XRD spektraları	93
Şekil 5.19.	Çözelti içerisinde farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin XRD spektraları	94
Şekil 5.20.	Çözelti içerisinde farklı a) In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ verileri	96
Şekil 5.21.	Çözelti içerisinde farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ verileri	97
Şekil 5.22.	Çözelti içerisinde farklı a) In/Cu, b) S/In oranları ile elde edilen filmlerin yüzey direnci değerlerinin değişimi	99
Şekil 5.23.	Çözelti içerisinde farklı a) In/Cu, b) S/In oranları ile elde edilen filmlerin yığın direnci değerlerinin değişimi	100
Şekil 5.24.	Çözelti içerisinde farklı a) In/Cu, b) S/In oranları ile elde edilen filmlerin fotohassasiyet değerlerinin değişimi	102
Şekil 5.25.	Sprey ısıtılma yöntemi ile a) 1,0, b) 1,5 ve c) 2,00 ml/dk çözelti akış hızları ile elde edilen CuInS_2 filmlerin SEM yüzey morfolojisi görüntüleri	105
Şekil 5.26.	Farklı çözelti akış hızlarında elde edilen filmlerin EDAX spektrumları	106
Şekil 5.27.	Farklı çözelti akış hızları için CuInS_2 filmlerin XRD spektraları	107
Şekil 5.28.	Farklı çözelti akış hızları ile elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ verileri	109
Şekil 5.29.	Geçirgenlik verilerinin çözelti akış hızı ile değişimi	110
Şekil 5.30.	Farklı çözelti akış miktarları için elde edilen CuInS_2 filmlerin yüzey direnci ve yığın direnci değerlerinin değişimi	111

Şekil 5.31.	Sıcak prob tekniği ile yapılan ölçümlerde tüm örnekler negatif potansiyel vererek p-tipi yarıiletken karakteri göstermişlerdir	112
Şekil 5.32.	Çözücü olarak %100 ve % 25 alkol kullanılarak hazırlanan çözeltilerin hazırlandıktan 10 dk sonraki görüntüleri	115
Şekil 5.33.	Sprey ısı ergime yöntemi ile farklı çözücüler ile elde edilen CuInS ₂ filmlerin SEM yüzey morfolojisi görüntüleri	117
Şekil 5.34.	Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin a) EDAX spektrumları, b) Filmdeki Cu/In ve S/In oranlarının değişimi	119
Şekil 5.35.	Farklı çözücüler için CuInS ₂ filmlerin XRD spektralleri	120
Şekil 5.36.	Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin optik geçirgenlik verileri	121
Şekil 5.36.	Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -hv grafikleri	122
Şekil 5.37.	a) Yığın direnci, b) Fotohassasiyet değerlerinin çözücü türü ile değişimi	124
Şekil 5.38.	Sprey ısı ergime yöntemi ile a) 275, b) 300, c) 325, d) 350 °C alt taş sıcaklıklarında elde edilen CuInS ₂ filmlerin SEM yüzey morfolojisi görüntüleri	128
Şekil 5.39.	Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin a) EDAX spektrumları, b) Film yapısında Cu/In ve S/In oranlarının değişimi	131
Şekil 5.40.	Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin XRD spektralleri	132
Şekil 5.41.	Geçirgenlik verilerinin alt taş sıcaklıkları ile değişimi	133
Şekil 5.42.	Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -hv verileri	134
Şekil 5.43.	Elde edilen filmlerin a) Yığın direnci, b) Fotohassasiyet değerlerinin alt taş sıcaklıklarına göre değişimi	135

KISALTMALAR

Kısaltmalar	Açıklama
AIST	Advanced Industrial Science and Technology
AM	Air Mass Standardı
a-Si	Amorf Silisyum
ASTM	American Society for Testing and Materials
CBD	Kimyasal Banyo Biriktirme Metodu
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Selenid
CIS	Bakır İndiyum Sülfür
CISCuT	Bakır Şerit Üzerinde Bakır İndiyum Sülfür
CSS	Yakın Mesafeden Buharlaştırma
EDAX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
eV	Elektron Volt
FF	Doluluk Faktörü
GW	GigaWatt
Hz	Hertz
JCPDS	Joint Council Powder Diffraction
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Denetleyici
PS	Fotohassasiyet
RTP	Hızlı Isıl Buharlaştırma Tekniği
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TW	Tera Watt
USP	Ultrasonik Sprey Isıl Ergime Sistemi
VdP	Van der Pauw
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı Spektroskopisi

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<i>Simgeler</i>	Açıklama
$\$$	Dolar (ABD Para Birimi)
λ	Dalga Boyu
η	Bir Güne Hücresinin Verimi
ρ	Özdirenç
γ	Sıvı-Katı Yüzey Gerilimi
ρ	Sıvı Yoğunluğu
θ	Bragg Açısı
ϕ	Yarıiletkenin Çalışma Fonksiyonu
σ	İletkenlik
π	Pi Sayısı
Δ_{cf}	Kristal Alan Parametresi
θ_m	Dünyadan Güneşin Görüldüğü Minimum Aç
ν_{ph}	Fonon Frekansı
ρ_s	Yüzey Direnci
μ	Mobilite
d	Ağızlık İle Alt Taş Arasındaki Mesafe
e	Bir Elektron Yükü
E_a	Aktivasyon Enerjisi
E_B	Elektronun Bir Kabuk Seviyesine Bağlanma Enerjisi
E_C	İletim Bandının En Alt Enerji Seviyesi
E_F	Fermi Enerji Düzeyi
E_g	Yasak Bölge Bant Aralıkları
$h\nu$	Foton Enerjisi
$I_{karanlık}$	Karanlık Devre Akımı
I_m	Maksimum Akım
I_{sc}	Kısa Devre Akımı
$J_{karanlık}$	Karanlık Devre Akım Yoğunluğu
K	Sıvıların Elektriksel İletkenliği
K	Kelvin
k_B	Boltzman Sabiti
m_e	Elektron Kütlesi
m_p	Etken Kütle
n	Yarıiletken Yapısında Elektron Yoğunluğu
$N(E_F)$	Fermi Enerji Düzeylerinin Yoğunluğu
P	Güneş Hücresi Yük Altında İken Ulaştığı Maksimum Güç Noktası
p	Yarıiletken Yapısında Boşluk Yoğunluğu
P_s	Güneş Hücresi İçin Güç Yoğunluğu

Q	Çözelti Akış Hızı
Q	Taşıyıcı Gazın Akış Hızı
r	Püskürtücü Başlıktan Çıkan Damlacık Yarıçapı
R	Elektriksel Direnç
R_{AC}	Anyon-Katyon Mesafesi
R_H	Hall Katsayısı
R_s	Güneş Hücresinde Seri Direnç
R_{sh}	Güneş Hücresinde Paralel Direnç
s	4-Noktadan Ölçüm Tekniğinde Problar Arası Mesafe
t	İnce Filmlerin Kalınlığı
T	Mutlak Sıcaklık
T_e	Ortam Atmosferinin Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı
T_s	Alt Taş Sıcaklığı
v	Başlığın Hareket Hızı
V_m	Maksimum Gerilim
V_{oc}	Açık Devre Gerilimi
α	Yarıiletkenin Absorbsyon Katsayısı
Θ_D	Debye Sıcaklığı
Ω	Ohm
α	Yunan Harfleri
β	
Γ	
θ	
μ	
η	

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon

Önümüzdeki 50 yılda insanlığın karşılaşılabileceği en büyük problem nedir? Nanoteknoloji alanında ün yapmış Nobel ödüllü bilim adamı Prof. Richard Smalley bu soruyu “Enerji” olarak cevaplandırıyor [1]. En başta enerji olmak üzere diğer önemli problemler ise; su, gıda, çevre ve yoksulluk olarak sıralanıyor. Smalley, enerji başlığı için bulunabilecek sürdürülebilir temiz enerji kaynaklarının diğer tüm problemleri de kendiliğinden yok edeceğini iddia ediyor. Birçok bilim çevresi tarafından açıklandığı gibi fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklanan karbon salınımı sebebi ile 20. yy’da küresel ısınma ciddi anlamda artmıştır. Bu durum çevre ve birçok doğal kaynak için çok büyük problemlere yol açmıştır. Bu bağlamda birçok ülke fosil yakıtlardan enerji üretme yerine alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji gereksinimlerini karşılamak için araştırma ve geliştirme faaliyetlerine yatırımlar yapmaya başlamıştır. Ancak alternatif enerji kaynaklarının geleneksel fosil yakıtların önüne geçebilmesi için yüksek miktarda güç üretimine olanak vermesinin yanında düşük maliyetli enerji imkânı da sağlaması gerekmektedir. Dünyanın enerji gereksinimi yıldan yıla artmaktadır. 2001 yılında dünyada toplam güç tüketimi 13 TW iken bu rakamın 2050 yılında 27 TW seviyelerine ulaşacağı tahmin edilmektedir [2]. Tüm bu çerçevede güneş enerjisi taşıdığı potansiyel açısından fosil yakıtların alternatifleri arasında en tepeye oturmuştur. Bir yıl içerisinde dünyaya ulaşan toplam güneş gücünün yaklaşık olarak 120.000 TW olduğu tahmin edilmektedir ki bu gücün tamamı enerjiye dönüştürülebilmiş olsa güneş enerjisi tek başına dünyanın 2050 yılında ihtiyaç duyacağı enerjinin 4 katını üretebilecek kapasiteye sahiptir. Bir diğer tahmine göre 2030 yılı için gerekli toplam enerji için 1000W/m^2 ile yılda 2000 saat güneşlenen bir bölgede % 20 verimli güneş gözeleri kullanılması durumunda 500.000 m^2 ’lik bir alanın (yaklaşık olarak Fransa’nın yüz ölçümü kadarlık bir alan) fotovoltaikler ile kaplanarak sağlanabilecektir [3]. Her ne kadar günümüz itibari ile teknik ve ekonomik olarak mümkün olmasa da bu durum

güneş enerjisinin insanoğlunun enerji ihtiyacını karşılamada ne kadar önemli bir kapasiteye sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Ancak güneş enerjisinden elektrik üretimi için ortalama % 25'lik yıllık gelişim oranı dikkate alındığında önümüzdeki 25 yıl içerisinde dünyanın enerji üretiminin yaklaşık olarak % 1'lik kısmını karşılayabileceği tahmin edilmektedir [4]. Ayrıca 28 GW'lık kapasite ile dünyanın güneş enerjisi üretiminde lider olan Almanya elektrik enerji ihtiyacının % 3'ünü güneş enerjisinden karşılamakta [5] ve bu rakam kısa sürelik tüketimler göz önüne alındığında % 50'lilere ulaşabilmektedir [6]. Bu durumda güneş enerjisinden daha fazla faydalanabilmek adına fotovoltaik aygıtların verimlerinde ciddi artışlar, fiyatlarında da ciddi düşmeler yaşatacak buluşların ve hedef doğrultusunda gerekli araştırmaların yapılması gerekmektedir. Bu tezin motivasyonu, dünyanın yukarıda bahsi geçen elektrik ihtiyacının düşük maliyetli ve yüksek verimli fotovoltaik uygulamaları ile karşılanması için önemli bir potansiyele sahip olan solüsyon tabanlı ince film fotovoltaik üretim tekniklerinden spreylenmiş organik yarıiletken tabakaları kullanılarak absorblayıcı tabakaların üretilmesidir.

1.2. Güneş Hücrelerinin Kısa Tarihçesi

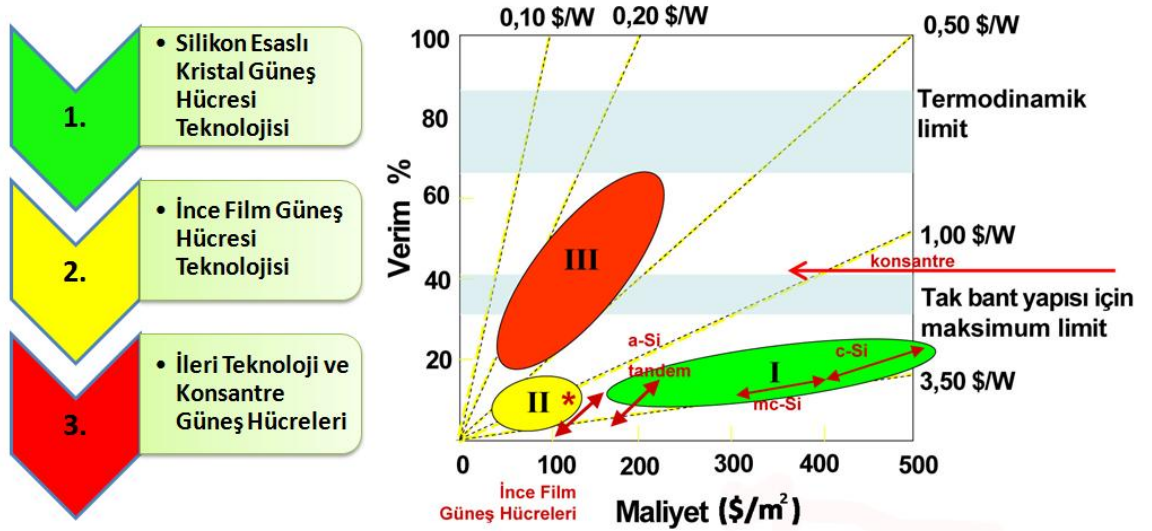
Güneş hücrelerinin temelde çalışma prensibi olan fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Fransız bilim adamı Edmond Becquerel tarafından fark edilmiştir. Becquerel elektrolit içerisine daldırılan gümüş elektrotların ışık etkisi ile bir gerilim oluşturduğunu gözlemlemiştir [7]. Bundan sonra fotovoltaik hücreler konusunda en büyük gelişme 38 yıl sonra Adams ve Day tarafından platin kontaklar arasına yerleştirilen Selenyum plakadan ışık etkisi ile fotogerilim elde edilmesi ile yaşanmıştır [8]. İlk verimli güneş hücreleri 1954 yılında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından sunulmuştur [9]. 1950'li yıllara gelindiğinde başta Amerika'daki Bell Laboratuvarları'nda olmak üzere birçok gelişme yaşanmıştır. Kısa zaman içinde güneş hücrelerinin uzay uygulamalarında kullanılmak üzere iyi ve güvenilir bir enerji kaynağı olduğu yönde bir kanaat oluşmuş ve 1960 ve 1970'li yıllara gelindiğinde 1000'den fazla uyduda güneş hücrelerinden

faydalanılmıştır. 1974 yılından sonra yaşanan petrol krizlerinden sonra güneş hücrelerinin gündelik enerji ihtiyacını karşılamak için de iyi bir enerji kaynağı olarak kullanılabilceğı düşünölmüştür ve bu yönde çalışmalar hızlandırılmıştır. 1980 yılında Delaware Üniversitesi Enerji Dönüşümleri Enstitüsü'nde verimleri % 10'u geçen ilk ince film güneş hücreleri geliştirilmiştir [10]. 1996 yılında Amerika'da "National Center for Photovoltaics" kuruldu ve Graetzel École Polytechnique Fédérale de Lausanne'de % 11 verime sahip olan boya hassasiyetli güneş hücrelerini açıklamıştır [11]. 2007 yılında yine Delaware Üniversitesi'nde Christina Honsberg and Allan Barnett tarafından güneş hücrelerinde günümüzde elde edilen en yüksek verim değeri olan % 42,8 verim konsantre güneş hücreleri ile elde edilmiştir [12].

1.3. Güneş Hücresi Jenerasyonları

Güneş hücrelerinin ticari olarak üretilmesinden bugüne dek yapılan çalışmalar temelde iki konu üzerine yoğunlaşmıştır. Bunlardan birincisi verim değeri de maliyettir. Birinci nesil güneş hücreleri olarak adlandırılan kristal silisyum güneş hücreleri günümüzde ticari olarak % 25 gibi verimlere ulaşmış durumdadır. Ancak silisyum yarıiletkenlerin üretiminin zor ve pahalı bir iş olması, bu tip hücrelerin büyük miktarlarda seri üretime çok yatkın olmaması, üretimi için çok fazla enerji ve malzeme harcanması nedeniyle son 20 yılda yapılan çalışmalar alternatif yarıiletkenlere olan ilgiyi artırmıştır. Bu sebeple ikinci nesil güneş hücreleri olarak adlandırılan ince film güneş hücreleri araştırmaları hız kazanmıştır. Çünkü bu tip güneş hücreleri daha az malzeme kullanmakta, üretimleri basit yöntemlerle yapılabilmektedirler ve bu sepelelden dolayı büyük miktarlarda seri üretime oldukça yatkın olabilmektedirler. İkinci nesil güneş hücrelerinde enerji maliyetlerini watt başına 0,5 \$ seviyelerine çekmek amaçlanmıştır (Şekil 1.1). Fakat bu tip güneş hücrelerinde elde edilebilecek verimlerin teorik olarak sınırlı olması sebebi ile bilim adamları yeni nesil güneş hücrelerinin üretimi konusunda da araştırmalara başlamıştır.

Üçüncü nesil güneş hücrelerinde amaç ince film teknolojilerinde kullanılan üretim yöntemlerini kullanarak birim alan başına maliyeti çok fazla artırmadan verimi artırmaktır. Bunun için ise kuantum teknolojisinden faydalanma, yoğunlaştırılmış güneş hücrelerini üretme ve birden fazla dalga boyundaki ışığı absorblayabilecek çok kavşaklı yapıları kullanma yoluna başvurulmuştur. Üçüncü nesil güneş hücrelerinin verimlerini artırma ve yeni yöntemler bulma konusunda çalışmalar devam etmektedir. Tüm bu bilgiler ışığında güneş hücreleri jenerasyonları Şekil 1.2’de gösterildiği üzere sınıflandırılabilir.



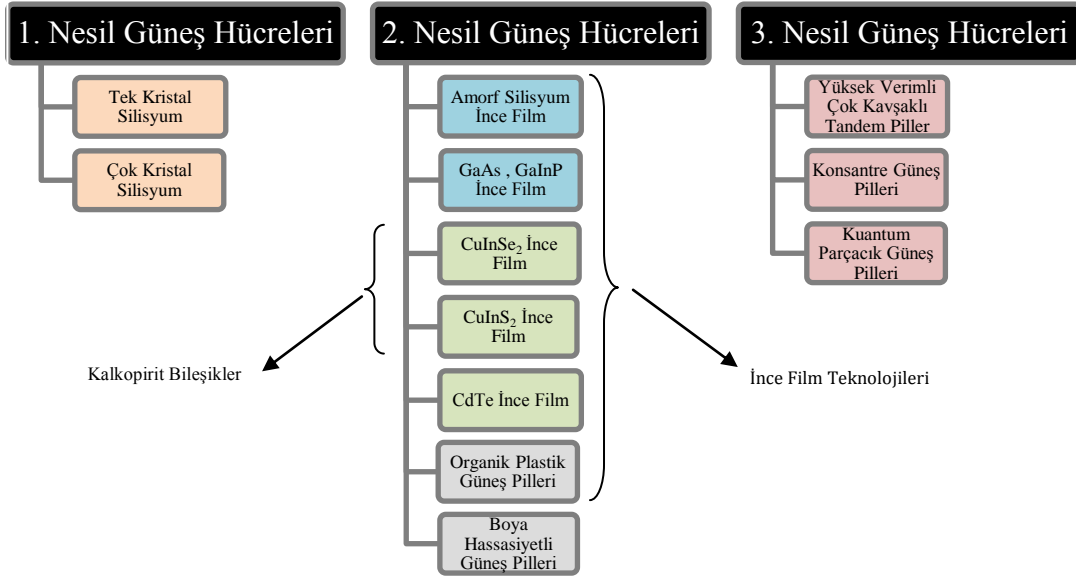
Şekil 1.1. Güneş hücresi projeksiyonları*

* *Filigran taralı alanlar; % 67-87 güneş hücrelerinin termodinamik limitlerini gösteriyor. %31-41 tek band yapılı güneş hücreleri için maksimum verim limitini göstermektedir [13].*

Güneş hücresi araştırmalarında amaçlanan hedefler kısaca aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) İnce film üretimleri yaparak daha az yarıiletken malzeme kullanmak,
- 2) Verimlerinden bir miktar ödün verilse de daha ucuz yarıiletken üretme metotları geliştirmek,

- 3) Üretim proseslerini iyileştirerek daha az atık malzemenin çevreye bırakılmasını sağlamak,
- 4) Güneş hücrelerinde meydana gelen optik kayıpları minimize etmek, bunun için optik band aralığı geniş yeni malzemeler üretmek,
- 5) Çevre koşullarına dayanıklı yeni yarıiletkenler üretmek.



Şekil 1.2. Güneş hücresi jenerasyonlarının sınıflandırılması

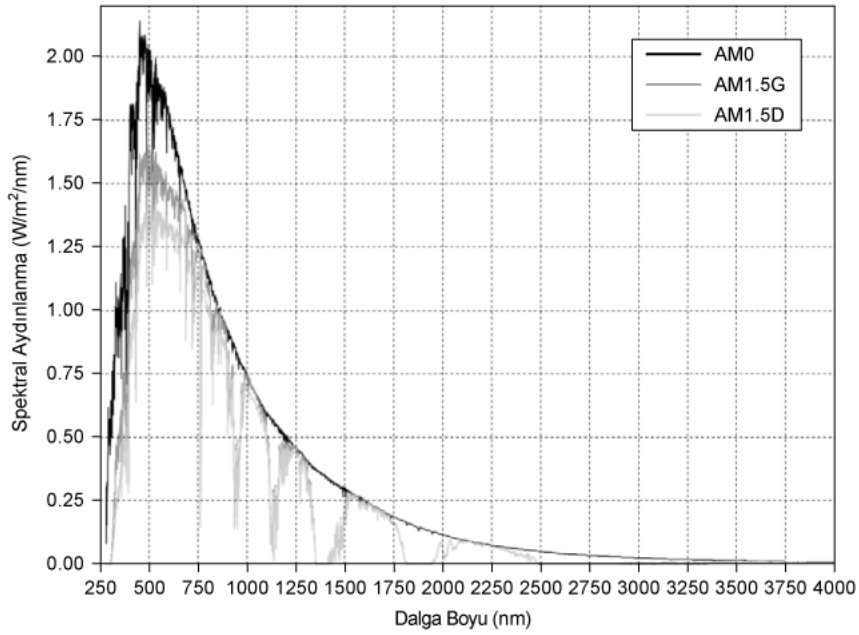
1.4. Fotovoltaik Aygıt Dizayn Parametreleri

Güneş Hücresi ışığı doğrudan elektrik akımına dönüştüren fotovoltaik bir araçtır. Yarı iletken bir diyot olarak çalışan güneş hücresi, güneş ışığının taşıdığı enerjiyi iç fotoelektrik reaksiyondan faydalanarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür.

1.4.1. Güneş Spektrumu

Tüm yarıiletkenler ve yalıtkanlar elektronik yapılarında elektronları valans banttan iletim bantına aktarılabilirdiği bir bant aralığına sahiptir. Ancak yalnızca belli

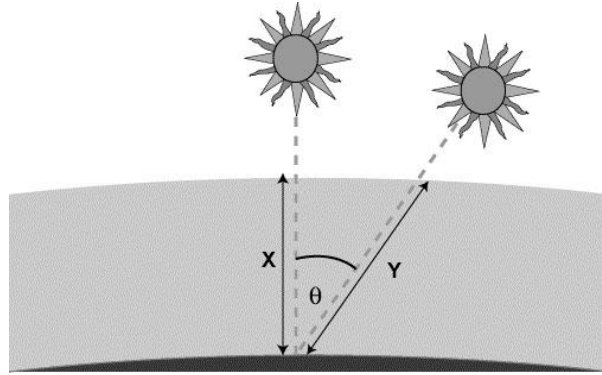
elementlerin ve bileşiklerin bant aralıkları güneş ışığı etkisi ile bu aktivasyonu sağlayabilecek yapıdadır. Enerji dönüşümü için bu bant aralığında aktivasyonu gerçekleştirecek enerji güneşten fotonlar şeklinde yeryüzüne ulaşır. Gelen bu enerji, farklı dalga boylarında güneşin pozisyonuna, günün hangi saatinde olduğuna ve atmosferik koşullara bağlı olarak değişir. Nihayetinde aygıtta gelen bu fotonlar güneş hücrelerinde çevrimi sağlayacak akım ve gerilim oluşumunu sağlarlar. Güneş hücrelerini kendi içinde sınıflandırabilmek ve performanslarını mukayese edebilmek amacıyla bazı standartlar oluşturulmuştur. Şekil 1.3 yeryüzüne belirli koşullarda gelen güneş enerjisine ($W/m^2/nm$) karşılık dalga boyunun (λ) gösterildiği bir grafiktir.



Şekil 1.3. Standart güneş enerjisi spektrumu [14]

AM standardı güneş ışınlarının dünya yüzeyine geliş açısı ile tanımlanır. Standardın numaralandırılması $1/\cos\theta$ ifadesi ile tanımlanır. Örneğin AM1,5 standardına göre güneş ışınları Zenit açısına göre $48,2^\circ$ lik bir açı ile gelir. Şekil 1.4'de gösterildiği üzere, güneş ışınları atmosferde farklı açılarda farklı uzunlukta mesafeler kat ederler. Bu süreçte

güneş ışınları havada bulunan toz ve nem gibi parçacıklardan dolayı enerjilerinin bir kısmını kaybederler. AM0 standardında güneş ışınlarının atmosfere girmediği için en yüksek aydınlatma gücü burada tanımlanmıştır. AM0 standardı için 1353 W/m^2 'lik bir aydınlatma gücü tanımlanmış olup, AM0 spektrumu ASTM E490 standartlarına göre uzay uygulamaları için kullanılmaktadır. AM1,5G spektrumu ASTM G173 standardına göre tanımlanmaktadır ve direkt ve difüz olarak gelen ışınların yeryüzü uygulamaları için kullanılmaktadır. Burada standart gelen güç 1000 W/m^2 olarak tanımlanmıştır. AM1,5D spektrumu direkt olarak gelen ışınlar için tanımlanmış bir standart olup metrekare başına 888 W 'lık bir aydınlanmayı ifade etmektedir.



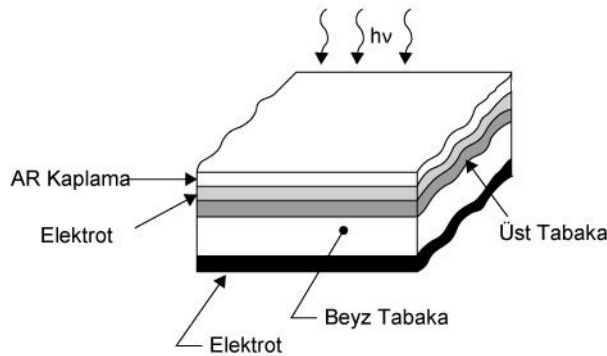
Şekil 1.4. AM Standardı güneş ışınlarının yeryüzüne ulaşma açısı ile tanımlanır

1.4.2. Güneş Hücresi Parametreleri

n ve p-tipi yarıiletken malzemeler birbirleri ile kontak oluşturacak şekilde bir araya getirildiklerinde Fermi enerji seviyelerindeki farklılıktan dolayı bir iç elektrik alanı oluştururlar. Aydınlanma etkisi ile elektronlar yasak bölge bant aralığını aşarken yapıda boşluklar üretilir ve oluşturulmuş olan bu iç elektrik alan elektronların ve boşlukların eklem noktasında ayrılmasına yardımcı olur. Bu noktada malzeme kalitesi öne çıkmaktadır. Çünkü yarıiletken içerisinde üretilen elektron ve boşlukların ekleme

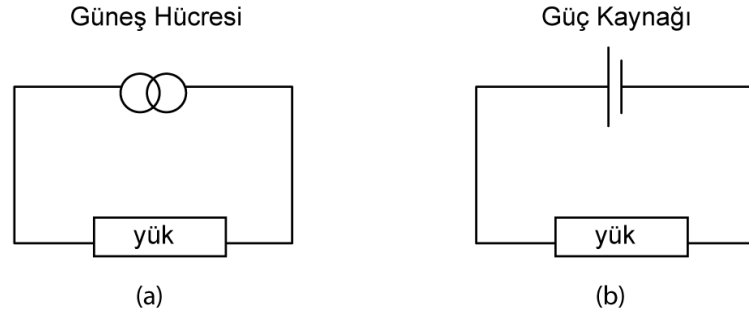
yeterince yakın bir yere difüz olmaları gerekmekte ve ayrıca bu ara yüzün kendisinin bir rekombinasyon merkezi olarak davranmaması gerekmektedir.

Güneş hücreleri için kritik olan bazı karakteristikler; ışık absorpsiyon profili, p-n eklemine taşıyıcıların difüzyonu ve taşıyıcıların elektrotlar tarafından toplanmasıdır. Alt taş üzerine kaplanan arka kontak tabaka ve yarıiletkenler üzerine kaplanan üst elektrotlar alt ve üst yarıiletkenler ile ohmik kontak oluşturacak şekilde seçilirler. Arada bulunan p ve n tipi yarıiletkenler homojen bir ara yüz oluşturacak şekilde kaplanırlar. Bu tabakaları oluşturmak için seçilen yöntemler oldukça önemlidir. Çünkü birçok durumda güneş hücresi aygıt performansını etkileyen en önemli parametre bu ara yüz olmaktadır. En son olarak da daha fazla ışığı aygıt bünyesine alabilmek için yansıtmayı önleyici tabakalar kaplanmaktadır. p-n eklemli güneş hücreleri şematik olarak Şekil 1.5’de gösterilmektedir.



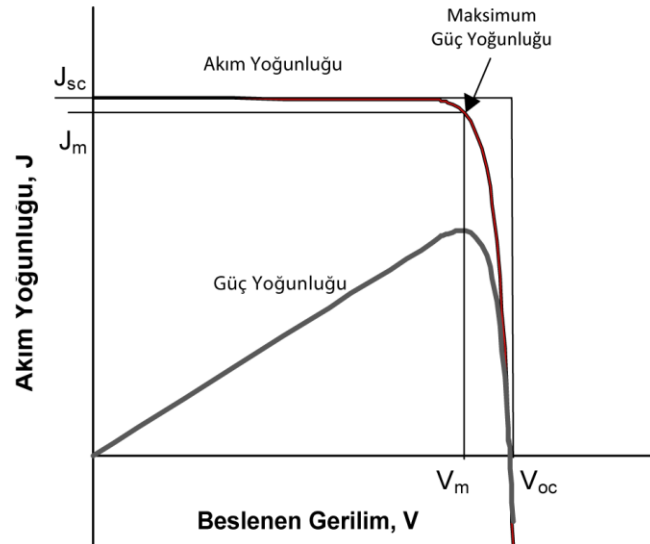
Şekil 1.5. Tipik bir güneş hücresinin kesiti [15]

Güneş hücresini basit bir elektrik devresi üzerine yerleştirmek istediğimizde bir doğru gerilim güç kaynağı olarak düşünebiliriz (Şekil 1.6). Ancak tek fark güneş hücreleri illüminasyon etkisi ile gerilim üretir ve e.m.k indükler.



Şekil 1.6. Güneş hücresi basit bir elektrik devresinde güç kaynağı ile yer değiştirebilir

Devre üzerinden hiç akım geçmiyor iken ($I=0$) üretilen *gerilim açık devre gerilimidir* (V_{oc}). Açık devre gerilimi bir güneş hücresinin üretebileceği maksimum gerilimdir. Elektrotlar birbirine bağlandığı zaman potansiyelin sıfır olduğu andaki akım *kısa devre akımıdır* (I_{sc}). Herhangi bir güneş hücresi ışığa maruz kaldığında bir R_L yük direnci altında 0 ile V_{oc} değerleri arasında bir gerilim üretir ve bu devreden elde edilen akım $V=J \cdot R_L$ eşitliğine göre her güneş hücresi için karakteristik olan akım yoğunluğu-gerilim grafiğinden bulunur (Şekil 1.7).

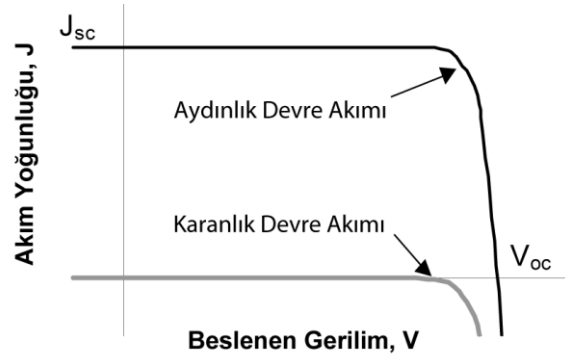


Şekil 1.7. Aydınlanma durumunda bir güneş hücrelerinin akım yoğunluğu-gerilim ($J-V$) karakteristiği [16]

Güneş hücresi bir yük altında iken elektrotlar arasında bir potansiyel fark oluşturur. Bu potansiyel fotoakıma ters yönde etkiyecek şekilde bir akım oluşturur ve bu akım bir güneş hücresinden elde edilebilecek maksimum akım değeri olan kısa devre akımının değerini düşürür. Bu ters akım genellikle karanlık ortamda güneş hücresi üzerine uygulanan gerilim ile elde edilen akımdır ve *karanlık devre akımı* ($I_{karanlık}$) olarak adlandırılır. Karanlık ve aydınlık koşullarda bir ideal diyotun akım-gerilim karakteristiği Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Güneş hücreleri karanlık koşullar altında diyot olarak davranırlar. Yani, ileri yönlü uygulanan gerilimlerde ($V>0$) geri yönlü uygulanan gerilimlerden daha fazla akım üretirler. Bir ideal diyot için karanlık devre akım yoğunluğu $J_{karanlık}(V)$ Eşitlik 1.1 ile tanımlanır.

$$J_{karanlık}(V) = J_0(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (1.1)$$

Burada; J_0 sabit, k_B Boltzman sabiti, T ise Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade etmektedir.



Şekil 1.8. Karanlık ve aydınlık koşullarda bir ideal diyotun akım-gerilim karakteristiği[16]

Işık etkisi altında bir güneş hücresinin üreteceği akım;

$$J(V) = J_{sc} - J_{karanlık}(V) \quad (1.2)$$

İdeal diyot için bu denklem;

$$J(V) = J_{sc} - J_0(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (1.3)$$

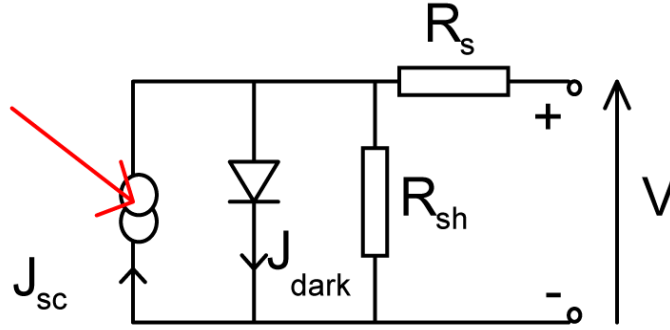
şeklinde olmaktadır. Kontaklar izole edildiğinde potansiyel fark maksimum değeri olan açık devre gerilimine ulaşır. Bu durumda kısa devre geriliminin iptal olduğu düşünülebilir. İdeal bir diyot için;

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.4)$$

eşitliğinde; V_{oc} ışık etkisi ile logaritmik olarak artmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta ileri yönlü bir gerilim ($V > 0$) uygulandığında fotovoltaj meydana gelmesidir. Şekil 1.8'de gösterildiği gibi akım-gerilim grafiği pozitif yönlü ise bu aygıtın 0 ile V_{oc} arasındaki gerilimlerde güç ürettiği yorumu yapılabilir ki bu durum güneş hücrelerinin karakteristik davranışıdır. Eğer geri yönlü bir gerilim besleniyorsa bu durumda aygıt ışık etkisi ile güç tüketiyor demektir ki bu durum da fotodedektörlerin karakteristik davranışıdır. Eğer $V > V_{oc}$ ise aygıt yine güç tüketiyor demektir. Bu durum da ışık yayan diyotların bir karakteristiğidir.

Bir güneş hücresinin yapısı yaklaşık olarak bir elektrik şeması üzerinde gösterilebilir (Şekil 1.9). Eşdeğer devre adı verilen bu şema akım üretici, diyot ve iki adet dirençten oluşmaktadır. Güneş hücreleri elektriksel olarak diyot gibi asimetric ve non-lineer olan rezistif bir devre elemanına eşdeğerdir. İdeal bir güneş hücresi ışık etkisi altında uygulanan ışığın şiddeti ile doğru orantılı olarak bir fotoakım üretirler. Üretilen bu fotoakım diyot ve yük arasında yükün direncine uygulanan aydınlatmanın düzeyine göre paylaşılır. Yüksek direnç değerlerinde fotoakımın büyük bir çoğunluğu diyota giderken kontaklar arasında yüksek bir gerilim değerinin yanında yük üzerinde çok düşük bir akım değeri okunur ki bu durumda fotovoltaj üretilmiş olunur. Devrede diyotun

olmadığını varsaydığımız bir durumda ise fotoakımı yüke yönlendirecek bir devre elemanı olmadığından yük üzerinden akım elde edilemez.



Şekil 1.9. Bir güneş hücresinin eş değer elektrik şeması[15]

Güneş hücrelerinin yük altında iken çalışma gerilimi 0 ile V_{oc} arasında değerler almaktadır. Bir güneş hücresinin güç yoğunluğu;

$$P=J.V \quad (1.5)$$

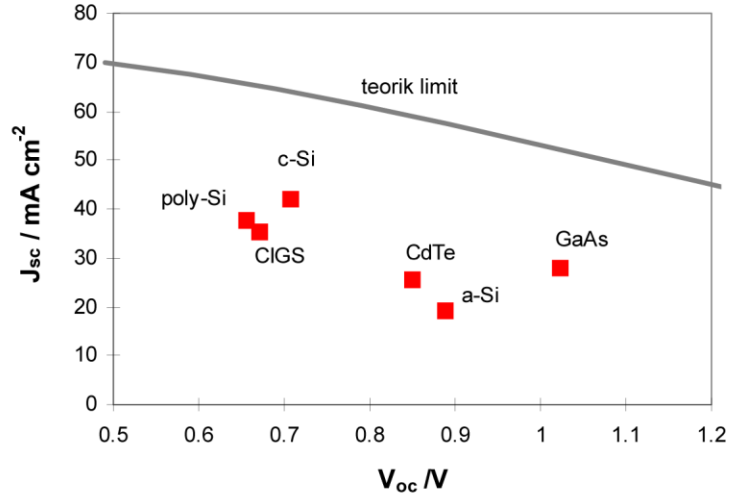
ile tanımlanmaktadır. Burada; P güneş hücresi yük altında iken ulaştığı maksimum güç noktasını ifade etmektedir. Bu durum akım gerilim grafiği incelendiğinde V_m ve J_m değerlerinde gerçekleşir. Maksimum güç noktası için akım-gerilim grafiklerinin “kareliği” olarak da adlandırılan doluluk faktörü (FF);

$$FF=\frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.6)$$

şeklinde tanımlanır. Bir güneş hücresinin verimi, optimum çalışma noktasında elde edilen güç yoğunluğunun gelen ışığın şiddetinin güç yoğunluğuna (P_s) oranıdır.

$$\eta = \frac{J_m \cdot V_m}{P_s} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_s} \quad (1.7)$$

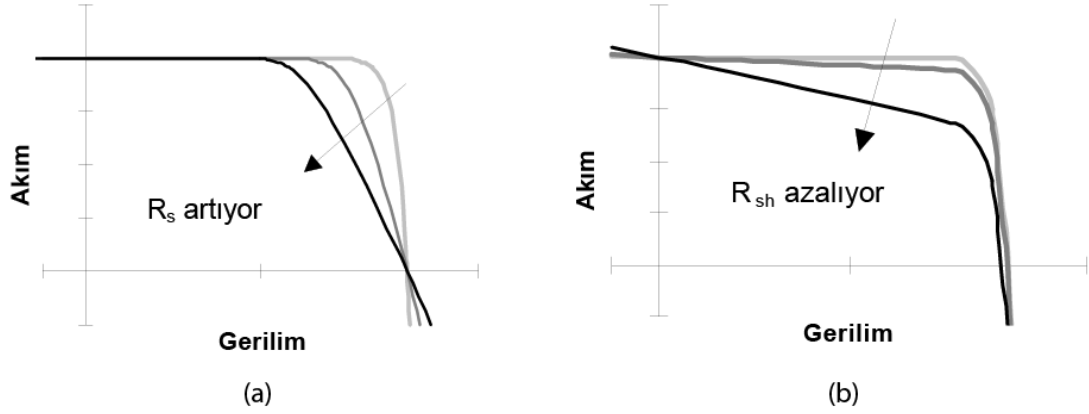
J_{sc} , V_{oc} , FF ve η güneş hücreleri için en önemli karakteristik dört parametredir. Yüksek J_{sc} üreten güneş hücreleri genelde düşük V_{oc} üretmeye eğilimlidirler. Örneğin kristal silisyum güneş hücreleri $42,2 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir kısa devre akım yoğunluğu üretirken $0,706 \text{ V}$ 'luk bir gerilim üretir. $28,2 \text{ mA}$ gibi daha düşük kısa devre akımı üreten GaAs güneş hücreleri ise $1,022 \text{ V}$ gerilim üretir [15]. Bu durum direkt olarak kullanılan malzeme ve özellikle de yarıiletkenlerin yasak bölge bant aralıkları ile ilgilidir. Şekil 1.10 Farklı absorblayıcı tabakalara sahip olan güneş hücrelerinin maksimum hücre verimlerini ifade etmektedir.



Şekil 1.10. Güneş hücrelerinin maksimum verimleri ve teorik limitler

Aygıt formunda üretilmiş güneş hücrelerinde üretilen güçten kontaklardaki dirençlerden ve aygıt içerisindeki akım kayıplarından kaynaklı kayıplar yaşanmaktadır (Şekil 1.11). Güneş hücrelerinin verimlerini etkileyen en önemli parametrelerden ikisi eş değer devre üzerinde gösterilen ve devreye seri bağlı olarak gösterilen parazitik dirençler ve devreye paralel olarak bağlanmış olan seri dirençlerdir. Seri dirençler genellikle aygıt yapısında kullanılan tabakalardan akımın karşılaştığı dirençlerden, özellikle de ön kontaklardan kaynaklanan dirençlerden kaynaklanmaktadır. Seri dirençler yüksek akım yoğunluğunun gerektiği durumlarda ciddi akım kayıplarına sebep olmaktadır. Paralel dirençler ise aygıt tabakalarının uç kısımlarında ve farklı polarizasyonlara sahip kontakların birleştirilmesi

ile oluşur. Paralel dirençler genellikle optimize edilmemiş güneş hücrelerinde problem teşkil etmektedir.



Şekil 1.11. Seri dirençlerin artırılması ve paralel bağlı dirençlerin azaltılması ile akım gerilim grafiği üzerindeki değişimler

Verimli güneş hücreleri elde etmek için R_s mümkün olduğu kadar küçültülmeli R_{sh} ise mümkün olduğu kadar yükseltilmelidir. Devre üzerindeki parazitik dirençler de dikkate alındığında diyot bağıntısı aşağıdaki şekli alır.

$$J(V) = J_{SC} - J_0 \left(e^{\frac{q(V+JAR_s)}{kT}} - 1 \right) - \frac{V+JAR_s}{R_{sh}} \quad (1.8)$$

2. ÇOK EKLEMLİ İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN SOĞURUCU TABAKALAR

Bu bölümde ilk etapta ince film güneş pili teknolojilerinin önemi ve diğer teknoloji eğilimlerine göre olan avantajları açıklanmıştır. Daha sonra bugüne kadar yapılan araştırmalar ile başarısını ispatlamış en önemli dört ince film yarıiletken soğurucu tabaka teknolojisinin geçmişi, bugünkü durumu ve avantaj-dezavantajlarından bahsedilmiştir. Bu bölümün son kısmında ise tez çalışmasına konu olan bakır indiyum sülfür (CuInS_2) ince film güneş pillerinde ticari olarak öne çıkmış sıralı üretim metodu ve bakır şerit üzerinde bakır indiyum sülfür (CISCuT) teknolojisi ve bu yöntemlerin işlem basamakları hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bahsi geçen soğurucu tabakalar hakkında daha detaylı bilgilere ilgili referanslardan ulaşılabilir.

2.1. Neden İnce Film Güneş Hücreleri?

Bu sorunun cevabını tam olarak verebilmek için ilk etapta ince filmin ne olduğunu anlamak gerekmektedir. İnce film, bir alt taş üzerine istenilen moleküler bileşiğin ya da elementin atomik ya da iyonik olarak birkaç nanometreden başlayarak mikrometre mertebelerine kadar biriktirilmesi ile oluşturulmuş yapıdır. Film kalınlığı başta olmak üzere yapısal, kimyasal, optik ve elektriksel özellikler tamamen uygulanan yöntem ve sistem parametrelerine bağlı olarak değişmektedir.

Güneş hücrelerinde kullanılan malzemenin ve işçiliğin azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemini cazip bir yaklaşım olarak ortaya çıkarmıştır. İnce filmler aşağıda belirtilen özelliklerinden dolayı güneş hücresi uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır.

1. Tek bir tür malzeme için fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, plazma esaslı metotlar ve aynı anda birden çok metodun kullanılması gibi farklı tekniklerin uygulanmasına olanak sağlarlar.
2. Çoğu malzemelerin mikro yapıları biriktirme parametreleri değiştirilerek nano yapıları mı, amorf mu ya da kristal yapıları mı olacağı kolayca kontrol edilebilmektedir.
3. Çok sayıda alt taş seçimine ve değişik şekiller, boyutlar elde edilmesine olanak sağlarlar,
4. İstenilen elektriksel özellikleri elde edebilmek için katkılanmaya müsaittirler,
5. Yüzeyleri ve taneler arası bağlar uygun yöntemler ve malzemeler kullanılarak pasif hale getirilebilir,
6. Tekli ve hetero-eklem tipi gibi değişik tiplerde elektronik kontaktların yapılmasına uygundur,
7. Yapılmak istenilen güneş hücresinin yapısına bağlı olarak değişik seviyelerde yasak band aralığı, değişik kompozisyonlar ve kafes sabitlerini elde etmek mümkündür,
8. Yüzeyler ve ara yüzeyler istenilen difüzyon tabakaları ve yüzey elektrik alanları elde etmek üzere modifiye edilebilirler,
9. Kaplanılan filmin optik özellikleri ve yansıtıcı mı yoksa geçirgen mi olacağı belirlenebilir,
10. Laboratuvar çalışmaları için ve seri üretim için uygun olan basit yöntemlerle kolayca ve ucuz olarak üretilebilirler,
11. Proses kolaylıkları ve verimlerinin yanında ince film teknikleri çevre dostu yöntemlerdir.

Tüm bu avantajlar göz önünde bulundurulurken, verimli hücreler elde edebilmek için proses parametrelerine ve proses koşullarına çok bağlı olduğu unutulmamalıdır. Bu yüzden bu yöntemler yüksek derecede hassasiyet isteyen yöntemlerdir [16].

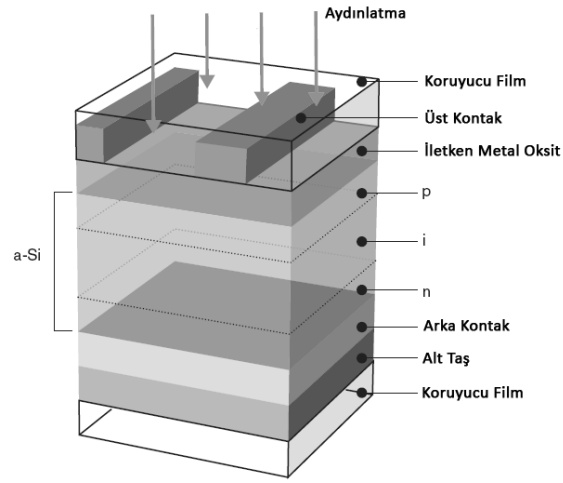
Teknolojik avantajları göz önüne alındığında ince film güneş hücreler arasında üç büyük aday öne çıkmaktadır. Bunlar; amorf silisyum, kadmiyum (Cd) ve tellür (Te) elementlerinden meydana gelen birleşik yarıiletken kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır, indiyum, selenyum ve/veya sülfür elementlerinin bir araya getirilmesinden oluşan bakır-indiyum-diselenid/disülfid ($CuIn(S)Se_2$) bileşik yarıiletkenleridir.

2.2. İnce Film Soğurucu Tabakalar

2.2.1. Amorf Silisyum Güneş Hücreleri

İnce film güneş hücrelerinin üretiminde kullanılan yarıiletkenlerin çoğu tekli veya poli kristal yapıdadır. Ancak kristal yapıda olmayan birçok yarıiletken de bu tip uygulamalar için oldukça uygundur. Bu yapılarda atomların birbirleri ile yaptıkları kimyasal bağlar kristal yapıdaki formlarından çok da farklı değildir. Ancak ne var ki, bağlar arasındaki çok küçük açılal değişimler düzenli kristal yapı eldesini engellemektedir. Ancak bu durum amorf yapıdaki yarıiletkenlerin güneş hücresi ve benzeri uygulamalar için kullanılmasının önünde bir engel değildir. 1974 yılında ABD Princeton'da bulunan Radio Corporation of America (RCA) Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan David Clarson yaptığı çalışmalar sonucunda ışımali-boşalım (glow-discharge) tekniği ile silan gazı kullanılarak verimli güneş hücreleri yapılabileceğini ortaya koymuştur. 1976 yılında Christopher Wronski % 2,4 verime sahip olan amorf silisyum (a-Si) güneş pillerini rapor etmiştir [17]. a-Si ince filmler silisyum ve hidrojenin aynı yapıda birleştirilmesi ile elde edilen bir yarıiletken formudur. Yasak bölge bant aralıkları (E_g) 1,12 ile 1,7 eV arasında değişmektedir. Yüksek soğurma katsayısına sahip olan a-Si geniş yüzeylere homojen bir şekilde kaplanabilmektedir. Amorf silisyum ince film üretimi için kullanılan en yaygın teknoloji ışımali-boşalım tekniğidir. Bu teknikte, silan (SiH_4) gazı ve hidrojen karışımı bir çift elektrot arasından geçirilirken elektrotların işaretleri yüksek frekanslarda değiştirilir. Bunun sonucu olarak SiH_4 parçalanarak kararsız SiH_3 radikalini oluşturur, izleyen aşamada, kararsız SiH_3 elektrotlardan birine

giderek bağlanır ve kararlı hale gelir; ardından hidrojen yüzeyden ayrılarak geride silisyumu bırakır; böylece yüzey silisyumla kaplanmış olur. Elektrot üzerinde büyüyen silisyum gazın içerisine bor ya da fosfor katılarak n-tipi ya da p-tipi yapılabilir. p-i-n a-Si güneş hücreleri için temel yapı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Güneş hücresi üzerine gelen fotonlar n ve p tipi yarıiletken tabakalar arasında bulunan katkılanmamış tabaka tarafından soğurulur ve burada elektronlar ve boşluklar oluşturulur. Katkılanmış olan n ve p-tipi tabakalar ışık etkisi ile oluşturulan taşıyıcıların toplanması için bir iç elektrik alan oluşturur. a-Si tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak 400 nm civarındadır. Oluşturulan boşluklar p-tipi yarıiletkene yönlendirilir ve burada elektron ile birleşerek rekombinasyonu tamamlar. Bu aşamadan sonra elektronlar iletken oksit tabaka aracılığıyla dış devreye aktarılır.



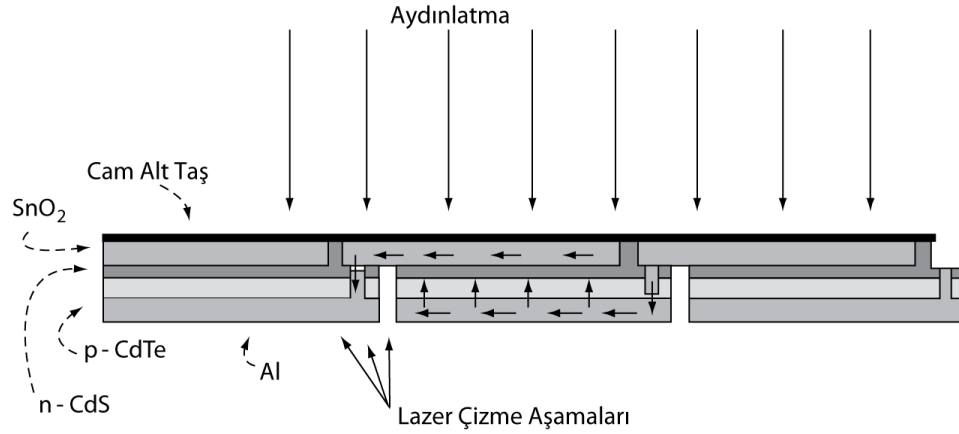
Şekil 2.1. Sanyo firmasının ürettiği tek eklemlili Amorton a-Si güneş hücrelerinin kesit gösterimi

1980’li yıllarda ince film fotovoltaik uygulamalarında en popüler yarıiletken olan a-Si üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar ile verimler ticari olarak üretilebilir seviyelere ulaşmıştır. Kaneka firması 1cm^2 ’lik aktif alan için çok kavşaklı yapıda a-Si soğurucu ince film tabaka kullanarak AIST tarafından onaylanmış % 12,3’lük rekor verim elde etmişlerdir [18].

2.2.2. Kadmiyum Tellür İnce Film Güneş Hücreleri

Periyodik tablonun ikinci grubunda bulunan kadmiyum ve altıncı grubunda bulunan tellür elementinin bir araya gelmesi ile oluşan II-VI bileşik yarıiletkeni kadmiyum tellür (CdTe) fotovoltaik uygulamaları için en uygun ince film soğurucu tabakalardan birisidir. CdTe direkt geçişli bant yapısına sahip olup yasak bölge bant aralığı 1,44 eV civarındadır. Yüksek soğurma katsayısı yanında, ince film büyütme teknolojilerinin birçoğu ile kolayca üretime olanak tanınması, geniş yüzey alanlı güneş hücresi üretiminde CdTe bileşik yarıiletkeninin öne çıkmasını sağlamıştır. CdTe, tıpkı GaAs'da olduğu gibi würtzite kristal yapısına uymaktadır. Ancak daha düşük iletim özelliklerine sahiptir. CdTe yarıiletkeninde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi aşırı gelen Te atomlarının tane sınırlarına birikmesidir ki bu durum bant aralığında farklı kusur seviyelerinin oluşmasına sebep olmaktadır. CdTe ince film soğurucu tabaka tek kristal ya da çoklu kristal olarak üretilebilmektedir. Ancak çoklu kristal yapıdaki bileşikler ile daha iyi verimler elde edilmekte ve endüstri tarafından daha çok tercih edilmektedir. CdTe tabakaların üretiminde birçok yöntem kullanılmasına rağmen yakın mesafeden buharlaştırma (Close Space Sublimation, CSS) tekniği ile en yüksek kalitede CdTe malzeme üretilebilmektedir. Diğer önemli yöntemler ise termal buharlaştırma, elektro biriktirme ve sprey ısıtma yöntemleridir. CdTe çoğunlukla CdS ile bir araya getirilerek hetero-eklem diyot üretilir. Bu yapıda, CdTe yukarıda belirtilen yöntemlerden birisi ile yaklaşık olarak 3-5 µm kalınlığında kaplanır. Yasak enerji aralığı yaklaşık 2,5 eV olan CdS yarıiletkeni ise çok ince bir tabaka olarak soğurucu film üzerine biriktirilir. CdTe p-tipi yarıiletkeni üstten aydınlatma konfigürasyonunda arka kontak için iletken metal ince filmler üzerine kaplanırken, alttan aydınlatma konfigürasyonunda iletken metal oksit tabakalar üzerine kaplanmaktadır. CdTe filmlerde önemli sorunlardan birisi, p-tipi ve küçük resistiviteye sahip malzemenin elde edilmesidir. Malzemenin direncinin yüksek olması büyük ölçüde iç akım kayıplarına neden olmaktadır. Ayrıca p-tipi CdTe malzemeye kararlı ohmik kontak yapmak aşılması güç bir sorun olarak sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Şekil 2.2'de seri olarak birleştirilmiş bir CdTe

modülünün kesiti görülmektedir. Aydınlatma etkisi ile oluşturulan fotoakım bir hücreden diğerine aktarılmakta, modülden elde edilen toplam gerilim değeri tek tek hücrelerden elde edilen gerilim değerlerinin toplamına eşittir. Burada dikkat edilmesi gereken noktalar; seri birleştirme esnasında minimum seri direnç oluşumu ve çizme sonucu oluşan aktif alandaki kayıpların minimize edilmesidir.

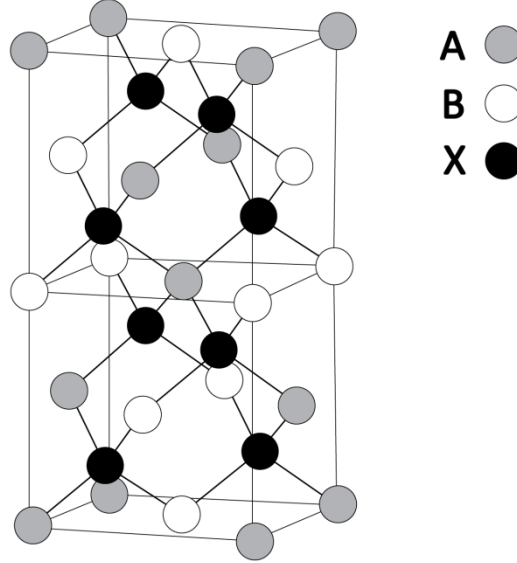


Şekil 2.2. Seri bağlanmış entegre CdTe modülün kesiti ve tabakaların gösterimi [19]

2.2.3. Kalkopirit Yapılı İnce Film Güneş Hücreleri

Doğal yollardan oluşan birçok ikili ya da üçlü bileşiğin yarıiletken özelliği gösterdiği bilinmektedir. I-III-VI grubu elementlerinden üçlü bir bileşiği ilk kez Hahn ve ark. tarafından üretilmiştir [20]. Bundan yaklaşık bir yıl sonra Goodman ve Douglas bu üretilen malzemelerin yarıiletken olarak kullanılıp kullanılmayacağı sorusunu sormuşlardır [21]. Günümüzde güneş hücrelerinde yarıiletken olarak genellikle I-III-VI grubunun üçlü bileşikler kullanılmaktadır. Üçlü bileşikler en genel anlamda ABX_2 formülü ile ifade edilmektedirler. Burada; A=Cu, Ag; B=Al, In, Ga, X=S, Se, Te'u ifade etmektedir. Bu bileşikler genelde kalkopirit birim hücre yapısında olmaktadır. Kalkopirit birim hücre II-VI grubu elementlerinin oluşturduğu iki bileşiklerin yapısı olan

sfalerit yapısının bir izoelektronik eşleniğidir bu şekilde bilinen 40'ın üzerinde bileşik bulunmaktadır. Şekil 2.3. ABX_2 kalkopirit birim hücrenin kristal yapısını göstermektedir.



Şekil 2.3. Kalkopirit kristal yapısı için birim hücre

Kalkopirit kristal yapısı sfalerit yapısı ile kıyaslandığında 3 önemli farklılık ortaya çıkmaktadır. Öncelikle, sfalerit yapısında bir tane katyon alt kafesi varken, kalkopirit yapıda iki tane vardır. İkinci olarak, sfalerit yapıdan farklı olarak gerilme parametresi $\eta=c/2a \neq 1$ ve anyon yer değiştirme parametresi $u = 1/4 + \alpha/a^2 \neq 1/4$ eşit olmayan R_{AC} ve R_{BC} anyon katyon mesafelerini göstermektedir. Burada $\alpha = (R_{AC})^2 - (R_{BC})^2$ 'i ifade etmektedir. Bu durum kristal-alan ayrışmasına sebep olmaktadır [22]. Kristal alan parametresi Δ_{cf} ;

$$\Delta_{cf} = \frac{3}{2}b \left(2 - \frac{c}{a}\right) \quad (2.1)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada; b, negatif deformasyon potansiyelini, a ve c kristal parametrelerini tanımlanmaktadır. Kalkopirit kristal yapısını sfalerit yapıdan ayıran son

parametre ise anyonların ideal tetrahedral yapıdan u mesafesi kadar uzaklaşmasıdır. İki komşu bağ arasındaki mesafe;

$$R_{AX} = a \left[\left(u^2 + \frac{1}{\eta^2} \right) / 16 \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

ve

$$R_{BX} = a \left[\left(\left(u - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{\eta^2} \right) / 16 \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

dir. Bağ uzunluğu uyumsuzluğu katsayısı α ise;

$$\alpha = (R_{BX})^2 - (R_{AX})^2 = \left(u - \frac{1}{4} \right) a^2 \quad (2.4)$$

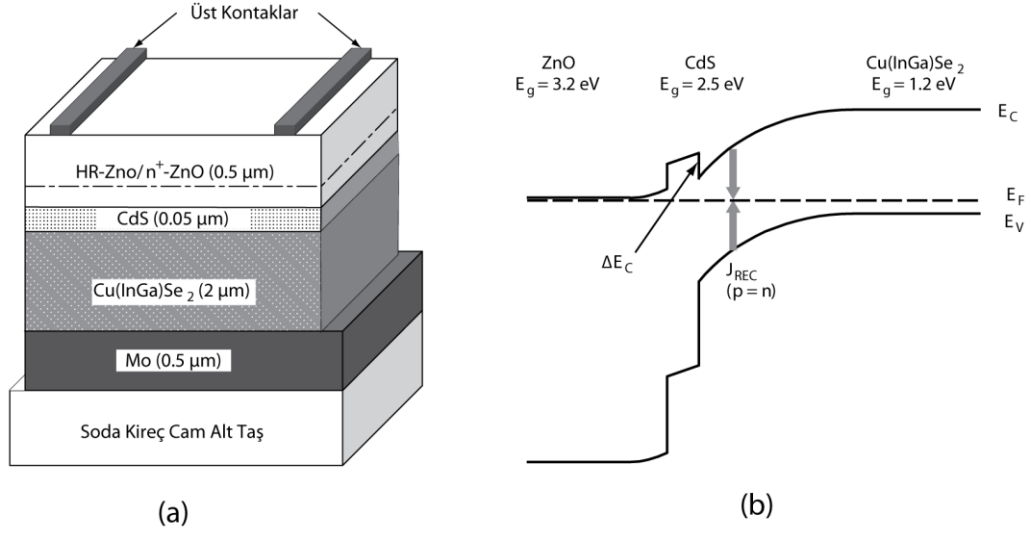
dir. Burada çarpılmamış anyon alt kafesinde $u \equiv \frac{1}{4}$ alınır ve denklemin sağ tarafını sıfırlar [23].

2.2.3.1. Bakır İndiyum (Galyum) Diselenid Malzeme Özellikleri ve Güneş Hücreleri

Bakır indiyum diselenid (CuInSe_2) ince film soğurucu tabakalar periyodik tablonun birinci, üçüncü ve altıncı grubu elementlerinin üçünün ya da daha fazlasının kalkopirit kristal yapıda birleştirilmesi ile elde edilmektedir. CuInSe_2 direkt geçişli bant yapısına sahip olup 1 eV civarında optik soğurma gösterir ki bu değer soğurucu tabakalar arasındaki en düşük değerdir. Bu filmlerin yüksek soğurma katsayısının yanında n ve p tipi olarak elde edilebiliyor olması bu bileşiği ince film güneş hücreleri için dikkat çekici kılmaktadır. Bu sebeple 1970'li yıllardan bu yana konu üzerinde ciddi araştırmalar yapılmaktadır. Çoklu kristal yapıda tane boyutu yaklaşık olarak 1 μm civarında olup p-n eklemine kolon şeklinde dik olarak sıralanmaktadırlar. CuInSe_2 ince filmler n ve p tipi olarak üretilip tek eklemli güneş hücreleri elde edilebilir ancak bu hücrelerin verimleri

oldukça düşük olup % 3-4 civarındadır. Çok eklemli yapılarak kullanılarak daha verimli güneş hücreleri elde etmek mümkündür. Yasak bölge bant aralığı 2,5 eV civarında olan n-tipi CdS tabakalar kısa dalga boyuna sahip olan fotonların fotojenerasyon ile oluşturduğu taşıyıcıların yüzey rekombinasyonları ile akım kayıpları oluşmasını engellemek ve elektronların mümkün olduğu kadar az seri dirençle karşılaşarak ön kontağa iletilmesi için tercih edilmektedir.

Birçok fotovoltaiik uygulamasında CuInGaSe₂ (CIGS) dörütlü bileşigi CuInSe₂ bileşigi yerine kullanılmaktadır. Yapıya Ga eklemek fotovoltaiik karakteristikleri geliştirmekte, bant aralığını artırmakta ve elektronik özellikleri iyileştirmektedir. CIGS soğurucu tabakalar genelde bakır, indiyum, galyumun ve selenyumun çoklu buharlaştırılması ya da Cu/In filmlerin selenizasyonu şeklinde üretilmektedirler. şekil 2.4 CIGS ince film güneş hücrelerinin kesitini ve bant yapısını göstermektedir. CIGS tabakalar yüklenmiş tane sınırı kusurlarını kompanse etmek ve rekombinasyon merkezlerinin yoğunluğunu azaltmak amacı ile kaplandıktan sonra oksijen ortamında tavlınırlar. Daha sonra genellikle kimyasal banyo biriktirme yöntemi kullanılarak n-tipi CdS tabaka ve ardından iletken oksit tabakası ve gerekirse yansımayı önleyici tabaka kaplanır. İletken oksit tabaka olarak yüksek iletkenliğinden dolayı genellikle ZnO kullanılır ki bu durum CdS tabakaların kalınlığında ciddi bir azalmaya sebep olur. CIGS filmler genelde ohmik kontak sağlamasından dolayı Mo alt taşlar üzerine inşa ediliırler. Ga'un Mo üzerine tutunmayı artırdığı bilinmektedir ancak maliyetli bir metottur. Cam alt taşlar üzerine büyütölen güneş hücrelerinde son yıllarda yapılan çalışmalarla verim değerleri % 20'ye yaklaşmış durumdadır [24].



Şekil 2.4. CuInGaSe₂ ince film güneş hücrelerinin kesit yapısı ve bant profili [19]

2.2.3.2. Bakır İndiyum Sülfür Malzeme Özellikleri ve Güneş Hücreleri

Kalkopirit yapılı güneş hücreleri içerisinde üzerinde en çok araştırma yapılan bileşik CuIn(Ga)Se₂'dir. Laboratuvar ölçeğinde yüksek verimli güneş hücreleri üretilmiş olsa da bu yarıiletkenlerin bazı dezavantajları da mevcuttur. Stokiyometrinin düzenlenmesi, yüksek verimler için katkılama gerektirmesi (Ga, Na, S) ihtiyacı önemli zorluklardır. Bu problemler aynı zamanda maliyetin de artmasını sağlamaktadır. Tüm bunların yanında CuIn(Ga)Se₂ temelli güneş hücrelerinin çevreye olan zararlarını minimize etmek için de üretim safhalarına bazı ekstra işlemler koymak zorunda kalınmaktadır. Çünkü Selenyumun bileşiğin içerisine nüfuz ettirilebilmesi için selenizasyon işlemi yapılmalıdır. Selenizasyon H₂Se ortamına ince filmin maruz bırakılması ile yapılır ve selenyum çok toksik bir malzemedir. Bu sebeple ortamdaki uzaklaştırılması oldukça dikkat gerektiren bir süreçtir. Diğer çoklu kristal malzemelerle mukayese edildiğinde bakır indiyum disülfür (CuInS₂) soğurucu katman olarak birçok avantaja sahiptir. CuInS₂ 1,53 eV gibi yeryüzü ve uzay fotovoltaik uygulamalarında yüksek verim eldesi için çok uygun bir yasak bant aralığına sahip olmanın yanında $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ gibi yüksek

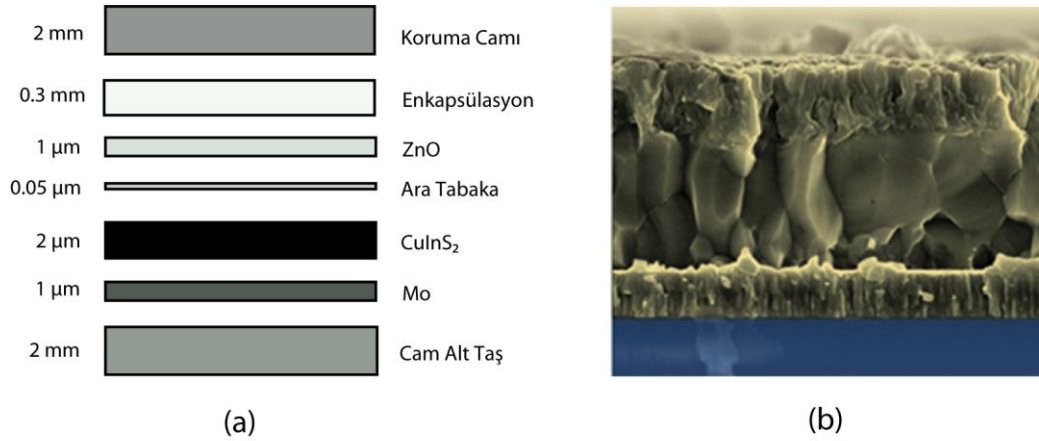
soğurma katsayısına sahiptir. Çizelge 2.1 CuInS₂ kalkopirit bileşiği için bazı önemli parametreleri göstermektedir [25].

Çizelge 2.1. CuInS₂ kalkopirit bileşiği için malzeme parametreleri

Parametre	Simge	Parametre Değeri	Açıklama
Bant Aralığı	$E_{g,dir}$	1,53 eV	<i>Elektroreflektans ölçümünden</i>
Ayrışma Enerjisi	Δ_{cf}	> -0,005 eV	<i>Γ'da</i>
Etken Kütle	m_p	1,3 m_0	<i>Hall ölçümünden</i>
Kafes Parametreleri	a	5,52(1) Å	<i>Oda Sıcaklığında</i>
	c	11,08(6) Å	<i>Oda Sıcaklığında</i>
	c/a	2,00(1) Å	<i>Oda Sıcaklığında</i>
Yoğunluk	d	4,74 g.cm ⁻³	<i>Oda Sıcaklığında</i>
Debye Sıcaklığı	Θ_D	273 K	<i>$T \rightarrow 0$</i>
Erime Sıcaklığı	T_m	1270-1320 K	
Özdirenç	ρ	10-10 ⁴ Ωcm	<i>Reaktif saçtırma tekniği ile üretilmiş ince filmler için</i>
Mobilite	μ	499 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	<i>p-tipi tek kristal için</i>

CuInS₂ ince film güneş hücreleri için öne çıkmış iki teknoloji vardır. Bunlardan birincisi mini modül seviyesinde % 11'lik verim değerlerinin ulaşıldığı sıralı üretim metodudur. Bu yöntem ilk etapta cam alt taş üzerine saçtırma tekniği ile Mo ince filmin kaplanması ile başlar. Daha sonra yine saçtırma tekniği ile Cu ve In, Mo ince film üzerine kaplanır. Daha sonra bu metalik tabaka 500-600 °C civarında sülfür buharının bulunduğu bir ortamda sülfürize edilir ve yapı CuInS₂'e dönüştürülür. Bu işlem, hızlı bir şekilde

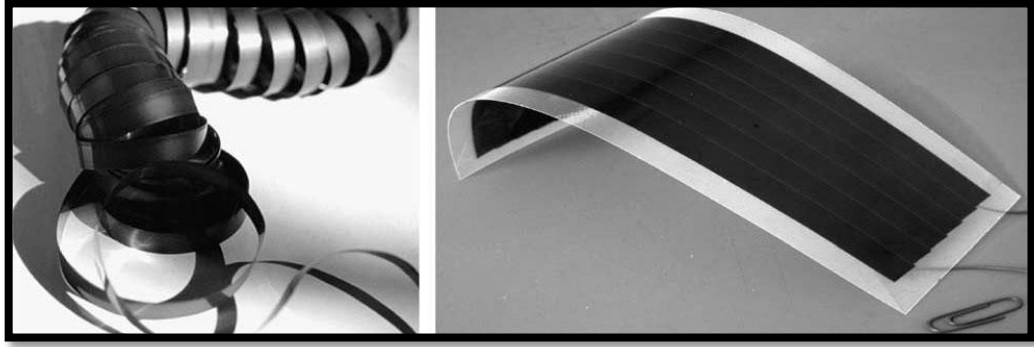
yüksek sıcaklıklara çıkılmasını sağlayan ve işlem süresini kısaltan bir proses olan hızlı ısı buharlaştırma tekniği (RTP) ile yapılır [26]. İşlem ikincil oluşan bakır sülfür tabakasının kimyasal olarak kaldırılmasıyla devam eder. Daha sonra CdS tabakası kimyasal banyo biriktirme metodu ile kaplanır. Bu işlemden sonra geçirgen tabaka olan ZnO tabakası saçırma tekniği ile kaplanır. Üretilmiş olan hücreyi bir modül haline dönüştürmek için üç adet çizme aşaması vardır. Bu şekilde yapılan işlemler ile değişik boyutlarda ve kapasitelerde modüller üretilebilir [27]. Şekil 2.5'te kesit yapısı gösterilen bu teknolojiyi Solteature firması pilot üretim tesislerinde uygulamaktadır.



Şekil 2.5. CuInS₂ esaslı ince film güneş hücrelerinin a) yaklaşık kalınlık değerleri, b) kesit görüntüsü

CuInS₂ esaslı ince film güneş hücrelerinde öne çıkan bir diğer teknoloji de CISCuT teknolojisidir. Bu teknolojiye alt taş olarak ucuz olarak elde edilebilmesi ve makaradan makaraya üretim için uygun olması sebebi ile bakır şeritler kullanılmaktadır. Üretim prosesinin ilk aşaması bakır şerit temizliği ve elektrokimyasal kaplama metodu ile In kaplama (0,7 µm) yapılmasıdır. Ardından sıra ile sülfürizasyon işlemiyle CuInS₂ tabakanın oluşturulması, Cu_xS fazlarını yüzeyden uzaklaştırmak amacıyla KCN dağlama işlemi, yüksek vakumda ve orta sıcaklıkta 30 dk tavlama işlemi gerçekleştirilir. Geniş bant aralığına sahip p-tipi CuI yarıiletkeni 80 °C'de spreyle kaplanması (70 nm), modül

montajı için kullanılması amacıyla bakır şeritlerin kenarlarını camsı bir malzeme ile kaplama ve kenar izolasyonu işlemi, % 2 Al katkılanmış ZnO hedef plaka ile DC saçtırma tekniği kullanılarak 100 nm geçirgen iletken tabaka kaplama ve son olarak 6 hücrenin birbirine bağlanması ile 22 cm genişliğinde modüller elde edilmektedir [28]. CISCuT teknolojisi ile mini modül boyutlarında % 9,1'lik verimler elde edilmiştir. Bu teknoloji merkezi Almanya'da bulunan Oderson firması tarafından ticari olarak üretilmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Oderson firmasının ürettiği CISCuT şeritler ve mini modül

Çizelge 2.2 CuInS₂ esaslı ince film güneş hücreleri için bugüne kadar üretilmiş rekor güneş hücresi verimlerini özetlemektedir. Bugüne kadar vakum teknikleri kullanılarak elde edilen maksimum verim %12,2'dir.

Çizelge 2.2. CuInS₂ güneş hücrelerinin verimlerinin tarihsel gelişimi

Yıl	Verim (%)	Metot	Referans
1977	3,3	Evaporasyon	29
1986	9,7	Elektrokimyasal Hücre	30
1993	10,2	Çoklu Buharlaştırma Biriktirme	31
1996	12,2	Çoklu Buharlaştırma Biriktirme	32
1996	10,4	Sülfürizasyon	33
2001	11,4	Sülfürizasyon	26

3. SOLÜSYON TABANLI SOĞURUCU TABAKA ÜRETİM METOTLARI

İkinci nesil güneş hücreleri jenerasyonunda yer alan ince film güneş pilleri c-Si güneş pillerinin yüksek maliyetlerinden dolayı alternatif teknolojiler olarak gündeme gelmiştir. Teknolojik olarak vakum teknikleri ile üretilen ince film güneş pillerinde yüksek verimler elde edilebiliyor olmasına rağmen, vakum tekniklerinin karmaşık olması ve yüksek alt yapı yatırım maliyetleri getirmesi bilim insanlarını yeni arayışlara yönlendirmiştir. İnce film üretiminde kullanılan vakum tekniklerinin bu bahsedilen dezavantajları teknolojinin gelişmesine ciddi bir engel teşkil etmiştir [34]. Bu açıdan bakıldığında ince film üretiminde solüsyon tabanlı üretim tekniklerinin kullanılması daha basit ve ekonomik alt yapı ekipmanları gerektirmektedir. Bu durum ince film güneş hücrelerinin maliyetlerinin düşürülmesi ve c-Si güneş hücreleriyle rekabet edebilmesinin yolunu açacaktır. Buna ek olarak, vakum tekniklerinde yüksek maliyetli sarf malzemeleri gerekmekte ve bu sistemlerde kaynak malzemelerden yararlanma oranı yalnızca % 75-80'lerde kalmaktadır [35]. Bu oran solüsyon tabanlı üretim yöntemlerinde istenilen alanlar daha verimli kaplanabildiğinden % 100'lere varabilmektedir. Solüsyon tabanlı üretim tekniklerinin bir diğer avantajı da vakum tekniklerine göre daha az enerji gerektiren prosesler olmasıdır.

Soğurucu tabakaların üretiminde solüsyon tabanlı üretim yöntemlerinde öne çıkan en önemli problemlerden birisi elde edilen filmlerin düşük kristalit boyutlarına sahip olmalarıdır. Film yapısının düşük kristalit boyutuna sahip olması daha çok tane sınırı oluşacağı anlamına gelmektedir ki bu durum düşük J_{SC} , FF ve sonuçta düşük verimli piller elde edilmesine sebebiyet vermektedir. Düşük kristalit boyutlarının en önemli sebepleri yapıdaki safsızlıklar, yetersiz tavlama, kaba yüzeyler elde edilmesi ve porlu yapıda filmlerin elde edilmesi olarak sıralanabilir. Bu sebeple solüsyon tabanlı üretim metotlarında kristalit boyutu dikkat edilmesi gereken en önemli başlıktır. Çünkü bu parametre elektriksel performansı direkt olarak etkilemektedir. Solüsyon tabanlı üretim yöntemleri oldukça fazla avantaja sahip olmasına rağmen henüz yüksek verimli güneş

hücreleri üretilmemiştir. Bu sebeple güneş hücresi teknolojilerinin ticarileşmesi için çok kritik bir parametre olan güç/maliyet oranı solüsyon tabanlı üretim yöntemleri için henüz istenilen seviyelerde değildir. Bundan dolayı solüsyon tabanlı üretim yöntemlerinde modül verimlerini artırmak oldukça kritiktir. Vakum teknikleri ile üretilen soğurucu katmanların kullanıldığı CIGS ince film güneş pillerinde verim değerleri % 20 seviyelerindedir [36]. CIGS güneş pilleri için elektrokimyasal yöntem kullanılarak elde edilen modüllerin verimleri ise % 14 mertebelerine ulaşmıştır [37]. K. Siemer ve ark. CuInS_2 soğurucu tabakaların vakum metotları ile üreterek % 11,4'lük verimler elde etmişlerdir [26]. CuInS_2 esaslı güneş hücrelerinin modül düzeyinde solüsyon tabanlı üretimi konusunda literatürde herhangi bir bilgiye ulaşılammıştır. Ancak laboratuvar ölçeklerinde, T.T. John ve ark. sprey ısı ergime yöntemi kullanılarak üretilen CuInS_2 tabanlı güneş pillerinde % 9.5 verime ulaşmışlardır [38].

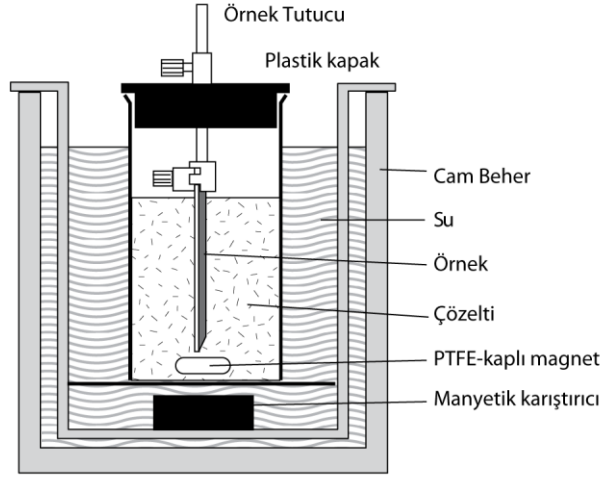
Solüsyon tabanlı üretim teknikleri kaplama tekniklerinin temel prensiplerine göre ve ön çözeltilinin hazırlanma formuna göre temelde üç ana gruba ayrılabilirler. İlk grup kaplanması hedeflenen alt taşın direkt olarak hazırlanan banyo çözeltisi içerisine daldırılmasıyla esasına dayanan kimyasal banyo biriktirme ve elektro biriktirme gibi yöntemlerdir. İkinci grup bir çözücü içerisinde katı parçacıkların çözülmesi veya süspansiyon haline getirilmesi ile hazırlanan mürekkeplerin alt taş üzerine kaplanması esasına dayalı metotlardır. Hazırlanan mürekkepler, ink-jet baskı ya da Dr. Blade gibi yöntemler kullanılarak farklı alt taşlar üzerinde büyütülebilmektedir. Son ve üçüncü grup ise hazırlanan bir ön çözeltilinin yüzeye yönlendirilmesi ile gerçekleştirilen kaplama teknikleridir. Sprey ısı ergime, dönerek kaplama, iyon katmanlı gaz reaksiyonu gibi metotlar bu grubun kapsamındadır [39].

3.1. Kimyasal Banyo Biriktirme

Kimyasal banyo biriktirme metodu (CBD) hazırlanmış olan ön çözeltilinin bir alt taş üzerine çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. CBD tekniği film kalınlığını ve

kompozisyonunu konsantrasyon, pH ve sıcaklık gibi parametreleri değiştirerek kontrol etme kolaylığı sağlaması sebebi ile bir çok solüsyon tabanlı üretim yöntemine göre avantaj sağlamaktadır. Ayrıca geniş alanlara tekrarlanabilir bir şekilde maliyet etkin kaplama olanakları vermesi de bir diğer önemli avantajıdır. CBD metodunun kullanımı ile ilgili ilk rapor PbS film üretimi ile ilgili olarak 1884 yılında yayınlanmıştır [40]. Bugün CBD metodu kakojenit malzemelerin (CdS, ZnSe, MnS v.b.) ve birçok kalkopirit yapının (CuInS₂, CuInSe₂ v.b.) hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yolla üretilen yarıiletken filmler ilk defa fotodedektör uygulamalarında kullanılmıştır [41]. 1980’li yıllarda CBD metodu ile üretilen filmlerin güneş hücresi uygulamaları çok popüler hale gelmiştir ve CBD metodu ile ilk soğurucu tabaka da yine bu dönemde elde edilmiştir [42]. G.B. Reddy ve ark. yaptığı bu çalışmada, PbS ve Cu_xS esaslı filmlerin pahalı ve karmaşık vakum cihazları ile üretilen filmlerle kıyaslanabilir ya da daha üstün özelliklere sahip olabileceğini düşündürmektedir. Geçmişteki son 20 yılda CBD tekniği fotovoltaik teknolojilerinde öne çıkan teknolojilerden birisi haline gelmiştir. 1990 yılında B. Basol ve K. Vijay yaptıkları CuInSe₂ ince film güneş pilleri için CdS filmleri CBD tekniği ile kaplayarak % 11 verime sahip olan güneş hücreleri elde etmişlerdir [43]. Teorik alışmalar sonucunda n-tipi ara tabakalar için film kalınlığının mümkün olduğu kadar az olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. CBD tekniği bu seviyede ince filmleri elde etme konusunda ciddi avantaj sağlamaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda CBD tekniği kullanılarak tek basamakta CuInS₂ filmlerin kaplanması gerçekleştirilememiştir. Ancak Bini ve ark. Cu_xS ince filmleri CBD tekniği ile elde ederek üzerine termal evaporasyon ile In kaplayıp CuInS₂ yapısını elde etmişlerdir [44].

CBD tekniği yüksek yatırımlar gerektirmemekte ve geniş alanlara kolayca uygulanabilmektedir, ayrıca makaradan makaraya sistemler için de çok uygun bir yöntemdir. Bu yöntem için gerekli olan aparatlar sadece çözeltiyi tutacak bir kap ve ince film kaplanacak olan yüzeyi yerleştireceğimiz bir tutucudur. Ayrıca banyo sıcaklığını kontrol etmek için bir tane termometre kullanılır (şekil 3.1).



Şekil 3.1. CBD tekniği için laboratuvar ölçeğinde yaygın olarak kullanılan düzeneğin şematik gösterimi [19]

CBD tekniğinde metal tuzlarının kimyasal banyo içerisinde yeteri kadar iyi çözünmesi ile süper doymuş bir yapı elde edilir. Belirli bir sıcaklıkta reaktantların iyonik bileşikleri çözeltinin çözebilirliğinin üzerine çıktığı anda çökeltiler oluşmaya başlar. Eğer iyonik ürünlerin miktarı çözeltinin çözebileceğinden daha az ise hiçbir zaman çökelti meydana gelmez ve oluşan çökeltilerde geri çözünür. Bu prensip CBD tekniğinin altında yatan ana mekanizmadır. Yani CBD tekniğinde amaç banyo içerisinde uygun bir çökelti oluşturup bu çökeltilerin alt taş üzerine birikmesini sağlamaktır.

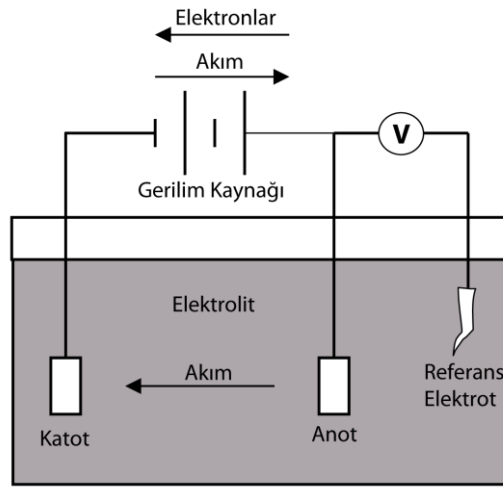
3.2. Elektro Biriktirme

Birçok soğurucu yarıiletken tabaka için yüksek vakum koşulları altında çoklu buharlaştırma ve saçtırma teknikleri ile teknolojilerin limitlerinde verim değerlerine ulaşılmıştır. Ancak verimli güneş hücrelerinin elde edilmesinin yanında bu aygıtların maliyet etkin bir şekilde üretilmesi de ayrı önem taşımaktadır. Bu durum ancak spreycaplı ve elektro biriktirme gibi, yüksek maliyetli vakum sistemleri gerektirmeyen yöntemler ile mümkündür. Elektro biriktirme halen geniş alanlara metalik koruyucu

kaplamaların uygulanmasında en çok tercih elden yöntemdir. Bu açıdan bakıldığında bu tekniğin fotovoltaik teknolojilerinde geniş alan uygulamaları için adapte edilmesi üretim maliyetlerinin düşürülmesinde etkin bir yol olabileceğini düşündürmektedir. Ancak, elektro biriktirme metodunun yarıiletkenlerin geniş alanlara uygulanması, metal kaplamalar için uygulanmasından farklı olarak bazı zorluklar taşımaktadır. Solüsyon tabanlı üretim yöntemlerinde yarıiletkenler için istenilen elektriksel özellikleri elde etmek metal tabakalardan daha zordur. Soğurucu yarıiletken tabakaların verimli güneş hücrelerine elektro biriktirme ile uygulanması Başol ve ark. 1980’de yaptığı çalışmalara kadar dayanmaktadır [45]. Bu çalışmada soğurucu tabaka olarak CdTe ve tampon tabaka olarak da CdS elektro biriktirme yöntemi ile cam üzerine kaplanmıştır. Elektro biriktirme metodunun güneş hücreleri için potansiyelini ortaya koyan ilk çalışmalar CdTe ince film güneş pilleri ile olmuştur. Öyle ki bu konuda araştırmalarını devam ettiren BP Solar firması 2001 yılında modül boyutunda verimleri %10 seviyelerini geçen güneş hücreleri elde etmeyi başarmıştır. Ancak dört elementli bir bileşik olan CIGS yarıiletken tabakaların elektro biriktirme ile kaplanması CdTe filmlere daha zor ve karmaşık bir proses olmasına rağmen, bu bileşiğin elektro biriktirme yöntemi ile kaplanarak elde edilen hücrelerde verimler % 14 mertebelerini aşmıştır [39]. Ayrıca SoloPower firması geliştirmiş olduğu elektro biriktirme teknolojisi ile modül boyutunda %13,4’lik bir rekor verim elde etmeyi başarmıştır [46].

Sh. Ebrahim ve ark. yaptıkları çalışmada ITO kaplı cam alt taşlar üzerine elektro biriktirme metodu ile tek basamakta $CuInS_2$ filmleri elde edip pH ve probalar arası potansiyel gibi parametrelerin film özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir [47]. $CuInS_2$ filmler elektro biriktirme metodu ile bükülebilir alt taşlar üzerine de kolaylıkla uygulanabilmektedir. Bu sayede $CuInS_2$ filmlerin makaradan makaraya üretimi mümkün olmaktadır. A.M. Martinez ve ark. paslanmaz çelik folyo üzerine $CuInS_2$ filmleri tek basamakta elektro biriktirme metodu ile elde edip elektriksel özelliklerini incelemişlerdir [48].

Laboratuar ölçęinde tipik bir elektro biriktirme düzeneği temelde hedef elektrot, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üç elektrottan meydana gelmiştir (şekil 3.2). Elektrotlar içerisinde iyonik bileşiklerin olduğu banyo çözeltisinin bulunduğu kaba yerleştirilir. Hedef elektrot örneğin kaplanacağı elektrottur. Karşıt elektrot elektriksel devreyi tamamlar. Referans elektrot ise potansiyostat için sabit bir referans oluşturur. Çözelti içerisinde bulunan bileşikleri tek başına yüklü parçacıklar haline getirmek amacı ile hedef elektrota doğru bir elektrik alan uygulanır. Bu sayede bu bileşiklerin yüzeyde biriktirilmesi hedeflenir. Proses esnasında elektrik alanın büyüklüğü ya da hedef elektrot ile karşıt elektrot arasındaki gerçek akım ölçülerek sürekli kontrol edilir [49].



şekil 3.2. Laboratuar ölçęinde kullanılan elektro biriktirme düzeneğinin şematik gösterimi

Elektro biriktirme tekniğinde oluşan ince filmin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır. Bu parametreleri değiştirerek aranan özelliklere göre ince film elde etmek mümkündür. Elektro biriktirme metodunda film kalitesini etkileyen parametreler; problar arası potansiyel, çözelti pH'ı, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı ve çözeltinin hazırlandığı kimyasallardır.

3.3. Sprey Isıl Ergime

Sprey ısıl ergime metodu direkt solüsyon kaplama teknikleri arasında en başarılı ve geniş alanlara kolayca ölçeklendirilebilir yöntemlerden birisidir. Bu teknik, elde edilecek malzemenin elementlerini içeren tuzlarından belirli konsantrasyonlarda ve hacimlerde hazırlanan sulu çözeltisinin önceden ısıtılmış cam, metalik veya seramik alt taşlar üzerine belirli bir solüsyon akış hızında, taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya hava kullanılarak püskürtülmesine dayanan bir tekniktir. Sprey ısıl ergime sisteminin ince film güneş pili uygulaması ilk defa 1966 yılında R.R. Chamberlin tarafından inorganik sülfid ve selenid bileşiklerini elde edilmesi ile yapılmıştır [50].

Sprey ısıl ergime sistemleri temelde üç ana parçadan oluşmaktadır. Bunlar; ultrasonik püskürtücü başlık, ısıtıcı plaka ve şırınga pompasıdır. Bunlara ek olarak basınçlandırılmış havanın ve solüsyon akış miktarının ölçülmesi amacıyla akış ölçerler de sisteme entegre edilebilir. Kaplanmak istenen alt taş üzerinde homojen bir film elde edebilmek için püskürtücü başlık hareket ettirilebilir, bu sebeple sistem üzerinde başlığı hareket ettirebilecek bir elektrikli motor ve hareket düzeneği de bulunabilir [51]. Sprey ısıl ergime sistemleri bu kadar basit ekipmanlardan oluşmasına rağmen diğer teknolojilere göre birçok avantaja sahiptir.

- Vakum sistemleri ile elde edilen filmlerin katkılanması için ek işlemler yapılması zorunlu olmasına rağmen bu yöntemde katkılama yapabilmek için sadece ön çözelti içerisinde katkılanmak istenen elementin kaynağının çözülmesi yeterlidir.
- Ultra düşük basınç değerlerinde çalışan vakum sistemleri yüksek maliyetli hedef plakalar ve sarf malzemeler gerektirirken sprej ısıl ergime sistemi için hedef yapı için gerekli kimyasallardan bir ön çözelti hazırlamak yeterlidir. Bu sayede ilk yatırım maliyetleri artırılmadan geniş alanlara kolayca uygulanabilmektedir.

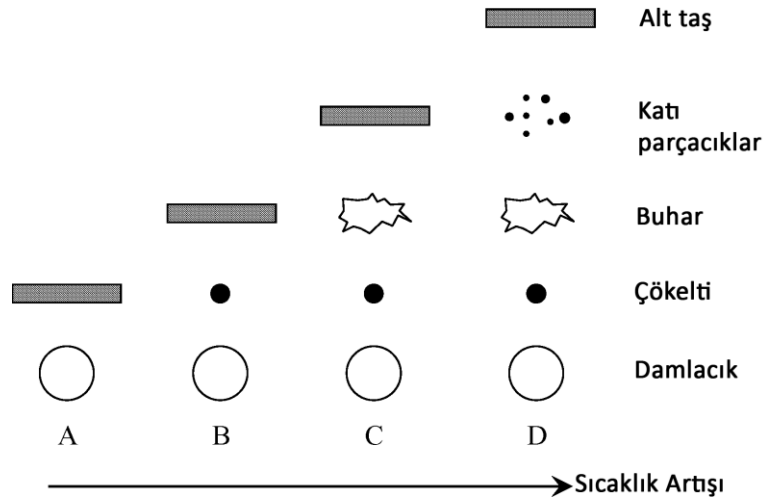
- Sprey ısırl ergime yönteminde çözeltili miktarı ve molarite değiştirilerek kaplama hızı ve kalınlık kolayca kontrol edilebilmektedir. Sol-jel gibi diğer solüsyon tabanlı üretim tekniklerinde kalınlık kontrolü oldukça güçtür.
- Yüksek güç yoğunluğu gerektiren vakum tekniklerinin aksine spreyl ısırl ergime yöntemi 100-500 °C sıcaklık aralığında ince film eldesine olanak sağlamaktadır. Bu durum polimer alt taşlar gibi sıcaklık dayanımı az olan ancak oldukça ucuz olan alt taşlar üzerine ince filmlerin kaplanmasıda büyük avantaj sağlamaktadır.
- Bu yöntemde proses esnasında çözeltili stokiyo metrisi değiştirilerek kalınlık profili boyunca farklı yapıya sahip filmler elde etmek mümkündür.
- Diğer solüsyon tabanlı üretim yöntemlerine kıyasla (CBD ve elektro biriktirme gibi) çok daha az miktarlarda solüsyon tüketimi ile ince filmler büyütülebilmektedir.

3.3.1. Spreyl ısırl Ergime Prosesi

Spreyl ısırl ergime metotlarının tamamında damlacık oluşturulduktan sonra katı film elde edilinceye kadar geçen sürenin tamamı ergime prosesidir. Burada film oluşum mekanizması kendiliğinden çalışır. Damlacık başlıktan çıktıktan sonra ortam sıcaklığının etkisi ile bir miktar sıvı kaybı yaşar. Ancak asıl solüsyon buharlaşması ve ergime damlacık ısıtılmış olan alt taşla çarptığında meydana gelir. Sırasıyla, sıvı çözücünün buharlaşması, damlacığın yüzeye çarpıp yayılması ve metal tuzlarının dekompoz olması aşamaları gerçekleşir.

Spreyl ısırl ergime yönteminde film oluşumu için birçok yazar, Viguie ve Spitz'in açıklamış olduğu sıcaklık artışı ile açıklanan modeli benimsemiştir [52]. Bu modelde dört farklı sıcaklık tanımlanmıştır (Şekil 3.3). Düşük sıcaklık rejiminde (proses A) damlacık yüzeye çarptıktan sonra buharlaşmadığı için yayılır ve sıçrar. Yüksek sıcaklık rejiminde (proses B) damlacık proses sırasında sıvısını kaybederek yüzeye kuru çökelti

ulaşır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yine çözelti sıvısını kaybeder ancak buna ek olarak çökelti buharlaşır ve tıpkı kimyasal buhar depolama (CVD) proseslerinde olduğu gibi buhar fazı alt taşa doğru difüz olur. Sıcaklık daha fazla artırılırsa artık damlacık yüzeye ulaşmadan tamamen katılaşıcağından yüzeye tutunmayan katı parçacıklar elde edilir. A ve D proseslerinde kaba yüzeyli ve tutunması iyi olmayan filmler elde edilir. Burada en iyi film özelliklerini veren mekanizma C prosesidir [53].



Şekil 3.3. Sıcaklık artışı ile tanımlanan ısıl ergime prosesinin gösterimi [53].

3.3.2. Sprey Isıl Ergime Teknolojileri

Sprey ısıl ergime teknolojisi ilk defa 1951 yılında J.M. Mochel tarafından $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ filmlerin elde edilmesinde kullanılmıştır [54]. Sprey ısıl ergime sistemleri genellikle kullanılan püskürtücü başlık teknolojisine göre sınıflandırılmaktadır. Çünkü kullanılan başlık modeli sistem konfigürasyonlarını da etkilemektedir. Mochel bu çalışmasında başlık teknolojilerinin en ilkel modeli olan cam püskürtücü başlıkları kullanmıştır. Sprey ısıl ergime sisteminden elde edilecek verimi artırmak adına uzun yıllar süren araştırmalarda birçok püskürtücü başlık modeli denenmiştir. Son yıllarda solüsyon

tabanlı üretim tekniklerinin birçok özel uygulama hedefi için hem kalkopirit hem de kalkojenit malzemelerin üretiminde maliyet avantajı sağlaması daha özel püskürtücü başlıkların üretilmesi yönünde motivasyonu arttırmıştır. Bu kapsamda teknolojik farklılıklar düşünüldüğünde sprej ısı ergime sistemi teknolojilerini temelde dört gruba ayırmak mümkündür. Bunlar;

1. Hava üfleme başlıklı (pnömatik) sprej ısı ergime sistemi,
2. Ultrasonik atomizer entegreli sprej ısı ergime sistemi,
3. Elektrostatik alan etkili sprej ısı ergime sistemi,
4. Ultrasonik darbe başlıklı sprej ısı ergime sistemidir.

3.3.2.1. Hava Üfleme (Pnömatik) Başlıklı Sprej Isı Ergime Sistemi

Hava üfleme başlıklar endüstrinin birçok dalında, içten yanmalı motorlarda yakıt püskürtme amacıyla, gaz türbinlerinde, endüstriyel fırınlarda sıklıkla kullanılan elemanlardır. Hava üfleme olarak tasarlanan başlıklar cam ya da paslanmaz çelik gibi malzemelerden üretilebilir. Bu tip başlıklarda, püskürtülmek istenilen akışkan basınçlı bir şekilde basınç girdaplı atomizere yönlendirilir. Bu aşamadan sonra yönlendiriciler üzerinde birikmiş olan sıvı filmin yan akış kanallarından gelen basınçlı hava ile dışarı atması hedeflenir. Başlık ağız kısmından damlacıklar şeklinde çıkan sıvı, ani basınç düşümü sebebi ile saçılır ve damlacık bulutunu oluşturur (Şekil 3.4). Bu tip püskürtücü başlıkların bulunduğu sistemlerde temel ekipmanlar püskürtücü başlık dışında ısıtıcı plaka ve şırınga pompasıdır. Bu sistemlerde damlacık boyutunu kontrol etmek çok güçtür. Ayrıca düşük püskürtme akış hızları için çok uygun değildir. Balkenende ve ark. bu tip başlıkları sprej ısı ergime sistemine entegre ederek ince film çalışmaları yapmışlardır [55]. K. Otto ve ark. In_2S_3 filmleri alkol esaslı çözücüler kullanarak pnömatik başlıklar ile elde etmişler ve elde edilen filmlerin yapısal ve optik özelliklerini incelemişlerdir [56].



Şekil 3.4. Hava üflemeli (pnömatik) başlık

3.3.2.2. Elektrostatik Alan Etkili Sprey Isıl Ergime Sistemi

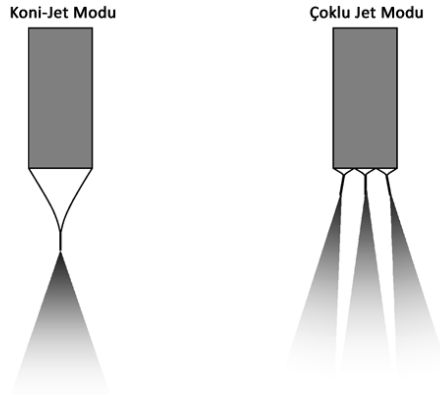
Sıvıların elektrostatik alan etkisi ile atomize edilmesi 1914'lü yıllardan bu yana çalışılan konulardandır [57]. Ancak elektrostatik alan etkili sprej ısı ergime metodu ilk defa 1994 yılında LiMn_2O_4 filmlerin eldesi için kullanılmıştır [58]. Bu yöntem kalkopirit bileşiklerinden olan CuInS_2 ince filmlerin eldesi için de birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [59,60].

Diğer sprej ısı ergime sistemlerinde olduğu gibi, elektrostatik alan etkili sprej kaplama tekniğinde de temel mekanizma sırasıyla; damlacık transferi, damlacıkların alt taş üzerine biriktirilmesi, damlacığın yayılması ve ön çözeltinin alt taş üzerinde dekompoz olması esasına dayanmaktadır. Buradaki temel fark atomizasyonun kapiler boru içerisinden gönderilen ön çözelti ile alt taş arasına yüksek voltaj ile bir elektrik alan oluşturulmasıdır. Bu etki ile sıvı üzerinde yüzey geriliminden kaynaklı var olan basıncın üzerinde bir elektrostatik basınç oluşturup, sıvı atomize olmaya zorlanır. Elektrostatik alan etkili sprej ısı ergime tekniğinde elde edilen atomizasyon modelleri birçok sınıflandırmaya tabi tutulmuştur. Burada en çok kullanılan model koni-jet modelidir. Bu modelde damlacıklar mikrometre seviyelerinde tek boyutlu olarak elde edilir. Bu modelde oluşan damlacık bulutu bir Taylor konisine benzediği için Taylor jeti olarak

adlandırılmıştır. Bu modelde damlacık boyutunu Ganan-Calvo, yoğunluk, yüzey gerilimi ve viskozite ile ilişkilendirerek Eşitlik 3.1 ile tanımlamıştır [61].

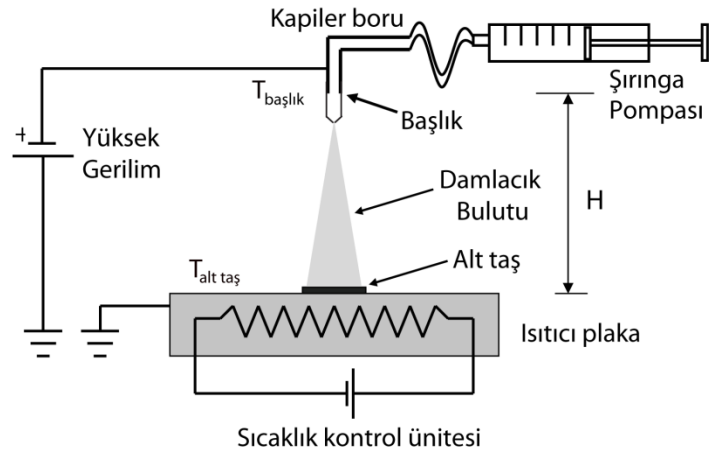
$$d \approx \sqrt{Q} \left(\frac{\rho}{\gamma \cdot K} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (3.1)$$

Burada; d damlacık boyutunu, Q akış hızını, γ sıvı-katı yüzey gerilimi, ρ sıvı yoğunluğu, K ise sıvının elektriksel iletkenliğini ifade etmektedir. Genel anlamda ortalama damlacık çapının, viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk ile arttığı söylenebilir. Uygulanan gerilim artırıldığında ise jet birden fazla parçaya ayrılarak çoklu jet moduna geçebilir. Elektrostatik alan etkili sprej sistemlerinde en sık karşılaşılan solüsyon akış modeli bahsi geçen modlardır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Koni-jet ve çoklu jet modlarının şematik gösterimi

Elektrostatik alan etkili sprej kaplama sistemlerinin ekipman açısından diğer sistemlerden temel farkı, akışkanın yönlendirilmesi için taşıyıcı gaz yerine elektrik alan etkisinin kullanılmasıdır. Bu sebeple alt taş ile başlık arasında bir elektrik alan oluşturacak şekilde gerilim kaynağı yerleştirilir. (Şekil 3.6)



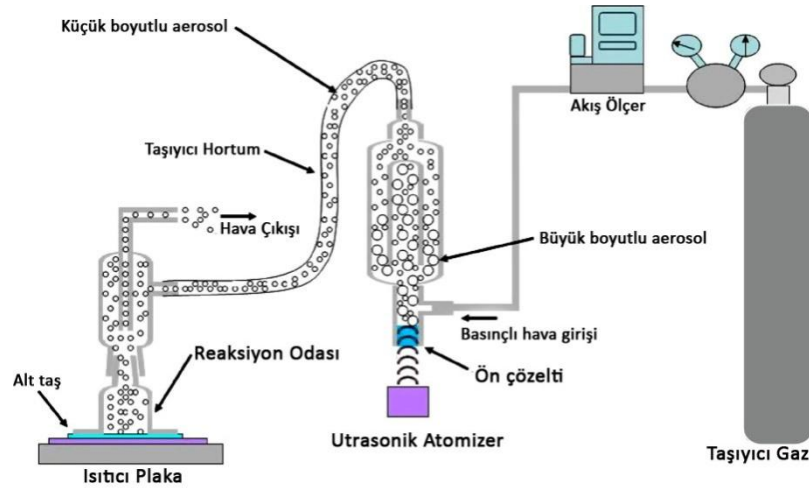
Şekil 3.6. Elektrostatik alan etkili spreyl ısı ergime sisteminin şematik gösterimi

Elektrostatik alan etkili spreyl ısı ergime sistemine bir plazma kaynağı eklenmesi ile korona spreyl ısı ergime sistemi elde edilir. Elektrostatik alan etkili sistemlerde damlacık oluşumu sadece potansiyel fark ile sağlanırken burada ultrasonik ses dalgaları ve elektrik deşarjının bir kombinasyonu şeklinde oluşturulur. Bu sistemde damlacıkların yüzeye iletiminde yerçekimi ivmesine ek olarak Stokes, termoforetik, elektrik ve dielektrik kuvvetler rol almaktadır. W.Siefert 1984 yılında yayınlamış olduğu çalışmasında korona spreyl ısı ergime metodu ve çalışma mekanizması hakkında detaylı bilgiler vermiştir [62].

3.3.2.3. Ultrasonik Atomizer Entegreli Spreyl ısı Ergime Sistemi

Bu sistemler genelde, alt taş üzerine ergimesi istenen ön çözeltilinin ultrasonik nebulazitör aracılığıyla yüksek frekanslarda (MHz) titreştirilip bir damlacık bulutu haline getirilmesi ve bu damlacık bulutunun basınçlı hava ile pnömatik başlığa transferi esasına dayanmaktadır. Püskürtücü başlıkta hızlandırılan damlacık bulutu daha önce ısıtılmış olan alt taş üzerine yönlendirilir ve bu şekilde ince filmler elde edilir. Şekil 3.7'de şematik resmi gösterilen bu sistemlerde kullanılan püskürtücü başlıklar genelde pnömatik başlıklardır ve bu başlıklar akışkan belirli bir basınç altında daralan

hacimlerden geçirilerek hızlandırılması ve yönlendirilmesi esasına göre çalışmaktadır. Sprey metotlarında seçilmiş olan atomizasyon tekniği elde edilecek damlacık boyutunu ve dağılımını, atomizasyon oranını belirlemektedir. Hava üflemleri başlıklarda püskürtme için yüksek akışkan enerjisi gerekmektedir ve bu durum bu önemli parametreleri kontrol etmeyi zorlaştırmaktadır. Ultrasonik atomizerler kullanıldığı zaman küre formuna daha yakın ve daha küçük çapa sahip damlacıklar ile homojen olarak dağılmış bir damlacık bulutu elde etmek mümkündür [63]. Bu yöntem ile ön çözelti 2,56 MHz gibi yüksek frekanslarda titreştirilerek mikron seviyesinde ya da mikron seviyesinin altında damlacık çapları elde edilebilir [51]. Bu damlacıklar taşıyıcı gaz vasıtasıyla herhangi bir ısıtma işlemi olmadan kaplanması hedeflenen alt taşa doğru yönlendirilir. Bu metod hava üflemleri sistemlere göre daha küçük çapa sahip olan damlacıklar ürettiğinden homojen kaplamalara olanak sağlar. Jadsadapattarakul ve ark. SnO₂ ara tabakaları [64], S. Buecheler ve ark. da CIGS ince film güneş pilleri için In₂S₃ ara tabakaların kaplanması işlemini ultrasonik ısıtma sistemi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bu sayede 100 nm'nin altında kalınlığa sahip olan filmler elde etmeyi başarmışlardır. Bu In₂S₃ ara tabakaların kullanıldığı güneş hücreleri için % 12,4'lik bir verim elde edilmiştir [65].



Şekil 3.7. Ultrasonik atomizer entegreli sprey ısıtma sistemi şematik gösterimi

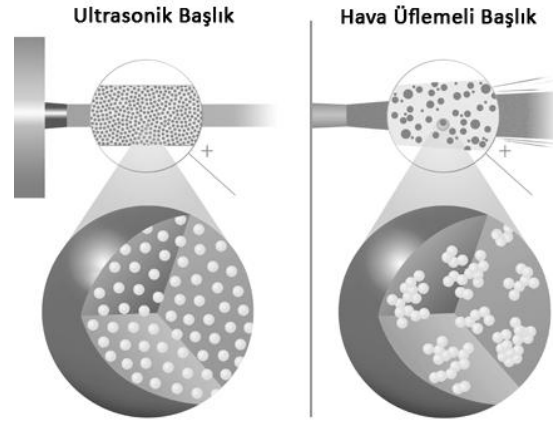
3.3.2.4. Ultrasonik Darbe Başlıklı Sprey Isıl Ergime Sistemi

Ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlık teknolojisi henüz yeni bir teknoloji olup, kalkopirit yarıiletkenlerin elde edilmesinde çok fazla kullanılmamıştır. Ultrasonik darbe etkili başlıklar sağladıkları avantajlar sebebi ile kalkopirit bileşiklerin ve kalkojenitlerin geniş alanlara uygulanmasında büyük bir fırsat niteliği taşımaktadır. Her ne kadar yapılan literatür araştırmalarında ultrasonik darbe etkili başlıkların kalkopirit yarıiletkenler için uygulamalarına rastlanmamış olsa da bu teknoloji kullanılarak metal oksitler ince film olarak elde edilmiştir. L.A. Patil ve ark. 120 kHz darbe etkili başlıkları kullanarak SnO₂ ve ZnO ince filmleri cam alt taşlar üzerine elde edip gaz duyarlılıklarını incelemişlerdir [66,67]. Bu çalışmalarda dikkat çeken konular oldukça homojen filmler elde edilmesi ve düşük çözelti tüketimidir.

İsminden de anlaşılacağı gibi ultrasonik başlıklar insan kulağının duyabileceği seviyenin üzerinde yüksek frekanslı ses dalgaları üretirler. Başlık içerisinde bulunan disk şeklindeki seramik piezoelektrik kristaller, beslenen elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürürler. Başlık içerisindeki güç çeviriciler aldıkları yüksek frekanslı sinyalleri aynı frekansta titreşim hareketine dönüştürürler. Yapıdaki iki titanyum silindir hareketin şiddetini artırır ve püskürtme yüzeyinde titreşim genliğini artırır. Başlıklar, piezoelektrik kristaller kanal boyunca enine dalga oluşturacak şekilde konfigüre edilmiştir. Ultrasonik püskürtücü başlıklarda titreşim genliği dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Kritik genliğin altındaki değerlerde solüsyonu atomize etmek için gerekli enerji sağlanamaz. Kritik değerin üzerindeki değerlerde ise solüsyon atomize olmadan püskürtülür ve büyük sıvı kütleleri şeklinde yol alır. Ancak dar bir genlik aralığında püskürtücü başlık istenilen homojenlikte kaplama yapılmasına müsaade eder.

Sprey ısıl ergime sistemlerinde önemli problemlerden birisi alt taş üzerine yönlendirilmesi süresinde çözelti içerisinde çözünmeyen ya da çözünüp tekrar topaklanan katı parçacıklarıdır. Katıların sprej sistemlerinde çözünürlüğünü etkileyen en önemli üç faktör; katı parçacıkların boyutu, solüsyon konsantrasyonu ve çözücü

viskozitesi gibi dinamik ilişkilerdir. Ancak belirli koşullar için bu parametreler değiştirilemeyeceğinden bu problemin mekanik olarak çözülmesi gerekir. Ultrasonik darbe etkili başlıklar diğer teknolojilerden farklı olarak çözelti başlıktan çıktığı anda darbe etkisi ile atomize edilip yüzeye yönlendirildiğinden, katıların çökmesine müsaade etmeden ergime işleminin gerçekleşmesini sağlar (Şekil 3.8). Ultrasonik başlıklar ile üretilen damlacıkların ilerleme hızları, hava üfleme sistemleri ile elde edilenlerden % 1-10 arasında daha fazladır [68].



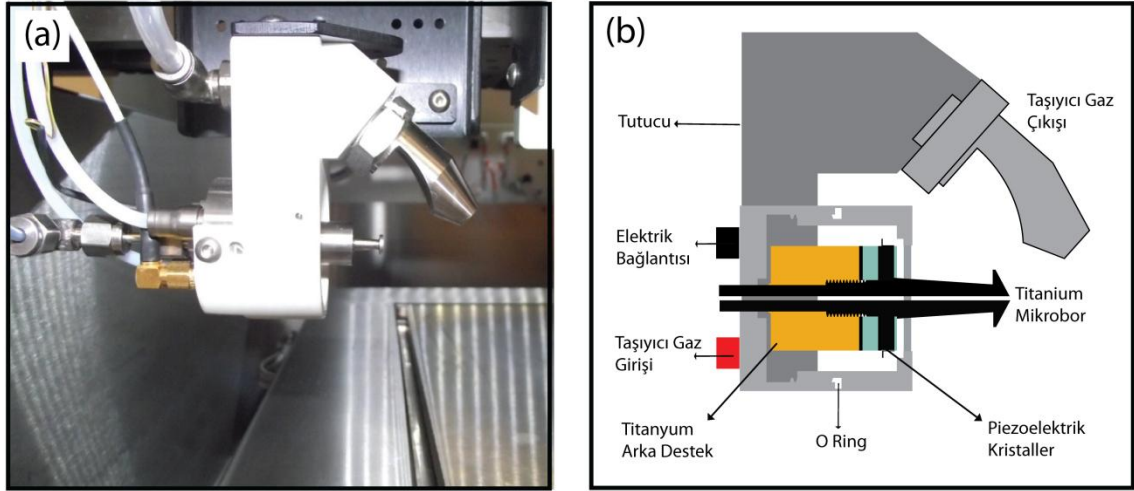
Şekil 3.8. Ultrasonik püskürtücü başlıklar ve hava üfleme başlıklarında oluşturulan damlacık bulutlarında katıların dağılımı [69]

Daha homojen ve ince filmlerin elde edilmesinin önemli olduğu durumlarda, ultrasonik püskürtücü başlıklar kullanılarak çok düşük püskürtme oranlarında kaplamalar yapılabilir. Ultrasonik başlıklar malzeme tüketimini %80'e kadar azaltabilir. Geniş alanlarda yapılması hedeflenen uygulamalarda maliyet etkin kaliteli kaplamalar yapılabilir.

Damlacık boyutu kullanılan akışkana ve başlığın frekansına göre değişmektedir. Ultrasonik püskürtücü başlıklar tarafından üretilen ortalama damlacık boyutu (d_h) aşağıda verilen Lang formülü ile hesaplanır (Eşitlik 3.2). Burada T sıvının yüzey gerilimi, p sıvının yoğunluğu ve f_a de sıvının titreşim frekansını ifade etmektedir [70].

$$d_h = 0,73 \sqrt[3]{\frac{T}{\rho f_a^2}} \quad (3.2)$$

Titreşim frekansı arttıkça damlacık boyutu küçülmektedir ki bu daha homojen filmlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Farklı titreşim frekanslarına (25kHz, 35kHz, 48kHz, 60 kHz, 120kHz, 180 kHz) sahip ultrasonik püskürtücü başlıklar sisteme entegre edilerek yüzeye gönderilen damlacık boyutları değiştirilebilmektedir. Örneğin, saf su için 48 kHz başlıkta 38 µm, 120 kHz başlıkta 18 µm, 180 kHz başlıkta 13 µm damlacık çapı elde edilebilmektedir. Şekil 3.9'da bu çalışmada kullanılan SonoTek marka ultrasonik sprej başlığının fotoğrafı ve şematik açıklaması görülmektedir.



Şekil 3.9. Ultrasonik darbe etkili başlığın (120 kHz) a)görüntüsü, b)şematik gösterimi

Bu çalışmada CuInS_2 ince filmler 48 kHz ve 120 kHz frekanslara sahip başlıklar kullanılarak üretilmiştir. Bu tip başlıkların bazı teknik özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bu çalışmada kullanılan 48 kHz ve 120 kHz ultrasonik darbe etkili başlıklar için bazı özellikler

Özellik	48 kHz	120 kHz
Maksimum çözelti akış hızı	2,4 ml/s	0,4 ml/s
Ortalama damlacık çapı (su için)	38 µm	18 µm
Mikrobor ağız açıklığı	0,12 mm	0,09 mm
Ağırlık	309 g	196 g

3.4. Tez Çalışmasının Kapsamı

Ultrasonik darbe etkili başlıklar bir kalkopirit yarıiletken bileşiğin üretiminde ilk defa sunulan tez çalışmasında kullanılmıştır. Ultrasonik darbe etkili başlıklar Bölüm 3.3'te de açıklandığı gibi diğer püskürtücü başlık teknolojilerine göre bir çok farklılığa sahiptir. Bu teknolojinin avantajlarının öne çıkarılması için bazı sistem parametrelerinin sistematik olarak incelenmesi gerekmektedir. Bu parametreler sunulan tez çalışmasında CuInS₂ ince film soğurucu tabaka özelinde incelenmiş ve öne çıkan sistem parametrelerinin optimizasyonu hedeflenmiştir. Ultrasonik darbe etkili başlık frekansı, çözelti miktarı, çözelti stokiyometrisi, çözücü türü, çözelti akış hızı ve alt taş sıcaklığı gibi kritik parametreler için sistematik deneyler yapılmıştır. Elde edilen ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel karakterizasyonları yapılmış olup bu yöntemler Bölüm 4'te detaylı olarak açıklanmıştır. Yapılan deneyler ve karakterizasyonlar sonucunda elde edilen veriler Bölüm 5'te verilmiş ve literatür verileri ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde spreysel ısı ergime yöntemi ile CuInS_2 filmlerin elde edilmesi ve üretilen filmlerin karakterizasyonlarında kullanılan teknikler hakkında genel bilgiler verilmesi amaçlanmıştır. Bu yöntemlerin detaylı fiziksel teorileri referanslarda derinlemesine açıklanmıştır. Bu amaçla bölüme, spreysel ısı ergime sisteminin prensiplerinin açıklanması ile başlayıp, kullanılan spreysel ısı ergime sisteminin ve ultrasonik darbe etkili başlığın teknik detaylarının incelenmesi ile devam edilmiştir. Spreysel ısı ergime yöntemi ile elde edilen absorblayıcı CuInS_2 filmlerin optimize edilmesi için önemli sistem parametreleri değiştirilerek kontrollü çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen CuInS_2 filmleri yapısının açıklanması, elektriksel ve optik davranışlarının bilinmesi ve iyileştirme yapılabilmesi için bazı karakterizasyonlar yapılmıştır. Bu bölümün son kısmında kullanılan karakterizasyon yöntemleri hakkında genel bilgiler verilip kullanılan parametreler özetlenmiştir.

4.1. Alt Taşların Hazırlanması

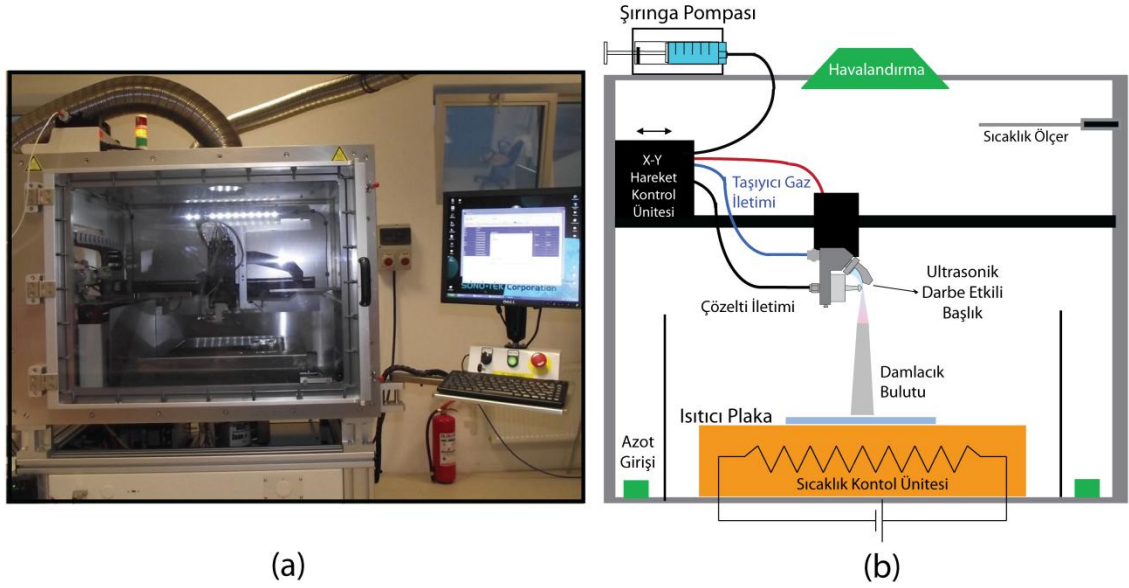
İnce film güneş pillerinde alt taş seçimi elde edilecek olan film kalitesini doğrudan etkilemesi sebebi ile önemli bir konudur. İnce film güneş pilleri için kullanılacak alt taş hedeflenen uygulama alanına göre değişiklik gösterir. Alt taşlar cam gibi sert ve kırılğan malzemelerden ya da polimer veya metal folyo gibi bükülebilir esnek malzemelerden seçilebilir. Ancak seçilecek olan alt taşın iyi bir mekanik dayanıma sahip olması, yüzey pürüzlülüğünün film formasyonunu etkilemeyecek kadar iyi kalitede olması, uygun kaplama sıcaklıklarında deformasyona uğramaması, kaplanması hedeflenen malzeme ile ya da proses sırasında bir şekilde kimyasal tepkimeye girmeyecek yapıda olması gibi bazı temel özellikleri taşıması gerekmektedir [71]. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda sıcaklık etkisi ile alt taş üzerinde oluşan kalıcı deformasyonları minimize etmek ve temel karakterizasyonlar için kolaylık sağlaması amacıyla cam alt taşlar seçilmiştir. CuInS_2 ince filmler $26 \times 76 \times 1 \text{ mm}^3$ soda-kireç cam alt taşlar üzerinde büyütülmüştür.

Soda-kireç cam alt taşların kaplama prosesinden önce temizliği ciddi önem arz etmektedir. Cam yüzeyinde bulunan organik kirlilikler dahil olmak üzere tüm kirliliklerden kurtulmak için bazı temizlik prosedürlerinin dikkatli bir şekilde uygulanması gerekmektedir. Aksi takdirde, film yüzeyinde bulunan kirlilikler film formasyonunu etkileyeceği gibi, proses esnasında reaksiyona girip yapı içerisine dahil olarak beklenmedik film özelliklerinin elde edilmesine sebep olabilir [72]. Bu sebeple soda-kireç cam alt taşlar ilk etapta cam temizliği için sıklıkla kullanılan Alconox® deterjan solüsyonu içerisinde 10 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra iki kez saflaştırılmış su ile durulanmıştır. 60 °C’de 15 dk kurutulan camlar daha sonra saf aseton içerisinde 10 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Tekrar iki kez saflaştırılmış su ile durulan cam alt taşlar son olarak 15 dk kurutulduktan sonra beklemeden kaplama prosesi gerçekleştirilmiştir.

4.2.CuInS₂ Filmlerin Sprey Isıl Ergime Yöntemi ile Elde Edilmesi

Tez çalışmaları kapsamında CuInS₂ filmlerin cam alt taşlar üzerine kaplanması için SonoTek ultrasonik sprej ısıtılma sistemi (USP) kullanılmıştır. Şekil 4.1’de sistemin fotoğrafı ve şematik çizimi gösterilmektedir. Sistem üzerindeki şırınga pompası oldukça düşük püskürtme oranlarına imkân tanımakta olup 0,01 µl/saat’e kadar hassasiyeti mevcuttur. Sıcaklık kontrolü PID kontrol sistemi ile sağlanmakta olup, ısıtıcı plaka 600 °C’ye kadar ±5 °C’lik doğruluk payıyla ısıtılabilir. Sistem PathMaster® isimli yazılımı kullanılarak X-Y doğrularında hareket ederek alt taş üzerinde istenilen şeklin oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca toksik elementlerin kaplanmasının gerektiği durumlarda sistem atmosferi 120 cfm’e kadar ulaşabilen bir debi ile atmosfere boşaltılabilmektedir. Sistem hem atmosferik modda hem de inert modda kaplamaya olanak sağlamaktadır. Atmosferdeki oksijen ile teması film formasyonunda sorun oluşturacak ise sprej ısıtılma sisteminin içi azot gazı ile doldurularak sistem inert

hale getirilebilmektedir. Sistemin içindeki oksijen miktarı oksijen sensörü ile kontrol edilebilmektedir.



Şekil 4.1. SonoTek ultrasonik spray ısıl ergime sisteminin a) resmi, b) şematik gösterimi

Ultrasonik darbe etkili spray ısıl ergime yönteminde elde edilmek istenen film özelliklerini etkileyen birçok önemli parametre mevcuttur. Bunlar;

1. Alt taş sıcaklığı, T_s
2. Taşıyıcı gazın akış hızı, Q
3. Çözelti konsantrasyonu, C
4. Çözelti akış hızı, q
5. Ağzılık ile alt taş arasındaki mesafe, d
6. Damlacık yarıçapı, r
7. Ortam atmosferinin sıcaklığı, T_e
8. Başlığın hareket hızı, v 'dir.

Spray ısıl ergime metodu $CuInS_2$ gibi kalkopirit yarıiletkenlerin değişik alt taşlar üzerinde ince film olarak ekonomik bir şekilde elde edilmesi için büyük bir potansiyel

taşımaktadır. Teknolojideki gelişmelere paralel olarak ortaya çıkarılan ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıkların da bu yöntemin ticari olarak geniş alanlarda uygulanabilmesine ciddi katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Ancak bu yeni teknolojinin sağladığı avantajların ortaya çıkarılması ve sistem parametrelerinin film özellikleri üzerine olan etkisinin incelenmesi için detaylı araştırmaların yapılması gerekmektedir. Bu tezin motivasyonu film özellikleri üzerinde etkisi olan kritik parametrelerin araştırılması ve bu parametrelerin optimizasyonudur. Film formasyonu dahil olmak üzere, sprej ısı ergime yöntemi ile üretilen filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özelliklerini değiştiren en önemli üretim parametreleri şu şekilde özetlenebilir;

1. Ergime işleminin gerçekleştiği sıcaklık,
2. Hazırlanan ön çözeltideki sitokiyometrik oranlar,
3. Püskürtme oranına bağlı olarak çözelti miktarı ve dolayısıyla film kalınlığıdır.

Üretim sırasında etkili olan bu parametrelerin yanısıra film özellikleri kaplama-sonrası işlemler yapılarak da kontrol edilebilir.

SonoTek sprej ısı ergime sisteminde tez kapsamında yapılan çalışmalarda sistem üzerinde bazı parametreler sabit tutularak deneyler sistematize edilmiştir. Bu bağlamda sistem üzerinde sabit tutulan bazı parametreler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Deneyler süresince sabit tutulan sistem parametreleri

Parametre	Parametre Değeri
Ortam atmosferi	Hava
Cu kaynak bileşiği	CuCl ₂ (% 99,99 Sigma-Aldrich)
In kaynak bileşiği	InCl ₃ (% 99,999 Sigma-Aldrich)
S kaynak bileşiği	Thiourea (%99 Acros Organics)
Taşıyıcı gaz	Azot

Taşıyıcı gaz basıncı	4,0-4,6 MPa
Ultrasonik başlık frekansı	48kHz - 120 kHz
Başlık - alt taş mesafesi	~90 mm
Ortalama damlacık çapı	38 μm (48kHz) - 18 μm (120 kHz)
Başlık hızı	50 mm/s (X-Y)
Toplam püskürtülen alan	3727,36 mm ²
Soda kireç cam alanı (Kaplanan Alan)	1976 mm ²

4.3. Yapısal Karakterizasyonlar

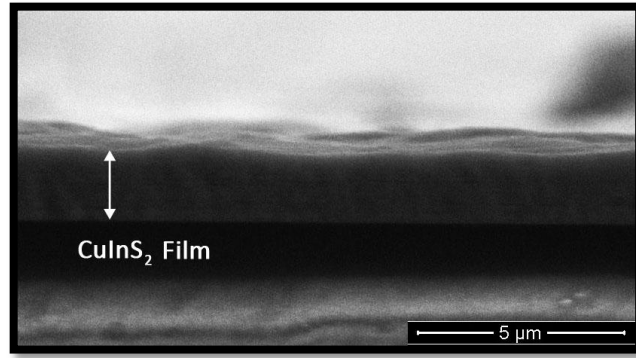
4.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elde edilen CuInS_2 ince filmlerin yüzey morfolojilerinin görüntülenmesi ve kalınlık ölçümleri SEM ile yapılmıştır. SEM görüntüleri 10-15 kV'da 3 μm 'lik bir elektron demetinin örneklerin yüzeyine düşürülmesi ve buradan elde edilen ikincil elektronların detektörde toplanması ile elde edilmiştir. 1000, 10000 ve 40000 büyültmelerde filmlerin yüzey morfolojileri incelenmiştir. Örneklerin görüntü kalitesini artırmak amacı ile görüntülemeden önce 5 nm Au-Pd alaşımı ince bir film tabakası olarak saçtırma tekniği ile kaplanmıştır.



Şekil 4.2. FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektron mikroskobu

Elde edilen filmlerin kalınlıkları ise ara kesit SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Cam alt taşlar üzerine kaplanan filmleri alt taşın uygun geometride kırılması sonucu deforme olmadan kesit görüntüsü sağlamaktadır. Bu yöntem ile elde edilen ölçümlerin en yakın değerlerinin ortalaması alınmış ve filmlerin kalınlıkları tayin edilmiştir. Ölçümler için FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 4.2). Uygun geometrilerde kırılan örnekler dik tutucular üzerine bakır iletken bant ile tutturulup yine daha iyi görüntü alabilmek adına 5 nm Au-Pd alaşımı kaplanmıştır. Şekil 4.3 275 °C alt taş sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filmin kalınlık profilini göstermektedir.



Şekil 4.3. SEM ara kesit yöntemi ile 275 °C alt taş sıcaklığında elde edilen CuInS_2 filmin kalınlık profili.

4.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDAX)

EDAX metodu kantitatif olarak ince filmlerin elementel yapısını açıklamak için kullanılmıştır. Bu yöntemde, X-ışını örnek üzerine düşürülüp temel enerji seviyelerinde bulunan atomların çekirdeğe bağlı iç enerji seviyelerinden birisinden elektron koparılır. Kendi enerji seviyesinden ayrılan elektron arkasında boşaltılmış bir enerji seviyesi bırakır. Bu durumda bir üst enerji seviyesindeki elektron boşaltılmış olan enerji seviyesine geçer. Bu esnada aradaki fark kadar enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Çıkan bu X-ışınlarının detektörde toplanması ile EDAX verileri elde edilmiş olunur. Bu iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı her element için parmak izi niteliği

taşımaktadır. Bu sayede yapıdaki elementlerin varlıkları ve yüzdeleri hakkında bilgi sağlanabilir. EDAX ölçümleri 15 kV hızlandırma voltajında ve 3 µm elektron demet çapı ile daha doğru veriler elde etmek adına 300 µm x 300 µm gibi geniş bir alan taranarak elde edilmiştir. Ölçümler için FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektron mikroskopuna entegre edilmiş EDAX Genesis sistemi kullanılmıştır.

4.3.3. X-Işını Kırınımı Spektroskopisi (XRD)

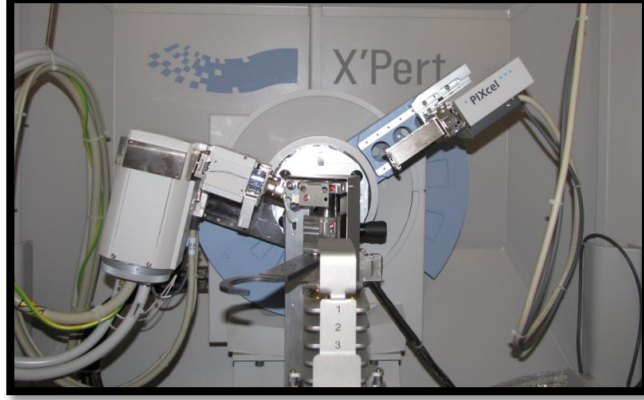
CuInS₂ filmlerin yapısal analizleri XRD metodu ile yapılmıştır. XRD ölçümleri filmlere zarar vermeyen bir yöntem olup kristal yapısı, kristallerin oryantasyonu, kristalit boyutu, yapı kusurları ve film içerisindeki stres hakkında detaylı bilgi sağlar. Elde edilen datalar Joint Council Powder Diffraction (JCPDS) bilgi bankasından elde edilen veriler ile karşılaştırılıp yapılar hakkında bilgi edinilmesi mümkündür. X-ışınımı ölçümleri CuK_α (λ=1.542Å) ışınımı kullanılarak Panalytical, X'pert Pro MPD X-ışınımı spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.4). Ölçümler 2θ = 20-65° aralığında dakikada 2 derece tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınımı profilinden Bragg eşitliği (Eşitlik 4.1) kullanılarak düzlemler arası mesafe *d* hesaplanabilir.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

Burada; θ Bragg açısı, n spektrum sabiti ve λ ise X-ışınının dalga boyudur. XRD verilerinden maksimum şiddeti gösteren pikin 2θ değeri dikkate alınarak filmlerin kristalit boyutları (*D*) Scherrer eşitliği Eşitlik 4.2 yardımı ile belirlenebilir.

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

Burada; λ ise X-ışınının dalga boyunu, β maksimum pik şiddetinin yarısının pik genişliği, θ ise maksimum şiddeti gösteren pikin açısal değeridir.



Şekil 4.4. Panalytical, X'pert Pro MPD X-ışınımı spektroskopisi

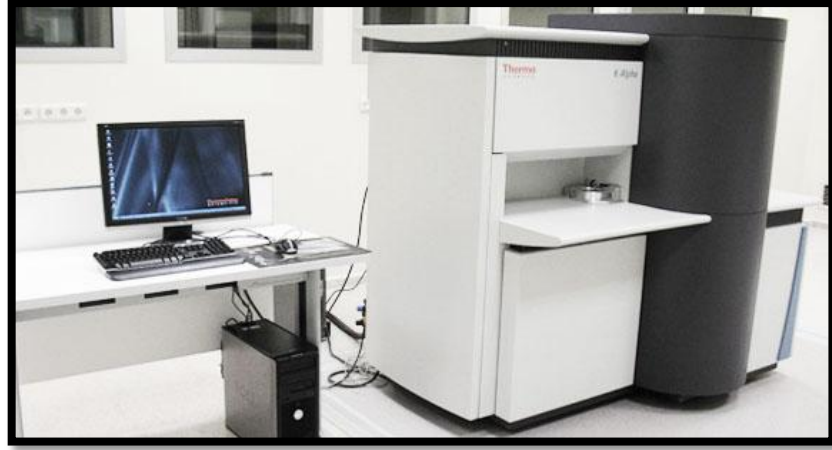
4.3.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS, ince film çalışmalarında kullanılan temel karakterizasyon yöntemlerindedir. Bu teknik filmlerin elementel kompozisyonları hakkında temel bilgi sağlamanın yanı sıra seçilmiş olan elementlerin kimyasal enerji seviyeleri hakkında da bilgi sağlar. XPS ölçümlerin tabakaların yüzeyleri hakkında daha doğru bilgiler sağlarlar. Bu teknikte karakterize edilmek istenen örnek üzerine enerjisi $h\nu$ olan bir elektromanyetik ışına gönderilir. Fotoelektrik etkiden dolayı elektronlar bir kinetik enerji yayımlarlar.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (4.3)$$

Burada; E_B elektronun bir kabuk seviyesine bağlanma enerjisi, ϕ ise örneğin çalışma fonksiyonudur. Çalışma fonksiyonu ise o malzemenin Fermi enerji seviyesi ile vakum enerji seviyesi arasındaki farktır. Buradan elde edilen kinetik enerji gönderilen foton enerjisi bilindiğinden geri kalan enerjidir. Bu enerji değeri de her malzeme için parmak

izi niteliğinde olup bize o malzemenin kimyasal yapısı hakkında kesin bilgiler sağlar. Elde edilen CuInS_2 filmlerin kimyasal yapı karakterizasyonları yüksek performanslı Thermo, K-Alpha - Monochromated XPS spektrometresi ile yapılmıştır (Şekil 4.5). Elektromanyetik ışınım AlK_α X-ışını kaynağından elde edilip $400\mu\text{m}$ 'lik bir ışın demeti çapı kullanılmıştır. Örnekler üzerinde ölçüm alınmadan önce 30 s Ar^+ plazma aşındırması yapılmıştır.



Şekil 4.5. Thermo, K-Alpha - Monochromated XPS spektrometresi

4.4. Optik Karakterizasyonlar

4.4.1. Optik Geçirgenlik

Cam alt taşlar üzerine spreylenmiş ısıtılabilir ergime yöntemi ile elde edilen filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri oda sıcaklığında Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR spektrofotometresi kullanılarak 200-2000 nm dalga boyları aralığında yapılmıştır (Şekil 4.6). Filmlerin optik soğurma katsayıları optik geçirgenlik verilerinden hesaplanmıştır.

Gönderilen fotonun enerjisi ve soğurma katsayısı arasında Eşitlik 4.4'deki gibi bir ilişki vardır.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.4)$$

Burada; A sabit, E_g yarıiletkenin yasak bant aralığı, n ise elektron geçiş türüne göre bir sabiti ifade eder. Direkt geçişli yarıiletkenler için n değeri $\frac{1}{2}$, indirekt geçişli yarıiletkenler için ise 2'dir [73]. CuInS_2 filmlerin optik bant aralıkları $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinin lineer bölgesinde çizilen eğilim çizgisinin x-ksenini kestiği nokta dikkate alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR spektrofotometresi

4.5. Elektriksel Karakterizasyonlar

4.5.1. Yüzey Direnci

Yarıiletkenlerin yüzey dirençlerini ölçmek amacıyla kullanılan 4-noktadan ölçüm yöntemi prensipleri 1958 yılında F.M. Smits tarafından açıklanmıştır [74]. Bu yöntemde yüksek iletkenliğe sahip dört adet prob aralarında s kadar mesafe olacak şekilde yarıiletken üzerine dokundurulur. s mesafesinin değeri genelde 0,5-1,5 mm arasındadır

(Şekil 4.7). Burada filmin kalınlığının s mesafesinden sonsuz küçük olduğu kabul edilir. Sonsuz büyüklükteki bir levhada yüzey direnci logaritmik bir artış gösterir. (+) ve (-) kaynaklar arasındaki potansiyel;

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{I\rho_s}{2\pi} \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (4.5)$$

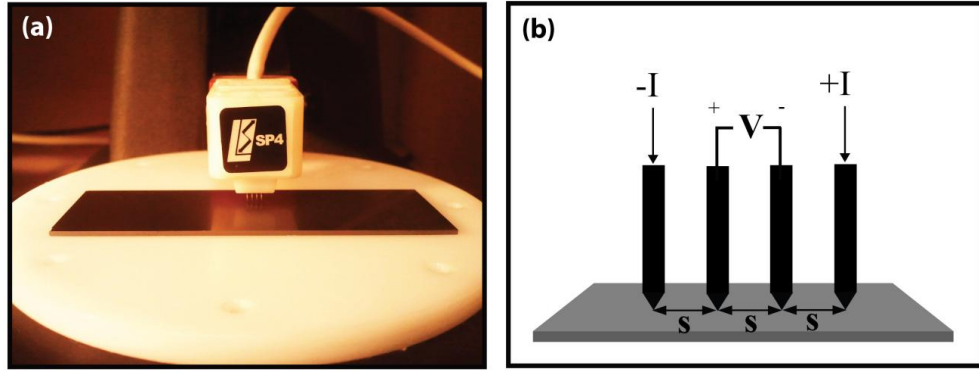
ifadesi ile tanımlanır. Burada; φ potansiyeli, I akım değerini, ρ_s yüzey direncini ve r 'de akım kaynağına olan mesafeyi ifade eder. 4 noktadan ölçüm sisteminde (+) ve (-) noktaları akım uygulanan dış problemleri ifade eder. Bu durumda kalınlığına göre sonsuz uzunlukta kabul edilen yüzey için içeride kalan iki nokta arasındaki potansiyel değeri bütün problemler arasındaki mesafeler eşit olduğu varsayılarak Eşitlik 4.6'da ifade edildiği şekilde olur.

$$\Delta\varphi = V = \frac{I\rho_s}{\pi} \ln 2 \quad (4.6)$$

Bu şekilde yüzey direnci değeri elde edilen akım gerilim değerlerine bağlı olarak Eşitlik 4.7'de olduğu gibi ifade edilir.

$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} = \frac{V}{I} 4,5324... \quad (4.7)$$

CuInS₂ ince filmlerin yüzey dirençleri yukarıda açıklanan teori ve Lucas Lab. S-302 4-noktadan ölçüm sistemi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.7). Akım kaynağı olarak Keithley 2400 I-V Sourcemeter kullanılmış, gerilim değerleri de yine aynı cihaz ile ölçülmüştür.



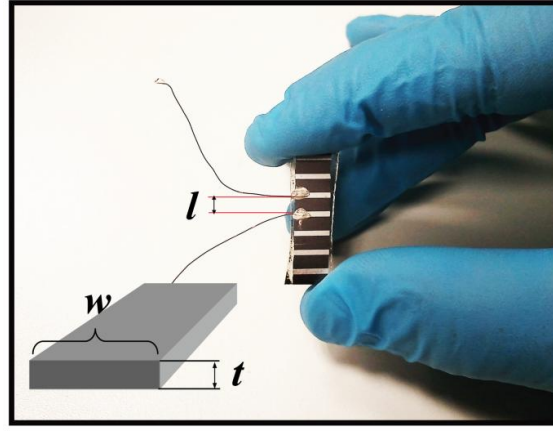
Şekil 4.7. Lucas Lab. S-302 4 noktadan ölçüm probunun a) Görüntüsü, b) Şematik gösterimi

4.5.2. Yığın Özdirenci

Elde edilen filmlerin yığın dirençleri 2-noktadan ölçüm metodu ile yapılmıştır. Filmlerin özdirençleri iyi bilinen Eşitlik 4.8 ile hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{Rwt}{l} \quad (4.8)$$

Burada; ρ özdirenci (Ωm), R direnç değerini (Ω), w filmin kesit genişliği (m), t ise filmin kalınlığıdır (m). Sprey ısıtılma sisteminde hazırlanan örnekler aralarında 2,5 mm boşluk kalacak şekilde saçtırma tekniği ile gümüş şeritler kaplanmıştır (Şekil 4.8). Şeritler üzerine bakır teller gümüş pasta kullanılarak bağlanmıştır. Akım kaynağı olarak Keithley 2400 I-V Sourcemeter kullanılmış, gerilim değerleri de yine aynı cihaz ile ölçülmüştür.



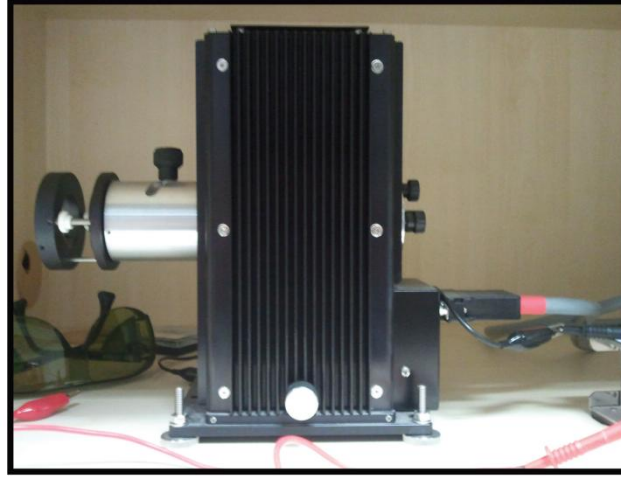
Şekil 4.8. 2 noktadan direnç ölçümü için hazırlanmış CuInS₂ film

4.5.3. Fotohassasiyet Ölçümü (PS)

Fotohassasiyet (PS) yarıiletkenlerin ışığa karşı duyarlılığının bir ifadesidir. Sabit sıcaklıkta karanlıkta ve belirli bir aydınlatma gücünde yarıiletkenler fotoelektrik etki ile farklı akım değerleri üretirler. Bir yarıiletkenin fotohassasiyeti aşağıdaki ifade ile bulunur;

$$PS = \frac{I_L - I_D}{I_D} \quad (4.9)$$

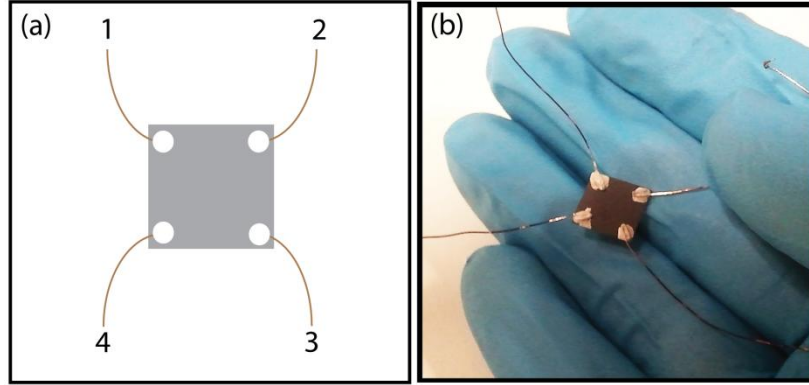
Fotohassasiyet ölçümlerinde I-V ölçümleri Keithley 2400 I-V Sourcemeter akım kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Aydınlık ölçümler için 150W Xenon ark lambaya sahip Lot- Oriel solar simulator kullanılmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Lot- Oriel solar simulator

4.5.4. Hall-Etkisi Ölçümleri

Hall-etkisi ölçümleri örnekler Van der Pauw (VdP) geometrisinde hazırlanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10). Örnekler manyetik alana dik olacak şekilde yerleştirilip akım yine manyetik alana dik olacak şekilde uygulanmıştır. Manyetik alan Walker Magnion Model FFD-4D elektromıknatis kullanılarak üretilmiştir. Ölçüm esnasında manyetik alan şiddeti 1 Tesla olarak sabit tutulmuştur. Manyetik alanın olmadığı durumda VdP geometrisinde hazırlanan örneklerin 1-3 uçlarına akım uygulanıp 2-4 uçlarından gerilim ölçülmüş ve buradan direnç değeri ($R_x=(V_4-V_2)/I$) hesaplanmıştır. Daha sonra (+) yönde manyetik alan uygulanıp tekrar ölçüm alınmış ve buradan da direnç değeri $R_x^l=(V_4-V_2)/I$ hesaplanmıştır. İki durumda elde edilen dirençlerin farkı ($\Delta R_x=R_x-R_x^l$)'dir. Daha sonra ölçüm tam tersi yönde gerçekleştirilip ($\Delta R_y=R_y-R_y^l$) hesaplanmıştır. Potansiyel değişimleri Keithley 619 multimetre ile yapılmıştır.



Şekil 4.10. Van Der Pauw geometrisinde hazırlanan örneklerin a) Uçlarının gösterimi, b) Gerçek görüntüsü

Hall katsayısı (R_H) bu iki parametreyi kullanarak Eşitlik 4.10 ile hesaplanmıştır.

$$R_H = \frac{(\Delta R_x + \Delta R_y)}{2} \left(\frac{B}{I} \right) \quad (4.10)$$

Burada B manyetik alan şiddeti, t film kalınlığıdır. p-tipi bir yarıiletken için taşıyıcı yoğunluğu (p) Eşitlik 4.11 ile hesaplanır.

$$p = \frac{I}{eR_H} \quad (4.11)$$

Burada e bir elektronu yükü olup değeri $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C'dur. Bir yarıiletkenin mobilité (μ) değeri ise Eşitlik 4.12 ile hesaplanır.

$$\mu = \frac{\sigma}{pe} \quad (4.12)$$

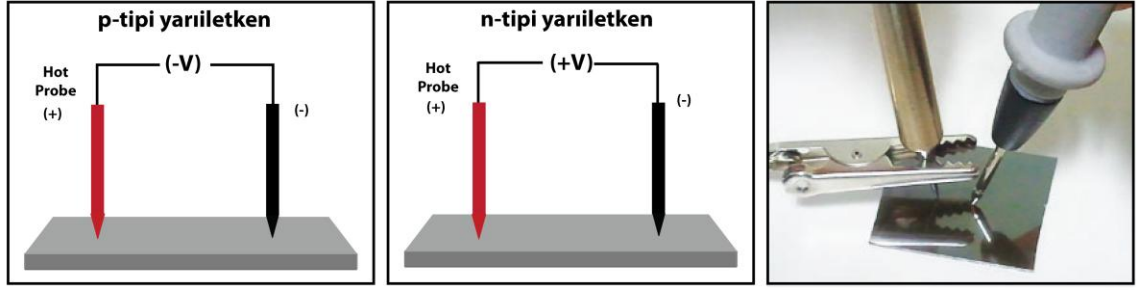
Burada σ iletkenliği ifade etmektedir.

4.5.5. Sıcaklık Bağımlı İletkenlik Ölçümü

Elde edilen CuInS_2 absorblayıcı filmlerin genel elektriksel iletim mekanizmalarının açıklanabilmesi için sıcaklık bağımlı iletkenlik çalışmaları yapılmıştır. Sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümleri Janis Liquid Nitrogen VPF serisi kriyostat kullanılarak 100 K-300 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Gerilim kaynağı olarak Keithley 2001 Multimetre kullanılmıştır, akım ölçümleri ise Keithley 2400 Sourceter kullanılarak yapılmıştır. Yapılan ölçümlerin otomatik kontrolü LabVIEW® programı yardımıyla yapılmıştır. Fotoiletkenlik ölçümlerinde kullanılan örnekler üzerlerine aralarında ~2,5 mm mesafe bulunan Ag şeritler saçırma tekniği ile kaplanmış ve bakır iletken teller gümüş pasta ile yapıştırılmıştır (Şekil 4.8). Elde edilen veriler kullanılarak $\ln\sigma - 1000/T$ grafikleri üzerinden aktivasyon enerjisi değerleri tespit edilmiştir. $\log I_{pc} - \log\Phi$, $\ln(\sigma T^{1/2}) - 1/T^{1/4}$ grafikleri çizilerek CuInS_2 filmlerin elektro-optik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

4.5.6. Sıcak Prob Tekniği

Sıcak prob tekniği yarıiletkenlerin çoğunluk yük taşıyıcılarının türünü belirlemek için kullanılan çok basit bir yöntemdir. Şekil 4.11'de gösterildiği üzere biri diğerinden yaklaşık olarak 100 °C daha sıcak olan iki prob yarıiletkenle temas ettirildiğinde iki prob arasında bir potansiyel fark okunur. Sıcak prob (+) kutupta, soğuk prob (-) kutupta olduğu durumda voltmetre üzerinde okunan değer negatif ise bu yarıiletkenin p-tipi olduğu anlamına gelir. Eğer okunan değer pozitif ise bu durumda ölçümü alınan yarıiletken n-tipidir.



Şekil 4.11. Sıcak prob tekniğinin şematik gösterimi

Sıcak probun temas ettiği noktada termal aktivasyondan dolayı elektronlar daha fazla enerjiye sahip olacaktır. Bu durumda sıcaklık gradyenti boyunca elektronlar sıcak probdan uzaklaşma eğiliminde olacaktır. Bu durumda sıcak probdan uzaklaşan elektronlar arkasında boşluk bırakacaktır ve sıcak probun olduğu nokta (+) yüklü hale gelecektir. Soğuk prob ise sıcak probdan uzaklaşan elektronları toplayacağı için (-) yüklü hale geçecektir. Eğer yarıiletken p-tipi ise pozitif yüklü boşluklar asıl yük taşıyıcısı durumunda olur ve bu durumda negatif voltaj oluşturur.

5. SİSTEM PARAMETRELERİNİN CuInS_2 FİLM ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

5.1. Kalınlık (Çözelti Miktarının) Etkisi

5.1.1. Giriş

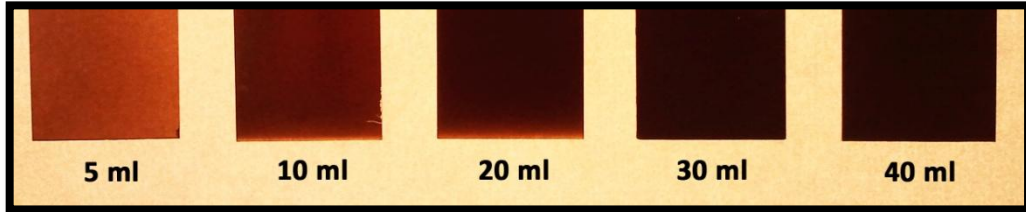
Sprey ısıtılma sistemlerinde her bir kaplama prosesinde, alt taş üzerinde büyütülebilen filmlerin kalınlığı morfolojik, yapısal, elektriksel ve optik özellikler açısından bilinmesi gereken önemli bir parametredir. Film kalınlığını kontrol edebilmek için çözelti miktarı değiştirilebilir. Ancak film kalınlığı belirli bir değerin üzerine çıktığında filmler yüzeyden soyulmaya başlayacaktır. Buna ek olarak filmlerin yeterli derecede kristallenmeleri için belirli bir kritik kalınlık değerine ulaşması gerekmektedir. Bu durumda istenilen yapısal, elektriksel ve optik özellikleri veren optimum film kalınlığının tespit edilmesi gerekmektedir. Konu ile ilgili olarak daha önce Toshihiro Ryo ve ark. çözelti miktarını 20 ml'den 100 ml'ye değiştirerek elde ettikleri CuInS_2 filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini incelemiştirlerdir. Bu çalışmada optimum çözelti miktarı 30 ml olarak belirlenmiştir. Bunun yanısıra, 40 ml çözelti miktarından sonra filmlerin kalınlığı kritik değerin üzerine çıktığından tabakalanmalar oluştuğu ve filmlerin döküldüğü rapor edilmiştir [75].

Sunulan çalışmada, farklı film kalınlıkları elde edebilmek amacıyla çözelti miktarı 5 ml'den 40 ml'ye kadar ($26 \times 76 \text{ mm}^2$ alan için) değiştirilmiş ve farklı miktarlardaki solüsyon tüketiminin filmlerin morfolojik, yapısal, elektriksel ve optik özellikler üzerindeki etkileri incelenerek optimum film kalınlığı tespit edilmiştir. CuInS_2 ince filmler sabit alt taş sıcaklığında ($350 \text{ }^\circ\text{C}$), Cu, In ve S derişimleri sırasıyla 3,33, 3,33 ve 10,00 mM olacak şekilde ve 1,5 ml/dk çözelti akış hızı ile elde edilmiştir. Kaplama prosesleri bittikten sonra filmler ısıtıcı plaka üzerinde oda sıcaklığına ulaşana kadar bekletilmiştir. Hazırlanmış olan çözeltilerin pH'ı 2,8'dir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot, 4,6 MPa sabit basınçta tutularak çözelti alttaş üzerine yönlendirilmiştir.

Kaplanması hedeflenen malzeme miktarına bağı olarak kaplama süreleri 25 dk ile 90 dk arasında değişmektedir. Bölüm 4’de de açıklandığı üzere ultrasonik darbe etkili başlıklarda farklı frekanslarda farklı damlacık boyutları elde edilmektedir. Bu durumun film özellikleri üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Bu sebeple deneyler 48 kHz ve 120 kHz ultrasonik darbe etkili başlıklar için tekrarlanarak başlık frekansının da etkisi karşılaştırmalı olarak bu bölümde incelenmiştir.

5.1.2. Yapısal Özellikler

Bu çalışmada, CuInS_2 filmler cam alt taşlar üzerinde düşük çözelti tüketimi ile başarılı bir şekilde büyütülmüş olup CuInS_2 filmlerde bir deformasyon oluşumu gözlemlenmemiştir. Şekil 5.1 farklı çözelti miktarları kullanılarak elde edilen CuInS_2 filmlere ait fotoğraftır. Bu fotoğraftan da anlaşılacağı üzere solüsyon miktarı arttıkça daha kalın dolayısıyla daha koyu renkli filmler elde edilmiştir.



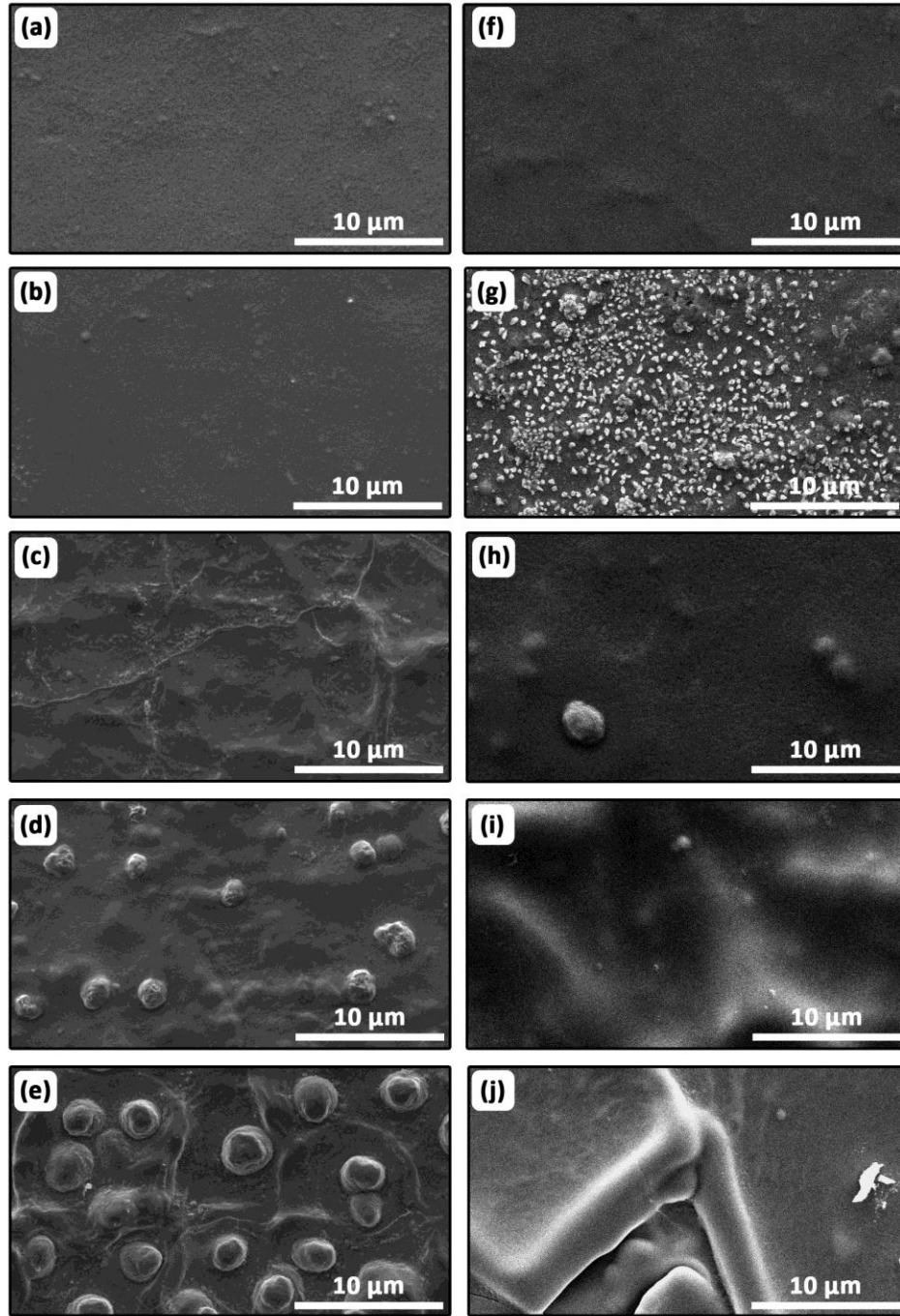
Şekil 5.1. Soda-kireç mikroskop camları üzerine 120 kHz başlık ile farklı çözelti miktarları kullanılarak elde edilen filmlerin görüntüleri

Filmlerin yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Şekil 5.2 farklı çözelti miktarları ve püskürtücü başlıklar kullanılarak elde edilen CuInS_2 filmlerin yüzey morfolojilerini göstermektedir. 120 kHz başlık kullanılan örneklerde çözelti miktarından bağımsız olarak çatlak ya da yüzey boşlukları saptanmamıştır ve ayrıca filmler tüm solüsyon miktarlarında iyi tutunma göstermişlerdir. Öte yandan, 48 kHz başlık kullanılarak elde

edilen filmlerde 30 ml'den sonra alt taş üzerinden soyulmalar gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi 48 kHz başlık kullanıldığında malzeme depolama hızının artması sonucu kritik kalınlık değerine daha az çözelti miktarı ile ulaşılması olarak açıklanabilir. Su damlacığının küre formunda olduğu kabul edilirse, 48 kHz'lık başlık ile ortalama 38 μm 'lik çapa sahip damlacıklar elde ediliyorken 120 kHz'lık başlıklarda ortalama 18 μm 'lik damlacıklar elde edilmektedir.

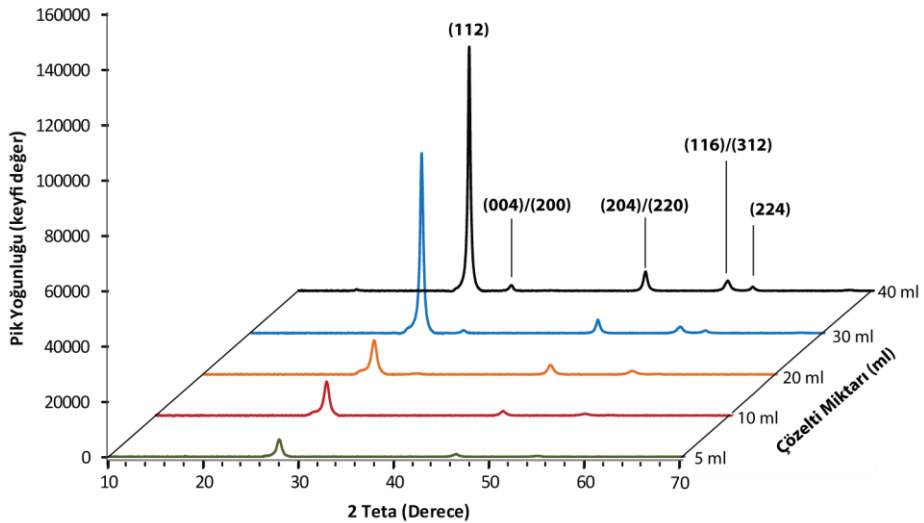
Çözelti akış hızı her iki çalışmada da sabit olmasına rağmen küre şeklindeki 38 μm 'lik damlacıkların hacim/yüzey oranı daha büyük olduğundan daha az sıvı kaybederek yüzeye ulaşmaktadır. Bu durum daha fazla çökeltinin yüzeyde birikmesi anlamına gelmektedir. Bu sebeple 48 kHz başlık kullanılarak elde edilen filmler aynı çözelti miktarlarında 120 kHz başlık kullanılarak elde edilenlerden daha kalındır (Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2).

48 kHz başlık kullanılarak elde edilen filmlerin yüzeylerinde topaklanmalar belirgin değil iken 120 kHz başlık ile 30 ml ve 40 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmlerin yüzeylerinde küresel yapılar gözlemlenmiştir. Bu yapıların büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğü çözelti miktarı arttıkça da artmaktadır. EDAX sonuçlarına göre bu bölgelerin kimyasal yapıları düz olan bölgelere göre farklılık göstermektedir. Topaklanmış alanlarda Cu atomik yüzdesinin diğer bölgelere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak bu yapıların Cu_xS fazları olduğu söylenebilir. Benzer şekilde yüzeyde Cu_xS fazlarının oluşumu Scherer ve ark. tarafından ko-evaporasyon yöntemi ile büyütülen CuInS_2 ince filmler için rapor edilmiştir [76] . Filmlerin kalınlıkları kesitlerinden alınan SEM görüntüleri ile belirlenmiş olup beklendiği üzere film kalınlıkları çözelti miktarının artması ile artmaktadır. Kullanılan çözelti miktarındaki artışa paralel olarak film kalınlığı değerleri de 0,28 μm 'den 2,25 μm 'ye kadar artış eğilimindedir.

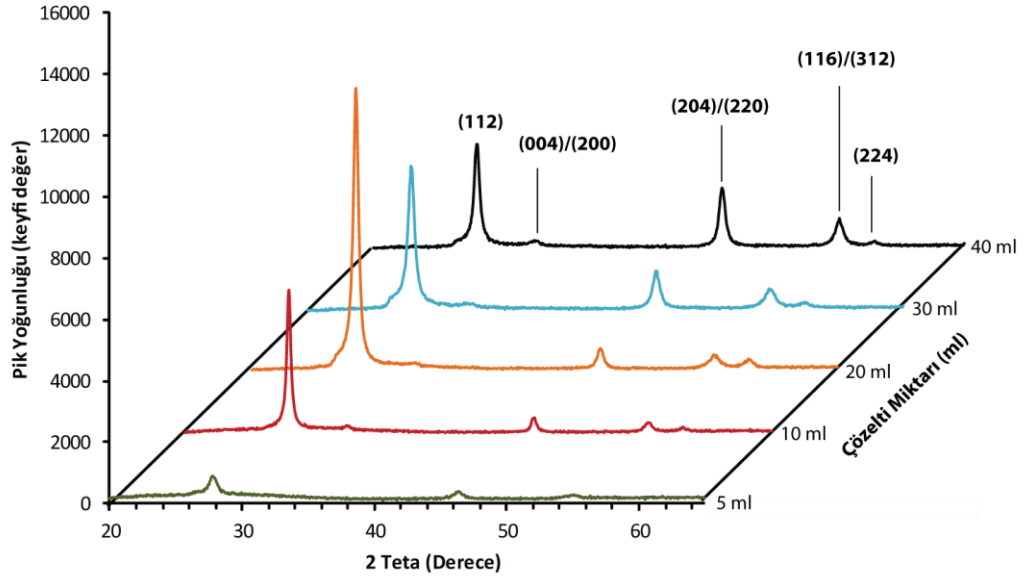


Şekil 5.2. a) 5 ml, b) 10ml, c) 20 ml, d) 30 ml, e) 40 ml çözelti kullanılarak 120 kHz başlık ile, f) 5 ml, g) 10ml, h) 20 ml, i) 30 ml, j) 40 ml çözelti kullanılarak 48 kHz başlık ile elde edilen filmlerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri

Filmlerin kristal yapılarını incelemek üzere XRD yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen XRD sonuçları tüm filmlerin, çözelti miktarından ve başlık frekansından bağımsız olarak kalkopirit yapıda olduğunu göstermiştir (JCPDS no. 27-159). Şekil 5.3’de gösterildiği üzere 120 kHz başlık ile kaplanan tüm filmler $27,9^\circ$ (2θ) ve $46,3^\circ$ (2θ)’de olmak üzere iki temel pik göstermişlerdir. Bunlara ek olarak 20, 30 ve 40 ml solüsyon kullanılarak oluşturulan filmlerde $32,3^\circ$ (2θ) ve $54,6^\circ$ (2θ) ‘de yan pikler tespit edilmiştir. Bu yan pikler hem kalkopirit CuInS_2 hem de Cu_xS yapılarının pikleri ile uyuşmaktadır (JCPDS no. 06-0454). EDAX verileri ile birlikte incelendiğinde bu yan piklerin Cu_xS fazına ait oldukları düşünülebilir. Buna ek olarak, çözelti miktarı arttıkça filmlerin kristalinitelerinin de arttığı saptanmıştır. Yüksek dereceli kristallenmelerin sebebi çözelti miktarına bağlı olarak kalınlık miktarının artması ve proses süresinin uzaması sonucu filmlerin daha fazla ısıya maruz kalması olabilir. 48 kHz başlık kullanılarak elde edilen filmlerde ise maksimum pik yoğunluğu 20 ml’lik çözeltinin kullanıldığı örnekte gözlemlenmiştir (Şekil 5.4). 48 kHz başlık için, 20 ml çözelti miktarına kadar pik yoğunluğu artış göstermişse de bu değerden sonra film formasyonunda yaşanan problemler kristaliniteleri olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 5.3. 120 kHz başlık ile farklı çözelti miktarlarında kaplanan filmlerin XRD spektrası



Şekil 5.4. 48 kHz başlık ile farklı çözelti miktarlarında kaplanan filmlerin XRD spektrası

CuInS₂ filmlerin kristalit boyutları 27,9° (2θ)' de gözlemlenen karakteristik CuInS₂ kalkopirit piki esas alınarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda sıklıkla başvurulan Debye-Scherrer formülü kullanılmıştır (Eşitlik 4.2). 120 kHz başlık ile elde edilen filmler için genel eğilim çözelti miktarı arttıkça pik değerinin büyüklüğü ve ortalama kristalit boyutunun artması şeklindedir (Çizelge 5.1). Burada altının çizilmesi gereken bir konu, filmlerin nano kristal yapıda özellik göstermesine rağmen pik yoğunluklarının daha önce rapor edilen çalışmalardan daha yüksek olduğudur [77]. 120 kHz başlık ile elde edilen filmler için kristalit boyutlarının hesaplanan değerleri 12,37 ile 26,72 nm arasında değişmektedir.

Çizelge 5.1. 120 kHz başlık ile elde edilen CuInS₂ filmlerin bazı yapısal, elektriksel ve optik özellikleri

Çözelti Miktarı (ml)	Film Kalınlığı (µm)	E _g (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	(112) Pik Değerinin Büyüklüğü (k.d.)	Yığın Direnci (Ωm)	Fotohassasiyet [(I _L -I _D)/I _D]
5	0,28	2,85	13,63	6373	0,52	0,4
10	0,68	2,70	12,70	12600	2,96	1,0
20	1,27	1,45	12,37	12378	2,80	0,9
30	1,95	1,38	20,77	64901	3,47	1,5
40	2,25	1,40	26,72	88361	3,42	1,2

48 kHz başlık kullanılarak elde edilen filmler için ise kristalit boyutları 120 kHz 'e kıyasla daha küçük olup 3,53 nm ile 23,13 nm arasında değişmektedir. 48 kHz başlık için maksimum kristalit boyutu 10 ml'lik çözelti miktarı ile elde edilen filmlerde gözlemlenmiştir (Çizelge 5.2). Bu veriler daha önce rapor edilen ve spreysel yöntemle kaplanmış olan CuInS₂ filmlerle büyük uyum içerisindedir [78]. Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen en büyük kristalit büyüklüğü 26,72 nm olup bu değer 120 kHz başlık ile 40 ml çözelti kullanılarak büyütülen filmler için elde edilmiştir.

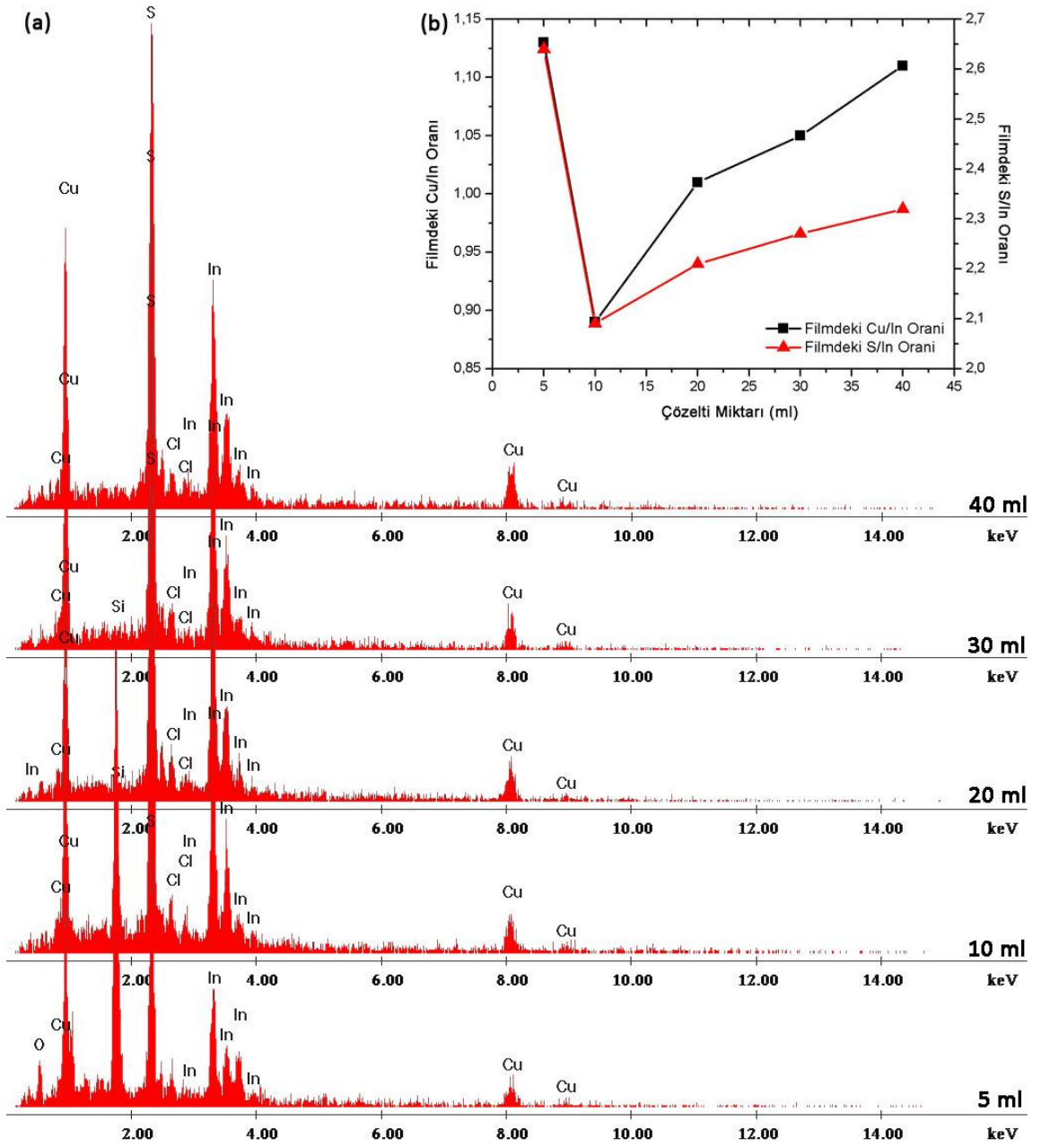
Çizelge 5.2. 48 kHz başlık ile elde edilen CuInS₂ filmlerin bazı yapısal, elektriksel ve optik özellikleri

Çözelti Miktarı (ml)	Film Kalınlığı (µm)	E _g (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	(112) Pik Değerinin Büyüklüğü (k.d.)	Yığın Direnci (Ωm)	Fotohassasiyet [(I _L -I _D)/I _D]
5	0,36	2,76	3,53	1078,67	1,55 x10 ⁻¹	0,14
10	0,74	2,42	23,13	4949,33	6,46 x10 ⁻³	0,05
20	1,15	1,43	17,89	9544,00	6,24 x10 ⁻¹	0,38
30	2,64	1,33	13,40	4976,67	7,39 x10 ⁻²	0,23
40	3,16	1,30	13,04	3693,33	1,32 x10 ⁻¹	0,35

CuInS₂ filmlerin kimyasal kompozisyonları EDAX yöntemi ile belirlenmiştir (Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4). 120 kHz başlık ile elde edilen filmler için EDAX verileri iki farklı bölgeden alınan ölçümlerin ortalamasıdır ve bu verilere göre tüm kaplanan filmler Sülfür (S) zengini yapıdadır ve % 4,6'ya (atomik yüzde) kadar Klor (Cl) kontaminasyonu içermektedir. Cl kontaminasyonu çözelti içerisinde kullanılan klor esaslı metal tuzlarından kaynaklanmaktadır. Bunların yanısıra, 10 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmler In zengini olarak tespit edilmiştir. Şekil5.5'de 120 kHz başlık ile farklı çözelti miktarlarında kaplanan filmlerin EDAX spektraları görülmektedir. Elde edilen filmlerin Cu, In ve S atomik yüzdelerinde solüsyon miktarına bağlı olarak bazı değişkenlikler gözlemlense de genel eğilim olarak büyüttüğümüz tüm filmlerde hedeflenen 1:1:2 değerine oldukça yakın değerlere ulaşılmıştır. Hedeflenen stokiyometrinin elde edilmesi tüm film özellikleri açısından önemli olmakla birlikte özellikle filmlerin elektriksel performansları üzerinde stokiyometri ve moleküleritinin baskın etkisinin olduğu bilinmektedir [79].

Çizelge 5.3. 120 kHz başlık ile kaplanan CuInS₂ ince filmlerin EDAX verileri

Çözelti Miktarı (ml)	Cu (At %)	In (At %)	S (At %)	Cl (At %)	Si (At %)	Cu/In Oranı	S/In Oranı
5	13,3	11,7	30,9	-	44,1	1,13	2,64
10	19,9	22,3	46,5	2,5	8,8	0,89	2,09
20	23,1	22,8	50,3	3,9	-	1,01	2,21
30	23,1	22,1	50,2	4,6	-	1,05	2,27
40	24,0	21,7	50,3	4,0	-	1,11	2,32



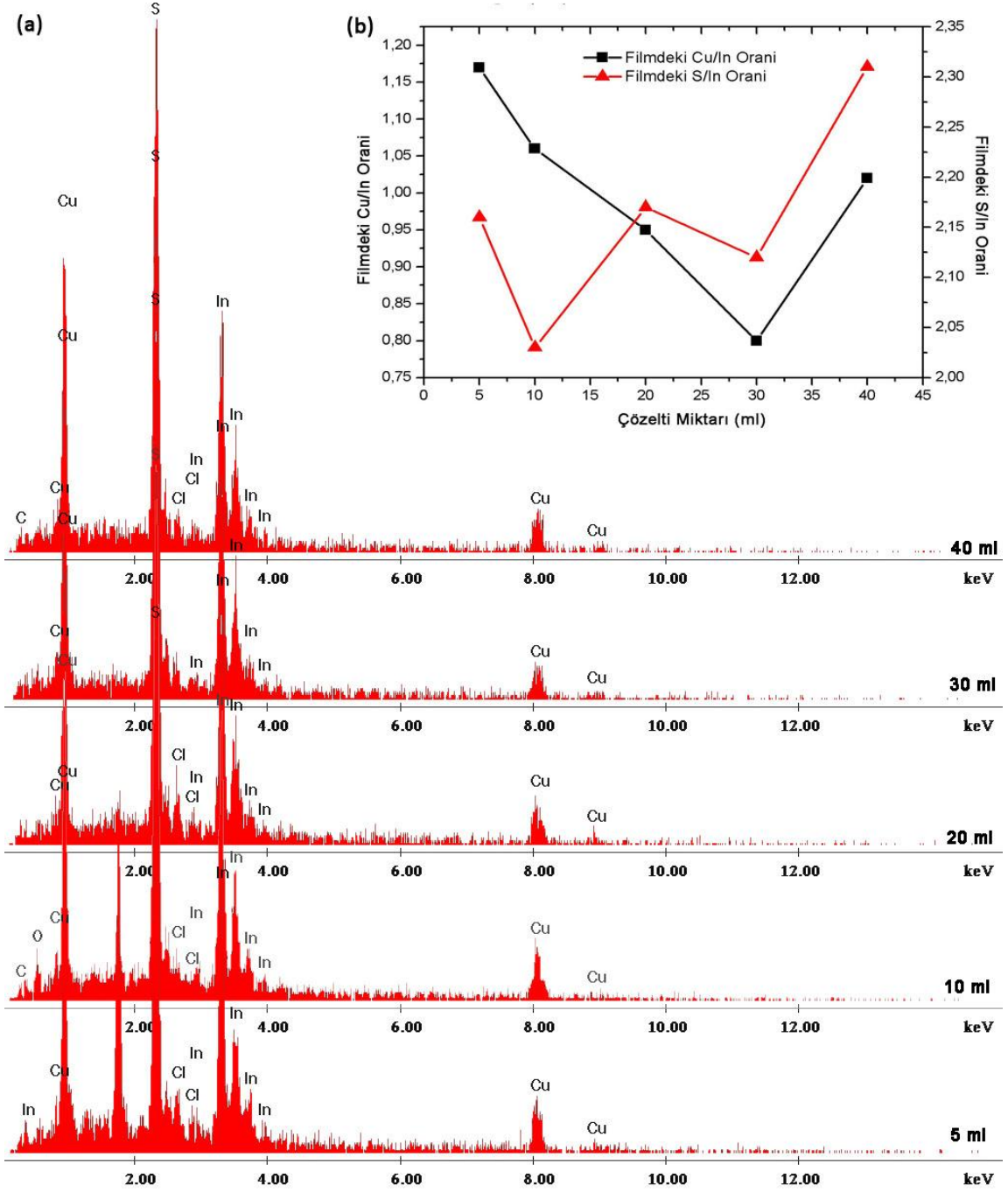
Şekil 5.5. 120 kHz başlık ile kaplanan CuInS_2 ince filmlerin a) EDAX spektrası, b) Çözelti miktarı ile filmdeki Cu/In, S/In oranlarının değişimi

48 kHz başlık kullanılarak elde edilen filmlerde genel eğilim olarak çözelti miktarı arttıkça yapıdaki Cu/In oranı azalmaktadır. Bu bağlamda, 20 ml ve 30 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmler In zengini bir yapıya sahiptir. Ayrıca elde edilen filmlerin tamamı S zengini karakter göstermiştir. Burada hedeflenen Cu/In/S=1/1/2 oranına en yakın örnek 10 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmidir.

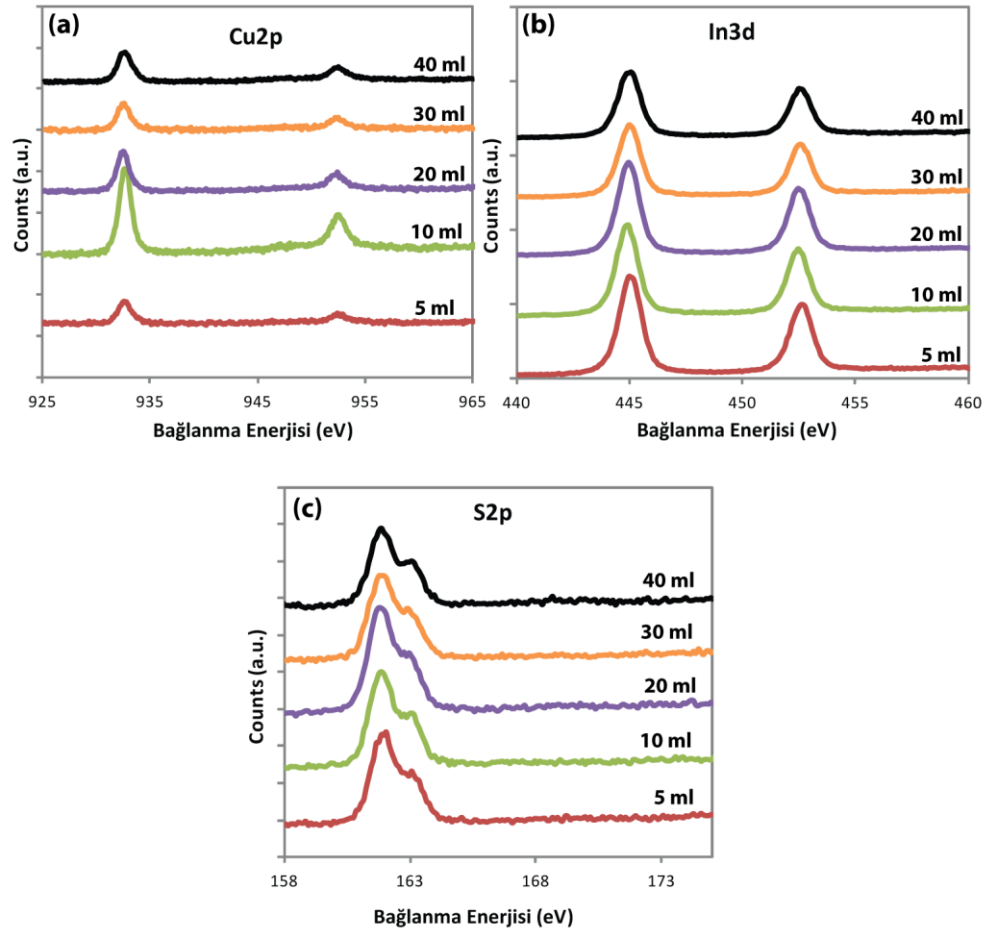
Çizelge 5.4. 48 kHz başlık ile kaplanan CuInS₂ ince filmlerin EDAX verileri

Çözelti Miktarı (ml)	C (At %)	O (At %)	S (At %)	Cl (At %)	In (At %)	Cu (At %)	Cu/In Oranı	S/In Oranı
5	0,00	0,00	46,98	5,76	21,76	25,5	1,17	2,16
10	13,98	19,49	31,74	2,50	15,64	16,65	1,06	2,03
20	0,00	0,00	49,91	5,28	23,03	21,78	0,95	2,17
30	0,00	0,00	54,16	0,00	25,51	20,33	0,80	2,12
40	26,44	0,00	38,15	2,13	16,50	16,79	1,02	2,31

120 kHz başlık ile elde edilen CuInS₂ filmlerin kimyasal yapıları XPS ile detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 5.7 kaplanan filmlerin Cu2p_{3/2}, In3d_{5/2} and S2p enerji seviyelerini göstermektedir, 350 C°de ve Cu/In/S=1/1/3 stokiyometrisinde farklı çözelti miktarlarında kaplanan filmler için bağlanma enerjileri Cu2p_{3/2}, Cu2p_{1/2}, In3d_{5/2}, In3d_{3/2} ve S2p için sırasıyla 932,5, 952,6, 444,9, 452,5, 161,9 eV'dir. Tespit edilen bağlanma enerjileri spreylere ile elde edilmiş literatürde rapor edilen değerlerle benzerlik göstermektedir [80]. Buna ek olarak 530 eV civarında gözlenen pik oksijen bağlı metallere ait karakteristik piklerle benzerlik göstermektedir ki bu durum filmlerin yapısındaki In₂O₃ yapısını işaret etmektedir [81]. Ayrıca hem indiyum hem de oksijen piklerinin şiddeti çözelti miktarı arttıkça azalmaktadır ki bu durum In₂O₃ fazının çözelti miktarı arttıkça azalması anlamına gelmektedir.



Şekil 5.6. 48 kHz başlık ile kaplanan CuInS_2 ince filmlerin a) EDAX spektrası, b) Çözelti miktarı ile filmdeki Cu/In, S/In oranlarının değişimi

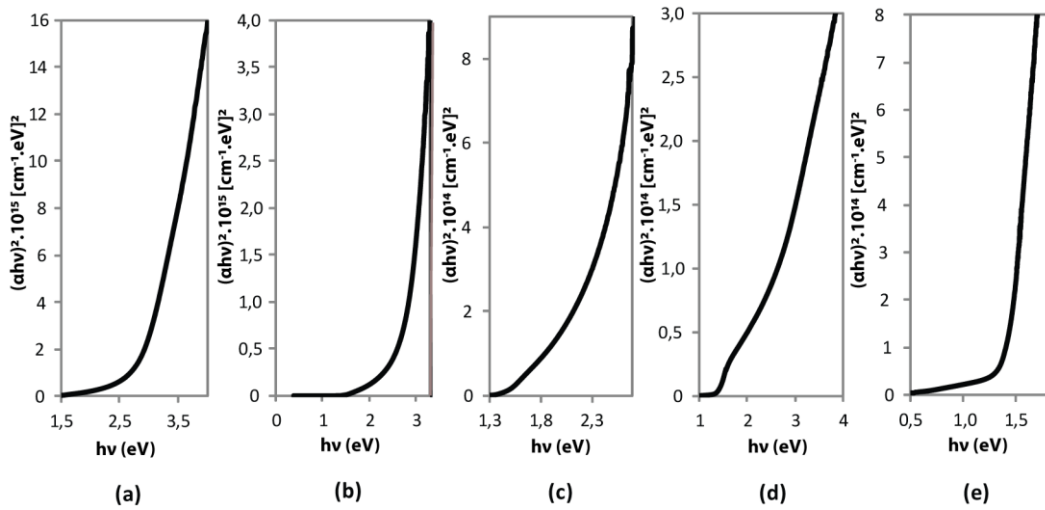


Şekil 5.7. 120 kHz başlık ile kaplanan CuInS₂ filmlerin (a) Cu2p, (b) In3d, (c) S2p enerji seviyelerinin XPS spektraları

5.1.3. Optik Özellikler

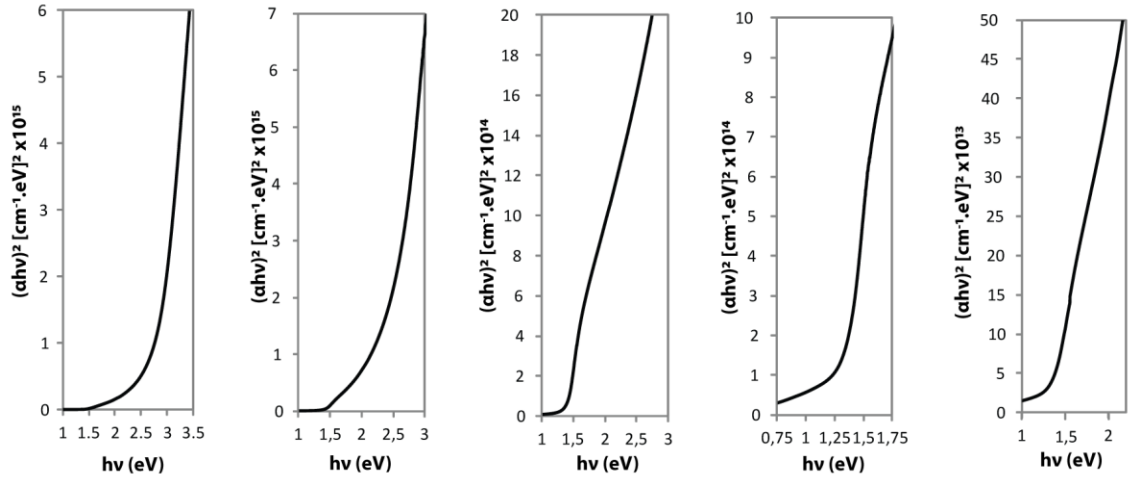
Sprey ısıtılma yöntemi ile farklı çözelti miktarlarında 120 kHz ve 48 kHz frekansta başlıklar kullanılarak elde edilen filmlerin yasak bant aralığı değerleri sırasıyla Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de raporlanmıştır. Direkt band geçişine sahip yarıiletkenler için absorpsiyon katsayısına bağlı olarak bant aralığı Eşitlik 4.4 ile hesaplanmıştır. 120 kHz başlık ile elde edilen CuInS₂ filmlerin foton enerjisine karşılık $(\alpha h\nu)^2$ grafiğinde eğilim

çizgilerinin foton enerjisi eksenin kestirilmesi ile elde edilen bant aralığı değerlerine göre, başlık frekansından bağımsız olarak çözelti miktarı arttıkça bant aralığı azalmaktadır (Şekil 5.8). 20 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmler için 120 kHz başlık için $E_g = 1,45$ eV, 48 kHz için $E_g = 1,43$ eV değeri kaydedilmiştir. Bu değerler yığın haldeki CuInS_2 için rapor edilen optimum değer olan 1,53 eV'a çok yakındır.



Şekil 5.8.120 kHz başlık ile elde edilen CuInS_2 filmlerin a) 5 ml, b) 10ml, c) 20 ml, d) 30 ml, e) 40 ml çözelti miktarları için $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri

Elde edilen CuInS_2 filmler için absorpsiyon katsayıları ve yasak bant aralığı değerlerinin her ikisi de filmlerin optik geçirgenlik değerleri üzerinden tespit edilmiştir. 10, 20 ve 30 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmlerin absorpsiyon değerleri 980-1000 nm dalga boylarından başlamak suretiyle yaklaşık 10^5 cm^{-1} mertebesindedir. Bu değerler elde edilen filmlerin fotovoltaik uygulamaları için iyi bir aday olduğunu göstermektedir [82].



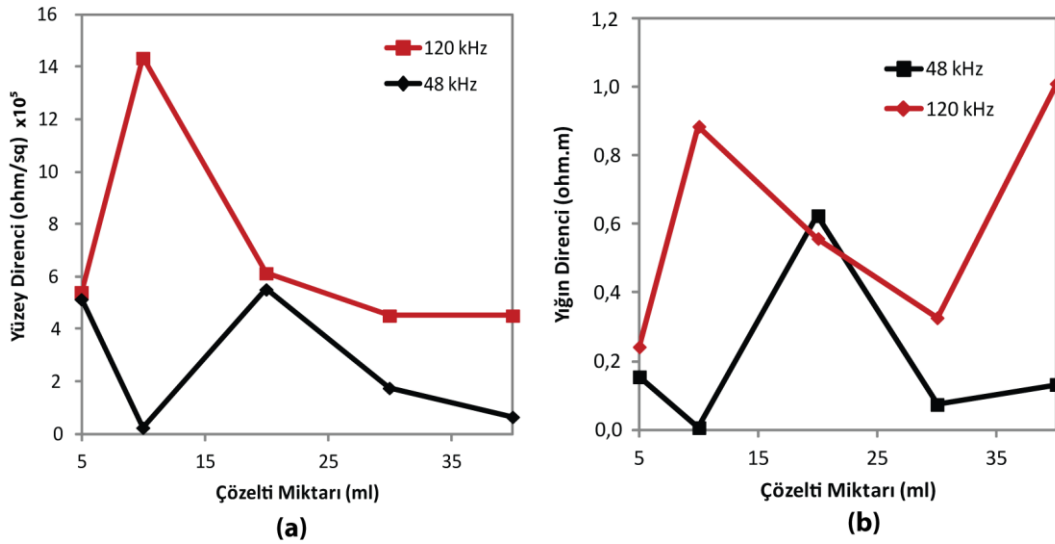
Şekil 5.9. 48 kHz başlık ile elde edilen CuInS₂ filmlerin a) 5 ml, b) 10ml, c) 20 ml, d) 30 ml, e) 40 ml çözelti miktarları için $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri

5.1.4. Elektriksel Özellikler

CuInS₂ filmlerin yüzey direnci ölçümleri 4-noktadan ölçüm tekniği ile yapılmış ve bu değerler Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de verilmiştir. Başlık frekansından bağımsız olarak yüzey dirençleri için genel eğilim çözelti miktarı arttıkça azalma yönündedir. 120 kHz başlık ile 10 ml çözelti kullanılarak elde edilen film yüksek yüzey direnci değeri göstermiştir. Bu durumun sebebi EDAX verileri dikkate alındığında 10 ml solüsyon kullanılarak üretilen filmlerin In zengini yapıda olması olabilir. Benzer bir durum Tiwari ve ark. tarafından da rapor edilmiştir [79]. 10 ml çözelti kullanılarak elde edilen film haricindeki diğer tüm filmlerdeki Cu/In oranı dikkate alındığında Cu zengini bir yapı elde edildiği saptanmıştır. Bu sebepten dolayı üretilen CuInS₂ filmlerin karanlık ortamda yapılan I-V ölçümlerinde düşük direnç gözlenmiştir.

Elde edilen filmlerin yığın direnç ölçümleri ise 2-noktadan ölçüm tekniği ile yapılmış ve bu değerler Eşitlik 4.8 ile hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin yığın dirençleri, çözelti

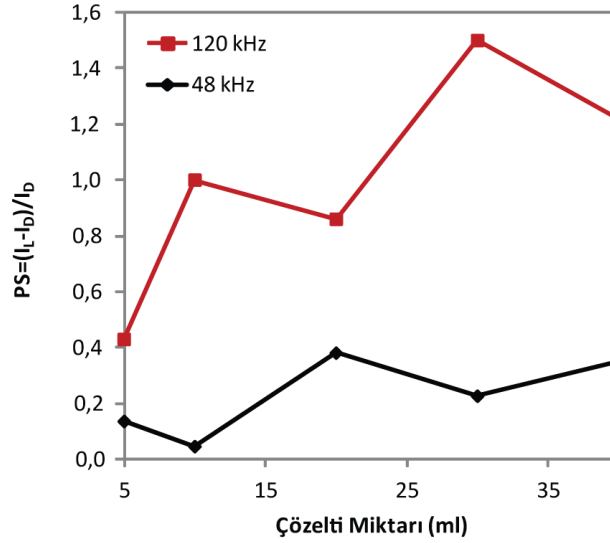
miktarı arttıkça azalmaktadır (Şekil 5.10). Bu durum kalın filmlerin yüksek kristallenme derecelerinden kaynaklanmaktadır. Kalın filmlerde düşük dirençlerin elde edilmesinin bir diğer sebebi de yüzeye difüz etmiş ve iletkenliği yüksek olan Cu_xS yapılarından kaynaklanmaktadır. Reaktif saçıma tekniği ile elde edilmiş CuInS_2 filmlerin yüzey dirençlerinin 0,1 ve 100 ohm/m değerleri arasında değiştiği bilinmektedir [25]. Bu değerler göz önüne alındığında burada raporlanan öz direnç değerleri standart CuInS_2 filmler ile uyum göstermektedir. Farklı çözelti miktarlarında farklı frekanstaki başlıklarla spray ısıl ergime yöntemi ile elde edilen CuInS_2 filmlerin yarıiletken türü sıcak prob tekniği ile belirlenmiş olup tüm filmler p-tipi yarıiletken özellik göstermiştir.



Şekil 5.10. Kullanılan çözelti miktarı ile a) Yüzey direnci, b) Yığın direnci değerlerinin değişimi

Fotohassasiyet (PS) ölçümleri yine 2-noktadan kontak metodu ile gerçekleştirilmiştir, Fotohassasiyet değerleri Eşitlik 4.9 kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.11 her iki başlık için de karşılaştırmalı olarak fotohassasiyet değerlerinin çözelti miktarı ile değişimini ifade etmektedir. Hesaplamalara göre, 120 kHz'lik başlık için maksimum fotohassasiyet

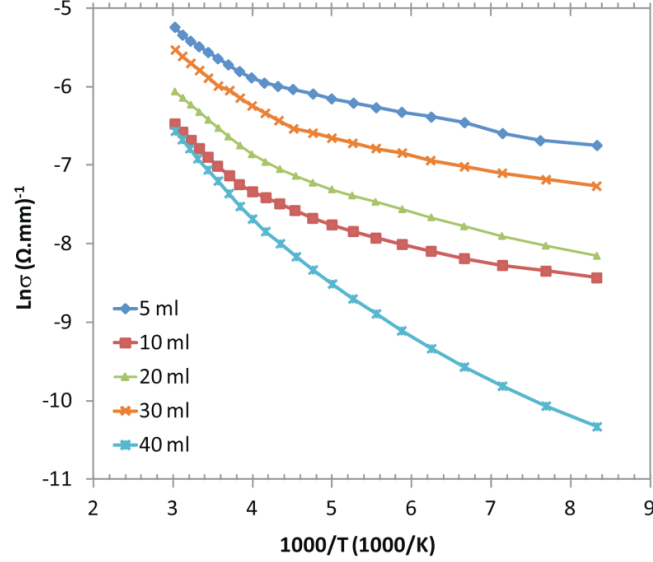
30 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmlerde gözlemlenirken 48 kHz'lik başlık için 20 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmlerde gözlemlenmiştir. Elde edilen filmlerin tamamı düşük fotohassasiyete sahip olup 120 kHz başlık ile elde edilen filmlerin ışık duyarlılığının genel olarak daha iyi olduğu sonucu çıkarılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda Therasa ve ark. çözeltideki Cu/In oranının artması ile PS değerlerinin düştüğünü rapor etmiştir [83]. Daha önce de bahsedildiği üzere bu çalışmada üretilen CuInS₂ filmlerde çözelti miktarı arttıkça Cu atomları yüzeye difüz olmakta ve yüzeyde Cu zengini fazlar oluşmaktadır. Fotohassasiyet değerlerinin düşük olması bu iletken Cu_xS fazlarının yüzey rekombinasyonuna sebep olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.11. 48 kHz ve 120 kHz başlıklar için çözelti miktarı ile foto hassasiyetin değişimi

Elde edilen filmlerde iletim mekanizmasını inceleyebilmek için 120 kHz başlık kullanılarak büyütülen filmlerde 120 K-330K aralığında sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Şekil 5.12 iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimini

göstermektedir. $\ln\sigma - T^{-1}$ grafiğinde iki lineer bölge için bütün örneklerin iletkenliği sıcaklığın azalması ile azalmıştır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. 120 kHz başlık ile elde edilen filmlerde farklı çözelti miktarları için iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi

Aktivasyon enerjileri (E_a) $\ln\sigma - T^{-1}$ grafiğinin eğimlerinden hesaplanmış ve Çizelge 5.5'de verilmiştir. E_a değerlerinin filmlerin direnç değerlerine paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu filmler için en yüksek E_a değerleri 99.5 meV (E_{a1}) olarak 40 ml çözelti ile kaplanan örneklerde elde edilmiştir. Krunk ve ark. sprej ısıtma yöntemiyle elde edilen H_2S atmosferinde tavladıkları $CuInS_2$ filmler için benzer E_a değerleri elde etmiştir. Bu grup ayrıca tavlama sonrası soğuma hızı artırıldığında aktivasyon enerjisi değerlerinin de arttığını ifade etmişlerdir [84].

Çizelge 5.5. 120 kHz başlık kullanılarak elde edilen CuInS₂ filmlerin aktivasyon enerjisi değerlerinin çözelti miktarı ile değişimi

Çözelti Miktarı (ml)	E _{a1} (meV)	E _{a2} (meV)
5	56,3	17,9
10	86,7	24,0
20	72,2	21,2
30	57,7	17,6
40	99,5	52,2

Sprey ısı ergime yöntemi ile kaplanan CuInS₂ filmlerin polikristal yapısından dolayı yük taşınım prosesinin atlamalı iletim mekanizması ile olacağı tahmin edilebilir. A. Amara ve ark. benzer bir durumu çoklu buharlaştırma tekniği ile elde edilen polikristal CuInS₂ ve Cu(In,Ga)Se₂ filmler için rapor etmişlerdir [85,86]. Değişken aralıkta atlamalı iletim modeli Eşitlik 5.1 ile ifade edilebilir [87].

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/(n+1)} \right] \quad (5.1)$$

Burada; n boyut sabiti, σ_0 ise ön eksponansiyel katsayıyı ifade etmektedir ve,

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{k_B N(E_F)} \quad (5.2)$$

ve

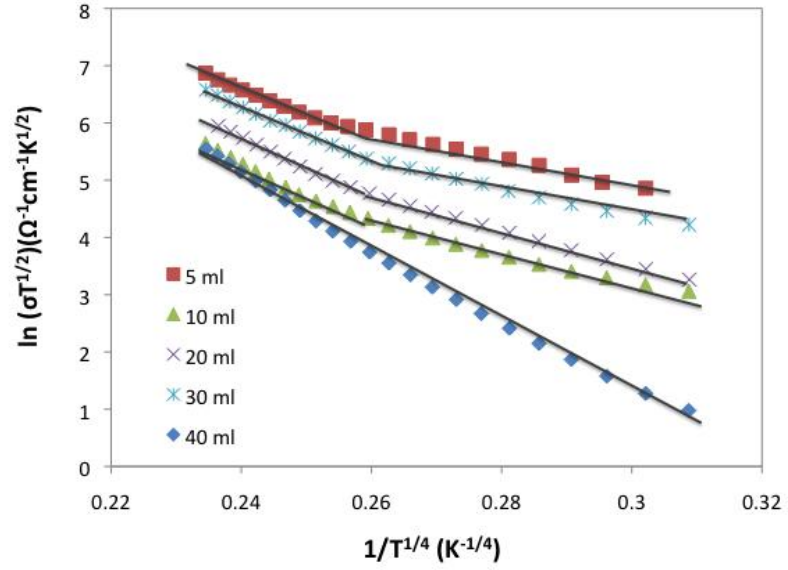
$$\sigma_0 = e^2 a^2 \nu_{ph} N(E_F) \quad (5.3)$$

burada; λ boyutsuz katsayısı (~18,1), α atlamalı iletim prosesinde lokalize olmuş enerji seviyelerinin bozunma katsayılarını, k_B Boltzman sabitini, e elektron yükünü, a değişken atlamalı iletim mesafesini, ν_{ph} fonon frekansını ve $N(E_F)$ Fermi enerji düzeylerinin yoğunluğunu ifade etmektedir [88]. Diğer atlamalı iletim parametreleri ise ortalama atlamalı iletim mesafesi (R) ve ortalama atlamalı iletim enerjisidir (W).

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha k_B T N(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (5.4)$$

$$W = [3/4\pi R^3 N(E_F)] \quad (5.5)$$

$\ln\sigma - T^{-1}$ grafiklerinin eğilimlerinden $n=3$ olarak bulunmuş olup bu durum 3 boyutlu atlamalı iletim mekanizmasının etkin olduğu anlamına gelmektedir (Şekil 5.12). 40 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmler hariç diğer filmlerde iki farklı bölge gözlemlenmiş olup bu durum CuInS_2 filmlerin polikristal yapıları ile ilişkilendirilebilir. Polikristal malzemelerde, düşük sıcaklıklarda lokalize olmuş enerji seviyeleri, yüksek sıcaklıklarda ise ötelenmiş enerji düzeyleri iletim mekanizmasına katılırlar. Atlamalı iletim parametrelerini incelemek amacı ile $\ln(\sigma T^{1/2}) - T^{-1/4}$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.13). 40 ml çözelti kullanılarak elde edilmiş CuInS_2 filmler haricinde diğer örnekler 110-210 ve 220-330 K sıcaklık aralıklarında iki farklı lineer bölge göstermişlerdir.



Şekil 5.13. Farklı çözelti miktarları ile 120 kHz başlık kullanılarak elde edilen CuInS_2 filmlerin $\ln(\sigma T^{1/2}) - T^{-1/4}$ grafikleri

$\ln(\sigma T^{1/2}) - T^{-1/4}$ grafiklerinin eğimlerinden ve $T^{-1/4}$ eksenini kesmiş olduğu değerlerden yola çıkılarak T_0 , $N(E_F)$, a , R ve W gibi Mott parametreleri R. Shing ve ark. kullanmış olduğu eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [89]. Bu hesaplamalarda fonon frekansı için genellikle kullanılan 10^{13} Hz değeri alınmıştır. Tüm örnekler için atlamalı iletim enerjisi ve aR değerleri çözelti miktarlarından çok fazla etkilenmemiş olup bu değerler sırasıyla 25,9 meV ve 2,7'dir. Bu değerler değişken aralıkta tanımlanan atlamalı iletim mekanizması için Mott gereklilikleri olan $aR \gg 1$ ve $W \gg k_B T$ koşullarını sağlamaktadır. Böylece ölçümlerin alındığı sıcaklık aralığı için 120 kHz başlık ile ultrasonik spreylü ısıtma sisteminde elde edilen CuInS_2 filmlerin iletim prosesinde atlamalı iletim mekanizmasının etken olduğu sonucu çıkarılabilir.

5.1.5. Tartışma

CuInS₂ filmlerin tamamı soda-kireç mikroskop camları üzerine her iki başlık frekansı için de literatürde belirtilen çözelti miktarlarından daha az çözelti kullanılarak elde edilmiştir. Çizelge 5.6 bazı yazarların rapor etmiş olduğu çözelti miktarları ve film kalınlığı değerlerini karşılaştırmaktadır. Bu değerler dikkate alındığında en iyi kaplama verimlerinin sunulan tez çalışmasında elde edildiği söylenebilir.

Çizelge 5.6. Çözelti tüketimi değerlerinin karşılaştırılması

Çözelti Miktarı (ml)	Film Kalınlığı (µm)	β* (ml)	Ref.
375	0,60	625	40
600	1,12	536	92
50	0,50	100	93
40	0,55	73	94
30	1,95	15	Bu çalışma

* 1 µm kalınlığında film elde etmek için harcanması gereken çözelti miktarı

Ayrıca, 120 kHz başlık ile elde edilen filmler 48 kHz başlık ile elde edilenlerden daha iyi tutunma göstermişlerdir. Filmlerin XRD verileri dikkate alındığında, tüm filmlerin kalkopirit CuInS₂ yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca elde edilen tüm filmler başlık frekansından bağımsız olarak nanokristal yapıdadır. Nano seviyedeki kristalit boyutlarına rağmen 5 ml çözelti ile hazırlanan örnekler hariç tüm filmler yüksek pik yoğunluğu değerleri ile karakteristik kalkopirit pikleri vermişlerdir. XPS ve EDAX sonuçları filmlerin elementel kompozisyonlarının çözelti miktarından çok ciddi etkilenmedikleri sonucunu sağlamıştır. Hedeflenen Cu/In/S=1/1/2 oranına en yakın değerler 120 kHz başlık kullanıldığında 30 ml, 48 kHz başlık kullanıldığında 20 ml

çözelti tüketimi ile elde edilen filmlerde saptanmıştır. 48 kHz başlık kullanılarak elde edilen filmlerde belirgin topaklanmalar gözlemlenmezken, 120 kHz başlık ile 20 ml'den daha fazla çözelti kullanıldığı durumlarda yüzeyde Cu zengini ikincil fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu ikincil fazların oluşumu filmlerin elektriksel özelliklerinde değişikliklere sebep olmuştur. Ayrıca kalınlık miktarının değişimi yasak bant aralıklarının da ciddi değişimlere sebep olmuş ve başlık frekansından bağımsız olarak 20 ml çözelti miktarı kullanılarak elde edilen filmler ideale en yakın değerleri sağlamışlardır. Yüzeyde oluşan iletken Cu_xS fazlarında dolayı tüm filmler düşük yüzey direnci değerleri göstermiştir. Bu iletken ikincil fazlar yüzey rekombinasyonlarına sebep olup düşük fotohassasiyet değerleri elde edilmesine sebep olmaktadır. Literatürde Cu_xS fazlarını yüzeyden uzaklaştırmak için KCN kimyasal dağlama işlemleri yapılmaktadır. 48 kHz başlık için 20 ml, 120 kHz başlık için ise 30 ml çözelti kullanılarak elde edilen filmlerin yüzeylerinde bu yapılanmaların oldukça az olduğu görülmektedir. Bu durum elde edilen soğurucu tabakaların geniş alanlara uygulanmasında, KCN dağlama gibi toksik bir kimyasal işlemin uygulanmasına gerek kalmaması açısından oldukça avantaj sağlamaktadır. Sıcak prob tekniği ile kontrol edilen tüm filmler p-tipi yarıiletken özellik göstermiştir.

Bu çalışmada kullanılan ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıklar $CuInS_2$ filmlerin kalitesini bozmadan daha düşük çözelti miktarları kullanılarak film elde etmeye olanak sağlamıştır ki bu durum oldukça önemlidir. Çünkü ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıklar bu yöntemle elde edilecek filmlerin geniş alanlara maliyet etkin bir şekilde üretilmesi için kullanılan çözelti miktarının azaltılmasına olanak sağlar. Çözelti miktarının azalması iki noktada önem kazanır; i) çevreye zararlı çözücü veya katı kimyasalların kullanımının azaltılmış olması, ii) indiyum gibi sınırlı rezervleri olan ve dolayısıyla pahalı kimyasalların kullanımının minimize edilmiş olması. Tüm bu veriler dikkate alındığında en optimum değeri veren çözelti tüketim miktarları 48 kHz başlık için 20 ml, 120 kHz başlık için ise 30 ml olarak tespit edilmiştir. En iyi film özellikleri dikkate alındığında 120 kHz başlık için $0,015 \text{ ml/mm}^2$, 48 kHz başlık için ise $0,010$

ml/mm² çözelti tüketimi (26x76 mm² alan için 30 ml) bu alandaki en yüksek kaplama verimini ifade etmektedir.

5.2. Stokiyometrinin Etkisi

5.2.1. Giriş

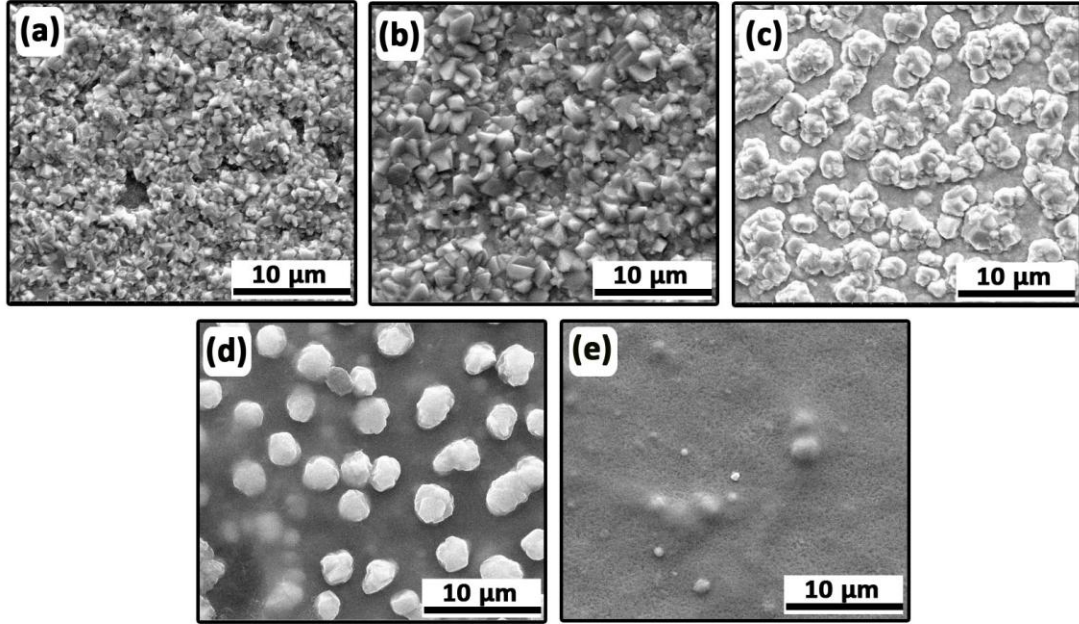
CuInS₂ ince filmler reaktif saçtırma [93], evaporasyon ve sülfürizasyon kombinasyonu [96], kimyasal banyo biriktirme [44] ve flaş buharlaştırma [95] gibi birçok farklı teknikte elde edilebilir. Ancak bu yöntemlerin tamamında film stokiyometrisini ve aşırı Cu içerikli fazları kontrol etmek ciddi bir problemdir. Bu durumun asıl sebebi Cu, In ve S'ün farklı buhar basınçlarına sahip olmasıdır. Vakum sistemlerinde stokiyometri kontrolü çok komplike aygıtlar gerektirmesine rağmen spreysel ısıl ergime yönteminde elde edilmek istenen film stokiyometrisi çözelti içerisinde konulan kaynak malzemelerin miktarı değiştirilerek kolayca kontrol edilebilmektedir. Bu durum spreysel ısıl ergime yöntemini geniş alanlarda kontrollü stokiyometrilere soğurucu tabaka elde etmek için en iyi adaylardan birisi haline getirmektedir [79]. Buna ek olarak, spreysel ısıl ergime yöntemi ile hücre performansını artırmak amacı ile kalınlık profili boyunca değişen stokiyometrilere tabakalar elde etmek de mümkündür.

Bu bölümde farklı derişimlerde Cu, In ve S kaynakları kullanarak Cu zengini ve S zengini karışımlar elde ederek kontrollü bir şekilde çözelti stokiyometrisinin film özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Sistematik deneyler süresince çözelti içerisinde [Cu⁺²] derişimi 3,33 mM olarak sabit tutulmuştur. Cu zengini karışımlar elde etmek için [In⁺³] derişimi 1,00 mM'dan 3,00 mM değerine kadar artırılmıştır. Tiwari ve ark. hazırlanan çözeltideki S miktarının en az Cu derişiminin iki katı olması gerektiğini ve dört katından fazla konulduğu zaman yapıda herhangi bir değişikliğe sebep olmadığını raporlamışlardır [79]. Bu sebeple çözelti içerisinde farklı In miktarları deneyerek film yapısında en iyi stokiyometrik oranı veren In/Cu oranı tespit edildikten sonra farklı S

derişimlerine sahip karışımlar elde etmek amacı ile de thiourea (NH_2CSNH_2) molarite değerleri 6 mM ile 10 mM arasında değiştirilmiştir. Tüm proseslerde alt taş sıcaklığı ve çözelti akış hızı sırasıyla 350 °C ve 1,5 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Bölüm 5.1’de elde edilen film özellikleri ve solüsyon tüketimi dikkate alındığında 48 kHz frekansa sahip başlık ile 20 ml çözelti miktarı en uygun konfigürasyon olarak belirlenmiştir ve bu bölümdeki çalışmalarda bu ultrasonik başlık-çözelti miktarı konfigürasyonu kullanılmıştır.

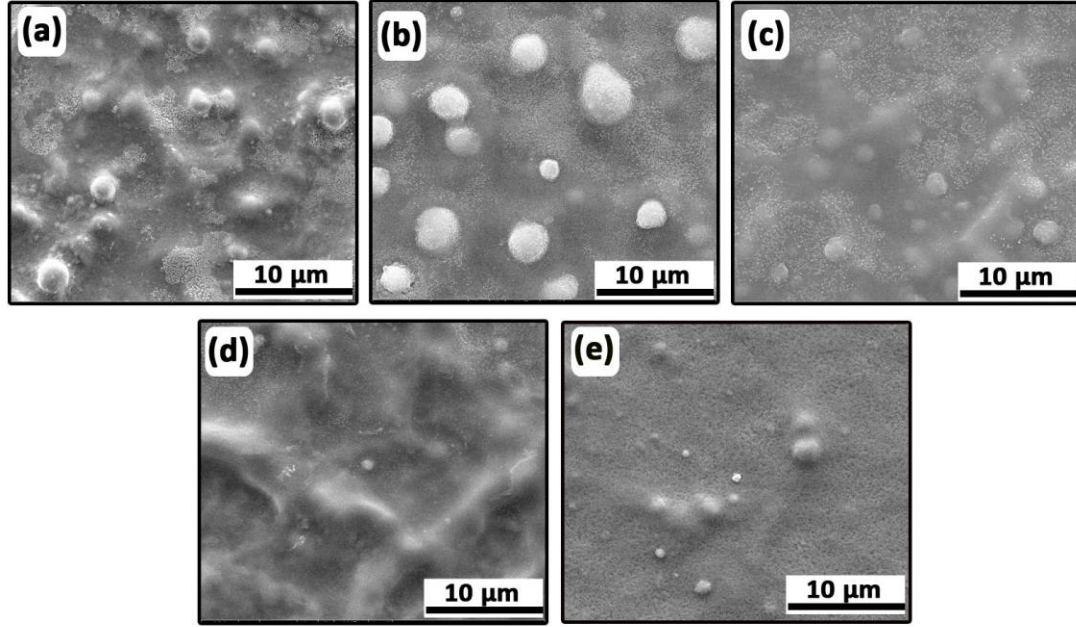
5.2.2. Yapısal Özellikler

Farklı stokiyometrik oranlarda hazırlanan filmlerin tamamı homojen ve çatlaksız olarak elde edilmiş olup tutunma problemi gözlemlenmemiştir. Çözeltide In/Cu derişimi >1 olduğu durumlarda filmler yüzeye tutunmamış, kaplama prosesi esnasında yüzeyden soyularak dökülmüştür. In/Cu oranı 0,30 ve 0,45 olan çözeltilerden hazırlanan filmler açık gri tonlarında renkler vermiştir. Çözeltideki In/Cu oranı 0,60’ı geçtiğinde film üzerinde yüzey boşluklarının oluştuğu tespit edilmiştir. Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde In/Cu oranı 0,30 ve 0,45 olan çözeltilerden hazırlanan filmlerin yüzeyinde piramit şeklinde kristallerin oluştuğu dikkat çekmektedir (Şekil 5.14). Çözeltideki In oranı daha da artırıldığında yüzeydeki piramit şeklindeki kristaller film yüzeyinde topaklanmalara dönüşmüştür ve In/Cu oranı 0,9 olduğunda oldukça düz ve homojen bir yüzey elde edilmiştir. Cu zengini filmlerin yüzeylerinde topaklanmalar oluşmakta ve bu sebeple kalınlık profili homojen olmamaktadır. In zengini yapıda olan filmler ise yüzeyinde topaklanmaları oluşturacak aşırı Cu atomları bulunmadığından daha düzgün bir yüzeye sahip olup, kalınlık profili boyunca stokiyometrik açıdan daha homojen bir yapı oluşturmaktadır [96]. Çözeltideki farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin kalınlıkları 1,04 μm ile 1,60 μm arasında değişmekte olup en fazla film kalınlığı yüzeyde topaklanmaların en fazla olduğu In/Cu=0,60 oranında elde edilmiştir.



Şekil 5.14. Çözelti içerisinde In/Cu a) 0,30, b) 0,45, c) 0,60, d) 0,75, e) 0,90 stokiyometrik oranları ile elde edilen filmlerin SEM görüntüleri

S/In oranlarının değiştirilerek yapılan çalışmalardan elde edilen filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, çözeltideki S/In oranı artırıldığında genel eğilim olarak yüzey pürüzlülüklerinin de azaldığı dikkat çekmiştir (Şekil 5.15). In/Cu stokiyometri çalışmasında gözlenen topaklanmalardan az olmakla birlikte, S/In oranı 2,00-2,67 arasında değiştirildiğinde film yüzeylerinde küresel aglomerasyonlar saptanmıştır. S/In oranı 3,00 değerine ulaştığında ise bu aglomerasyonlar yok olmuş ve daha düz ve homojen bir yüzey elde edilmiştir. Ancak bu stokiyometrik orandan sonra In miktarının artışı yüzey boşluklarının oluşumunu tetiklemiştir. Buna paralel olarak filmlerin kalınlıkları da S/In oranı arttıkça azalan bir eğilim göstermiştir.



Şekil 5.15. Çözelti içerisinde a) 2,00, b) 2,33, c) 2,67, d) 3,00, e) 3,33 S/In oranları ile elde edilen filmlerin SEM görüntüleri

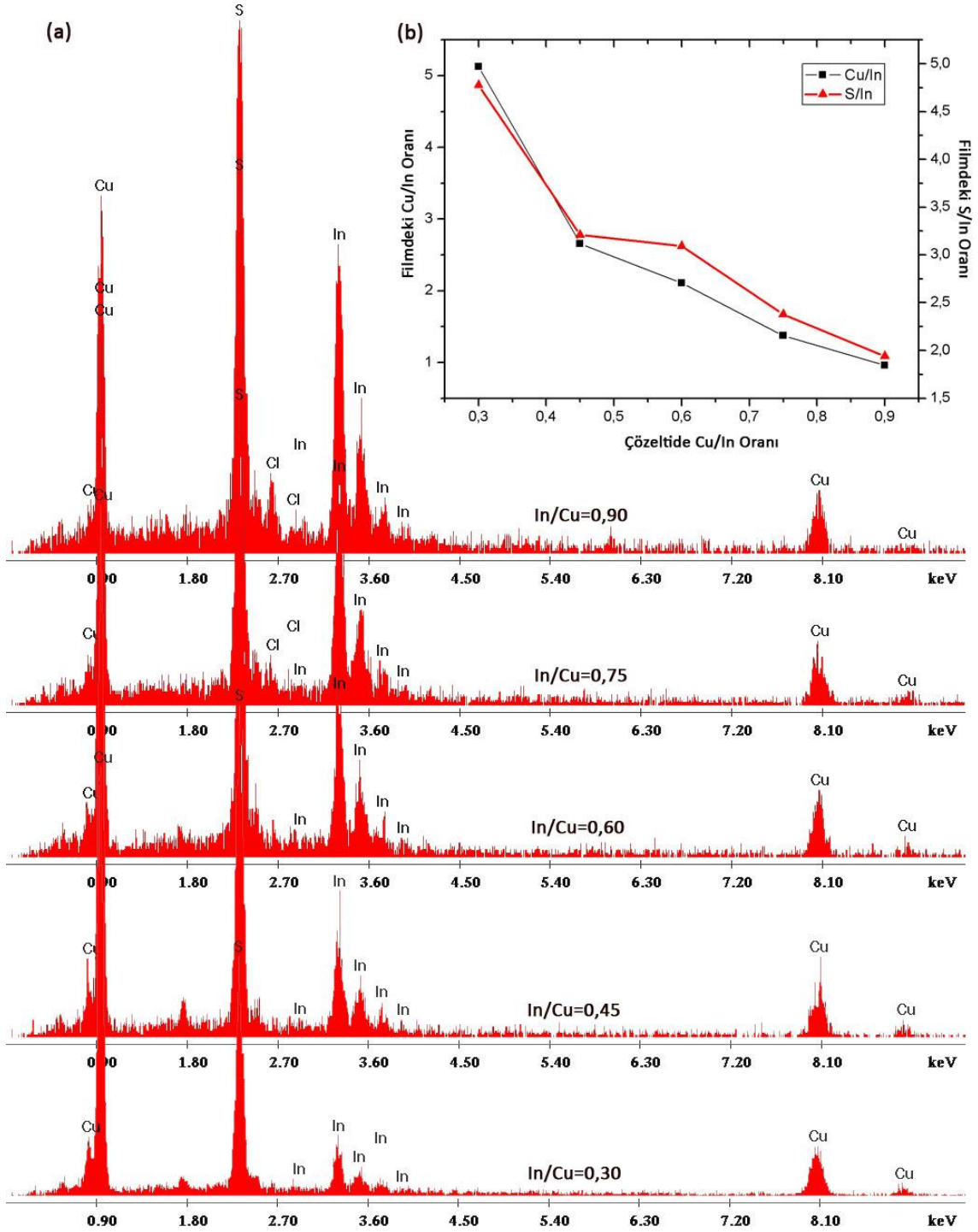
350 °C alt taş sıcaklığında farklı stokiometrik oranlarda elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyonları EDAX yöntemi ile belirlenmiştir. Ölçümler düz ve topaklı bölgeleri içine alacak şekilde geniş bir alan içerisinde alınmış ve saptanan elementlerin atomik yüzdeleri Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8’de verilmiştir. Filmler üzerinde topaklı bölgelerden alınan EDAX verileri düz bölgelerden alınanlardan daha fazla Cu içerdiği tespit edilmiştir. Farklı In/Cu oranlarında elde edilen filmlerin tamamında oksijen ve karbon varlığına rastlanmamıştır (Çizelge 5.7). Beklendiği üzere çözelti içerisinde In/Cu oranı arttıkça film yapısındaki In oranı da sürekli olarak artmış ve çözeltideki In/Cu=0,90 olduğunda hedeflenen In/Cu=1,00 değerine en yakın değer elde edilmiştir (Şekil 5.16). Çözeltideki S oranı değiştirilmediğinden yapıdaki In artışına paralel olarak yapıdaki S/In oranı da azalmış ve sonuçta hedeflenen Cu/In/S=1/1/2 değerine en yakın olan yapı çözeltide In/Cu derişiminin 0,90 olduğu filmlerden elde edilmiştir. Burada dikkat çeken

bir konu da In/Cu oranı artırılırken 0,90 değerine kadar yapıdaki In/Cu oranı miktarı çözelti içerisine konulandan daha azdır. Bu durum buhar basıncından dolayı proses süresince In'un hızlı bir şekilde yapıdan uzaklaşması ile ilgilidir [96]. Bu değerden sonra ilginç bir şekilde çözeltiye konulan In miktarından daha fazla In yapıya bağlanmıştır (Çizelge 5.7).

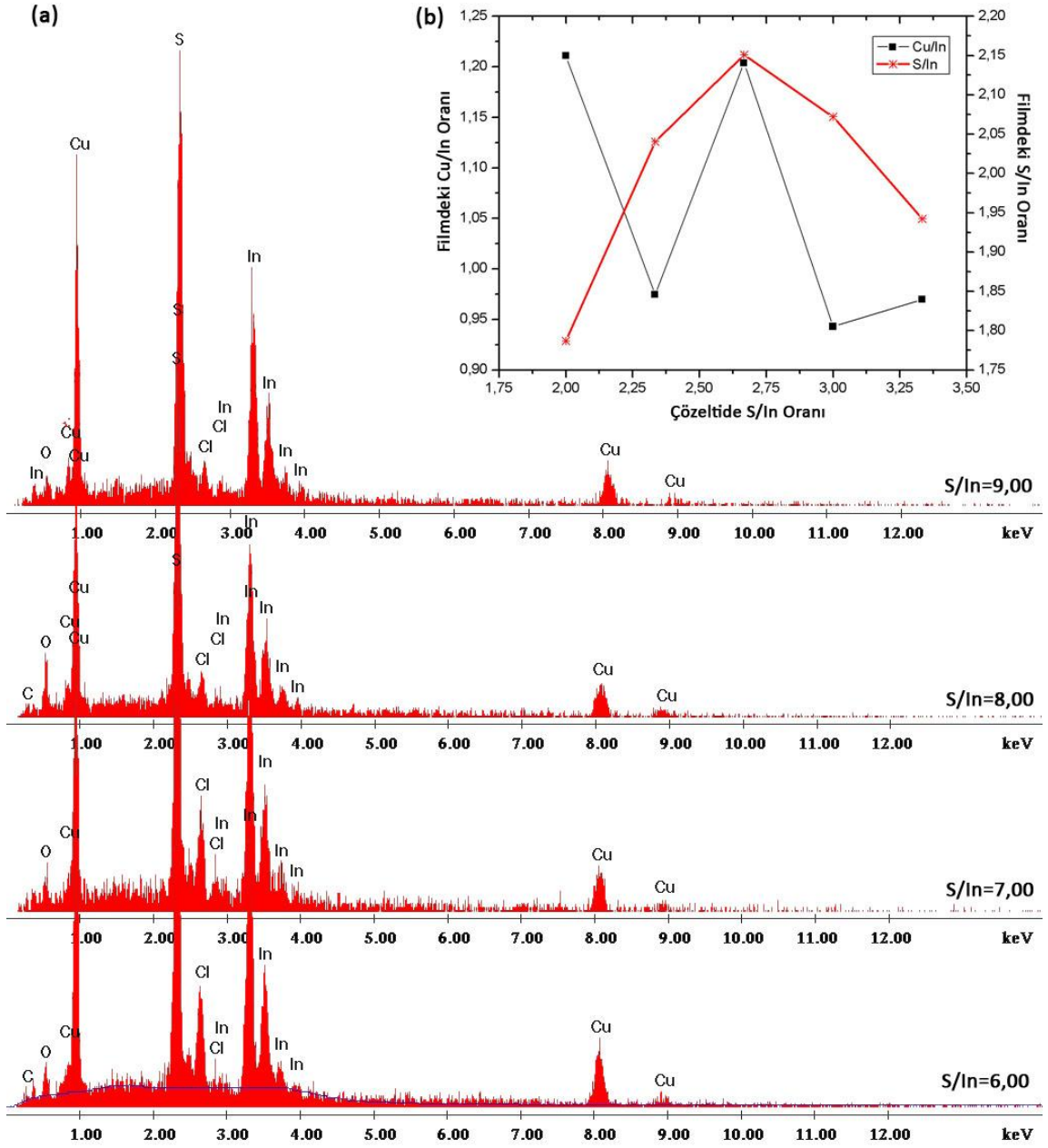
Çizelge 5.7. Çözelti içerisinde değişik In/Cu oranları ile elde edilen CuInS₂ ince filmlerin EDAX verileri

Çözeltideki In/Cu Oranı	S (At %)	Cl (At %)	In (At %)	Cu (At %)	Filmdeki Cu/In Oranı	Filmdeki S/In Oranı
0,30	43,80	0,00	9,17	47,03	5,13	4,78
0,45	48,1	0,00	14,7	37,2	2,53	3,27
0,60	49,88	0,00	16,13	34,00	2,11	3,09
0,75	48,21	3,67	20,27	27,84	1,37	2,38
0,90	46,93	5,67	24,16	23,24	0,96	1,94

Çözelti içerisinde S derişiminin değiştirilmesi film yapısındaki Cu/In oranlarını çok ciddi olarak değiştirmemiştir. Film yapısında bulunan S/In oranı S'ün yüksek buhar basıncından dolayı buharlaşmasıyla daima çözelti içerisinde konulan değerden daha azdır [97].



Şekil 5.16. Çözelti içerisinde In/Cu oranlarının değişimi ile elde edilen filmlerin a) EDAX spektrumu, b) Film yapısındaki Cu/In ve S/In oranlarının değişimi



Şekil 5.17. Çözelti içerisinde S/In oranlarının değişimi ile elde edilen filmlerin a) EDAX spektrumu, b) Film yapısındaki Cu/In ve S/In oranlarının değişimi

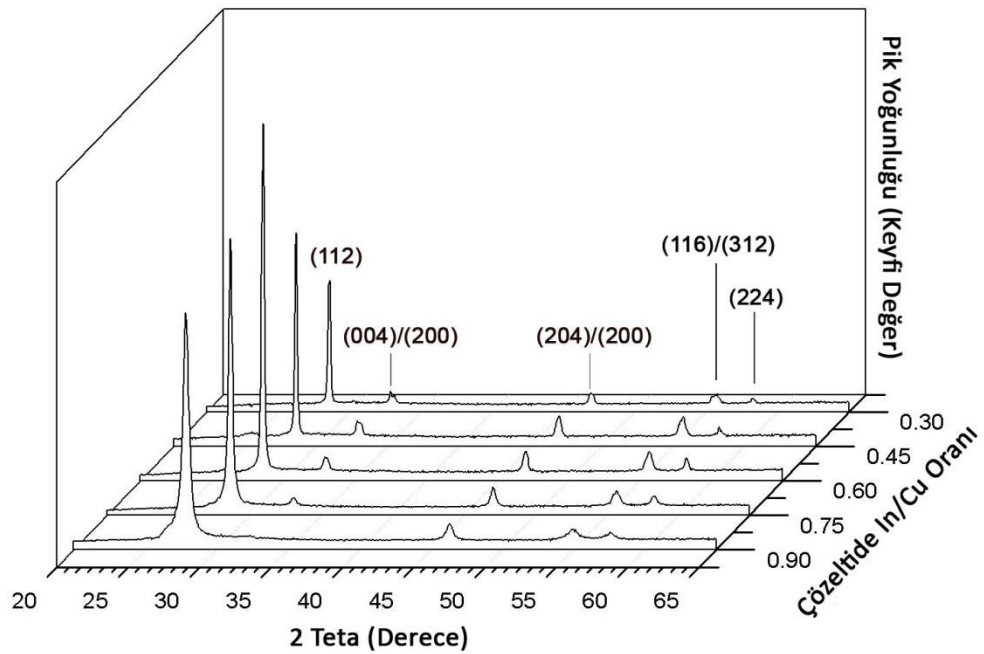
Çözeltideki S/In oranı 2,33 olduğunda hedeflenen Cu/In/S=1/1/2 stokiyometrisine yaklaşılmış olmasına rağmen bu derişimde yapıda % 20 oranında oksijen varlığı tespit edilmiştir. S/In oranı 2,67 olduğunda oksijen kontaminasyonu maksimum değerine ulaşmış ve S oranının daha da artırılması ile S/In oranının 3,33 olduğu durumda film yapısında oksijen kontaminasyonuna rastlanmamıştır. Bu durum düşük S konsantrasyonlarında In 'un oksijen ile bağ yaptığı, S oranı artmasıyla CuInS₂ yapısının oluşması ile açıklanabilir. Elde edilen filmlerde % 7,93'e kadar Cl kontaminasyonuna rastlanmıştır. Bu durumun sebebi Cl içerikli metal tuzlarının kullanımından kaynaklanmaktadır. S/In oranının 2,00 ve 2,67 olduğu örneklerde C kontaminasyonlarına rastlanmıştır. S kaynağı olarak kullanılan Thiourea, çözelti içerisindeki C kaynağıdır. Çökelti içerisindeki bu karbonlar sıcaklık etkisi ile CO₂ gazı olarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Daha yüksek S oranlarında C kontaminasyonuna rastlanmamış olması bahsi geçen örneklerdeki kontaminasyonun sprey ısıl ergime sisteminden kaynaklı olduğunu düşündürmektedir.

Çizelge 5.8. Çözelti içerisinde değişik S/In oranları ile elde edilen CuInS₂ ince filmlerin EDAX verileri

Çözeltideki S/In Oranı	C (At %)	O (At %)	S (At %)	Cl (At %)	In (At %)	Cu (At %)	Filmdeki Cu/In Oranı	Filmdeki S/In Oranı
2,00	8,81	17,27	29,50	7,93	16,51	19,99	1,21	1,79
2,33	0,00	20,08	36,71	7,69	17,99	17,53	0,97	2,04
2,67	11,29	29,39	27,77	3,19	12,91	15,54	1,20	2,15
3,00	0,00	15,89	41,36	3,98	19,96	18,82	0,94	2,07
3,33	0,00	0,00	46,93	5,67	24,16	23,43	0,97	1,94

Filmlerin kristal yapıları XRD yöntemi ile doğrulanmıştır. Elde edilen filmlerin XRD verilerinin tamamı CuInS₂ kalkopirit yapısını işaret etmektedir (JCPDS no. 27-159). In

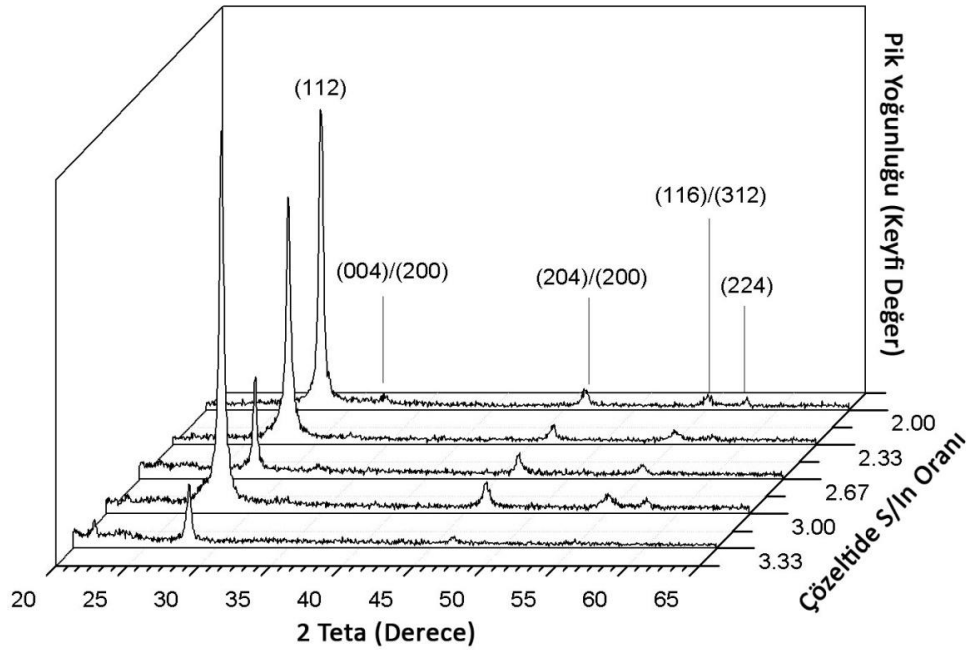
miktarının değiştirildiği çalışmada Rigaku Miniflex XRD (CuK_α X-ışını kaynağı ile, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) cihazı kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda Şekil 5.18’de de gösterildiği üzere $28,6^\circ (2\theta)$ ve $47,5^\circ (2\theta)$ ’de olmak üzere iki temel pike ek olarak $32,8^\circ (2\theta)$ ve $55,7^\circ (2\theta)$ ve $58,2^\circ (2\theta)$ ’de yan pikler tespit edilmiştir. $32,8^\circ (2\theta)$ ve $55,7^\circ (2\theta)$ ’de elde edilen pikler Cu_xS fazların pikleri ile çakışmaktadır (JCPDS no. 06-0454). Çizelge 5.9’deki pik şiddetleri dikkate alındığında In/Cu oranı 0,60 olan örneğe kadar In oranının artırılması ile pik şiddeti artarken, In miktarının daha fazla artırılması ile pik şiddetleri düşme eğilimi göstermiştir. Cu zengini çözeltilerden elde edilen filmlerin daha iyi kristallenmesi Cu’ın yüksek mobilitesi ile ilişkilendirilebilir [98].



Şekil 5.18.Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin XRD spektralleri

S miktarının değiştirildiği çalışmada ise Bruker D8 Advance XRD cihazı kullanılmış olup $28,0^\circ (2\theta)$ ve $46,5^\circ (2\theta)$ ’de olmak üzere iki temel pike ek olarak S/In oranının 2,00-2,67 olduğu örneklerde $32,5^\circ (2\theta)$ ve $55,1^\circ (2\theta)$ ve $57,9^\circ (2\theta)$ ’de yan pikler tespit

edilmiştir. Genel eğilim filmlerdeki S/In oranı arttıkça pik şiddetlerinin azalması yönündedir.



Şekil 5.19. Çözelti içerisinde farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin XRD spektralleri

Sprey ısıtılma yöntemi ile elde edilen tüm filmlerin kristalit boyutları maksimum pik şiddeti veren (112) karakteristik CuInS₂ kalkopirit piki esas alınarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Debye-Scherrer formülü kullanılmıştır (Eşitlik 4.2). Çizelge 5.9’da da görüldüğü üzere çözelti içerisinde kullanılan In/Cu oranı artırıldıkça beklenildiği üzere pik şiddetlerinde azalma yaşanmıştır. In/Cu oranı 0,30 ve 0,45 olan filmlerin kristalit boyutları diğerlerinden oldukça büyüktür. Büyük kristalitler verimli CuInS₂ güneş hücreleri için istenilen bir durumdur [99]. Cu zengini olarak hazırlanan CuInS₂ filmlerde yüzeyde oluşan Cu_xS fazlarının kristallenmeyi artırdığı bilinmektedir [100]. Bu çalışmada elde edilen veriler literatürdeki açıklama ile büyük uyum içerisindedir. In zengini hazırlanan çözeltilerin 50 nm’den küçük tanelere sahip olan filmlerin elde

edilmesine yol açtığı, Cu zengini hazırlanan çözeltilerin ise kalkopirit CuInS₂ filmlerin elde edilmesini tetiklediği diğer araştırmacılar tarafından da açıklanmıştır [78]. In zengini olarak hazırlanan çözeltilerden elde edilen filmlerin XRD piklerinin genişlemesi bu durumun göstergesidir (Şekil 5.18).

Çizelge 5.9. Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri

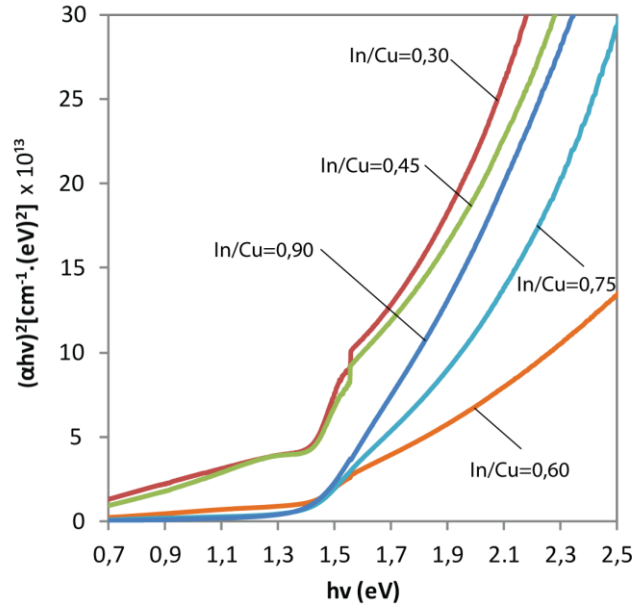
Çözeltideki In/Cu Oranı	Film Kalınlığı (µm)	E _g (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	(112) Pik Değerinin Büyüklüğü (k.d.)
0,30	1,04	1,31	54,80	5307,33
0,45	1,14	1,31	58,94	8583,33
0,60	1,85	1,34	34,93	14374,7
0,75	1,43	1,38	23,69	11114,0
0,90	1,17	1,41	17,89	9544,0

Çizelge 5.10. Çözelti içerisinde farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri

Çözeltideki S/In Oranı	Film Kalınlığı (µm)	E _g (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	(112) Pik Değerinin Büyüklüğü (k.d.)
2,00	1,53	1,41	22,45	1295
2,33	1,55	1,44	21,35	1067
2,67	1,35	1,42	33,44	440
3,00	1,39	1,41	23,34	1649
3,33	1,25	1,40	23,98	271

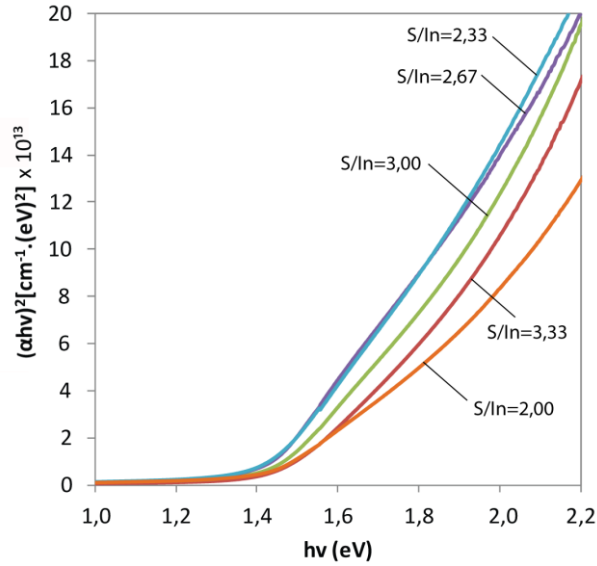
5.2.3. Optik Özellikler

Farklı In/Cu ve S/In oranlarına sahip çözeltilerden hazırlanan filmlerin E_g değerleri sırasıyla Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10'da verilmiştir. Soğurma katsayısına bağlı olarak bant aralığı direkt bant geçişine sahip yarıiletkenler için Eşitlik 4.4 ile hesaplanmıştır. Çözelti içerisindeki In/Cu oranı 0,30'dan 0,90'a artırıldığında yasak bant aralığı değerleri 1,31 eV'dan 1,41 eV'a artış göstermiştir (Çizelge 5.9). Bu durum artan kristallenme ve yapıda kontaminasyonların azalması ile ilişkilidir. Bant aralığındaki bu artışın bir diğer sebebi de kafes yapısındaki taşıyıcı dejenerasyonları olarak açıklanmaktadır [97]. Şekil 5.20'de In/Cu oranının 0,30 ve 0,45 olduğu örneklerin $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ grafiklerinin iki ayrı bölgede eğim göstermesi sebebi ile iki farklı bant aralığına sahip olduğu düşünülebilir [79].



Şekil 5.20. Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ verileri

Çözelti içerisindeki In/Cu oranlarının değiştirildiği çalışmada SEM görüntüleri ve EDAX verileri beraber incelendiğinde film yapısının Cu ve S zengini olduğu görülmektedir.



Şekil 5.21. Çözelti içerisinde farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin $(\alpha hv)^2-hv$ verileri

Bu durumda Cu_xS fazlarının varlığından bahsedilebilir. Cu_2S 'ün yığın haldeki yasak bölge bant aralığının 1,2 eV olduğu bilinmektedir [101]. XRD dataları incelendiğinde ikincil fazlara ait pikler $CuInS_2$ pikleri ile çakıştığından bariz olarak gözlemlenememiştir. Tüm bu veriler dikkate alındığında elde edilen yapıların Cu-In-S üçlü kalkopirit bileşiklerin değişik kombinasyonlarına sahip olduğu tahmin edilebilir. In/Cu oranının 0,30 ve 0,45 olduğu örneklerde diğer bant aralıkları sırasıyla 2,37 ve 2,76 eV olarak hesaplanmıştır. NIR geçirgenlik verilerinden hesaplanan Cu zengini yapıda olan filmler 500-2000 nm dalga boyu aralığında $\sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ gibi yüksek soğurma katsayısı değerleri göstermiştir. Bu konuyla ilgili olarak Guillen ve ark. yüzeyde oluşan kaba yapıların optik saçılmayı artırdığı ve dolayısıyla soğurma katsayısında da artışa sebep olduğunu rapor etmişlerdir [102]. Yüksek soğurma katsayıları fotovoltaik hücre performansları için kritik öneme sahiptir. Filmlerin geçirgenlik verilerine bakıldığında

In/Cu oranı arttıkça geçirgenlik de artmıştır. Şekil 5.21’de gösterildiği üzere S oranı değiştirilerek hazırlanan çözeltilerin kullanıldığı filmlerin bant aralıklarında kayda değer değişimler olmayıp literatürde rapor edilen değerlerle paralellik taşımaktadır [103].

5.2.4. Elektriksel Özellikler

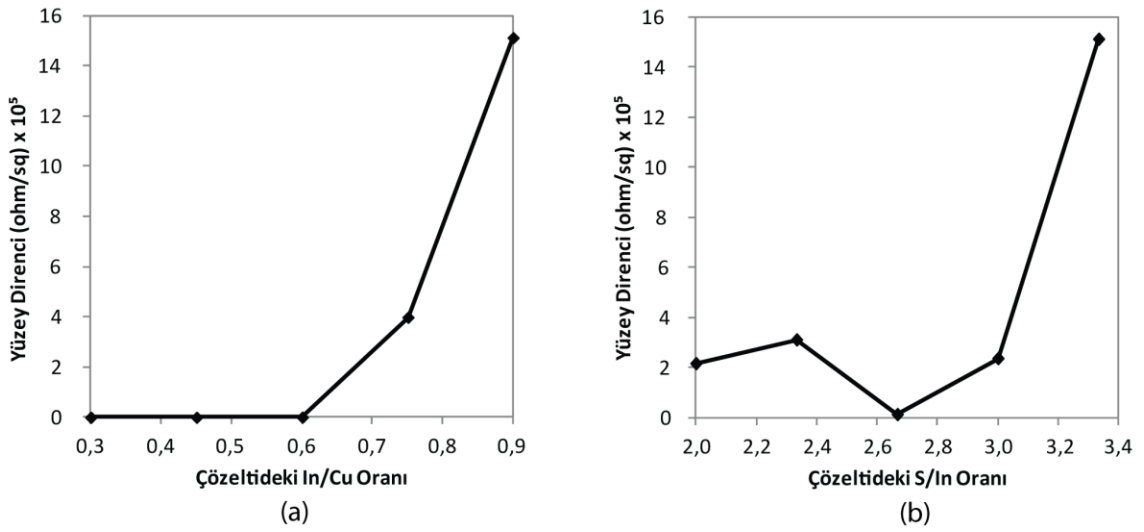
Farklı stokiometrik oranlarda elde edilen filmlerin yüzey direnci ölçümleri 4-noktadan ölçüm tekniği ile, yığın direnci ölçümleri ise 2-noktadan ölçüm tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Bu değerler In/Cu oranının değiştirildiği çalışma için Çizelge 5.11’de raporlanmıştır.

Çizelge 5.11. Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri

Çözeltideki In/Cu Oranı	Yüzey Direnci (Ω/\square)	Yığın Direnci (Ωm)	Fotohassasiyet [($I_L - I_D$)/ I_D]
0,30	$2,04 \times 10^1$	$2,89 \times 10^{-5}$	0,02
0,45	$5,26 \times 10^1$	$6,62 \times 10^{-5}$	0,04
0,60	$6,24 \times 10^2$	$6,44 \times 10^{-3}$	0,08
0,75	$3,98 \times 10^5$	$1,76 \times 10^{-1}$	0,19
0,90	$1,51 \times 10^6$	$2,76 \times 10^0$	0,51

Farklı In/Cu stokiometrilinde hazırlanan filmler için In/Cu oranı 0,30’dan 0,90’a artırıldığında yüzey dirençleri de buna paralel olarak artma eğilimi göstermiştir. Ancak In/Cu oranı 0,75’e ulaştığında filmlerin yüzey dirençlerinde $10^5 \Omega/\square$ mertebelerine doğru çok ciddi artış yaşanmıştır. Elde edilen filmlerin yığın dirençleri de yüzey dirençlerine paralel bir artış eğilimi göstermiştir (Şekil 5.22 ve Şekil 5.23). Maksimum yüzey direnci ve yığın direnci değerlerine In/Cu oranının 0,90 olduğu örneklerde ulaşılmıştır. Yüzeyde Cu zengini olan filmlerin KCN kimyasal dağlama işlemi

sonucunda Cu_xS fazlarının yok edilmesi ile yüzey dirençlerinde ciddi artış yaşandığını bilinmektedir [104]. Çözelti içerisindeki Cu/In oranının artması ile filmlerin daha iletken hale gelmesi yüksek iletkenliğe sahip Cu_xS fazlarının tane sınırlarına segregasyon olması ile de ilişkilendirilebilmektedir [98].



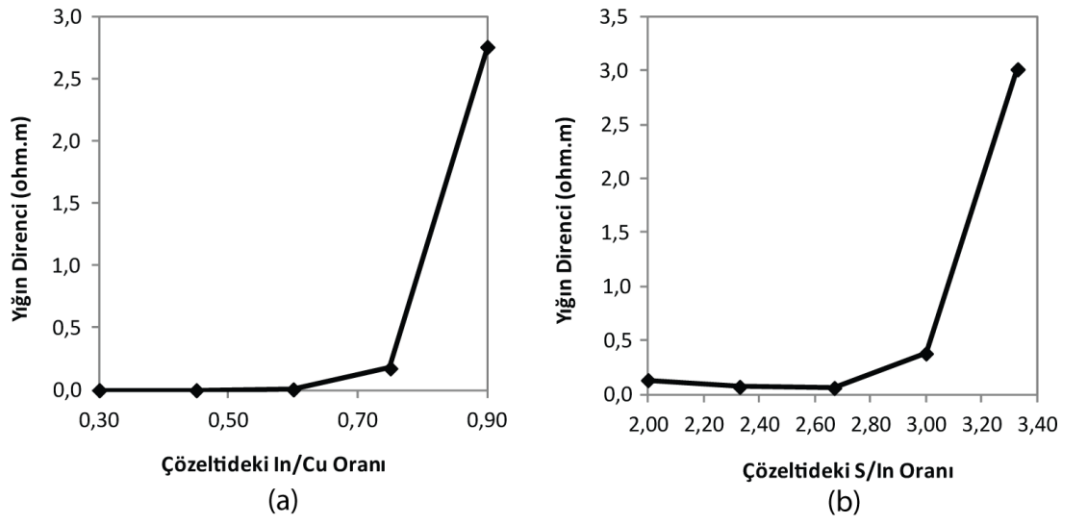
Şekil 5.22. Çözelti içerisinde farklı a) In/Cu, b) S/In oranları ile elde edilen filmlerin yüzey direnci değerlerinin değişimi

Çözelti içerisindeki S miktarının sistematik olarak 2 mM'dan 10 mM'a artırıldığı çalışmada genel eğilim olarak yüzey direnci ve yığın direnci değerleri artış eğiliminde olup, maksimum değerlerini S/In oranının 3,33 olduğu örnekte almışlardır (Çizelge 5.12). Çözeltideki S oranının artması ile yüzey direncinin arttığı H. Bihri ve ark. tarafından da rapor edilmiştir [103]. Çizelge 5.14'de verildiği üzere S zengini karışımlardan hazırlanan filmlerin tamamı nano kristalit boyutuna sahiptir. Bu durum daha fazla tane sınırı anlamına gelmektedir. Ayrıca tane sınırlarında ikincil faz oluşumları da beklenen bir durumdur. Bu sebeple filmlerin elektriksel özelliklerinin bariyer saçılması mekanizması tarafından domine edileceği düşünülebilir [103].

Çizelge 5.12. Çözelti içerisinde farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri

Çözeltideki S/In Oranı	Yüzey Direnci (Ω/\square)	Yığın Direnci (Ωm)	Fotohassasiyet $[(I_L - I_D)/I_D]$
2,00	$2,0 \times 10^5$	$1,33 \times 10^{-1}$	0,24
2,33	$3,1 \times 10^5$	$7,11 \times 10^{-2}$	0,08
2,67	$1,3 \times 10^4$	$6,06 \times 10^{-2}$	0,23
3,00	$2,4 \times 10^5$	$3,80 \times 10^{-1}$	0,29
3,33	$1,5 \times 10^6$	$2,76 \times 10^0$	0,51

Çözelti içerisinde S miktarının artırılması elde edilen filmlerde Cu/In oranının azalmasına sebep olmuştur. Bu durum S atomlarının Cu atomlarını yapıdan uzaklaştırması sonucu taşıyıcı yoğunluğunu azaltması ve dolayısıyla elektriksel direncin artması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 5.23. Çözelti içerisinde farklı a) In/Cu, b) S/In oranları ile elde edilen filmlerin yığın direnci değerlerinin değişimi

Farklı Cu/In oranları için elde edilen filmlerde çözeltideki In oranının artışı ile mobilite değerleri de artış göstermiş olup In/Cu oranı 0,90 olduğunda 43,96 cm²/Vs ile maksimum değerini almıştır (Çizelge 5.13).

Çizelge 5.13. Çözelti içerisinde farklı In/Cu oranları ile elde edilen filmlerin Hall ölçüm değerleri

Çözeltideki In/Cu Oranı	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm ⁻³)	Hall Katsayısı (Vcm/GA)	Mobilite (cm ² /Vs)
0,30	2,39 x10 ¹⁵	4,11 x10 ⁻²	11,27
0,45	4,16 x10 ²¹	1,50 x10 ⁻³	0,85
0,60	3,66 x10 ¹⁷	1,70 x10 ¹	14,18
0,75	2,39 x10 ¹⁵	2,62 x10 ³	33,34
0,90	5,66 x10 ¹⁵	-1,10 x10 ³	43,96

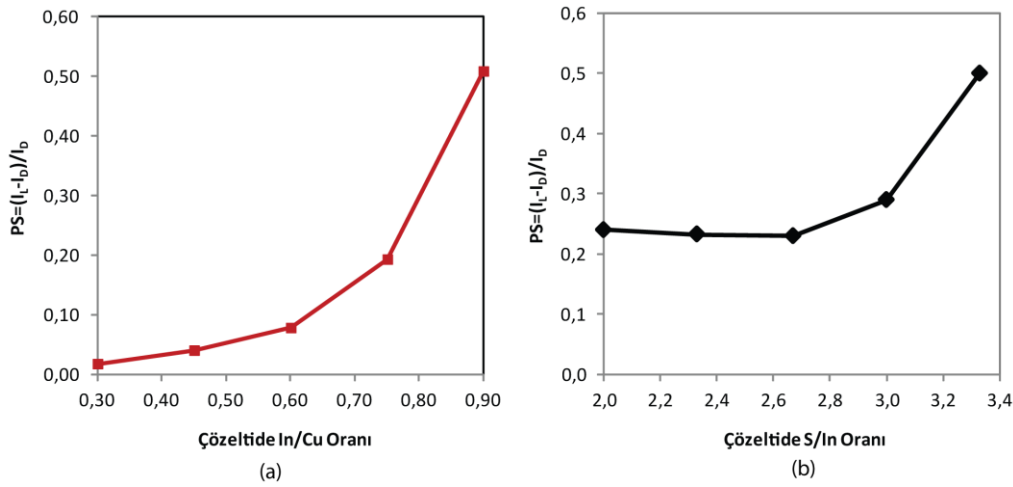
Elde edilen tüm filmler içerisinde ise en yüksek mobilite değerini çözelti içerisindeki Cu, In ve S derişimleri sırasıyla 3,33, 3,00 ve 8,00 mM olan örnek 58,58 cm²/Vs değeri ile almıştır (Çizelge 5.14). p-tipi yarıiletkenler arasında en yüksek boşluk yoğunluğu değerini de S derişimi 10 mM iken In/Cu oranı 0,45 olan örnek 4,16 x10²¹ değeri ile almıştır. Bu değer T. Kato ve ark. farklı yöntemler ile üretmiş olduğu katkılanmamış polikristal CuInS₂ filmler için rapor ettiği 10¹⁴ cm⁻³ değerinden oldukça büyüktür [105].

Farklı stokiyoetrilerde elde edilen filmlerin yarıiletken türü Hall ölçümleri ile tespit edilmiştir. In/Cu=0,90 ve S/In=3,33 olduğu örnek dışındaki örnekler p-tipi yarıiletken özellik göstermiştir. Bu durumun sebebi elde edilen yapının In zengini olmasına bağlanabilir. XRD grafikleri incelendiğinde yapıdaki In artışı (112) CuInS₂ kalkopirit pikinin yoğunluğunun azalmasına sebep olmuştur. In zengini elde edilen yapılarda ikinci faz olarak In₂S₃ beklenen bir yapıdır. Bu durumun In/Cu oranının 0,90 olduğu örneğin n-tipi olmasına sebep olduğu düşünebilir [97].

Çizelge 5.14. Farklı S/In oranları ile elde edilen filmlerin Hall ölçüm değerleri

Çözeltideki S/In Oranı	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})	Hall Katsayısı (Vcm/GA)	Mobilite (cm^2/Vs)
2,00	$2,63 \times 10^{16}$	$2,38 \times 10^2$	15,11
2,33	$8,00 \times 10^{16}$	$7,75 \times 10^1$	19,10
2,67	$1,51 \times 10^{16}$	$4,14 \times 10^2$	58,58
3,00	$2,55 \times 10^{15}$	$2,45 \times 10^3$	39,35
3,33	$5,66 \times 10^{15}$	$-1,10 \times 10^3$	43,96

Fotohassasiyet (PS) ölçümleri yine 2-noktadan kontak metodu ile gerçekleştirilmiştir, Fotohassasiyet değerleri Eşitlik 4.9 kullanılarak hesaplanmış ve farklı In/Cu değerleri için Çizelge 5.11 farklı S/In oranları için ise Çizelge 5.12’de bu değerler verilmiştir. Stokiyometrik oranlar ile fotohassasiyet değerlerinin değişimi Şekil 5.24’de de gösterildiği üzere Cu zengini çözeltilerden elde edilen filmler S zengini olarak hazırlanan filmlerden daha düşük fotohassasiyet değerleri göstermiştir. Bu duruma Cu zengini filmlerde yüzeyde oluşan iletken Cu_xS esaslı yapıların yüzey rekombinasyonuna sebep olduğu kanısını desteklemektedir. Genel eğilim olarak yapıdaki In ve S oranının artmasına paralel olarak fotohassasiyet değerleri de artış göstermiştir.



Şekil 5.24. Çözelti içerisinde farklı a) In/Cu, b) S/In oranları ile elde edilen filmlerin fotohassasiyet değerlerinin değişimi

5.2.5. Tartışma

Bu bölümde yapılan sistematik deneylerde farklı stokiyometrilere filmler cam alt taşlar üzerine başarı ile elde edilmiştir. Çözelti içerisinde Cu derişiminin artırılmasının ya da S derişiminin azaltılmasının filmlerin tutunma özelliklerini olumlu yönde etkilediği ve yüzey boşluğu sayısını azalttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen filmlerin XRD spektrumları CuInS_2 kalkopirit bileşik yapısını doğrulamıştır. Çözelti içerisinde Cu/In oranının artırılması beklenildiği gibi yapıda Cu miktarının artmasına yol açmış ve bu durum filmlerin yüzeyinde $\text{Cu}_x\text{S}'$ li yapıların oluşmasını tetiklemiştir. Bu duruma paralel olarak elde edilen filmlerin yüzey direnci değerlerinin de düşmesine sebep olmuştur. Yüzey rekombinasyonlarından dolayı ve kalınlık profili boyunca gelişen tuzak mekanizmalarından dolayı filmler düşük fotohassasiyet göstermiştir. Optik geçirgenlik verileri dikkate alındığında çözelti içerisinde S derişiminin değiştirilmesinin yasak bant aralıkları üzerinde çok fazla değişikliğe sebep olmamıştır. Ancak Cu zengini çözeltilerden elde edilen filmlerin optik bant aralığı değerleri üzerinde varyasyonlara sebep olmuştur. In/Cu oranlarının 0,30 ve 0,45 olduğu örneklerde iki farklı bant aralığı tanımlanmıştır. Tüm bu veriler dikkate alındığında hedeflenen $\text{Cu/In/S}=1/1/2$ stokiyometrisine en yakın değerleri veren çözeltideki Cu, In ve S kaynakları için 3,33, 3,00 ve 10,00 mM derişimleri en iyi konfigürasyon olarak belirlenmiştir.

5.3. Çözelti Akış Hızının Etkisi

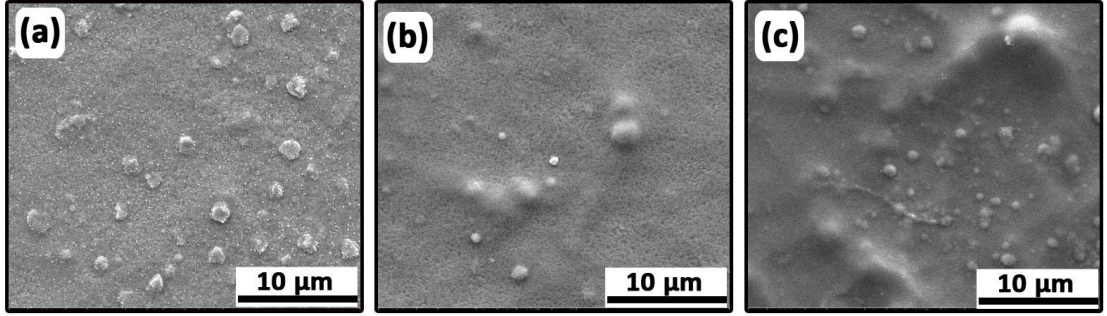
5.3.1. Giriş

Sprey ısı ergime yöntemi için çözelti akış hızı film özelliklerini doğrudan etkileyen önemli parametrelerden birisidir [51]. Daha önce yapılan çalışmalar yüzey morfolojisi, kristalinite, yüzey direnci ve kalınlık değerlerinin çözelti akış hızı ile değişikliğe uğradığını göstermiştir [106]. Ultrasonik sprej ısı ergime yönteminde elde edilen filmlerin homojen ve yüzeyleri kusursuz olarak üretilebilmesi teknolojinin

avantajlarından faydalanabilmek için önemli bir aşamadır. Çözelti akış hızı tek başına film özelliklerini değiştirebilecek bir parametre olmayıp, çözücü yüzey enerjisi, damlacık boyutu, alt taş sıcaklığı, ortam sıcaklığı, başlık-alt taş mesafesi gibi diğer parametrelerle birlikte değerlendirilmelidir. Bölüm 5.1 ve 5.2’de damlacık boyutu, çözelti stokiyometrisi gibi parametreler için eniyileştirme yapılmıştır. Bu çalışmalar doğrultusunda, akış hızının film özellikleri üzerindeki etkisini saptamak amacıyla yapılan deneylerde Cu, In ve S derişimleri sırasıyla 3,33, 3,00 ve 10,00 mM olarak kullanılmıştır. Bunlara ek olarak alt taş sıcaklığı 350 °C, çözücü olarak da deiyonize su seçilmiştir. Bu bölümde diğer tüm parametreler sabit tutularak çözelti akış hızları 1,0, 1,5 ve 2,0 ml/dk olarak değiştirilmiştir. Akış hızına bağlı olarak proses süreleri 25 dk ile 60 dk arasında değişmektedir.

5.3.2. Yapısal Özellikler

Şekil 5.25 farklı çözelti akış hızlarında elde edilen $CuInS_2$ filmlerin SEM analizinden elde edilen yüzey morfolojileri görülmektedir. Bu görüntülerden anlaşılacağı üzere, seçilen üç akış hızı ile cam alt taşlar üzerine kaplanan filmlerin tümü homojen ve çatlaksızdır. Daha önceki bölümlerde gözlemlenen yüzeyde Cu zengini fazların sebep olduğu iri topaklanmalara bu çalışmada rastlanmamış olup çözelti akış hızları değiştirildiğinde tutunma problemi yaşanmamıştır. Ancak çözelti akış hızının artışına paralel olarak filmlerin yüzey pürüzlüğü değeri artmış ve yüzey boşluklarının sayısında artış olmuştur. Bu diğer yazarlar tarafından da gözlenen bir durumdur [106]. Yüksek çözelti akış hızlarında yüzey pürüzlüğünün fazla olmasının sebebi daha fazla damlacığın yüzeyde topaklanma oluşumunu tetiklemesinden ileri gelmektedir. Bu sebeple düşük çözelti akış hızlarında filmler daha yoğun ve homojen olmaktadır [107].



Şekil 5.25. Sprey ısı ergime yöntemi ile a) 1,0, b) 1,5 ve c) 2,0 ml/dk çözelti akış hızları ile elde edilen CuInS_2 filmlerin SEM yüzey morfolojisi görüntüleri

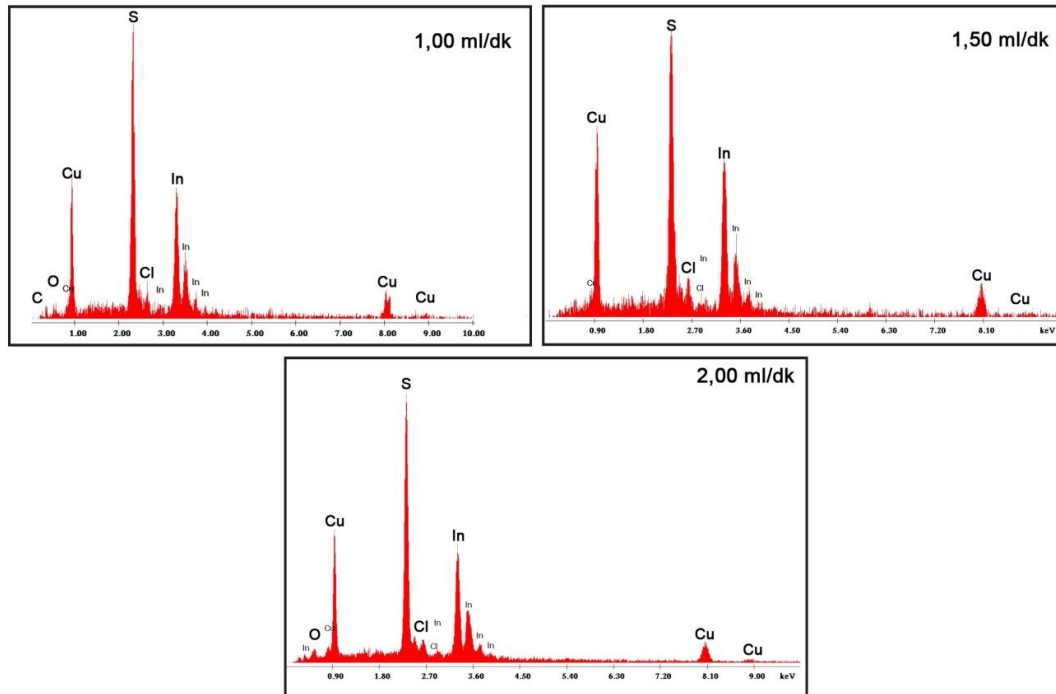
Elde edilen filmlerin kalınlık ölçümleri kesit alan SEM metodu ile yapılmıştır. Bu verilere göre film kalınlıkları $1,27 \mu\text{m}$ ile $1,83 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir (Çizelge 5.16). Çözelti akış hızı arttıkça birim zamanda yüzeye ulaşabilen çözelti miktarı da artacağından kaplama verimi artmıştır. Sprey ısı ergime yöntemi ile elde edilen filmlerde film kalınlığı yüzey pürüzlülüğünden de etkilenmekte olup film kalınlıklarındaki dalgalanmaların sebebi budur.

Çözelti miktarının sabit tutularak farklı çözelti akış hızlarında sprej ısı ergime yöntemi ile elde edilen CuInS_2 filmlerin kimyasal kompozisyonları EDAX yöntemi ile doğrulanmıştır. Çözelti akış oranları 1,0 ve 2,0 ml/dk olan örnekler S zengini olarak elde edilmiştir. Çizelge 5.15'deki EDAX verileri dikkate alındığında filmlerin yapısındaki Cu/In oranları çözelti akış hızının artması ile artmaktadır. Bu durum daha hızlı çözelti püskürtme hızlarında yüksek buhar basıncına sahip olan indiyumun yapıdan ayrılması için gerekli zamanın kısılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [96].

Çizelge 5.15. CuInS₂ filmlerin EDAX ile tespit edilen kimyasal kompozisyonlarının çözelti akış hızları ile değişimi

Çözelti Akış Hızı (ml/dk)	C (At %)	O (At %)	S (At %)	Cl (At %)	In (At %)	Cu (At %)	Filmdeki Cu/In Oranı	Filmdeki S/In Oranı
1,00	6,88	11,23	40,46	2,88	18,16	20,39	1,12	2,23
1,50	0,00	0,00	46,93	5,67	24,16	23,43	0,97	1,94
2,00	0,00	8,16	47,4	4,18	20,93	19,33	0,92	2,26

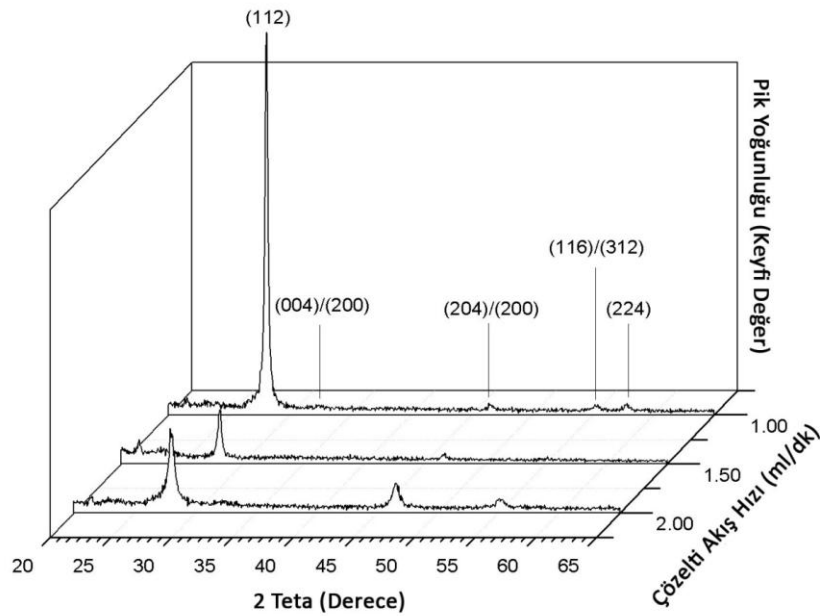
1,5 ve 2,0 ml/dk çözelti akış hızlarında elde edilen filmlerde C kontaminasyonu gözlemlenmez iken 1,0 ml dk ile elde edilmiş CuInS₂ filmlerde % 6,88’lik bir C kontaminasyonuna rastlanmıştır. C kontaminasyonunun sadece 1,0 ml/dk’lık örnekte gözlemlenmesi bu kontaminasyonun proses esnasında sistemden kaynaklanmış olabileceğini ya da diğer örnekler için C varlığının EDAX ölçümlerinde Cu ya da O piki ile çakışması sebebi ile tespit edilemediğini düşündürmektedir.



Şekil 5.26.Farklı çözelti akış hızlarında elde edilen filmlerin EDAX spektrumları

Filmlerin yapısındaki oksijen varlığı In_2O_3 ara fazının varlığını işaret etmektedir. Bu durum Bölüm 5.1’de rapor edilen XPS çalışması ile uyumludur. Şekil 5.26’de görüldüğü üzere elde edilen CuInS_2 filmlerin yapısında % 5,67’ye kadar bulunan Cl kontaminasyonları daha önce de açıklandığı üzere kullanılan metal klorit tuzlarından kaynaklanmaktadır.

Farklı çözelti akış hızları ile elde edilen filmlerin yapıları XRD yöntemi ile Bruker D8 Advance marka XRD cihazı (CuK_α X-ışını kaynağı ile, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) kullanılarak doğrulanmıştır. Değişik kristallenme derecelerine sahip filmlerin XRD spektralleri CuInS_2 kalkopirit yapısını doğrulamaktadır (JCPDS no. 27-159). Şekil 5.27’de de gösterildiği üzere $28,1^\circ$ (2θ) ve $46,1^\circ$ (2θ)’de olmak üzere iki temel pike ek olarak $32,8^\circ$ (2θ) ve $55,6^\circ$ (2θ) ve $57,8^\circ$ (2θ)’de yan pikler tespit edilmiştir. Şekil 5.27’de gösterilen XRD spektralleri dikkate alındığında maksimum pik yoğunluğu 1,0 ml/dk çözelti akış hızı ile elde edilen filmlerde görülmüştür. Bu durumun sebebi sabit çözelti miktarı ve alt taş sıcaklığına rağmen düşük akış hızlarında proseslerin daha uzun sürmesi ve filmlerin daha fazla ısıya maruz kalarak kristallenme derecesinin artması olabilir.



Şekil 5.27. Farklı çözelti akış hızları için CuInS_2 filmlerin XRD spektralleri

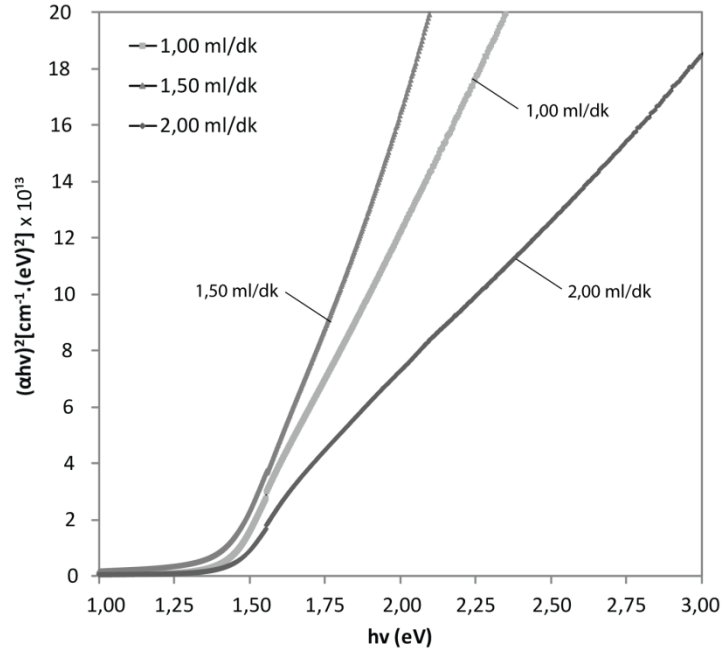
Sprey ısıtılma yöntemi ile elde edilen tüm filmlerin kristalit boyutları maksimum pik şiddeti veren (112) karakteristik CuInS_2 kalkopirit piki üzerinden Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 4.2). Çizelge 5.16'den de görüldüğü üzere yüksek çözelti akış hızlarında düşük kristalit boyutları elde edilmektedir. Çözelti akış hızının artması ile kristalit boyutlarının küçülmesi Tina Sebastian ve ark. tarafından da rapor edilen bir durumdur [106]. Çözelti derişimleri ve sıcaklık parametreleri değiştirilmediğinden bu durum doğrudan proses süresi ve elde edilen daha sıkı film yapısı ile ilişkilendirilebilir.

Çizelge 5.16. Farklı çözelti akış hızlarında elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri

Çözelti Akış Hızı (ml/dk)	Film Kalınlığı (μm)	E_g (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	(112) Pik Değerinin Büyüklüğü (k.d.)
1,00	1,51	1,40	33,95	1951
1,50	1,27	1,41	23,44	277
2,00	1,83	1,42	13,58	427

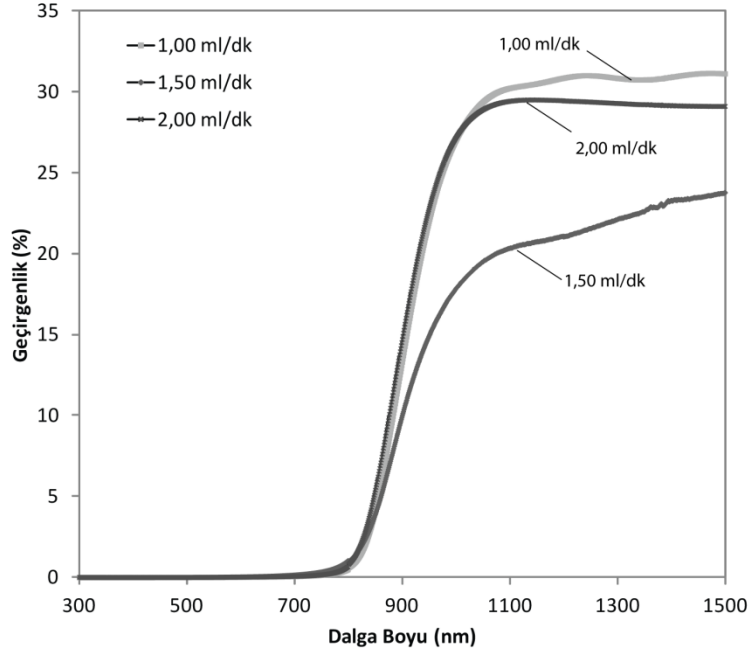
5.3.3. Optik Özellikler

Cam alt taşlar üzerine aynı çözelti miktarı ile farklı çözelti akış oranlarında hazırlanan filmlerin E_g değerleri Çizelge 5.16'da verilmiştir. Soğurma katsayısına bağlı olarak bant aralığı direkt bant geçişine sahip yarıiletkenler için Eşitlik 4.4 ile hesaplanmıştır. CuInS_2 filmlerin foton enerjisine karşılık $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri Şekil 5.28'de gösterilmiştir. Elde edilen filmlerin yasak bant aralıkları çözelti akış hızı ile ciddi olarak değişmemiş olup 1,0 ml/dk için 1,40 eV ve 2,0 ml/dk için ise 1,42 eV'lik yasak bant aralığı değeri elde edilmiştir.



Şekil 5.28. Farklı çözelti akış hızları ile elde edilen filmlerin $(\alpha hv)^2$ - hv verileri

Elde edilen filmlerin optik geçirgenlikleri % 20-30 düzeylerinde olup literatürde rapor edilen değerlerden oldukça düşük düzeydedir. Bu durum filmlerin yüksek soğurma katsayısına sahip olmasından sonuçlanmaktadır. $CuInS_2$ filmlerin optik soğurma katsayıları 900-2000 nm aralığında $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler yüksek verimli ince film güneş hücreleri için ultrasonik spreysel ısıtma yöntemi ile üretilen $CuInS_2$ filmleri iyi bir soğurucu tabaka aday yapmaktadır.



Şekil 5.29. Geçirgenlik verilerinin çözelti akış hızı ile değişimi

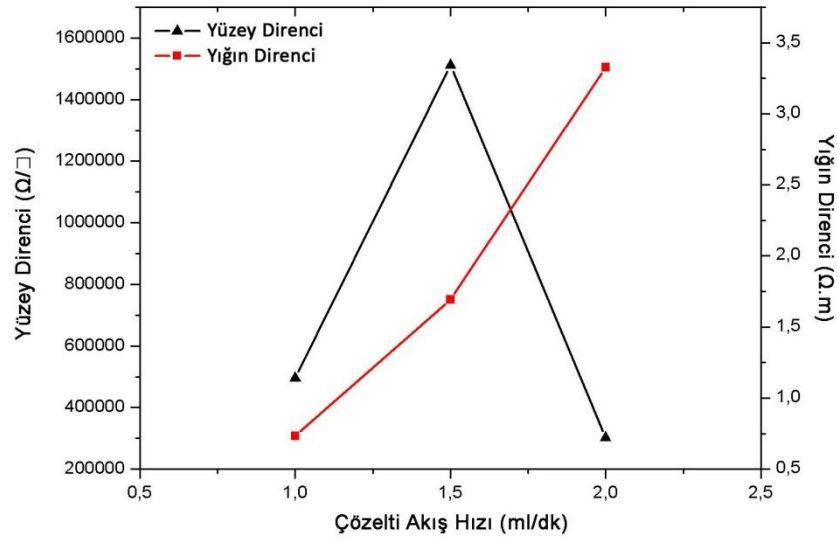
5.3.4. Elektriksel Özellikler

Sprey ısıtılma yöntemi ile farklı çözelti akış hızlarında elde edilen filmlerin yüzey direnci ölçümleri 4-noktadan ölçüm tekniği ile yapılmış olup Çizelge 5.17’de bu değerler verilmiştir.

Çizelge 5.17. Farklı çözelti akış hızları ile elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri

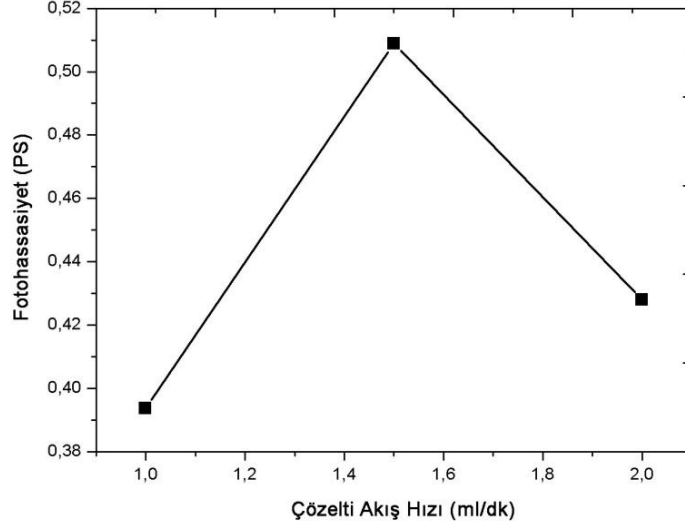
Çözelti Akış Hızı (ml/dk)	Yüzey Direnci (Ω/\square)	Yığın Direnci (Ωm)	Fotohassasiyet $[(I_L - I_D)/I_D]$
1,00	$4,96 \times 10^5$	0,73	0,39
1,50	$1,51 \times 10^6$	1,69	0,51
2,00	$3,03 \times 10^5$	3,33	0,43

Yığın dirençleri ölçümü için ise 2-noktadan ölçüm tekniği kullanılmıştır. Bölüm 5.2’de seçilen çözelti derişimleri doğrultusunda hazırlanan filmler hem In zengini yapıda olduğundan hem de yüzeyde iletken ikincil fazlar içermediğinden rezistif davranmaktadır. Bu durum çözelti akış hızından bağımsız olarak tüm örnekler için benzer mertebelerde olduğundan çözelti akış hızının yüzey direnci ve yığın direnci üzerinde kritik bir etkiye sahip olmadığı sonucu çıkartılabilir. Yığın direncinin çözelti akış hızı ile küçük aralıklarla olsa da artışı elde edilen filmlerin tane boyutu ve bant aralıkları ile ilişkilendirilebilir [106].



Şekil 5.30. Farklı çözelti akış miktarları için elde edilen CuInS₂ filmlerin yüzey direnci ve yığın direnci değerlerinin değişimi

Elde edilen CuInS₂ filmlerin fotohassasiyet ölçümleri 2-noktadan kontak metodu ile yapılmıştır. Çözelti içerisindeki derişimler değiştirilmediğinden benzer stokiyometrik yapıya sahip filmler elde edilmiş olup bu durum benzer fotohassasiyet değerleri elde edilmesini sağlamıştır (Şekil 5.31). Sıcak prob tekniği ile yapılan ölçümlerde tüm örnekler negatif potansiyel vererek p-tipi yarıiletken karakteri göstermişlerdir.



Şekil 5.31. Fotohassasiyet değerlerinin çözelti akış hızı ile değişimi

5.3.5. Tartışma

Diğer sistem parametreleri sabit tutularak farklı çözelti akış hızları ile cam alt taşlar üzerine elde edilen filmlerin XRD verileri dikkate alındığında tüm filmler kalkopirit CuInS_2 soğurucu tabaka karakteristiği göstermişlerdir. Proses süresinin uzunluğundan dolayı en iyi kristallenme 1,0 ml/dk ile elde edilen örnekte elde edilmiştir. Çözelti akış hızının azalması ile kristalit boyutları büyüme eğiliminde olup tüm filmler nano kristal yapıdadır. Çözelti akış hızının artması yüzey pürüzlüğünün artmasına sebep olmuştur. EDAX verilerine göre film yapısındaki Cu/In oranı çözelti akış hızı arttıkça artmaktadır. Elde edilen filmlerde % 5,67'ye kadar Cl, % 11,23'e kadar da O kontaminasyon olarak yapıda bulunmaktadır. Elde edilen filmlerin yasak bant aralıkları çözelti akış hızı ile ciddi olarak değişmemiş olup yığın haldeki CuInS_2 'e en yakın değer 1,42 eV ile 2,0 ml/dk akış hızında elde edilmiştir. Elde edilen filmler çözelti akış hızından bağımsız olarak yüksek absorpsiyon katsayısı göstermiştir. CuInS_2 filmlerin yığın direnci değerleri çözelti akış hızının artışına paralel olarak artmaktadır. Çözelti derişimleri ve sıcaklık gibi kritik parametreler değiştirilmediği için tüm filmler benzer ancak düşük

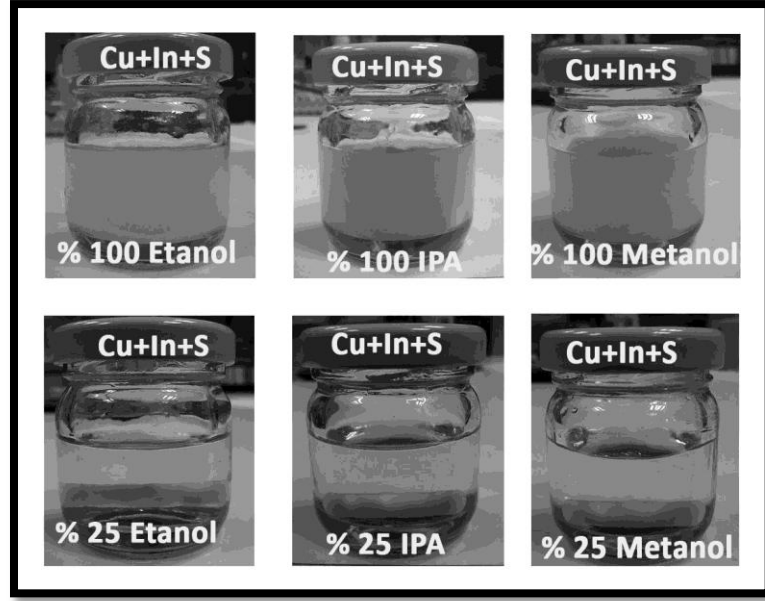
mertebelerde fotohassasiyet göstermişlerdir. Tüm bu veriler dikkate alındığında çözelti akış hızının tek başına film formasyonunda kritik öneme sahip olduğu sonucu çıkarılabilir. Belirtilen parametrelerde düşük çözelti akış hızları hedeflenen CuInS_2 soğurucu tabaka özelliklerine daha yakın değerler elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

5.4. Çözücü Etkisi

5.4.1. Giriş

Sprey ısıtılma proseslerinde çözücü türü değiştirilerek hazırlanan çözeltinin buharlaşma sıcaklığı, tuzların çözünürlüğü ve oluşturulan damlacığın yüzey üzerindeki yayılma formu gibi davranışlar kontrol edilebilir [107]. Bu sebeplerle çözücü türü maksimum tuz konsantrasyonu, optimal çözelti akış hızı, alt taş sıcaklığı ve nihayetinde kaplama verimi gibi değerleri de etkilemektedir. Bilindiği üzere spray ısıtılma yöntemi tamamı ile sıcaklık bağımlı bir prosesdir ve damlacığın ısıtılmış yüzeye ulaşana kadar geçirmiş olduğu aşamalar kritik öneme sahiptir [53]. Bu aşamada sıcaklık etkisi ile birlikte damlacık boyutu önem kazanmaktadır. Bölüm ...'de belirtildiği üzere ultrasonik darbe etkili başlıklar kullanılarak farklı frekanslarda farklı damlacık boyutları elde edilebilmektedir. Örneğin 48 kHz frekansa sahip başlık için 38 μm damlacık çapı elde edilirken, 120 kHz başlık için 18 μm damlacık boyutu elde edilmektedir. Ancak bu veriler kullanılan çözücü su olduğunda geçerlidir. Sulu çözeltiler yerine alkol esaslı çözeltiler kullanıldığı zaman düşük yüzey enerjisinden dolayı daha küçük damlacıklar elde edildiği bilinen bir durumdur [51]. Yine Bölüm 3'de Eşitlik 3.1 ile belirtildiği üzere, damlacık boyutu kullanılan çözücünün yüzey enerjisi ile ilişkilidir. Yani çözücünün yüzey enerjisi azaldıkça damlacık boyutu da azalmaktadır. Daha küçük damlacık boyutları daha homojen ve düzgün yüzeyler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Buna ek olarak yüzey enerjisi düşük olan çözücüler yüzeyde daha geniş alanlara yayıldığından çökeltilerin yüzeyde toplanmasının da önüne geçilmesini sağlamaktadır.

Bu bölümde çözücü türü ile birlikte değerlendirilmesi gereken en önemli parametre alt taş sıcaklığıdır. Isıtıcı plakanın sıcaklığının değiştirilmesi ortam atmosfer sıcaklığının da değişmesine sebep olacaktır. Yüksek sıcaklıklarda alt taş başlık mesafesi sabit olduğu koşullarda çözücü daha kolay buharlaşacaktır. Limitleri olmakla birlikte yüksek sıcaklıklarda çalışmak düşük sıcaklıklarda çalışmaya göre nispeten daha kontrol edilebilir bir prosestir. Ancak proses açısından bir çok kolaylık sağlayan sprey ısı ergime yönteminde düşük sıcaklıklarda çalışmak polimer gibi düşük maliyetli alt taşların kullanımı için kritik öneme sahiptir. Bu sebeple bu bölümde daha önceki bölümlerde belirlenen en iyi parametreler esas alınarak bir sonraki bölümde incelenecek olan sıcaklık çalışması öncesinde alkol esaslı çözücülerin film özelliklerine olan etkilerinin incelenmesi amaç edinilmiştir. Bu kapsamda Bölüm 5.2’de belirlenen en iyi stokiyometride, 350 °C alt taş sıcaklığında diğer sistem parametreleri Bölüm 4’te verildiği üzere sabit tutularak farklı çözücüler ile filmler elde edilmek istenmiştir. Bölüm 5.3’te çözücü olarak su kullanıldığı durumda düşük çözelti akış hızları ile daha iyi filmler elde edilmesine rağmen burada 2,00 ml/dk çözelti akış hızı tercih edilmiştir. Çünkü değişik alkol çözeltileri kullanılarak farklı akış hızlarında yapılan ön denemelerde film formasyonu açısından 350 °C’de en uygun çözelti akış hızı 2,00 ml/dk olarak belirlenmiştir. Çözücü olarak seçilen alkoller ile yapılan ön çalışmalarda %100 alkol kullanılarak hazırlanan çözeltiler henüz karıştırma aşamasında hızlı bir şekilde beyaz çökeltiler oluşturmuştur (Şekil 5.32) . % 50 alkol + % 50 deiyonize su (DIW) kullanılarak hazırlanan çözeltiler ise kaplama prosesi için gerekli olan süre içerisinde çözünürlüklerini koruyamayarak beyaz çökeltiler oluşturmuştur. Bu sebeple çözeltideki alkol oranı %25’e düşürülerek metil alkol (MeOH), etil alkol (EtOH) ve 2-propanol (IPA) ile farklı alkol çözeltileri hazırlanmıştır.



Şekil 5.32. Çözücü olarak %100 ve % 25 alkol kullanılarak hazırlanan çözeltilerin hazırlandıktan 10 dk sonraki görüntüleri

Bu bölümde, elde edilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenerek en iyi sonuçları veren çözücü türü belirlenmesi hedeflenmiştir. Literatürde CuInS_2 filmlerin farklı çözücüler kullanılarak spray ısıtılma yöntemi ile büyütülmesi konusunda oldukça sınırlı sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalardan, Tomoaki Terasako ve ark. çözücü olarak %20 EtOH kullanarak elde ettikleri CuInS_2 filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini raporlamışlardır [108]. Sunulan tez çalışması ise, spray ısıtılma sistemi ile farklı alkol çözeltileri kullanılarak elde edilen CuInS_2 soğurucu tabakaların rapor edildiği ilk sistematik çalışmadır.

5.4.2. Yapısal Özellikler

% 25'lik farklı alkol çözeltileri kullanılarak elde edilen CuInS_2 filmlerin yüzey morfolojileri SEM ile görüntülenmiştir. Şekil 5.33'de verilen SEM görüntülerine göre

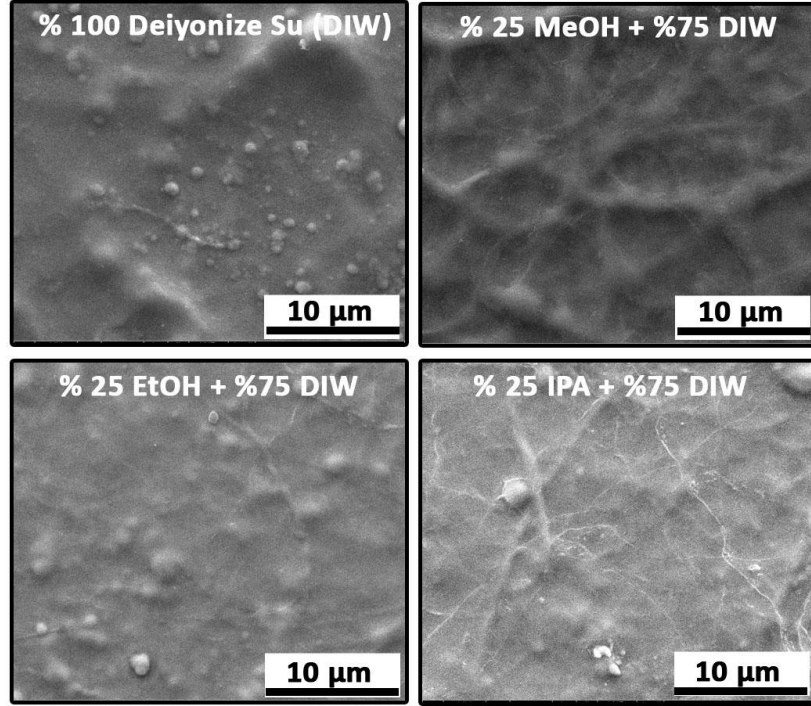
filmlerin tamamı çatlaksız ve homojen olarak elde edilmiştir. Filmlerde oluşan yüzey boşlukları dikkate alındığında %25'lik MeOH kullanılarak elde edilen filmler en iyi sonuçları vermiştir. EtOH ve IPA kullanılarak kaplanan filmler daha az yüzey pürüzlülüğü göstermiştir. Aynı püskürtücü başlık ile benzer çözelti akış hızlarında kaplanan filmlerdeki bu farklılıkların sebebi çözücülerin yüzey enerjileri ve kaynama sıcaklıkları ile ilgilidir. Çizelge 5.18'de kullanılan farklı çözücüler için yüzey enerjisi ve [109], kaynama sıcaklığı değerleri [110] verilmiştir.

Çizelge 5.18. Farklı çözücüler için yüzey enerjisi ve kaynama noktaları değerleri

Çözücü Türü	Yüzey Enerjisi (mN/m) (25 °C'de)	Kaynamaya Başlama Sıcaklığı (°C)
Su	72,01	100
Metil Alkol (MeOH)	22,10	64,7
Etil Alkol (EtOH)	21,82	78
2-propanol (IPA)	21,00	82

Bu veriler dikkate alındığında alkol çözeltileri kullanılarak elde edilen filmlerin daha homojen ve pürüzsüz olması beklenen bir durumdur. Alkol çözücülerin yüzey enerjileri su gibi çözücülerden daha düşük olması sebebi ile damlacık alt taş yüzeyine ulaştığında daha homojen olarak yayılmakta ve ön çözelti içerisinde bulunan bileşiklerin yüzeyde daha homojen bir şekilde dekompoz olmasına olanak sağlamaktadır. Bu durum hızlı ergime hızından dolayı topaklanma oluşumuna da engellediğinden daha pürüzsüz yüzeyler elde edilmesine imkân vermektedir. Alkol esaslı çözücüler ile daha kompakt filmler elde edilebileceğini K.Otto ve ark. da rapor etmektedir [56].

Bunlara ek olarak SEM görüntülerinde daha geniş bölgelerde yapılan görüntülemelerde dahi Bölüm 5.2'de en iyi olarak belirlenen çözelti derişimleri kullanıldığından filmlerin yüzeylerinde Cu zengini fazların oluşturduğu topaklanmalara rastlanmamıştır.



Şekil 5.33. Sprey ısıt ı ergime yöntemi ile farklı çözücüler ile elde edilen CuInS₂ filmlerin SEM yüzey morfolojisi görüntüleri

CuInS₂ filmlerin kalınlıkları kesit alanı SEM yöntemi ile belirlenmiştir. Çizelge 5.20’de görüldüğü üzere farklı çözeltilerin kullanılması film kalınlığının değişmesine sebep olmuştur. Aynı konsantrasyon, çözelti miktarı ve akış hızı kullanılmasına rağmen filmlerin farklı kalınlıklara sahip olması alkollerin buharlaşma sıcaklıkları ve yüzey enerjileri ile ilgilidir. Bu verilere göre en kalın film beklenildiği üzere deiyonize su kullanılarak elde edilen filmdir. Chen ve ark. daha geç buharlaşacağı için kaynama noktası yüksek olan çözücülerden daha pürüzlü, kalın ve yoğun filmler elde edilebileceğini açıklamaktadırlar [111].

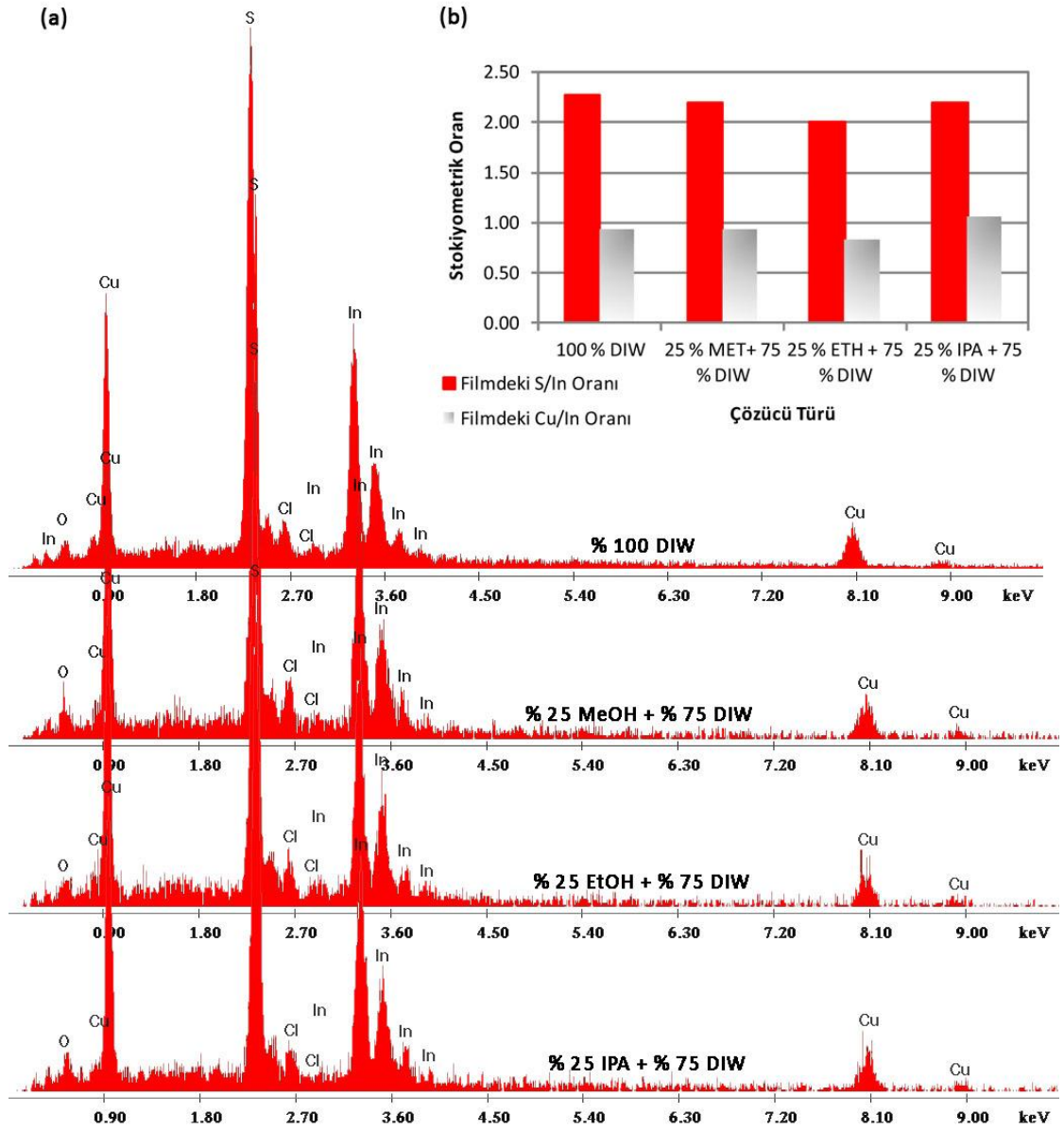
Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyonları EDAX yöntemi ile belirlenmiştir. Film yapısındaki Cu/In oranları dikkate alındığında en iyi çözücü %25’lik IPA olurken, S/In oranları dikkate alındığında hedeflenen S/In=2 oranının yakalandığı

örnek olan %25'lik EtOH olmaktadır. Ancak genel anlamda değerlendirildiğinde farklı alkol çözücülerinin film stokiyometrisini ciddi derecede değiştirmedeği görülmektedir.

Çizelge 5.19. Farklı çözücüler kullanılarak elde edilen CuInS₂ filmlerin EDAX ile tespit edilen kimyasal kompozisyonları

Çözücü Türü	O (At %)	S (At %)	Cl (At %)	In (At %)	Cu (At %)	Filmdeki Cu/In Oranı	Filmdeki S/In Oranı
%100 DIW	8,16	47,40	4,18	20,93	19,33	0,92	2,26
%25 MeOH	19,88	40,22	4,46	18,36	17,06	0,93	2,19
%25 EtOH	8,21	45,69	4,53	22,83	18,74	0,82	2,00
%25 IPA	13,09	42,97	3,81	19,54	20,59	1,05	2,20

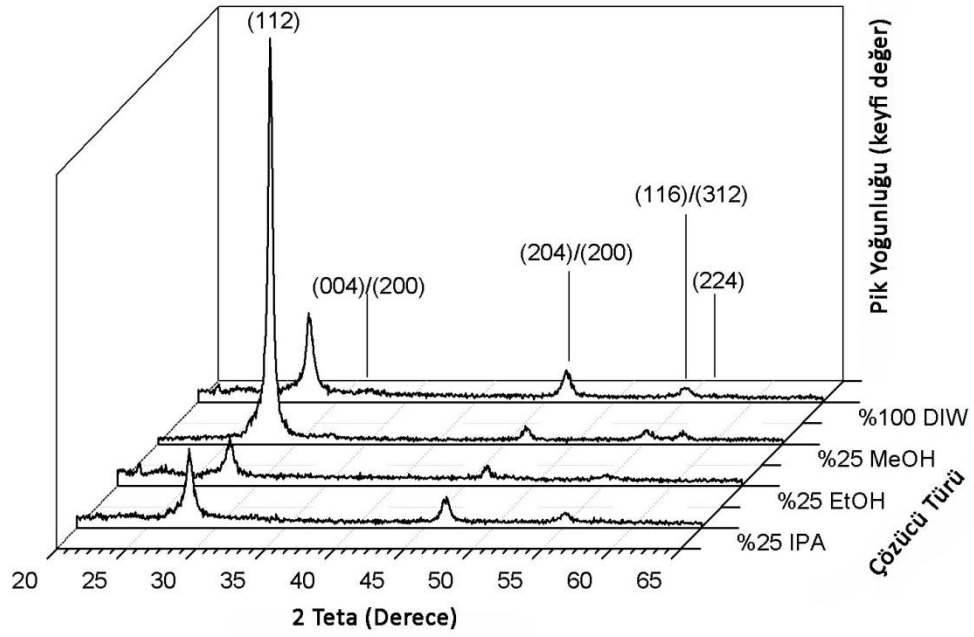
Elde edilen filmlerde C kontaminasyonuna rastlanmamış olup, tüm örneklerde 19,88'lere kadar oksijen varlığı tespit edilmiştir. CuInS₂ filmlerin yapısında tespit edilen oksijen varlığı yapıda ikincil fazların olduğunu düşündürmektedir. Sıcaklık ve çözelti stokiyometrisi gibi kaplama koşulları değiştirildiğinde film yapısında ikincil fazların oluştuğu bilinen bir durumdur [112]. Daha önce aynı parametrelerle % 100 deiyonize su kullanılarak elde edilen filmlerde de benzer sebeplerden dolayı oksitli ikincil fazların var olduğu tespit edilmişti. Film yapısında bulunan oksijen varlığı In₂O₃ fazları ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 5.34. Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin a) EDAX spektrumları, b) Filmdeki Cu/In ve S/In oranlarının değişimi

350 °C alt taş sıcaklığında farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin XRD spektralleri Şekil 5.35’de gösterilmiştir. XRD ölçümleri için Bruker D8 Advance marka XRD cihazı (CuK_α X-ışını kaynağı ile, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Değişik kristallenme derecelerine sahip filmlerin XRD spektralleri CuInS_2 kalkopirit yapısını doğrulamaktadır

(JCPDS no. 27-159). XRD spektraları incelendiğinde $28,1^\circ$ (2θ) ve $46,1^\circ$ (2θ)’de olmak üzere iki temel pike ek olarak tüm filmlerde $55,1^\circ$ (2θ)’de yan pikler gözlemlenmiştir. Ayrıca %25 MeOH kullanılarak elde edilen filmlerde $57,8^\circ$ (2θ)’de bir yan pik daha görülmektedir. Çizelge 5.20’de verilen (112) pik yoğunlukları dikkate alındığında %25 MeOH kullanılarak elde edilen filmler haricindeki filmler benzer kristallenme dereceleri göstermişlerdir.



Şekil 5.35. Farklı çözücüler için CuInS₂ filmlerin XRD spektraları

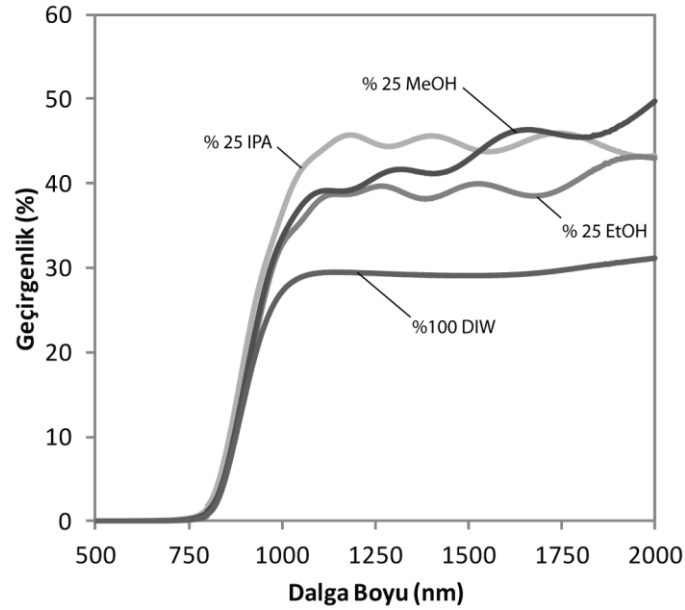
Elde edilen filmlerin tamamı nanokrsital yapıda olup kristalit boyutları 9,96 nm ile 23,72 nm arasında değişmektedir. En iyi kristallenmenin elde edildiği %25’lik MeOH örneğinde en büyük krsitalit değeri 23,72 nm ile elde edilmiştir.

Çizelge 5.20. Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri

Çözücü Türü	Film Kalınlığı (µm)	E _g (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	(112) Pik Değerinin Büyüklüğü (k.d.)
%100 DIW	1,83	1,45	13,58	427
%25 MeOH	1,71	1,45	23,72	1935
%25 EtOH	1,34	1,44	9,96	227
%25 IPA	1,62	1,42	14,09	376

5.4.3. Optik Özellikler

Farklı çözücüler kullanılarak elde edilen filmlerin 500-2000 nm dalga boyları aralığında alınan geçirgenlik verileri Şekil 5.36’da verilmiştir.

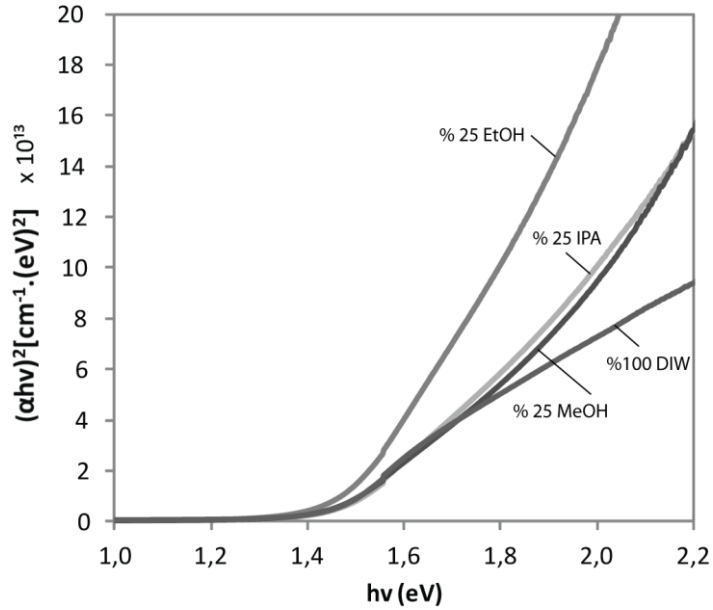


Şekil 5.36. Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin optik geçirgenlik verileri

Filmlerin optik geçirgenlikleri %30-50 arasında değişmektedir. 1000-2000 nm dalga boyları aralığında en az optik geçirgenliğe sahip olan film %100 deiyonize su ile elde

edilen film olmasına rağmen en yüksek yasak bölge bant aralığı değeri yine bu filmde edilmiştir. Bunun sebebi alkol çözeltileri ile elde edilen filmlerin daha sıkı bir yapıya sahip olmasından ve tane sınırlarındaki ikincil fazlardan kaynaklandığı söylenebilir.

Filmlerin yasak bölge bant aralığı değeri foton enerjisine karşılık $(\alpha hv)^2$ grafiklerinin lineer bölgelerinde çizilen eğilim çizgilerinin hv eksenine ile kestirilmesi ile elde edilmiştir. Yasak bant aralığı değeri çözücü cinsinden belirgin derecede etkilenmeyerek 1,42 ile 1,45 eV arasında değişmektedir (Çizelge 5.20). Yığın haldeki $CuInS_2$ için hedeflenen 1,53 eV değerine en yakın değerler Şekil 5.37’de görüleceği üzere %100 deiyonize su ve %25’lik MeOH çözeltileri kullanılarak elde edilen filmlerde 1,45 eV değerleri ile sağlanmıştır. $CuInS_2$ filmlerin optik soğurma katsayıları 900-2000 nm aralığında $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler daha önce açıklanan yüksek verimli $CuInS_2$ soğurucu katmanlar ile benzerlik göstermektedir [26].



Şekil 5.36. Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin $(\alpha hv)^2$ - hv grafikleri

5.4.4. Elektriksel Özellikler

Farklı alkol esaslı çözücülerin su ile %25'lik karışımları hazırlanarak elde edilen filmlerin yüzey direnci ölçümleri 4-noktadan ölçüm tekniği ile, yığın direnci ölçümleri ise 2-noktadan ölçüm tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.21'de verilen yüzey direnci değerleri tüm filmler için aynı mertebelerde olup en düşük değer % 100 deiyonize su ile hazırlanan çözeltinin filmlerinde elde edilmiştir. Yığın dirençleri dikkate alındığında ise en yüksek değer yine % 100 deiyonize su ile hazırlanan çözeltinin filmlerinde elde edilmiştir (Şekil 5.37.a).

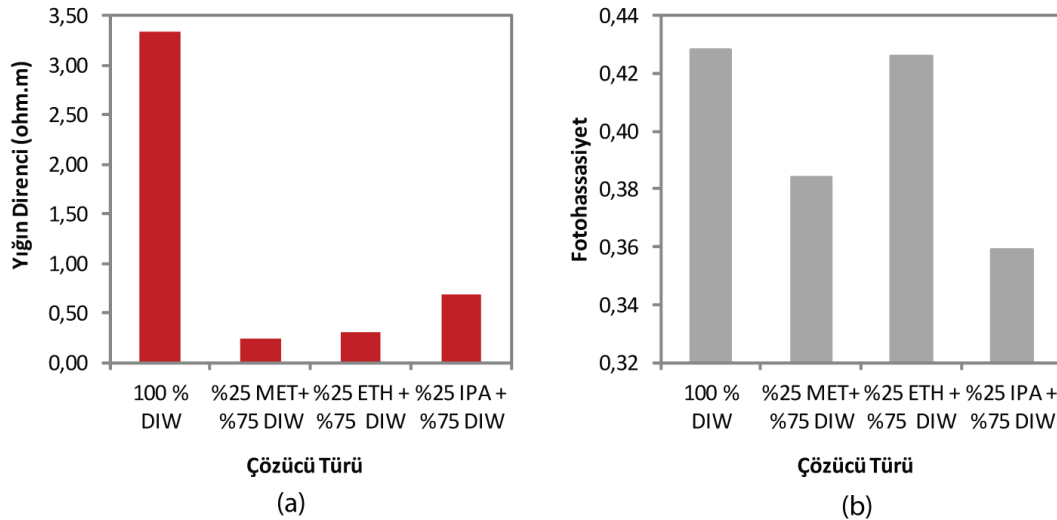
Burada iki farklı ölçüm tekniğinin kullanılmasının bazı gerekçeleri vardır. 4-noktadan ölçüm tekniği ile gerçekleştirilen yüzey direnci ölçümlerinde filmin kalınlığının proplar arası mesafelerden sonsuz küçük olduğu kabul edilir ve Bölüm 4.5'de açıklanan teoriye göre 4,5324 gibi bir düzeltme katsayısı ile hesaplamalar yapılır. 4-noktadan ölçüm tekniğinde proplar arası mesafe 2-noktadan ölçüm tekniğine göre çok daha küçük olup bu durum daha lokal ölçümlerin yapılmasına olanak sağlamaktadır. Bu sebeple 4-noktadan ölçüm tekniğinde yüzey dirençleri farklı noktalardan ölçülerek bunların ortalaması alınır. 2-noktadan ölçüm tekniğinde ise ölçüm daha geniş bir alandan belirli bir genişlik profili boyunca yapılır. 4-noktadan ölçüm tekniği yüzey direnci ölçümleri için daha doğru sonuçlar verirken, 2-noktadan ölçüm tekniğinde daha ortalama değerler elde edilir.

Yüzey direnci değerleri ile yığın direnci değerlerinin birbirinden farklı olarak elde edilmektedir. Bu durumun sebebi yığın direnci ölçümlerinde film kalınlığının dikkate alınmasıdır. Film kesit profilinde kalınlığa bağlı olarak farklı stokiyometrik oranlara sahip tabakalar bulunabilir. Bu durum tüm film kalınlığı dikkate alındığında filmin elektriksel direnci üzerinde ciddi değişikliklere sebep olacaktır. 4-noktadan ölçüm tekniği tabakaların yüzeylerinden ölçüm aldıkları için bu tip bir bilgi sağlayamazlar. Bu sebeple 2-noktadan ölçüm tekniği yığın direnci ölçümlerinde kullanılmaktadır.

Çizelge 5.21. Farklı çözücüler ile elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri

Çözücü Türü	Yüzey Direnci (Ω/\square)	Yığın Direnci (Ωm)	Fotohassasiyet $[(I_L - I_D)/I_D]$
%100 DIW	$3,03 \times 10^5$	3,33	0,43
%25 MeOH	$3,88 \times 10^5$	0,24	0,38
%25 EtOH	$4,74 \times 10^5$	0,31	0,43
%25 IPA	$6,18 \times 10^5$	0,69	0,36

Farklı çözücülerin kullanıldığı bu çalışmada fotohassasiyet değerleri Çizelge 5.21’de verildiği üzere aynı mertebelerde kalmış olup çok fazla değişkenlik göstermemiştir. Bu durumun sebebi film özellikleri üzerinde kritik değişikliklere sebep olan çözeltilerde kullanılan kaynak malzemelerin derişimleri ve alt sıcaklığı gibi değerlerin değiştirilmemesi sebebi ile benzer yapıda filmlerin elde edilmesi olarak açıklanabilir. En yüksek fotohassasiyet değerlerini %100 deiyonize su ve %25’lik MeOH çözeltilerinden elde edilen filmler vermiştir (Şekil 5.37.b). Sıcak prob tekniği ile yapılan ölçümlerde tüm örnekler negatif potansiyel vererek p-tipi yarıiletken karakteri göstermişlerdir.



Şekil 5.37. a) Yığın direnci, b) Fotohassasiyet değerlerinin çözücü türü ile değişimi

5.4.5. Tartışma

Çözücü olarak farklı alkol karışımların sistematik olarak çalışıldığı bu bölümde film özelliklerinden önce dikkat çekilmesi gereken konu kullanılacak metal tuzlarının uzun proses sürelerinde çökelmeden kalmasını sağlamaktır. Bu açıdan MeOH kullanılarak hazırlanan çözeltiler EtOH ve IPA kullanılarak hazırlananlara kıyasla daha uzun süre çökelmeden çalışmaya olanak sağlamıştır. SEM ile görüntülenen filmlerin yüzey morfolojileri alkol çözeltisi kullanılarak elde edilen filmlerin, %100 deiyonize su kullanılarak depolanan filmlere kıyasla daha homojen ve pürüzsüz olduğu sonucunu vermiştir. Filmlerde oluşan yüzey boşlukları dikkate alındığında MeOH kullanılarak elde edilen filmler en iyi sonuçları vermiştir. EDAX verileri dikkate alındığında alkol esaslı çözücü türlerinin kendi aralarında film stokiometri üzerinde çok kritik değişikliklere sebep olmadığı sonucu çıkartılabilir. CuInS_2 filmlerin yapısında % 19,88'e kadar O ve % 4,53'e kadar Cl kontaminasyonuna rastlanmıştır. XRD yöntemi ile kontrol edilen kristal yapıların tamamı çözücü türünden bağımsız olarak kalkopirit CuInS_2 yapısında elde edilmiştir. En iyi kristallenme %25 MeOH kullanıldığı çözeltide elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin kristalit boyutları çözücü türünden bağımsız olarak nano kristal olarak tespit edilmiştir. 500-2000 nm dalga boyları aralığında alınan geçirgenlik verileri dikkate alındığında CuInS_2 filmlerin optik geçirgenlikleri %30-50 arasında değişmektedir. Filmlerin yasak bant aralığı değerleri 1,42-1,45 eV arasında değişmektedir ki bu değerler yığın halde elde edilen CuInS_2 'ün yasak bant aralığı değeri olan 1,53 eV'a çok yakındır. Elde edilen filmler fotovoltaik uygulamalarında yüksek verim için gerekli olan yüksek soğurma katsayısı değerleri göstermiştir. Çözücü olarak kullanılan değişik alkol çözeltileri filmlerin elektriksel özellikleri üzerinde çok kritik değişikliklere sebep olmamış, benzer mertebelerde yüzey ve yığın direnci değerleri göstermişlerdir. Sıcak prob tekniğine göre tüm filmler p-tipi yarıiletken özelliği göstermiştir. Sonuç olarak tüm yapısal, optik ve elektriksel özellikler dikkate alındığında %25 MeOH çözeltisi en iyi özellikleri vermiştir.

5.5. Alt Taş Sıcaklığının Etkisi

5.5.1. Giriş

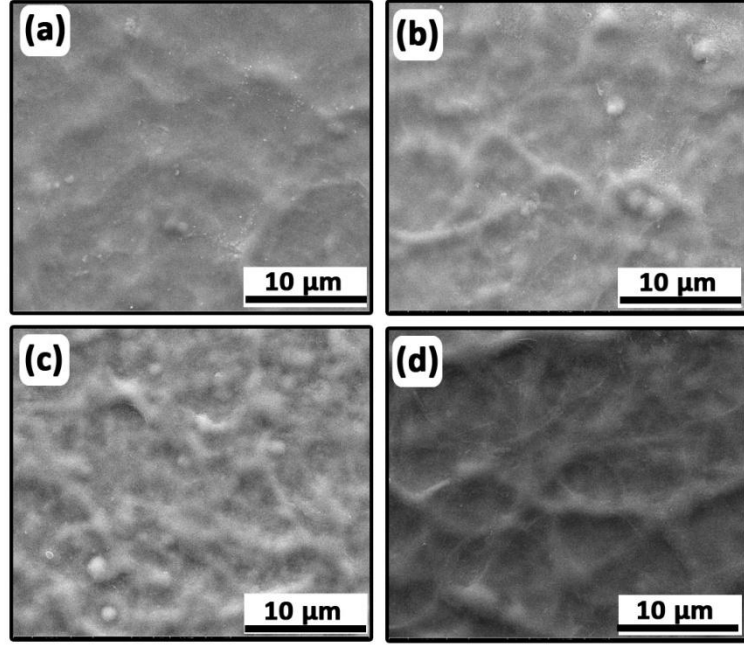
Sprey ısı ergime yöntemi hazırlanmış olan bir ön çözeltinin sıcak bir alt taş üzerine püskürtülmesi esasına dayanan bir kimyasal biriktirme yöntemidir. Isıl ergime prosesi çözelti başlıktan çıktıktan sonra dekompoz olana kadarki sürecin tamamında sıcaklık bağımlı bir prosestir. Bu sebeple film özellikleri üzerinde en fazla etki oluşturan parametrelerin en başında alt taş sıcaklığı gelmektedir [53]. Alt taş sıcaklığı değiştirilerek elde edilecek filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri kontrol edilebilir. Alt taş sıcaklığının artırılması ile filmlerin kristalinitesinin ve optik geçirgenliğinin arttığı bilinmektedir [113]. Farklı alt taş sıcaklıklarında sprej ısı ergime yöntemi ile elde edilen metal oksit filmlerin kafes yapılarının da değişebildiği raporlanmıştır [114]. Alt taş sıcaklığının sprej ısı ergime yönteminde en önemli parametrelerden birisi olduğu dikkate alındığında CuInS_2 filmlerin performanslarının optimize edilebilmesi için ideal alt taş sıcaklığının bilinmesi gerekmektedir. Bu bölümde yapılan sistematik çalışmalarda farklı alt taş sıcaklıklarında diğer parametreler sabit tutularak elde edilen CuInS_2 filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Yapılan sistematik çalışmalarda Bölüm 5.1’de belirlenen en iyi konfigürasyon olarak belirlenen 48kHz püskürtücü başlık ve 20ml çözelti miktarı kullanılmıştır. Bölüm 5.2’de en iyi çözelti derişimleri Cu, In ve S kaynakları için sırasıyla 3,33, 3,00 ve 10,00 mM olarak belirlenmiştir. Bu sebeple 275, 300, 325 ve 325 °C olarak seçilen alt taş sıcaklıkları için yapılan sistematik çalışmalarda bu çözelti derişimleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda düşük alt taş sıcaklıklarında film eldesi hedeflendiğinden çözücü olarak %25 MeOH, %75 deiyonize su karışımı kullanılmıştır. Farklı çözelti akış hızları denenmesine rağmen çalışılan sıcaklık aralığında en iyi sonuçları veren çözelti akış hızı deneyler süresince 1,5 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Burada alt taş sıcaklığı ifadesi

kullanılan cam yüzeyindeki sıcaklığı ifade etmekte olup hedeflenen sıcaklık değeridir. Ancak ısıtıcı plakanın yüzey pürüzlülüğü sebebi ile gerçekleşen ısı transferi problemi ve camın taşıyıcı azot gazı ve püskürtülen çözelti ile hızlı soğumasından dolayı cam alt taş yüzeyinde beklenenden daha düşük sıcaklık değerleri okunmaktadır. Bu durum başka yazarlar tarafından da belirtilmiştir. Woo-Young Kim ve ark. spreysel ısıtma sisteminde 400 °C'ye ısıttıkları ısıtıcı alt plaka üzerine yerleştirdikleri cam alt taş üzerinde ~200 °C değerini okumuşlardır [115]. Bu sebeple bu aşamadan sonra metin içerisinde geçen alt taş sıcaklığı notasyonu aslında ısıtıcı plaka sıcaklığını ifade edecek şekilde kullanılmıştır.

5.5.2. Yapısal Özellikler

275-350 °C aralığındaki alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin yüzey özellikleri SEM ile incelenmiş olup filmlerin tamamı çatlak oluşumu gözlenmeden elde edilmiştir (Şekil 5.38). Düşük sıcaklıklarda cam alt taş üzerinde oluşan homojen olmayan sıcaklık dağılımı sebebi ile cam yüzeyin kenarlara yakın kısımlarında ısıtma hızı ile ilgili olarak yüzey boşlukları gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm sıcaklık değerlerinde, Cu zengini ön çözelti kullanılıyor olmasına rağmen elde edilen filmlerin yüzeyinde Cu zengini fazların oluşturduğu topaklanmalar gözlemlenmemiştir. Bu sonuç daha önce açıklandığı üzere toksik etkisi olan KCN dağıtma işleminin elimine edilmesine olanak sağladığından oldukça önemlidir. Ayrıca, bu çalışmada önerilen parametreler kullanılarak CuInS₂ filmlerin geniş alanlara üretimi için büyük avantaj sağlanabilir [78].



Şekil 5.38. Sprey ısı ergime yöntemi ile a) 275, b) 300, c) 325, d) 350 °C alt taş sıcaklıklarında elde edilen CuInS₂ filmlerin SEM yüzey morfolojisi görüntüleri

Elde edilen filmlerin kalınlıkları kesit alanı SEM yöntemi ile belirlenmiş olup kalınlık değerleri 1,71 µm ile 1,80 µm arasında değişmektedir (Çizelge 5.22). Kalınlıklar arasındaki fark çok fazla olmamakla birlikte artan alt taş sıcaklığı ile film kalınlığı düşmüştür. Bu verilere göre film kalınlıklarının, dolayısıyla sprej ısı ergime yönteminde malzeme depolama hızının sıcaklıkla çok kritik olarak değişmediği yorumu yapılabilir. Alt taş sıcaklığının artması ile malzeme depolama hızının azalması ve daha ince filmler elde edilmesi bilinen bir durumdur [116]. Yüksek alt taş sıcaklıkları yüzeye adsorb olmuş moleküllerin hareketliliğini artmakta ve boşlukları doldurarak daha sürekli, homojen ve ince bir film elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu da yüksek sıcaklıklarda daha ince filmlerin elde edilmesine neden olmuştur [80].

Çizelge 5.22. Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özellikleri

Alt Taş Sıcaklığı (°C)	Film Kalınlığı (µm)	E _g (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	(112) Pik Değerinin Büyüklüğü (k.d.)
275	1,80	1,46	7,95	224
300	1,78	1,44	8,98	336
325	1,77	1,44	12,83	482
350	1,71	1,44	23,72	1935

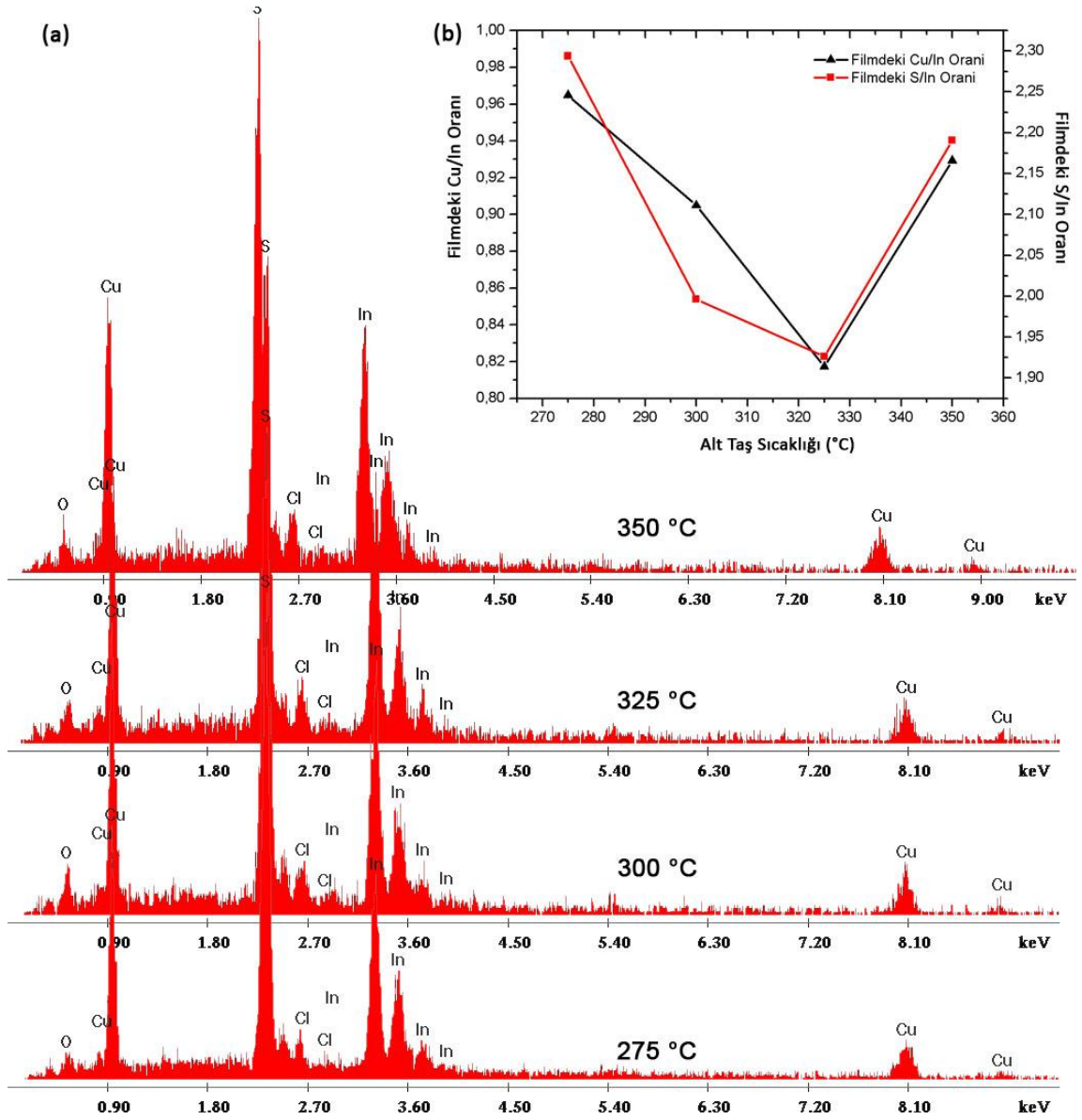
Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyonları EDAX yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin tamamı alt taş sıcaklığından bağımsız olarak In zengini yapıda tespit edilmiştir (Şekil 5.39). Film yapısında bulunan S/In oranları da dikkate alındığında hedeflenen Cu/In/S=1/1/2 stokiyometrisine en yakın filmler 275 ve 300 °C alt taş sıcaklıklarında ulaşılmıştır (Çizelge 5.23). Genel eğilim olarak sıcaklık artışı ile yüksek sıcaklıklarda thiourea gibi anyonik türlerin buharlaşması sebebi ile yapıdaki S/In oranında azalma olmuştur [116]. Elde edilen filmlerde %25'e kadar oksijen kontaminasyonu tespit edilmiştir. Oksijen kontaminasyonu sıcaklık ile dalgalanmalar göstermekle birlikte en az kontaminasyon (%16,54) 275°C'de üretilen filmlerde elde edilmiştir. CuInS₂ filmlerin yapısında bulunan yüksek miktardaki oksijen varlığı yapıda ikincil fazların varlığını düşündürmektedir. Sıcaklık ve çözelti stokiyometrisi gibi kaplama koşulları değiştirildiğinde film yapısında Cu₂S, In₆S₇, ve In₂O₃ gibi ikincil fazlara rastlamak mümkündür [112]. Film yapısında bulunan oksijen varlığı In₂O₃ fazları ile ilişkilendirilebilir. Yapıdaki O varlığı Krunk ve ark. spray ısıtma ile 380 °C alt taş sıcaklığında yaptıkları kaplamalarda kalınlık profilinde RBS ile yaptıkları ölçümlerde gözlemlediği % 16,7'ye kadar varan yüzde ile uyum içerisindedir [117]. EDAX yöntemi ile belirlenen yapıdaki O atomları kafes yapısına katılarak [118] ya da yüzeye ve tane sınırlarına birikerek [119] film özelliklerine etki edebilir. Yapıdaki O atomlarının pozisyonlarının belirlenmesi için XPS ve Raman gibi çalışmaların

yapılması gerekmektedir. XRD spektraları incelendiğinde ikinci fazlara ait piklere rastlanmamıştır. Düşük kristallenme derecelerinde XRD spektrasına bakılarak ikincil fazları kesin olarak tespit etmek mümkün değildir [77]. Bunun yanısıra filmlerin yapısında C varlığı tespit edilmemiştir.

Çizelge 5.23. CuInS₂ filmlerin EDAX ile tespit edilen kimyasal kompozisyonlarının alt taş sıcaklığı ile değişimi

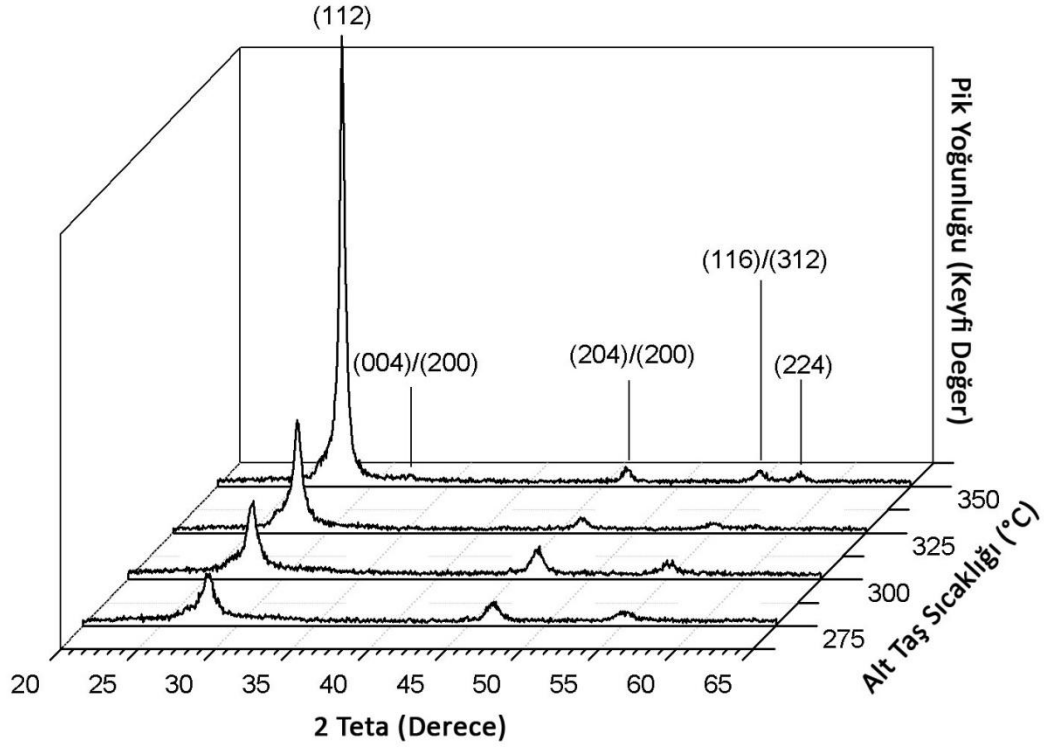
Alt Taş Sıcaklığı (°C)	O (At %)	S (At %)	Cl (At %)	In (At %)	Cu (At %)	Filmdeki Cu/In Oranı	Filmdeki S/In Oranı
275	16,54	43,03	3,57	18,76	18,10	0,96	2,29
300	25,71	35,89	4,14	17,98	16,27	0,90	2,00
325	21,21	38,16	4,63	19,81	16,19	0,82	1,93
350	19,88	40,22	4,46	18,36	17,06	0,93	2,19

Farklı alt taş sıcaklıklarında spreylenme yöntemi ile elde edilen filmlerin XRD spektraları Şekil 5.40'da gösterilmiştir. XRD ölçümleri için Bruker D8 Advance marka XRD (CuK_α X-ışını kaynağı ile, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) cihazı kullanılmıştır. XRD spektraları incelendiğinde 28,0° (2θ) ve 46,5° (2θ)'de olmak üzere iki temel pike ek olarak tüm filmlerde 55,1° (2θ)'de yan pikler gözlemlenmiştir. 325 ve 350 °C alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerde 57,9° (2θ)'deki yan pikler ve diğerlerinden farklı olarak 350 °C'de 57,9° (2θ)'de (224) düzlemine ait olan bir yan pik daha tespit edilmiştir. 275, 300 ve 325 °C'de elde edilen piklerin pik yoğunluğunun az olması ve piklerin genişlemesi zayıf kristallenmeyi işaret etmektedir. Kalkopirit CuInS₂ yapısını ifade eden (112) düzlemi için pik yoğunluğu değeri alt taş sıcaklığının artması ile artmıştır (JCPDS no. 27-159). Bu durum beklenildiği gibi alt taş sıcaklığının artırılması ile kristalinitenin artması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 5.39. Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin a) EDAX spektrumları, b) Film yapısında Cu/In ve S/In oranlarının değişimi

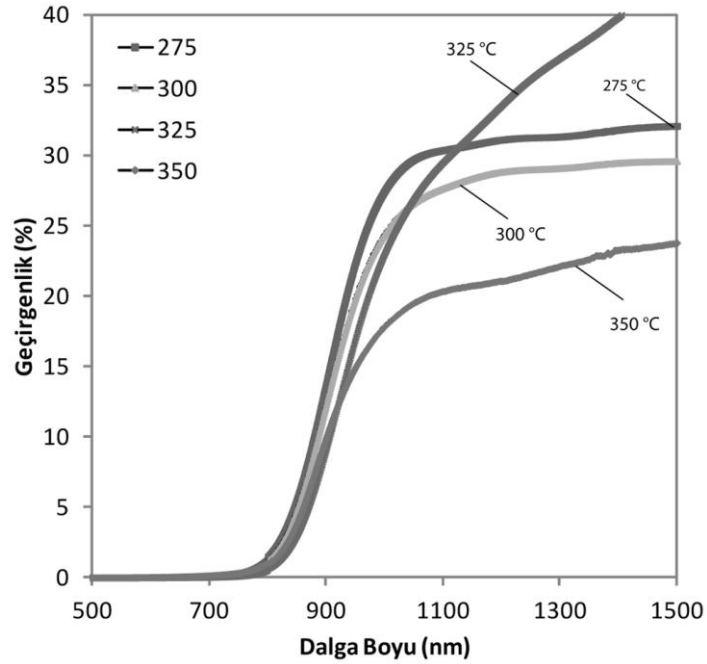
275-350 °C sıcaklık aralığında elde edilen filmlerin kristalit boyutları CuInS_2 için ana pik olan (112) düzlemi üzerinden hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Debye-Scherrer formülü (Eşitlik 4.2) kullanılmıştır. Beklenildiği üzere alt taş sıcaklığının artması ile kristalit boyutları da artmıştır. 275-350 °C aralığında elde edilen 7,95-23,72 nm kristalit boyu aralığı Katerski ve ark. 250-350 °C aralığında elde ettiği 8-20 nm aralığındaki kristalit boyutları ile büyük uyum içerisindedir [120]. Filmlerin kristalit boyutlarını belirleyen mekanizma alt taş üzerindeki çekirdeklenmelerin yoğunluğu ve yeniden kristallenme mekanizmasıdır. Yüksek alt taş sıcaklıklarının yeniden kristallenme hızını artırdığı bilinmektedir [80].



Şekil 5.40. Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin XRD spektralleri

5.5.3. Optik Özellikler

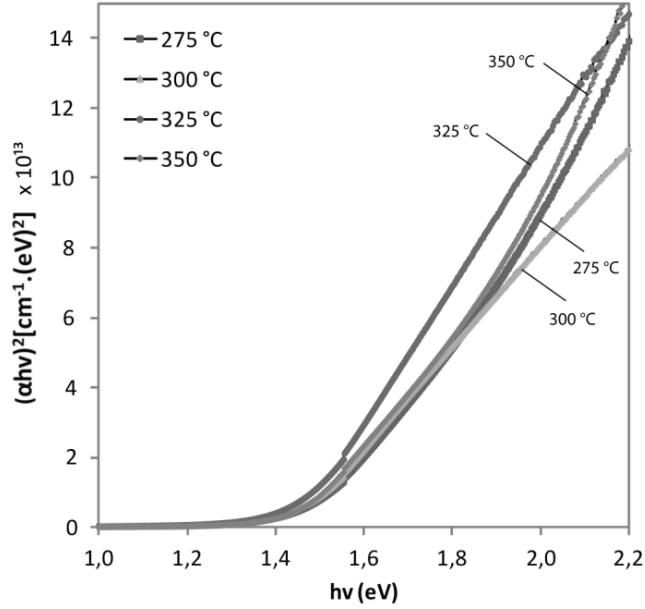
275-300 °C alt taş sıcaklık aralığında elde edilen filmlerin optik geçirgenlikleri Şekil 5.41’de gösterildiği üzere 1000-1500 nm dalga boyu aralığında %20-40 arasında değişmektedir. Ultrasonik darbe etkili başlık kullanılarak elde edilen bu geçirgenlik değerleri, literatürde daha önce aynı dalga boyu aralığı için rapor edilen değerlerden daha azdır [121]. Ayrıca literatürde rapor edilen kristalit boyutları yaklaşık olarak 100-200 nm olup bizim elde ettiğimiz 7,95-23,72 nm kristalit boyutlarından oldukça büyüktür. İyi kristallenmiş filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin arttığı bilinen bir kavramdır. Bu bağlamda, düşük kristallenme derecesi sebebi ile elde edilen filmlerin düşük optik geçirgenlik göstermeleri beklenen bir sonuçtur.



Şekil 5.41. Geçirgenlik verilerinin alt taş sıcaklıkları ile değişimi

Filmlerin yasak bant aralığı değerleri foton enerjisine karşılık $(\alpha hv)^2$ grafiklerinin lineer bölgelerinde çizilen eğilim çizgilerinin $h\nu$ eksenine ile kestirilmesi ile elde edilmiştir. E_g değerleri 1,44 ve 1,46 eV arasında değişmekte olup 300, 325 ve 350 °C için aynı

değerleri almıştır (Çizelge 5.22). Bu değerler literatürde rapor edilen değerlerle büyük uyum içerisinde [122]. Yapılan sistematik deneylerde belirtilen sıcaklık aralığında alt taş sıcaklığı değişiminin filmlerin yasak bant aralığı değerleri üzerinde kritik değişikliklere sebep olmadığı görülmüştür. Bu durum başka yazarlar tarafından da rapor edilmiştir [80]. CuInS₂ filmlerin optik soğurma katsayıları 900-2000 nm aralığında $\sim 10^5$ cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler yüksek verimli ince film güneş hücreleri için CuInS₂ filmleri iyi bir soğurucu tabaka adayı yapmaktadır.

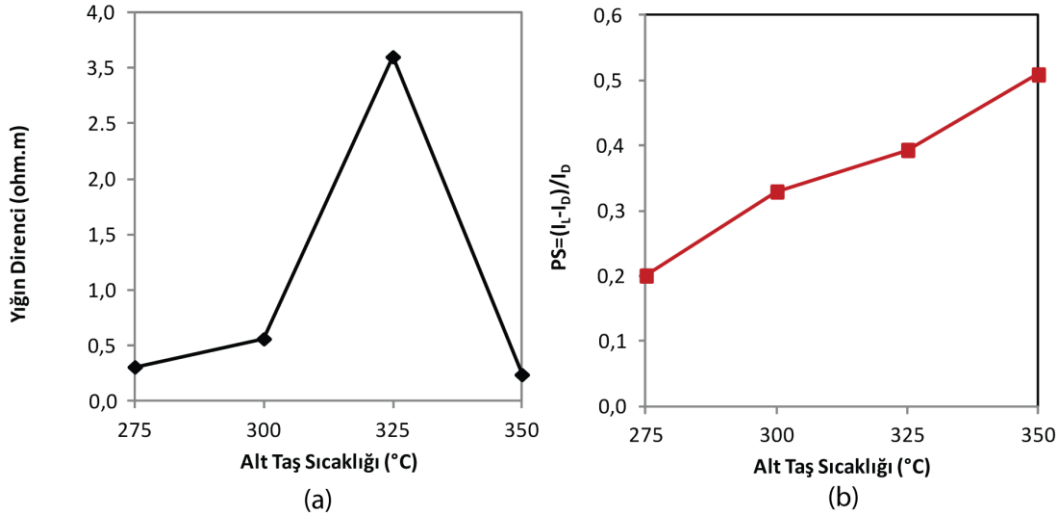


Şekil 5.42. Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin $(\alpha hv)^2$ - hv verileri

5.5.4. Elektriksel Özellikler

Alt taş sıcaklıkları 275-350 °C aralığında değiştirilerek elde edilen filmlerin EDAX verileri incelendiğinde In zengini yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinden de görülebildiği üzere yüzeyde iletken Cu zengini fazların oluşumuna rastlanmamıştır. Bu sebeple elde edilen filmler yüksek yüzey direncine sahiptir. In

zengini yapıya sahip olan CuInS_2 filmlerin donörlerin varlığından dolayı yüksek elektriksel direnç gösterdiği iyi bilinen bir kavramdır [79]. Filmlerin yüzey dirençleri 4-noktadan ölçüm tekniği ile ölçülebilecek limitlerin dışında olduğundan I-V ölçümlerinde lineerlik yakalanamamış olup filmlerin yığın direnci ölçümleri 2-noktadan ölçüm tekniği ile yapılmıştır. CuInS_2 filmlerin yığın direnci değerlerinin alt taş sıcaklığı değişimi Şekil 5.43.a.'da gösterilmiştir. 325 °C alt taş sıcaklığı dışında elde edilen filmler 10^{-1} Ωm mertebelerinde benzer yığın direnci değerleri göstermiştir (Çizelge 5.24).



Şekil 5.43. Elde edilen filmlerin a) Yığın direnci, b) Fotohassasiyet değerlerinin alt taş sıcaklıklarına göre değişimi

Alt taş sıcaklığının 275 °C'den 300 °C'ye artırıldığı bu çalışmada fotohassasiyet değerleri de alt taş sıcaklığına paralel olarak artmış ve 350 °C'de gösterdiği 0,51 ile maksimum değerine ulaşmıştır (Çizelge 5.24). Alt taş sıcaklığından bağımsız olarak elde edilen tüm filmler düşük fotohassasiyet göstermiştir. Artan alt taş sıcaklığına paralel olarak kristalit boyutlarının büyümesi ile tane sınırları azalmıştır. Kristalit boyutlarının büyümesi sonucu fotohassasiyet değerlerinin artış eğiliminde olması tane sınırlarındaki

tuzak mekanizmalarının azaldığını düşündürmektedir. Ancak kalınlık profili boyunca gelişen farklı tuzak mekanizmaları filmlerin genel anlamda düşük fotohassasiyet göstermesine sebep olmuştur (Şekil 5.43.b).

Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin çoğunluk taşıyıcı türleri Hall ölçümleri ile tespit edilmiş ve Hall katsayıları Çizelge 5.24’de verilmiştir. 275 °C alt taş sıcaklığı dışında elde edilen filmlerin tamamı n-tipi yarıiletken özelliği göstermiştir. En yüksek mobilite değeri (1164,80) 325 °C alt taş sıcaklığında elde edilen filmlerde elde edilmiştir.

Çizelge 5.24. Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin bazı elektriksel özellikleri

Alt Taş Sıcaklığı (°C)	Yığın Direnci ($\Omega.m$)	Fotohassasiyet $[(I_L - I_D)/I_D]$	Hall Katsayısı (Vcm/GA)	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})	Mobilite (cm^2/Vs)
275	0,31	0,20	$1,19 \times 10^3$	$5,24 \times 10^{15}$	78,14
300	0,56	0,33	$-3,75 \times 10^0$	$1,67 \times 10^{18}$	91,98
325	3,10	0,39	$-2,06 \times 10^5$	$3,03 \times 10^{13}$	1164,80
350	0,24	0,51	$-1,10 \times 10^3$	$5,66 \times 10^{15}$	43,96

Bu durumun sebebi elde edilen filmlerin yapısından elde edilen EDAX verilerine göre (Çizelge 5.23) In zengini yapıda olması ile kafes yapısında meydana gelen dejenerasyonlar olabilir. Cu zengini elde edilen filmlerde Cu atomlarının kafes yapısındaki In boşluklarını doldurduğu ve ayrıca In ile yer değiştirme yaptığı ve sonuç olarak bu durumun p-tipi dejenerasyona yol açtığı bilinmektedir [97]. Elde edilen filmlerin In zengini yapıda olması filmlerin p-tipi yarıiletken özelliği göstermesini engellemiştir. Moleküler oranların ve stokiyometri değişimlerinin $CuInS_2$ filmlerin elektriksel özelliklerini ciddi oranda değiştirebilmektedir. 275 °C alt taş sıcaklığında elde edilen filmlerin yapısında en yüksek Cu/In ve S/In oranlarına sahip olan

örneklerdir. Cu zengini yapıların p-tipi oluşumu desteklediği bilinmektedir. Bu durumun sebebinin Cu ve S zengini yapı olduğu düşünülebilir. Bu örnek için mobilite değeri 78,14 olup diğer araştırmacılar tarafından rapor edilen değerlerden oldukça büyüktür [81].

5.5.5. Tartışma

Sprey ısı ergime yöntemi ile farklı sıcaklıklarda elde edilen filmler (112) düzleminde yönlenmiş kalkopirit yapıda CuInS_2 karakteristiği göstermişlerdir. Tüm sıcaklık değerlerinde filmlerin nano kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışı ile beklenildiği üzere kristalit boyutlarının artış eğilimi gösterdiği görülmektedir. XRD ve EDAX verileri dikkate alındığında alt taş sıcaklığının elde edilen filmlerin yapısal özelliklerini ciddi derecede değiştirdiği sonucunu vermiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte yapıdan S kaybı olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin yapısında % 25,71'e kadar O kontaminasyonu, % 4,63'e kadar da Cl kontaminasyonu tespit edilmiştir. CuInS_2 filmlerin yasak bant aralığı değerleri 1,44-1,46 eV değerleri arasında hesaplanmış olup bu değerler yığın haldeki CuInS_2 için rapor edilen 1,53 eV değerine çok yakındır. Farklı alt taş sıcaklıklarında elde edilen CuInS_2 filmlerin tamamı yüksek soğurma katsayısı değerleri göstermiştir. Bunlara ek olarak elde edilen filmlerin yığın direnci değerleri 0,24-3,10 $\Omega.m$ arasında değişmektedir. Fotohassasiyet değerleri alt taş sıcaklığının artışı ile artış eğilimi göstermiştir. Hall ölçümleri sonucunda CuInS_2 filmlerin kafes yapısındaki dejenerasyonlardan dolayı 275 °C alt taş sıcaklığında elde edilenlerin dışındaki filmler n-tipi yarıiletken karakteri göstermiştir. Tüm veriler dikkate alındığında seçilen sıcaklık aralığında 350 °C alt taş sıcaklığında elde edilen filmler en iyi soğurucu katman özelliklerini vermiştir.

6. ÖZET VE SONUÇLAR

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında sahip olduğu potansiyel sebebi ile güneş enerjisi dünyanın gelecekteki temiz enerji ihtiyacını karşılayabilecek en büyük adaydır. Güneş hücreleri güneşin aydınlatma gücünün elektrik enerjisine dönüşümü için vazgeçilmez bir teknolojidir. Ancak bu teknolojinin yüksek verimlilikte maliyet etkin bir şekilde üretilmesi güneş enerjisinden faydalanabilmek için büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple alt yapı yatırımları, işletme giderleri ve malzeme sarfiyatı gibi güneş gücü maliyetini direkt olarak etkileyen başlıklarda ciddi azalmaları sağlayan ince film teknolojileri son yıllarda giderek önem kazanmıştır. Solüsyon tabanlı üretim yöntemleri bu gelişimi destekler yönde adımlar atılmasına olanak sağlamaktadır. Sprey ısıl ergime yöntemi de bu yöntemler arasında geniş alanlarda verimli modüller elde edebilmek adına ciddi potansiyel taşımaktadır.

Sunulan tez çalışmasında verimli ince film güneş pilleri için CuInS_2 soğurucu tabakaların spreysel ısıl ergime yöntemi ile maliyet etkin bir şekilde üretilmesi ve spreysel ısıl ergime sistem parametrelerinin film özelliklerini iyileştirmesi adına optimize edilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar için daha az çözelti tüketimi ile daha homojen filmler elde edilmesine olanak sağlayan ultrasonik darbe etkili başlıklar kullanılmıştır. Ultrasonik darbe etkili başlıklar CuInS_2 soğurucu ince film tabakaların üretilmesinde ilk kez sunulan tez çalışmasında kullanılmıştır.

Düşük çözelti tüketimi ile öne çıkan ultrasonik darbe etkili başlıklar ile optimum film kalınlığının tespit edilmesi için farklı çözelti miktarları ve farklı frekanslarda titreşim yapan başlıklar kullanılarak kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Film kalınlıklarının çözelti miktarının artışına paralel olarak arttığı ve belirli kritik kalınlık değerlerinden sonra filmlerin cam alt taş üzerinden soyularak döküldüğü tespit edilmiştir. Ayrıca farklı

çözelti miktarlarında beklenildiği üzere filmlerde çok ciddi yapısal, optik ve elektriksel değişimler gözlemlenmiştir. Sonuç olarak 26x76 mm²'lik alana sahip cam alttaşlar üzerinde, 48 kHz'lik başlık için 20 ml, 120 kHz'lik başlık içinse 30 ml en iyi film özelliklerinin elde edildiği çözelti miktarları olarak belirlenmiştir. Bu değerler elde edilen film kalınlıkları dikkate alındığında literatürde verilen değerlerden 20 kata kadar daha düşük çözelti tüketimi ifade etmektedir ki bu durum ince film güneş pillerinin geniş alanlarda maliyet etkin bir şekilde üretimi için kritik öneme sahiptir.

Sprey ısıtma yönteminde en önemli parametrelerden birisi ön çözeltide kullanılan kaynakların derişimleridir. Derişimin film özelliklerine etkisini incelemek amacı ile farklı Cu/In ve S/In oranlarına sahip çözeltiler cam alt taşlar üzerine püskürtülerek elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Burada, daha düşük çözelti tüketimine olanak sağladığı için 48 kHz'lik başlık ve 20 ml çözelti miktarı kullanılmıştır. Cu zengini çözeltilerden elde edilen filmlerin yüzeylerinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip Cu_xS fazlarının topaklandığı gözlemlenmiştir. Bu durum filmlerde kalınlık profili boyunca farklı stokiometrik yapıların oluşmasına sebep olmuştur. Yüzeydeki iletken fazların rekombinasyona sebep olmasından dolayı CuInS₂ filmler düşük fotohassasiyet değerleri göstermişlerdir. Cu/In oranının artışı filmlerin kristallenmesini ve kristalit boyutlarını arttırıcı yönde etki göstermesine rağmen S/In oranındaki artış tam tersi yönde bir sonuç elde edilmesini sağlamıştır. Çözeltideki S/In oranı 3,33 olacak şekilde hazırlanan solüsyon kullanılarak elde edilen filmlerin yüzeylerinde Cu zengini aglomerasyonlara rastlanmamıştır. Bu da literatürde sıklıkla kullanılan ve toksik etkisinden dolayı alternatif yöntemlerin araştırıldığı KCN dağlama ek prosesinin uygulanmasına gerek bırakmadığından ötürü büyük avantaj oluşturmaktadır. Tüm bu veriler dikkate alındığında hedeflenen Cu/In/S=1/1/2 stokiometrisine en yakın değerleri veren çözeltideki Cu, In ve S molariteleri için 3,33, 3,00 ve 10,00 mM derişimleri en iyi konfigürasyon olarak belirlenmiştir.

Çözelti akış hızı spreysel ısıtma yönteminde film özelliklerini direkt olarak etkileyen parametrelerden birisidir. Bu parametrenin film özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla farklı akış hızlarında kaplamalar yapılmıştır. SEM sonuçları düşük akış hızlarında daha homojen ve pürüzsüz yüzeylerin elde edildiğini göstermiştir. Ayrıca akış hızının azalması ile filmlerin kristallenme derecelerinin ve kristalit boyutlarının da arttığı sonucu çıkarılmıştır. Çözelti akış hızı CuInS_2 filmlerin yasak bölge bant aralığı değerleri üzerinde dikkate alınır değişikliklere yol açmamıştır. CuInS_2 filmlerin yığın direnci değerleri çözelti akış hızının artışına paralel olarak artmaktadır.

CuInS_2 filmlerin daha düşük sıcaklıklarda elde edilmesi bu filmlerin geniş alanlarda polimer gibi düşük maliyetli ancak sıcaklıkla kolay deforme olan alt taşlar üzerine inşa edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu sebeple kaynama sıcaklığı sudan daha düşük olan farklı alkollerden hacimce %25'lik çözeltiler hazırlanmış ve sabit sıcaklıkta sistematik deneyler yapılmıştır. Alkol çözeltileri düşük yüzey enerjilerinden dolayı alt taş üzerinde daha geniş alanlara dağılıp homojen filmler elde edilmesine olanak sağlamıştır. XRD sonuçlarına göre en iyi kristallenme % 25 MeOH kullanılarak hazırlanan filmlerde elde edilmiştir. CuInS_2 ince filmlerin tamamı nano kristal yapıdadır. Çözücü türü beklenildiği üzere optik özellikler üzerinde dikkate alınır değişikliklere sebep olmamıştır ve sıcak prob tekniği ile yapılan ölçümlerde tüm filmler p-tipi yarıiletken olarak tespit edilmiştir. Çözelti akış hızı ile ve alkol çözeltileri ile birlikte yapılan sistematik çalışmalarda yüksek akış hızlarında alkol çözeltileri ile elde edilen filmlerin daha iyi film özelliklerine olanak sağladığı görülmüştür.

Spreysel ısıtma yönteminde en önemli iki sistem parametresinden birisi alt taş sıcaklığıdır. Alt taş sıcaklığının film özellikleri üzerinde kritik değişikliklere sebep olduğu bilinmektedir. Bu sebeple 275-350 °C alt taş sıcaklığı aralığında CuInS_2 filmler büyütülerek yapısal optik ve elektriksel analizler yapılmıştır. Alt taş sıcaklığının artışı

beklenildiği gibi filmlerin kristallenme derecesini ve kristalit boyutlarını kritik derecede artırmıştır. Fotohassasiyet değerleri alt taş sıcaklığının artışı ile artış eğilimi göstermiştir. Düşük buhar basıncı sebebi ile sıcaklık artışı ile birlikte yapıdan In ve S kaybı olduğu tespit edilmiştir. CuInS₂ filmlerin yasak bant aralığı değerleri 1,44-1,46 eV değerleri arasında hesaplanmış olup bu değerler yığın haldeki CuInS₂ için rapor edilen 1,53 eV değerine oldukça yakındır. Tüm veriler dikkate alındığında seçilen sıcaklık aralığında 350 °C alt taş sıcaklığında elde edilen filmler en iyi soğurucu katman özelliklerini vermiştir.

Seçilen parametreler için yapılan tüm bu sistematik çalışmalar sonucunda 26x76 mm²'lik alan için 20 ml çözelti ile, hacimce % 25'lik MeOH özeltisi içerisinde, Cu, In ve S için sırasıyla 3,33, 3,00 ve 10,00 mM çözelti derişimlerinde, 350 °C alt taş sıcaklığında ve 2,0 ml/dk akış hızında 48 kHz başlık kullanılarak elde edilen CuInS₂ filmlerin en iyi soğurucu tabaka özelliklerini gösterdiği yorumu yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] “Smally Adresses Energy”, erişim adresi: <http://www.houstonianonline.com/2.4387/smalley-addresses-energy-1.391188> , erişim tarihi: 23 Temmuz 2012.
- [2] Lewis, N. S., Nocera, D. G., Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103, 15729-15735, 2006.
- [3] “Land Art Generator”, erişim adresi. <http://landartgenerator.org/blagi/archives/127>, erişim tarihi: 08 Temmuz 2012.
- [4] Exxon Mobile, 2012 The Outlook for Energy: A View to 2040.
- [5] “Euroactiv: Almanya'yı elektrik kesintilerinden güneş enerjisi kurtardı”, erişim adresi: http://www.euractiv.com.tr/enerji/article/_almanyay-elektrik-kesintilerinden-gunes-enerjisi-kurtardi-025739, erişim tarihi: 01 Ağustos 2012.
- [6] “Euroactiv: Almanya, güneş enerjisi üretiminde rekor kırdı” <http://www.euractiv.com.tr/enerji/article/almanya-gunes-enerjisi-uretiminde-rekor-kirdi-025417>, erişim tarihi: 01 Ağustos 2012.
- [7] A.E. Becquerel, Comptes Rendus. 9 (1839) 561.
- [8] Day, R. E.; Adams, W. G. The Action of Light on Selenium. Proceedings of the Royal Society, A25, 113, London 1877.
- [9] Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L., J. Appl. Phys. 25 (1954) 676).
- [10] “IEC History”, erişim adresi: <http://www.udel.edu/iec/history.html>, erişim tarihi: 08 Temmuz 2012.
- [11] Ito, S., Murakami, T.N., Comte, P., Liska, P., Graetzel, C, Nazeeruddin, M. K., Graetzel, M., Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, Thin Solid Films, vol. 516, p. 4613-4619
- [12] “From 40.7 to 42.8 % Solar Cell Efficiency“, erişim adresi: <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2007/07/from-40-7-to-42-8-solar-cell-efficiency-49483>, erişim tarihi: 08 Temmuz 2012.
- [13] Conibeer, G., GCEP Distinguished Lecture :Third Generation Photovoltaics, ARC Photovoltaics Centre of Excellence, October 2008.

- [14] Stephen J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, 2010 Elsevier, ISBN 978-0-12-374774-7
- [15] *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, 2009, ISBN: 978-1-86094-340-9
- [16] Nelson, J., *Progress in photovoltaics: research and applications*, *Progress in Photovoltaic: Research and Application*, 12:69–92 (DOI: 10.1002/pip.541, 2004.
- [17] Carlson D, Wronski C, *Appl. Phys. Lett.*, 28, 671 (1976).
- [18] “Kaneka Solar”, erişim adresi: <http://www.kaneka-solar.com>, erişim tarihi: 20 Temmuz 2012.
- [19] Luque, A., Hegedus, S., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley, West Sussex, England, 2003.
- [20] Hahn, H., Frank, G., Klinger, W., Meyer, A., and Storger, G., *Studies on some ternary chalcogenides*, *Z. Anorganic Chemistry* 271 153, 1953.
- [21] Goodman, C.H.L., Douglas, R.W., *New semiconducting compounds of diamond type structure*, Volume 20, *Physica Issues* 7–12, Pages 1107–1109, 1954.
- [22] Jaffe, J. E., Zunger, A., *Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors*, *Phys. Rev. B* 28: p. 5822-5847, 1983.
- [23] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, John Willey & Sons, 2005.
- [24] Repins, I., Miguel, A.C., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins C.L., To, B., Noufi, R., *19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 16:235–239, 2008.
- [25] Madelung, O., *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, ISBN-10: 3540404880, 2004.
- [26] Siemer, K., Klaer, J., Luck, I., Bruns, J., Klenk, R., Bräunig, D., *Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP)*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67 (2001) 159.
- [27] Klaer, J., Luck, I., Boden, A., Klenk, R., Perez, I.G., Scheer, R., *Mini-modules from a CuInS₂ baseline process*, *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 534–537.
- [28] Winkler, M., Griesche, J., Konovalov, I., Penndorf, J., Wienke, J., Tober, O., *CISCuT—solar cells and modules on the basis of CuInS₂ on Cu-tape*, *Solar Energy* 77 (2004) 705–716.

- [29] Kazmerski, L.L., CuInS₂ thin-film homojunction solar cells , J. Appl. Phys. 48 (1977) 3178.
- [30] Lewerenz, H.J., Goslowsky, H., Huseman, K.D., Efficient solar energy conversion with CuInS₂, Nature 321 (1986) 687.
- [31] Scheer, R., Walter, T., Schock, H.W., Fearheiley, M.L., Lewerenz, H.J., CuInS₂ based thin film solar cell with 10.2% efficiency, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3294.
- [32] Braunger, D., Th. Dqrr, Hariskos, D.,C.h. Kfble, Th. Walter, Wieser, N., Schock, H.W., Improved open circuit voltage in CuInS₂-based solar cells, Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, May 13–17, 1996, IEEE, New York, 1996, p. 1001.
- [33] Klenk, R., Blieske, U., Dieterle, V., Ellmer, K., Fiechter, S., Hengel, I., Jager-Waldau, A., Kampschulte, T., Ch. Kaufmann, Klaer, J., M.Ch. Lux- Steiner, Braunger, D., Hariskos, D., Ruckh, M., Schock, H.W., Properties of CuInS₂ thin films grown by a two-step process without H₂S, Solar Energy Materials and Solas Cells 49 (1997) 349.
- [34] Hegedus S. Thin film solar modules: the low cost, high throughput and versatile alternative to Si wafers, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 14: 393–411, 2006.
- [35] Liehr M., Challenges for vacuum systems manufacturers in the PV industry. Workshop Proceedings of the Third International Workshop, Thin Films in the Photovoltaic Industry, Ispra, Italy, 2007.
- [36] Repins, I., Contreras, M.A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C.L., To B., and Noufi, R., 19.9%-efficient ZnO/CdS/ CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2008; 16:235–239.
- [37] “SoloPower Joins Solar Firms Setting Records in PV Efficiency”, erişim tarihi: <http://how-to-make-solar-panels.net/update-solopower-joins-solar-firms-setting-records-in-pv-efficiency-greentech-media/>, erişim tarihi: 16 Temmuz 2012.
- [38] John, T.T, Mathew, M., Kartha, C.S, Vijayakumar, K.P., Abe, T., Kashiwaba, Y., CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency, Solar Energy Materials and Solar Cells 89 (2005) 27–36.
- [39] Hibberd, C.J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D.B., Lincot, D., and Tiwari, A.N., Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film photovoltaic absorbers, Prog. Photovolt: Res. Appl., 18:434–452, 2010.
- [40] Emerson-Reynolds,J., On the synthesis of galena by means of thiocarbamide, and the deposition of lead sulphide as a specular film, J. Chem. Soc., Trans.,45, 162-165, 1884.

- [41] Bode, D.E., *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York, 3 (1966) 275.
- [42] Reddy, G.B., Dutta, V., Pandya, D.K., Chopra, K.L., Solution grown PbS/CdS multilayer stacks as selective absorbers, *Solar Energy Materials*, 15(1987) 383.
- [35] Bluent, B., Vijay, K., Deposition of CuInSe₂ Films by Utilizing E-Beam Evaporation, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 37 (1990) 418.
- [44] Bini S, Bindu K, Lakshmi M, Kartha C.S, Vijayakumar K.P, Kashiwaba Y, Abe T, "Preparation of CuInS₂ thin films using CBD Cu_xS films" *Renewable Energy* 20 (2000) 405-413.
- [45] Basol, B. M., High-efficiency electroplated heterojunction solar cell, *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 2, pp. 601– 603, 1984.
- [46] "SoloPower Joins Solar Firms Setting Records in PV Efficiency", erişim tarihi: <http://www.greentechmedia.com/articles/read/Update-SoloPower-Joins-Solar-Firms-Setting-Records-in-PV-Efficiency/>, erişim tarihi: 16 Temmuz 2012.
- [47] Ebrahim, S., Morsi, I., Soliman, M., Elsharkawi, M., Elzaem, A., Preparation and characterization of chalcopyrite compound for thin film solar cells, *Alexandria Engineering Journal* (2011) 50, 35–42.
- [48] Martinez, A.M., Fernandez, A.M., Arriaga, L.G., Cano, U., Preparation and characterization of Cu–In–S thin films by electrodeposition, *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 270–274.
- [49] Paunovic, M., Schlesinger M., *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [50] Chamberlin R.R, and Skarman J. S, *Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films*, J. Electrochemical Society, Volume 113, Issue 1, pp. 86-89 (1966).
- [51] Patil, P.S, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198.
- [24] Viguie, J.C., Spitz, J., *Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures*, *Journal of the Electrochemical Society*, 122(4), p. 585-588, 1975.
- [53] Perednis D., Gauckler, L. J., *Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis*, *Journal of Electroceramics*, 14, 103–111, 2005.
- [54] Mochel, J.M., Electrically conducting coating on glass and other ceramic bodies, U.S. Patent Office, Aug.21, 1951.

- [55] Balkenende, A.R., Bogaerts, A., Scholtz, J.J., Tijburg, R.R.M., Willems, H.X., Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons, *Philips Journal of Research*, 50(3–4), 365 (1996).
- [56] Otto, K., Katerski, A., Volobujeva, O., Mere, A., Krunk, M., Indium sulfide thin films deposited by chemical spray of aqueous and alcoholic solutions, *Energy Procedia* 3 (2011) 63–69.
- [57] Zeleny, J., The Electrical Discharge from Liquid Points, and Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at their Surfaces, *The Physical Review*, 3(2), p. 69- 91, 1914.
- [58] Zomeren, A.A., Kelder, E.M., Marijnissen J.C.M., Schoonman, J., The Production of Thin Films of LiMn_2O_4 by Electrospraying, *Journal of Aerosol Science*, 25(6), p. 1229-1235, 1994.
- [59] Hou, X., Choy, K.L., Synthesis and characteristics of CuInS_2 films for photovoltaic application, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 13– 18.
- [60] Lee, D.Y., Kim, J.H., Deposition of CuInS_2 films by electrostatic field assisted ultrasonic spray pyrolysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 245–249.
- [61] Ganan-Calvo, A.M., Cone-jet analytical extension of Taylor's electrostatic solution and the asymptotic universal scaling laws in electrospraying, *Physical Review Letters*, 79(2), p. 217 220, 1997.
- [62] Siefert, W., Corona Spray Pyrolysis: a New Coating Technique with an Extremely Enhanced Deposition Efficiency, *Thin Solid Films*, 120(4), p. 261-21A, 1984.
- [63] Rajan R., Pandit, A.B., Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomization, *Ultrasonics*, 39(4), p. 235-255, 2001.
- [64] Jadsadapattarakul, D., Euvananont, C., Thanachayanont, C., Nukeaw, J., Sooknoi, T., Tin oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Ceramics International* 34 (2008) 1051–1054.
- [65] Buecheler, S., Corica, D., Guettler, D., Chirila, A., Verma, R., Müller, U., Niesen, T.P. Palm, J., Tiwari, A.N., Ultrasonically sprayed indium sulfide buffer layers for $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ thin-film solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2312–2315.
- [66] Patil, L.A., Shinde, M.D., Bari, A.R., Deo, V.V., Highly sensitive and quickly responding ultrasonically sprayed nanostructured SnO_2 thin films for hydrogen gas sensing, *Sensors and Actuators B* 143 (2009) 270–277.
- [67] Patil, L.A., Bari, A.R., Shinde, M.D., Deo, V., Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing, *Sensors and Actuators B* 149 (2010) 79–86.

- [68] Dalmore, A., Barba, A.A., Lamberti, G., D'Amore, M., Intensifying the microencapsulation process: Ultrasonic atomization as an innovative approach, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 80 (2012) 471–477.
- [69] “Sono Tek Ultrasonic Impact Nozzle”, erişim adresi: <http://www.sono-tek.com/> , erişim tarihi: 18 Temmuz 2012.
- [70] “Sonaer Ultrasonic Nozzle”, erişim adresi: http://www.sonozap.com/Atomizer_Nozzles.html, erişim tarihi: 01 Şubat2012.
- [71] Elshabini-Riad, A. A. R., Barlow, F. D., *Properties of Thin Film Materials, Thin Film Technology Handbook*, New York: McGraw-Hill, 1997.
- [72] Mattox, D. M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. New Jersey: Noyes Publications, 1998.
- [73] Mott, N. F., Davis, E. A., *Electronic Process in Noncrystalline Materials*, Clarendon press, Oxford, (1971).
- [74] Smits, F.M., *Measurements of Sheet Resistivities with the four point probe*, The Bell System Technical Journal, Mayıs 1958.
- [75] Ryo, T., Nguyen, D.C., Nakagiri, M., Toyoda, N., Matsuyoshi, H., Ito, S., Characterization of superstrate type CuInS_2 solar cells deposited by spray pyrolysis method, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7184–7188.
- [76] Scheer R, Luck I, Sehnert H, Lewerenz H.J, Scavenging of excess Cu atoms in CuInS_2 films by sulphur Annealing, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41/42 (1996) 261-270.
- [77] Oja, I., Nanu, M., Katerski, A., Krunks, M., Mere, A., Raudoja, J., Goossens, A., Crystal quality studies of CuInS_2 films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 82–86.
- [78] Krunks, M., Mikli, V., Bijakina, O., Mellikov, E., Growth and recrystallization of CuInS_2 films in spray pyrolytic process, *Applied Surface Science* 142-1999.356–361.
- [79] Tiwari, A.N., Pandya, D.K., Chopra, K.L., Electrical and optical properties of single phase CuInS_2 films prepared using spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 130, 217–230, 1985.
- [80] Sebastian T, Gopinath M, Kartha C.S, Vijayakumar K.P, Abe T, Kashiwaba Y, Role of Substrate Temperature in Controlling Properties of Sprayed CuInS_2 Absorbers, *Solar Energy* 83 (2009) 16831.

- [81] Katerski, A., Mere, A., Kazlauskienė, V., Miskinis, J., Saar, A., Matisen, L., Kikas, A., Krunks, M., Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7110–7115.
- [82] Krunks, M., Bijakina, O., Varema, T., Mikli, V., Mellikov, E., Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films, *Thin Solid Films* 338 (1999) 125-130.
- [83] John, T.T., Wilson, K.C., Kumar P.M.R., Kartha C.S., Vijayakumar K.P., Kashiwaba Y., Abe, T., and Yasuhiro, Y., CuInS₂ films using repeated chemical spray pyrolysis, *phys. stat. sol. (a)* 202. No:1. 79 – 84 (2005) / DOI 10,1002/pssa, 200406875.
- [84] Krunks, M., Mere, A., Katerski, A., Mikli, V., Krustok, J., Characterization of sprayed CuInS₂ films annealed in hydrogen sulfide atmosphere, *Thin Solid Films* 511 – 512 (2006) 434 – 438.
- [85] Amara, A., Rezaiki, W., Ferdi, A., Hendaoui, A., Drici, A., Guerioune, M., Bernede, J.C., Morsli, M., Electrical and optical characterisation of CuInS₂ crystals and polycrystalline coevaporated thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1916–1921.
- [86] Amara, A., Ferdi, A., Drici, A., Bernede, J.C., Morsli, M., Guerioune, M., Electrical and optical study of Cu(In, Ga)Se₂ co-evaporated thin films, *Catalysis Today* 113 (2006) 251–256.
- [87] Paul, D. K., Mitra, S. S., *Phys. Rev. Lett.*, 31, 1000 (1973).
- [88] Mott, N. F., Davis, E.A, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Pres, Oxford, 1979).
- [89] Singh, R., Tandon, R.P., Singh, G.S., Chandra, S., *Phil. Mag. B* 66, 285 (1992).
- [90] Tapia, J.M.P., Electrical characterization of Al, Ag and In contacts on CuInS₂ thin films deposited by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009)544–548.
- [91] Khan, M.A.M., Structural and electrical properties of spray deposited thin films of CuInS₂ nanocrystals, *Materials Letters* 68 (2012) 497-500.
- [92] Sahal, M., CuInS₂ thin films obtained by spray pyrolysis for photovoltaic applications, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2202–2204.
- [93] Ellmer, K., Hinze, J., Klaer, J., Copper indium disulfide solar cell absorbers prepared in a one-step process by reactive magnetron sputtering from copper and indium targets, *Thin Solid Films*, 413 (2002) 92–97.
- [94] Gossila, M., Metzner, H., Mahnke, H.E., CuInS thin-films from co-evaporated precursors, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 77-79.

- [95] Agarwal, M.K., Patel P.D., Chaki, S.H., Lakshminarayana, D., Growth and properties of CuInS₂ thin films, Bull. Mater.Sci., 21, (1998) 291-295.
- [96] Krunk, M., Mikli, V., Bijakina, O., Rebane, H., Mere, A., Varema, T., Mellikov, E., Composition and structure of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films 361362 (2000) 61-64.
- [97] López, M.O, Acevedo, A.V., Characterization of CuInS₂ thin films for solar cells prepared by spray Pyrolysis, Thin Solid Films 330 (1998) 96-101.
- [98] Klenk, R., Walter, T., Schock, H.W., Cahen, D., A model for the successful growth of polycrystalline films of CuInSe₂ by multisource physical vacuum evaporation, Adv. Mater. 5(1993) 114.
- [99] Lee, D.Y., Kim, J., Characterisation of sprayed CuInS₂ films by XRD and Raman spectroscopy measurements, Thin Solid Films 518, 6537–6541, 2010.
- [100] Krunk, M., Kijatkina, O., Mere, A., Varema, T., Oja, I., Mikli, V., Sprayed CuInS₂ films grown under Cu-rich conditions as absorbers for solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 87 (2005) 207–214.
- [101] Gorai, S., Ganguli, D., Chaudhuri, S., Synthesis of 1D Cu₂S with tailored morphology via single and mixed ionic surfactant templates, Materials Chemistry and Physics, 88(2004)383–387.
- [102] Guillen, C., 2006. CuInS₂ thin films grown sequentially from binary sulfides as compared to layers evaporated directly from the elements, Semiconductor Science and Technology, 21, 709–712.
- [103] Bihri, H., Abd-Lefdil, M., Effect of an initially sulphur-rich sprayed solution on CuInS₂ thin films, Thin Solid Films 354 (1999) 5-8.
- [104] Krunk, O., Bijakina, V., Mikli, H., Rebane, T., Varema, M., Altosaar, E., Mellikov, Sprayed CuInS thin films for solar cells: The effect of solution composition and post-deposition treatments, Solar Energy Materials and Solar Cells 69 (2001) 93-98.
- [105] Kato, T., Yamaguchi, H., Muranaka, T., Nabetani, Y., Matsumoto, T., Growth of Ge and P codoped p-type CuInS₂ bulk crystals, Physica Status Solidi, C 6, No. 5, 1034 – 1037 (2009).
- [106] Sebastian, T., Jayakrishnan, R., Kartha, C.S., Vijayakumar, K.P., Characterization of Spray Pyrolysed CuInS₂ Thin Films, The Open Surface Science Journal, 2009, 1, 1-6.
- [107] Perednis, D, Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells, Doktora Tezi, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.

- [108] Terasako, T., Uno, Y., Inoue, S., Kariya, T., Shirakata, S., Structural, optical and electrical properties of CuInS₂ thin films prepared by chemical spray pyrolysis, *phys. stat. sol. (c)* 3, No. 8, 2588– 2591 (2006) / DOI 10.1002 /pssc.200669597.
- [109] “DDBST GmbH Data Base”, erişim adresi: <http://ddbonline.ddbst.de/DIPPR106SFTCalculation/DIPPR106SFTCalculationCGI.exe>, erişim tarihi: 02.08.2012.
- [110] “Sigma-Aldrich”, erişim adresi: <http://www.sigmaaldrich.com/european-export.html>, erişim tarihi: 06.08.12.
- [111] Chen, CH., Kelder, E.M.,M., P.J.J., van der Put and J. Schoonman, Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique, *Journal of Materials Chemistry*, 6(5), p. 765-771, 1996.
- [112] Bouzouita, H., Bouguila N., Dhouib, A., Spray Pyrolysis of CuInS, *Renewable Energy*, Vol. 00, No 0. pp.1-000, 1998.
- [113] Hichoua, A.E., Kachouane, A., Bubendorff, J.L., Addou, M., Ebothe, J., Troyon, M., Bougrine, A., Effect of substrate temperature on electrical, structural, optical and cathodoluminescent properties of In₂O₃-Sn thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 458 (2004) 263–268.
- [114] Bouzidi, A., Benramdane, N., Tabet-Derra, H., Mathieu, C., Khelifa, B., Desfeux, R., Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Materials Science and Engineering B97* (2003) 5-8.
- [115] Kima, P., B.M., Pathana, H.M., Joo, O.S., Spray pyrolytic deposition of polycrystalline Cu₂S thin films, *Materials Chemistry and Physics* 131 (2011) 525–528.
- [116] K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin Film Solar Cells* (Plenum), New York, 1983.
- [117] Krunk, M., Kijatkina, O., Rebane, H., Oja, I., Mikli, V., Mere, A., Composition of CuInS₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 403 –404 (2002) 71–75.
- [118] Töpfer, K., Krauser, J., Bruns, J., Scheer, R., Weidinger, A., Bräuning, D., Effects of post-deposition treatment on the PL spectra and the hydrogen content of CuInS₂ absorber layers, *Solar Energy Materials Solar Cells* 49 (1997) 385.
- [119] Scheer, R., Alt, M., Luck, I., Lewerenz, H.J., Electrical properties of coevaporated CuInS₂ thin films, *Solar Energy Materials Solar Cells* 49 (1997) 423.
- [120] Katerski, A., Danilson, M., Mere, A., Krunk, M., Effect of the growth temperature on chemical composition of spray deposited CuInS₂ thin films, *Energy Procedia* 2 (2010) 103–107

[121] Mahendran, C., Suriyanarayanan N., Effect of temperature on structural, optical and photoluminescence properties of polycrystalline CuInS₂ thin films prepared by spray Pyrolysis, Physica B 405 (2010) 2009–2013

[122] Zouaghi, M.C., Nasrallah, T.B., Marsillac, S., Bernede, J.C., Belgacem, S., Physico-chemical characterization of spray-deposited CuInS₂ thin Films, Thin Solid Films 382 (2001)39-46.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AYDIN, Erkan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 19.07.1987, Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 292 43 92
Faks : 0 (312) 292 43 72
e-mail : eydin@etu.edu.tr, solarerkan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi/Makine Mühendisliği	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-2010	Selçuk Üniversitesi	Öğrenci Asistan
2010-2012	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Asistan

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

Posterler

1. **Aydın, E.**, Sankır, N.D., Ünver, H., Uluer,E., Effect of solution stoichiometry on the film properties of spray deposited CuInS₂ films by ultrasonic impact nozzle, Nano TR8, Ankara, Haziran 2012.

2. Uluer,E., Sankır, N.D., Ünver, H., **Aydın, E.**, Spray deposition of nanocrystal indium sulfide buffer layer: Effect of solution stoichiometry, Nano TR8, Ankara, Haziran 2012.
3. Sankır, N.D., Uluer,E., Ünver, H., **Aydın, E.**, Spray deposition of nanocrystal indium sulfide thin films: Effect of infuse rate, Nano TR8, Haziran 2012
4. Şahin, Ö.S., Avcı, A., **Aydın, E.**, Gülce H., Gülce A., Production and Characterisation of ZnO-Polyaniline Nano Composites, 6.th International ECNP Conference, Madrid, İspanya, Nisan 2010.

Konferans Sunumları

1. **Aydın, E.**, Sankır, N.D., Ünver, H., Uluer,E., Effect of Thickness on the Film Properties of Spray Deposited CuInS_2 Thin Films by Using Ultrasonic Impact Nozzle, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Sources, İstanbul, Türkiye, Mayıs 2012.
2. Sankır, N.D., Ünver, H., **Aydın, E.**, Uluer,E., Akbar, D., Bilikmen, S., Effects of Dual RF Plasma Treatment on Polyimide Films Used as Flexible Substrate for Solar Cell Applications, IUPAC World Polymer Congress, Blacksburg, ABD, Haziran 2012.
3. Eskizeybek,V., **Aydın, E.**, Avcı, A., Carbon Nanostructures Synthesiezed by Arc Discharge in Liquid Nitrogen, International Symposium on Advances in Applied Mechanics and Modern Information Technology, Bakü, Azerbeycan, 2011.

Dergi Makaleleri

1. **Aydın, E.**, Sankır, N.D., Ünver, H., Uluer,E., 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, 2012. (Kabul Edildi)
2. **Aydın, E.**, Sankır, N.D., Ünver, H., Uluer,E., Parlak, M., Spray Pyrolyzed Copper Indium Sulfide Thin Films Deposited by Ultrasonic Impact Nozzle and the Effect of Solution Consumption on the Film Properties, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2012 (Gönderildi).