

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SOL-JEL METODU İLE POLİKİSTAL HETEROEKLEM GÜNEŞ PİLİ
ÜRETİLMESİ, YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ferhat ASLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2011**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SOL-JEL METODU İLE POLİKİSTAL HETEROEKLEM GÜNEŞ PİLİ
ÜRETİLMESİ, YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ferhat ASLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2011**

Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU danışmanlığında, Ferhat ASLAN'ın hazırladığı "Sol-Jel Metodu ile Polikristal Heteroeklem Güneş Pili Üretimi, Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi" konulu bu çalışma 22/09/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Üye : Prof. Dr. Erdal ÇELİK

Üye : Prof. Dr. Bülent YEŞİLATA

Üye : Doç. Dr. Hasan TÜRKMEN

Üye : Doç. Dr. Yunus BABÜR

Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet CİCİ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 933

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Güneş Pilleri Tarihçesi ve Literatür Taraması.....	3
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri.....	7
2.1.1. Saf yarıiletkenler.....	8
2.1.2. Katkılı yarıiletkenler.....	9
2.1.3. Sürüklenme akımı.....	11
2.1.3.1. Mobilite.....	11
2.1.4. Difüzyon akımı.....	13
2.1.5. Akım yoğunluğu denklemleri.....	14
2.1.6. p-n eklemi.....	15
2.1.6.1 Ters ve doğru besleme.....	17
2.1.7. Heteroeklem.....	19
2.1.8 Hall etkisi.....	21
2.1.9. Işımalı geçişler ve optiksel soğurma.....	22
2.1.9.1. Işımalı geçişler.....	23
2.1.9.2. Optiksel soğurma.....	24
2.2. Güneş Pilleri.....	26
2.2.1. Güneş enerjisi (Solar radyasyon).....	26
2.2.2. p-n eklem güneş pilleri.....	27
2.2.3. Güneş pillerinin dönüşüm verimi.....	28
2.2.4. Verimi etkileyen faktörler.....	31
2.2.4.1. Seri direnç ve yeniden birleşim (recombination) akımı.....	31
2.3. İnce Film Tabanlı Güneş Pilleri.....	34
2.3.1. Giriş.....	34
2.3.2. Kalkoprit tabanlı güneş pilleri.....	36
2.3.3. Cu(In, Ga)(Se, S) ₂ güneş pillerinin katmanları.....	38
2.3.3.1. Alttaş.....	38
2.3.3.2. Geri kontak (back contact).....	38
2.3.3.3. Soğurucu katman.....	39
2.3.3.4. Ara katman (Buffer layer).....	39
2.3.3.5. Saydam iletken elektriksel kontak.....	39
2.3.4. Materyal özellikleri.....	40
2.3.4.1. Kalkoprit yapısı.....	40
2.3.4.2. Bant aralığı.....	41
2.3.4.3. Kalkoprit heteroeklemlerin bant yapısı.....	42
2.4. İnce Film Tabanlı Güneş Pillerinin Hazırlanma Yöntemleri.....	43
2.4.1. Giriş.....	43
2.4.2. Soğurucu katmanın hazırlanma yöntemleri.....	43
2.4.2.1. Çok kaynaklı buharlaştırma yöntemi.....	43
2.4.2.2. Selenleşme ve sülfürleşme yöntemi.....	44
2.4.2.3. Bileşik kaynaklardan buharlaştırma.....	45
2.4.2.4. Kimyasal buhar yöntemi.....	45
2.4.2.5. Püskürtme (Spray pyrolysis) yöntemi.....	46
2.4.2.6. Diğer teknikler.....	46
2.4.3. Ara katmanların hazırlanma yöntemi.....	46
2.4.3.1. Kimyasal banyo yöntemi.....	47
2.5. Sol-Jel Yöntemi.....	48
2.5.1. Daldırarak kaplama tekniği.....	50

2.5.2. Döndürerek kaplama tekniği.....	51
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	52
3.1. Giriş.....	52
3.2. Üretim.....	52
3.2.1. CuInS ₂ çözeltilerin hazırlanması.....	52
3.2.2. In ₂ S ₃ çözeltilerin hazırlanması.....	54
3.2.3. Altlıkların hazırlanması.....	56
3.2.4. Kaplama işlemi.....	56
3.2.4.1. Sol-jel kaplama sistemi.....	56
3.2.5. Tavlama işlemi.....	58
3.2.6. Elektriksel kontakların oluşturulması.....	60
3.2.7. İnce film güneş pili üretimi.....	60
3.2.7.1. cam/ITO/ In ₂ S ₃ / CuInS ₂ /In heteroeklem güneş pili üretimi.....	60
3.3. Karakterizasyon.....	62
3.3.1. İnce filmlerin yapısal karakterizasyonu.....	62
3.3.1.1. Kalınlık ölçümü.....	62
3.3.1.2. X-Işınları kırınımı analizi (XRD).....	63
3.3.1.3. Enerji dağılımlı x-ışını analizi (EDX).....	63
3.3.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri.....	64
3.3.2. İnce filmlerin optiksel karakterizasyonu.....	65
3.3.3. İnce filmlerin elektriksel karakterizasyonu.....	65
3.3.4. Taşıyıcı tipinin belirlenmesi.....	66
3.3.5. Verimlilik ölçümleri.....	67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	68
4.1. Giriş.....	68
4.2. CuInS ₂ Filmlerin Yapısal Özellikleri.....	68
4.2.1. CuInS ₂ ince filmlerin x-ışını kırınımı (XRD) sonuçları.....	68
4.2.2. CuInS ₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları.....	76
4.2.3. CuInS ₂ ince filmlerin EDX sonuçları.....	87
4.3. CuInS ₂ Filmlerin Optiksel Özellikleri.....	92
4.3.1. Tavlama sıcaklığının optiksel özelliklere etkisi.....	92
4.3.2. Bakır oranının optiksel özelliklere etkisi.....	94
4.3.3. Sülfür oranının optiksel özelliklere etkisi.....	95
4.4. Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	97
4.5. In ₂ S ₃ ince filmlerin Yapısal Özellikleri.....	99
4.5.1. In ₂ S ₃ ince filmlerin X-ışını Kırınımı Analizi Sonuçları.....	99
4.5.2. In ₂ S ₃ ince filmlerin Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) Ölçümleri Sonuçları.....	100
4.5.3. In ₂ S ₃ ince filmlerin EDX sonuçları.....	103
4.6. In ₂ S ₃ İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri.....	105
4.7. ITO/ n-In ₂ S ₃ / p-CuInS ₂ /In Heteroeklem Güneş Pili Ölçüm Sonuçları.....	110
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	115
5.1. Sonuçlar.....	115
5.2. Öneriler.....	118
KAYNAKLAR.....	120
ÖZGEÇMİŞ.....	126
ÖZET.....	127
SUMMARY.....	129

ÖZ

Doktora Tezi

SOL-JEL METODU İLE POLİKİKRİSTAL HETEROEKLEM GÜNEŞ PİLİ ÜRETİLMESİ, YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ferhat ASLAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Yıl: 2011, Sayfa: 133

Bu çalışmada sol-jel daldırma yöntemiyle In_2S_3 ve CuInS_2 ince film yarıiletkenleri oluşturuldu. Elde edilen filmlere, çözeltilerdeki Cu/In, S/In oranlarının ve tavlama sıcaklıklarının etkileri; x-ışını kırınımı analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX), UV spektrometresi, dört nokta elektriksel ölçümü ve termoelektriksel ölçüm yöntemleriyle incelendi. XRD sonuçları, CuInS_2 ve In_2S_3 filmlerinin sırasıyla (112) ve (109) karakteristik pikleri ile tetragonal yapıda olduklarını gösterdi. CuInS_2 filmlerinde Cu/In oranının ve tavlama sıcaklığının artması ile kristalleşmenin arttığı ve buna bağlı olarak tanecik boyutlarının büyüdüğü gözlemlendi. UV spektrometresi sonuçlarına göre CuInS_2 filmlerinin bant aralıkları 1.30 -1.44 eV aralığındadır. In_2S_3 filmlerinin bant değerleri ise 2.69 – 2.87 eV aralığındadır. Termoelektriksel ölçüm sonuçları CuInS_2 filmlerinin Cu/In oranına bağlı olarak n ve p tipi özellikte olduğunu göstermektedir. In_2S_3 filmleri sadece n-tipi özellik göstermiştir. Bu filmlerle yapılan güneş pili denemeleri sonucunda ITO kaplı cam altlıklar üzerine cam/ITO/n- In_2S_3 /p- CuInS_2 /In heteroeklem cihazları oluşturuldu. Elde edilen güneş pillerinin açık devre voltajlarının (V_{ad}) ve kısa devre akım yoğunluklarının (J_{kd}), ~ 250 mV ve $\sim 10^{-1}$ mA/cm² civarında olduğu gözlemlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Sol-jel yöntemi, CuInS_2 , In_2S_3 , İnce film, Güneş pili

ABSTRACT

PhD Thesis

PREPARATION AND INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE HETEROJUNCTION SOLAR CELL BY USING THE SOL-GEL METHOD

Ferhat ASLAN

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Year: 2011, Page: 133

In this study In_2S_3 and CuInS_2 thin film semiconductors were prepared by sol-gel dip coating method. Effects of Cu/In, S/In ratios and annealing temperatures on the prepared films were investigated by x-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive x-ray diffraction spectroscopy (EDX), UV spectrometer, four point probe electrical and thermoelectrically measurement methods. XRD results showed that CuInS_2 and In_2S_3 were in tetragonal structure with the (112) and (109) characteristic peaks, respectively. It was observed that the crystallinity and particle size increase by increasing the Cu/In ratio and annealing temperature. According to UV spectrometer results, band gaps of the CuInS_2 films are between 1.30 -1.44 eV. On the other hand, band gap values of the In_2S_3 films are between 2.69 – 2.87 eV. Thermoelectrically measurement results showed that CuInS_2 films were in n and p type properties depending on Cu/In ratio. In_2S_3 films only showed n-type properties. By using these thin films, glass/ITO/n- In_2S_3 /p- CuInS_2 /In heterojunction devices were prepared on ITO coated glass substrates. The open circuit voltage (V_{oc}) and short circuit current density (J_{sc}) of these solar cells were measured as approximately ~ 250 mV and $\sim 10^{-1}$ mA/cm².

KEYWORDS: Sol-gel method, CuInS_2 , In_2S_3 , Thin film, Solar cell

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Doktora dönemimde yaklaşık dokuz yıl boyunca danışmanlığımı üstlenen çok değerli hocam sayın Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU' ya verdiği desteklerden ve beni bu alanda cesaretlendirdiğinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgilerini ve deneyimlerini bizimle paylaşan kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Muharrem ZARBALİYEV' e teşekkürü bir borç bilirim.

Elektriksel ölçümlerimde bize yardımlarını esirgemeyen ODTÜ Fizik Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Mehmet PARLAK' a ve bize sağlamış olduğu desteklerden dolayı Harran Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Bülent YEŞİLATA' ya çok teşekkür ederim.

Taramalı elektron mikroskobu ölçümlerinde bana yoğun bir zaman ayıran değerli arkadaşım Eyüp YAŞAR' a ve Harran Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki tüm çalışanlara şükranlarımı sunarım.

Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü çalışanlarına ve Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına ayrıca teşekkür ederim.

Sevgili Eşime ve çocuklarıma beni sabırla karşıladıkları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) tarafından 2006 K / 120670 nolu proje ve Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (HÜBAK) tarafından 933 nolu proje ile desteklenmiştir.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. (a) Metal, (b) yarıiletken ve (c) yalıtkan bant diyagramları.....	8
Şekil 2.2. Silisyum kristalinin (a) arsenik atomuyla ve (b) bor atomuyla katılandırılması.....	10
Şekil 2.3. n tipi ve p tipi yarıiletkenin (a) bir araya gelmeden önceki ve (b) bir araya geldikten sonraki enerji bant diyagramları.....	15
Şekil 2.4. Bir p-n eklem (a) voltaj uygulamadan önceki, (b) doğru besleme durumundaki ve (c) ters besleme durumundaki enerji bant diyagramları.....	18
Şekil 2.5 Diyot'un ideal akım voltaj karakteristik eğrisi.....	19
Şekil 2.6 Bir heteroeklem yapının bant diyagramı.....	20
Şekil 2.7. Bir yarıiletkende Hall etkisi.....	21
Şekil 2.8. Optiksel bölgenin elektromanyetik spektrumu.....	23
Şekil 2.9. Bir katıda (a) soğrulma, (b) kendiliğinden yayılma ve (c) uyarılma ile yayılma etkileşimleri.....	23
Şekil 2.10. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan ve (b) dolaylı bant geçişleri.....	25
Şekil 2.11. Solar spektral ışınım.....	27
Şekil 2.12. Tipik bir p-n eklem güneş pilinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.13. Bir p-n eklem güneş pilinin (a) enerji bant diyagramı ve (b) elektronik devresi.....	28
Şekil 2.14. Bir güneş pilinin I-V karakteristiğinin farklı iki görünümü (a) ve (b).....	29
Şekil 2.15. Seri direncin güneş pili verimine etkisini gösteren I-V grafiği.....	32
Şekil 2.16. (a) Kalkoprit tanabanlı bir güneş pilinin şematik gösterimi ve (b) TEM resmi.....	37
Şekil 2.17. (a) Kalkoprit yapının birim hücresi ve (b) ZnS yapının birim hücresi.....	40
Şekil 2.18. Kalkoprit malzemelerin bant aralığı enerjisi ile örgü sabitlerinin karşılaştırması.....	41
Şekil 2.19. (a) Kalkoprit I. tip ve (b) II. tip heteroeklem bant yapısı.....	42
Şekil 2.20. Çok kaynaklı buharlaştırma yöntemi.....	44
Şekil 2.21. Selenleşme yönteminin şematik gösterimi.....	45
Şekil 2.22. Bileşik kaynaklardan buharlaştırma yöntemi.....	46
Şekil 2.23. Püskürtme yönteminin şematik gösterimi.....	47
Şekil 2.24. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi.....	48
Şekil 2.25. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi.....	50
Şekil 2.26. Daldırarak kaplama tekniğinin şematik gösterimi.....	51
Şekil 2.27. Daldırma işlemi sırasında jelasyonun gerçekleşmesi.....	51
Şekil 2.28. Döndürerek kaplama işlemi.....	52
Şekil 3.1. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi.....	58
Şekil 3.2. Adım motoru kontrol (a) devresi ve (b) resmi.....	58
Şekil 3.3. Sol-jel daldırma sistemi kontrol programı.....	59
Şekil 3.4. Tavlama sisteminin şematik gösterimi.....	60
Şekil 3.5. Termal buharlaştırma yöntemi.....	61
Şekil 3.6. (a) Mikroskop camı ve (b) ITO kaplı mikroskop camı optiksel geçirgenlik grafikleri.....	62
Şekil 3.7. Sol-jel daldırma yöntemiyle hazırlanan güneş pilinin şematik gösterimi.....	62
Şekil 3.8. J. A. Woollam Co., Inc. Spektroskopik Elipsometre.....	63
Şekil 3.9. Rigaku Ultima III x-ışını difraktometresi.....	64
Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	65
Şekil 3.11. Dört nokta ölçüm yönteminin şematik gösterimi.....	66
Şekil 3.12. Termoelektrik yönteminin şematik gösterimi.....	67
Şekil 3.13. Güneş pillerinin I-V ölçümlerinde kullanılan sistem.....	68
Şekil 4.1. Cis-1 çözeltisi ile hazırlanmış, (a) 380 °C, (b) 420 °C ve (c) 460 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları.....	70
Şekil 4.2. Cis-2 çözeltisi ile hazırlanmış, (a) 380 °C, (b) 420 °C ve (c) 460 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları.....	71
Şekil 4.3. Cis-6 çözeltisi ile hazırlanmış, (a) 380 °C, (b) 420 °C ve (c) 460 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları.....	71
Şekil 4.4. S/In oranı 6 ve Cu/In oranı (a) 0.75, (b) 1 ve (c) 1.25 olan ve 420 °C' de tavlanan filmlerin XRD sonuçları.....	73

Şekil 4.5. Cu/In oranı 0.75 olan ve S/In oranı (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 olan çözeltilerinden hazırlanmış ve 420 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları.....	74
Şekil 4.6. Cu/In oranı 1 olan ve S/In oranı (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 olan çözeltilerinden hazırlanmış ve 420 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları	74
Şekil 4.7. Cu/In oranı 1.25 olan ve S/In oranı (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 olan çözeltilerinden hazırlanmış ve 460 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları	75
Şekil 4.8. Sol-jel yöntemiyle elde edilen CuInS ₂ filmine ait yandan çekilmiş SEM görüntüsü	78
Şekil 4.9. (a, b) Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 6 olan çözeltiden elde edilmiş ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri	79
Şekil 4.9. (c, d) Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 6 olan çözeltiden elde edilmiş ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri.....	80
Şekil 4.9. (e, f) Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 6 olan çözeltiden elde edilmiş ve 460 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri	81
Şekil 4.10. (a, b) Cu/In oranı 0.75 olan Cis-4 çözeltisi ile elde edilmiş ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri	82
Şekil 4.10. (c, d) Cu/In oranı 1 olan Cis-5 çözeltisi ile elde edilmiş ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri	83
Şekil 4.10. (e, f) Cu/In oranı 1.25 olan Cis-6 çözeltisi ile elde edilmiş ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri	84
Şekil 4.11. (a, b) Cu/In oranı 1 olan ve S/In oranı 4 olan çözeltiden elde edilmiş ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri	85
Şekil 4.11. (c, d) Cu/In oranı 1 olan ve S/In oranı 6 olan çözeltiden elde edilmiş ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.11. (e, f) Cu/In oranı 1 olan ve S/In oranı 8 olan çözeltiden elde edilmiş ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri	87
Şekil 4.12. Cu/In oranı 1.25 olan ve S/In oranı (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 olan çözeltilerden elde edilmiş ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4.13. Cu/In oranı 0.75 ve S/In oranı 4 olan çözelti ile hazırlanmış CuInS ₂ filmlerinin EDX Sonuçları	89
Şekil 4.14. Cu/In oranı 1 ve S/In oranı 4 olan çözelti ile hazırlanmış CuInS ₂ filmlerinin EDX sonuçları	90
Şekil 4.15. Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 4 olan çözelti ile hazırlanmış CuInS ₂ filmlerinin EDX Sonuçları	90
Şekil 4.16. Cu/In oranı 0.75 olan filmlerin sülfür oranlarının sıcaklıkla değişimi.....	92
Şekil 4.17. Cu/In oranı 1 olan filmlerin sülfür oranlarının sıcaklıkla değişimi.....	93
Şekil 4.18. Cu/In oranı 1.25 olan filmlerin sülfür oranlarının sıcaklıkla değişimi.....	93
Şekil 4.19. Tavlama sıcaklığının CuInS ₂ filmlerinin optiksel geçirgenliğe etkisi.....	94
Şekil 4.20. Tavlama sıcaklığının bant aralığına etkisi.....	95
Şekil 4.21. Bakır oranının CuInS ₂ filmlerinin optiksel geçirgenliğe etkisi.....	96
Şekil 4.22. Bakır oranının bant aralığına etkisi.....	97
Şekil 4.23. Sülfür oranının CuInS ₂ filmlerinin optiksel geçirgenliğe etkisi.....	98
Şekil 4.24. Sülfür oranının bant aralığına etkisi.....	98
Şekil 4.25. InS-2 çözeltisi ile hazırlanmış, (a) 420 ve (b) 360 °C' de tavllanmış In ₂ S ₃ filmlerinin XRD sonuçları.....	102
Şekil 4.26. Sol-jel yöntemiyle elde edilen In ₂ S ₃ filmine ait yandan çekilmiş SEM görüntüsü.....	103
Şekil 4.27. S/In oranı 3/2 olan In ₂ S ₃ çözeltisinden hazırlanmış (a) 360 °C' de tavllanmış filmlerin SEM görüntüleri	103
Şekil 4.28. S/In oranı 3/2 olan In ₂ S ₃ çözeltisinden hazırlanmış (a) 420 °C' de tavllanmış filmlerin SEM görüntüleri	104
Şekil 4.29. Sülfür oranı 5/2 olan çözeltilerden hazırlanan ve 360 °C' de tavlanan In ₂ S ₃ filmlerinin SEM görüntüleri.....	104
Şekil 4.30. Sülfür oranı 7/2 olan çözeltilerden hazırlanan ve 360 °C' de tavlanan In ₂ S ₃ filmlerinin SEM görüntüleri.....	105
Şekil 4.31. InS-1 çözeltisi ile elde edilen In ₂ S ₃ filmlerinin EDX sonuçları.....	106
Şekil 4.32. InS-2 çözeltisi ile elde edilen In ₂ S ₃ filmlerinin EDX sonuçları.....	106
Şekil 4.33. S/In oranı 3/2 olan çözeltiyle hazırlanmış In ₂ S ₃ filmlerinden (a) 360 ve (b) 420 °C' de	

tavlananların 400 ve 1100 nm aralığındaki optiksel geçirgenlikleri.....	107
Şekil 4.34. S/In oranı 5/2 olan çözeltiyle hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) 360 ve (b) 420 °C' de tavlananların 400 ve 1100 nm aralığındaki optiksel geçirgenlikleri.....	108
Şekil 4.35. S/In oranı 7/2 olan çözeltiyle hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) 360 ve (b) 420 °C' de tavlananların 400 ve 1100 nm aralığındaki optiksel geçirgenlikleri.....	108
Şekil 4.36. InS-1 çözeltisi ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) 360 ve (b) 420 °C' de tavlananların sıcaklığa bağlı bant aralıkları değişimi	109
Şekil 4.37. InS-2 çözeltisi ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) 360 ve (b) 420 °C' de tavlananların sıcaklığa bağlı optiksel geçirgenlikleri.....	110
Şekil 4.38. InS-3 çözeltisi ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) 360 ve (b) 420 °C' de tavlananların sıcaklığa bağlı optiksel geçirgenlikleri.....	110
Şekil 4.39. (a) InS-3, (b) InS-2 ve (c) InS-1 çözeltileri ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinin sülfür oranına bağlı optiksel bant aralıkları.....	111
Şekil 4.40. Sol-jel yöntemiyle elde edilen cam/ ITO/n- In_2S_3 /p-CuInS ₂ /In heteroeklem güneş pilinin yandan çekilmiş SEM görüntüsü	113
Şekil 4.41. Sol-jel yöntemiyle elde edilen cam/ ITO/n- In_2S_3 /p-CuInS ₂ /In heteroeklem güneş pilinin karanlık ortamdaki I-V eğrisi	113
Şekil 4.42. 8 kez InS-2 çözeltisi ile ve 12 kez Cis-2 çözeltisi ile kaplı güneş pilinin verimlilik grafiği.....	114
Şekil 4.43. 8 kez InS-2 çözeltisi ile ve 12 kez Cis-6 çözeltisi ile kaplı güneş pilinin verimlilik grafiği.....	114
Şekil 4.44. 8 kez InS-2 çözeltisi ile, 4 kez Cis-2 ve 8 kez Cis-6 çözeltisi ile kaplı güneş pilinin verimlilik grafiği.....	115
Şekil 4.45. 8 kez InS-1 çözeltisi ile, 12 kez Cis-2 çözeltisi ile kaplı güneş pilinin verimlilik grafiği.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Bazı element ve bileşik yarıiletkenler.....	7
Çizelge 3.1. CuInS ₂ çözeltilerinin başlangıç kimyasalları.....	53
Çizelge 3.2. CuInS ₂ için hazırlanan çözeltiler ve molar oranları.....	54
Çizelge 3.3. CuInS ₂ çözeltilerin pH değerleri.....	55
Çizelge 3.4. In ₂ S ₃ çözeltileri için kullanılan başlangıç kimyasalları.....	56
Çizelge 3.5. In ₂ S ₃ için hazırlanan çözeltiler ve molar oranları.....	56
Çizelge 3.6. In ₂ S ₃ çözeltilerin pH değerleri.....	57
Çizelge 4.1. CuInS ₂ filmlerinin hesaplanan tanecik boyutları.....	77
Çizelge 4.2. CuInS ₂ filmlerinin EDX sonuçları.....	91
Çizelge 4.3. Sol-jel yöntemiyle elde edilen CuInS ₂ filmlerinin bant aralığının diğer yöntemlerle kıyaslanması.....	99
Çizelge 4.4. Sol-jel yöntemiyle elde edilen CuInS ₂ filmlerinin özdirençleri ve taşıyıcı tipleri.....	101
Çizelge 4.5. In ₂ S ₃ filmlerin EDX sonuçları.....	107
Çizelge 4.6. In ₂ S ₃ filmlerin bant aralıkları.....	111

SİMGELER DİZİNİ

E_g	Bant aralığı
E_c	İletkenlik bandı enerji seviyesi
E_v	Değerlik bandı enerji seviyesi
k_B	Boltzman sabiti
n	Elektron yoğunluğu
p	Boşluk yoğunluğu
N_V	Değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğu
n_i	Saf taşıyıcı yoğunluğu
E_i	Saf yarıiletkenin Fermi seviyesi
N_D	Verici yoğunluğunu
N_A	Alıcıların yoğunluğunu
N_C	İletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğu
v_n	Sürüklenme hızı
μ_n	Elektronun mobilitesi
μ_p	Boşlukların mobilitesi
J_n	Elektron akım yoğunluğu
J_p	Boşluk akım yoğunluğu
ρ	Özdirenç
ψ	p-tipi bölgesindeki elektrostatik potansiyel
V_{bi}	Built-in potansiyeli
V_F	Doğru besleme voltajı
V_R	Ters besleme voltajı
N_B	Hafif katkılı bulk konsantrasyonu
p_{no}	Denge durumunda n bölgesindeki boşluk yoğunluğu
L_n	Boşlukların n bölgesindeki difüzyon uzunluğu
L_p	Elektronların p bölgesindeki difüzyon uzunluğudur
n_{po}	p bölgesindeki elektron yoğunluğunu
ϵ_x	Elektrik alan
B_z	Manyetik alan şiddeti
R_H	Hall sabiti
α	Soğurma katsayısı
V_H	Hall voltajı
I_L	Güneş pili akımı
I_s	Diyot doyma akımı
V_{oc}	Açık devre voltajı
I_m	Maksimum akım
V_m	Maksimum voltaj
I_{sc}	Kısa devre voltajı
P_m	Maksimum güç
FF	Doluluk faktörü
η	Verimlilik
R_s	Seri direnç

1.GİRİŞ

Sanayi devriminin başından beri enerji gereksinimi sürekli olarak artmaktadır. Bu durum kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıt tüketiminin artmasına sebep olmuştur. Enerjiye olan ihtiyacın sürekli artmasından dolayı fosil yakıtların kaynağı gün geçtikçe azalmaktadır. Bununla birlikte bu yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan zehirli gazlar ve yan ürünler çevreye önemli ölçüde zarar vermektedir. Buna küresel ısınma örnek olarak verilebilir. Fosil yakıtların çevresel zararlarından ve kaynaksal yetersizliklerinden dolayı alternatif temiz enerji türleri araştırılmaktadır. Bunlar arasında hidroelektrik, nükleer, jeotermal, rüzgâr ve güneş enerjisi sıralanabilir.

Hidroelektrik enerji, temiz bir enerji kaynağı olmasına rağmen, hidroelektrik santralleri kurulurken çevresindeki bitkilere büyük oranda zarar vermektedir. Ayrıca tarihi mekânların ve birçok yaşam alanının su altında kalması da söz konusu olabilmektedir. Rüzgâr enerjisi sadece belli bölgelerde elde edilebilmektedir. Nükleer enerji muazzam potansiyelinden dolayı oldukça ilgi çekicidir fakat radyoaktif yan ürünlerinden ve santrallerindeki gerçekleşebilecek kazalar sonucu bitkilere ve canlılara verebileceği zararlardan dolayı çok popüler hale gelememiştir. Diğer yandan güneş enerjisi, çevreye zarar vermeyen, temiz ve en önemlisi tükenmeyen bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisinden faydalanma yollarından bazıları şöyle sıralanabilir; sıcak su temini, kurutma işlemlerinde, tarımsal alanda, güneş pompalarında, yüzme havuzlarının ısıtılmasında, deniz suyundan tuz ve tatlı su elde edilmesinde, güneş ışınlarının yarı küresel aynalar kullanılması ile yemek pişirilmesi ve maden eritme işlemlerinde ve en önemlisi elektrik üretimidir. Güneş gücü üretimindeki tek maliyet sadece güneş pillerinin üretimi ve kurulumu aşamasındaki ilk harcamadır. Bunun dışında uzun yıllar hiçbir harcamaya gerek yoktur. Güneş enerjisinden faydalanma özellikle 1973' deki petrol krizinden sonra büyük bir hız kazanmıştır.

Güneş pilleri fotovoltaik etki prensibine göre çalışırlar. Fotovoltaikler güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çeviren yarıiletken düzeneklerdir. Fotovoltaiklerden elde edilen elektrik doğru akım biçimindedir, bu enerji doğrudan kullanılabilirdiği halde alternatif akıma çevrilip veya akülerde depolanıp daha sonrada kullanılabilmektedir. İlk güneş pili uygulamaları, uzay çalışmaları için uyduların güç gereksinimini ve elektrik altyapısı olmayan uzak yerlerde elektrik ihtiyacını karşılamak olmuştur. Güneş pili maliyeti bu özel uygulamalar için her ne kadar sorun olmasa da, mevcut elektrik kaynakları ile karşılaştırıldığında günlük hayattaki diğer uygulamalar için aşılması gereken önemli bir problemdir. Yarıiletken malzeme üretimi ve güneş pili fabrikasyonun yüksek maliyeti, güneş panellerinin maliyetini yüksek tutmaktadır. Kilowatt saat başına dolar olarak tanımlanan (\$/kWh) fotovoltaik sistem maliyetini düşürmek için güneş pili verimliliğini artırmak, yarıiletken malzeme fiyatını ve üretim işlemi maliyetini azaltmak gerekmektedir (Poortmans ve Arkhipov, 2006). Tek kristal silikon güneş pilleri %20'lik verim ile iyi performans sergilemektedirler (Hiibner ve ark., 1997). Fakat tek kristal silikon yarı iletken üretim yöntemi olan Czochralski'nin yüksek maliyetinden dolayı, silikon güneş panellerinin fiyatı yüksek kalmaktadır. Ayrıca silikon dolaylı bant geçişli bir yarıiletkendir ve düşük soğurma katsayısına sahiptir. Bu yüzden gelen ışığı verimli şekilde soğurabilmesi için kalınlığın en az ~50 µm civarında olması gerekir (Poortmans ve Arkhipov, 2006). Ayrıca güneş ışığıyla uyarılmış taşıyıcıların toplanmasını sağlamak için yüksek saflıkta yarıiletken malzeme gerekmektedir. Kalınlığın artması saf malzeme üretimini zorlaştırmakta ve dolayısıyla maliyeti arttırmaktadır. Bu durum fotovoltaik (PV) endüstrisini daha ucuz alternatif teknolojilerin araştırılmasına teşvik etmiştir.

Güneş pillerinde kullanılan ince filmler genellikle doğrudan bant yapılı ve yüksek soğurma katsayılı yarıiletkenler olduğu için birkaç mikron kalınlıkla bile gelen ışığı önemli oranda soğurmaktadırlar. Bu yüzden ince film güneş pilleri ucuz malzeme maliyeti ile uygun bir alternatif olmaktadır. Öte yandan maliyet olarak ucuz olmasına rağmen ince film tabanlı güneş pilleri tek kristal silisyum güneş pillerine göre daha az verimli olmaktadır. Bunun nedeni de güneş pillerinde kullanılan ince filmlerin büyük kısmının bileşik yarıiletken ve polikristal yapıda olmasıdır. Bu da

tanecik sınırlarından ve karmaşık kusurlu yarıiletken yapılarından dolayı yüksek yeniden birleşmeye (recombination) neden olmaktadır.

1.1. Güneş Pilleri Tarihçesi ve Literatür Taraması

Edmond Becquerel 1839 yılında asetik asit çözelti içine daldırılmış AgCl veya AgBr kaplı platin elektrotların aydınlatılması ile fotovoltajik etkiyi gösteren ilk kişi olarak bilinir (Becquerel, 1839). Sonraki önemli bir gelişme 1877 yılında Adams ve Day' in selenyum da fotoiletkenlik etkiyi araştırmalarıyla oldu. Selenyum çubuğa platin metal kontak ederek fotovoltajik etkiyi gösterdiler (Adams ve Day, 1877). Diğer önemli bir gelişme kısa süre sonra Fritts' in çalışmalarında ortaya çıktı. Erimiş selenyumu iki metal arasına sıkıştırarak, 30 cm² alana sahip ilk "ince-film" fotovoltajik cihazları yapmış oldular. Böylece, 1883 yılında Fritts tarafından ilk ince film selenyum güneş pili üretildi (Fritts, 1883). Bununla birlikte 1930 larda bakır üzerine oluşturulmuş bakır oksit (Cu₂O) katmanların fotoiletkenlik etkileri araştırılırken bakır-bakır oksit eklemem doğruiltucu etkisi keşfedildi.

Tüm bu gelişmeler ile selenyum üzerinde çalışmaların yoğunlaşması sonucu Bergmann tarafından 1931 yılında geliştirilmiş selenyum filmler üretildi (Bergmann, 1931). Selenyum tabanlı bu PV ler bakır tabanlı cihazlardan daha üstündü ve ticari olarak en baskın ürün haline geldi. 1939 yılında selenyumla aynı performansa sahip bir talyum-oksit hücre Nix ve Treptwo tarafından gösterildi (Nix ve Treptwo, 1939). Bu yıllarda en verimli fotovoltajik cihazlar metal kontaklı selenyum, Cu₂O ve TI₂S yarıiletken soğurucu tabakalardı.

İlk yarıiletken p-n eklem güneş pili 1941 yılında Bell Laboratuvarında Russel Ohl tarafından silikonun yavaşça katılması sonucu bulundu (Ohl, 1941). Bugüne kadar üretilen fotovoltajik güneş pillerinin çoğu silisyum p-n eklemelerine dayanır. Bu tip güneş pillerinin özelliklerinin araştırılması p ve n tipi katkıların, yarıiletken özelliklerin kontrolündeki rollerinin anlaşılmasını sağladı.

1974 yılında silisyum tabanlı güneş pillerinde ortaya çıkarılan yeni bir özellik yansıma kayıplarını azaltmak için en üst yüzeyde kristalografik dokulaştırma (texturing) oluşturmaktı. Bununla birlikte III-V bileşikleri alanında farklı III-V bileşiklerin kullanılması ile oluşturulan çoklu eklemlerden doğrultucu eklemler elde edildi (Alferov ve ark., 1971). Bu sonuç, bugüne kadarki en önemli fotovoltaik cihazları doğurdu. Bunlar bant aralığına uygun foton enerjisini verimli dönüşümler haline getirebilen, birbirlerinin üzerine oluşturulmuş ikili ve üçlü eklem cihazlarıdır.

Diğer önemli gelişmeler kimyasal banyo yöntemiyle elde edilen n-tipi CdS' ün II-VI ve I-III-VI₂ ince film hücrelerde bir çoklu eklem ayna olarak kullanılması ile (Bonnet, 2001; Rau ve ark., 2001) ve amorf Si:C:Ge:H alaşım teknolojisinin ortaya çıkması ile oldu (Wronski ve Carlson, 2001). Son yıllardaki gelişmeler ise boya (dye)-fotoduyarlayıcılı TiO₂ nanokristal yarıiletkenler (Grätzel, 1995) ve organik güneş hücreleri oldu (Halls ve Friend, 2001).

İnce film güneş pilleri arasında I III VI₂ tabanlı kalkopirit güneş pilleri 1974 den beri araştırılmaktadır (Wagner ve ark., 1974). Fotovoltaik uygulamalar için soğurucu katman olarak kullanılan en önemli kalkopirit bileşikler sırasıyla 1.05, 1.55 ve 1.68 eV bant aralığına sahip CuInSe₂ , CuInS₂ ve CuGaSe₂ yarıiletkenlerdir (Siebentritt, 2002; Lux-Steiner ve ark., 2000). Bu bileşikler arasında CuInS₂ önemli bazı avantajlara sahiptir. CuInS₂ bileşiği yapısında selenyum gibi zehirli element içermediğinden çevre dostu olup güneş pili soğurucuları için optimum bant aralığına sahiptir. Ayrıca teorik hesaplamalara göre CuInS₂ tabanlı güneş pillerinin verimlilikleri %28 gibi yüksek bir değere sahiptir (Siebentritt, 2002). Bu tür filmlerde Cu/In oranı filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Deneysel çalışmalarda CuInS₂ tabanlı güneş pillerinde en yüksek verim %12 olarak, bakır oranı yüksek (Cu/In >1) filmlerde elde edilmiştir (Klaer ve ark., 2007). Cu/In oranı 1 den büyük filmlerde bakır fazlalığından dolayı Cu-S gibi istenmeyen fazlar oluşmaktadır. Bu fazlar ışıkla üretilmiş azınlık yük taşıyıcıları için yenidenbirleşim (recombination) durumları oluşturarak verimliliği düşürmektedirler (Wilhelm ve ark., 2005). Bu yüzden CuInS₂ filmlerinin yüzeylerini bu fazlardan temizlemek için potasyum siyanür (KCN) gibi zehirli kimyasal

malzemeler kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalardan kaçınmak için de bazı gruplar bakır oranı düşük ($Cu/In < 1$) filmler üzerinde çalışmaktadırlar (Takayuki ve ark., 1998; Rudigier ve ark., 2003)

En verimli $CuInS_2$ tabanlı güneş pilleri ara katman (buffer layer) olarak CdS'ün kullanılması ile elde edilmiştir (Klaer ve ark., 2007; Scheerve ark., 1993; Ogawa ve ark., 1994; Watanabe ve ark., 1999; Onuma ve ark., 2001; Siemer ve ark., 2001). CdS, bu tür güneş pillerinde örgü parametreleriyle, optiksel ve elektriksel özellikleriyle en uygun ara katman olmasına rağmen zehirli bir element olan Cd içermektedir. Geniş alanlı güneş pili uygulamalarında çevreye zarar verebileceğinden Cd'siz alternatif ara katmanlar araştırılmaktadır. Bu amaçla üretilen bazı filmler ZnO , $ZnSe$, $Zn(Se,O)$, ZnS , In_2S_3 , $InSe$ ve $In_x(OH,S)_y$ ile sıralanabilir (Ennaoui ve ark., 1998; Chaparro ve ark., 2001; Chaparro ve ark., 2002; Gordillo ve ark., 2003; Naghavi ve ark., 2003; Vijayakumar ve ark., 2004; John ve ark., 2004; John ve ark., 2004; Braunger ve ark., 1996; Goudarzi ve ark., 2008; John ve ark., 2005). Bunlar arasında In_2S_3 optiksel özelliğinden dolayı CdS'e çok yakın olduğundan ve düşük sıcaklıklarda elde edilebilir olmasından oldukça ilgi çekicidir. Bu ara katmanla elde edilmiş en yüksek verim % 9.5' dir (John ve ark., 2005). $CuInS_2$ filmleri için kullanılan üretim tekniklerinden bazıları şöyle sıralanabilir, manyetik alanda sıçratma (magnetron sputtering) (Seeger ve ark., 2009), tek aşamalı vakum büyütme (one-step vacuum growth) (Shao ve ark., 2003), kimyasal buhar yöntemi (chemical vapor deposition) (Harris ve ark., 2003), kimyasal banyo yöntemi (chemical bath deposition) (Cui ve ark., 2009), kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) (Krunks ve ark., 2001; Mauricio ve ark., 1998; Bouzouita ve ark., 1999), hızlı ısıl işlem (rapid thermal process) (Siemer ve ark., 2001), atomsal katman kaplama (atomic layer deposition) (Nanu ve ark., 2003) ve iki aşamalı işlem (two-step process) (Klenk ve ark., 1997). Bununla birlikte ara katmanların üretiminde en çok kullanılan teknik kimyasal banyo yöntemi (Goudarzi ve ark., 2008; Liu ve ark., 2010) olmak üzere kimyasal püskürtme (John ve ark., 2006), atomsal katman kaplama (Naghavi ve ark., 2004) ve iki aşamalı işlem (Yoosuf ve ark., 2005) örnek verilebilir.

İnce film güneş pillerini oluşturan katmanların oluşturulması için fiziksel ve kimyasal yollara bağlı olarak birçok yöntem geliştirilmiştir. Yüksek vakumlu

karmaşık üretim teknikleri, düşük maliyetli güneş pillerinin üretimine imkân sağlamamaktadır. Maliyet açısından hala ucuz yöntemler araştırılmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı uygulanabilirliği açısından son derece basit olan, kimyasallara dayalı sol-jel daldırma yöntemiyle $M^I A^{III} B_2^{VI}$ ($M=Cu, Ag$; $A=In, Ga$; $B=Se, S$) üçlü bileşik yarıiletkenlerle, $A_2^{III} B_3^{VI}$ ikili bileşik yarıiletken ince film üretmek ve karakterize etmektir. Ayrıca bu tez çalışmasıyla p-CuInS₂ ve n-In₂S₃ yarıiletkenleri kullanılarak cam/ITO/p-CuInS₂/n-In₂S₃/In heteroeklem güneş pili üretimi amaçlanmaktadır. Sol-jel tekniği, düşük sıcaklıklarda vakum ortamı gerektirmeden yüksek kalitede film elde edilebilen ucuz bir yöntemdir. Bu metot da filmler, metal-organik bileşiklerin uygun çözücülerde çözüldükten sonra elde edilen çözeltilerin bir birleriyle karıştırılması ile oluşturulur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

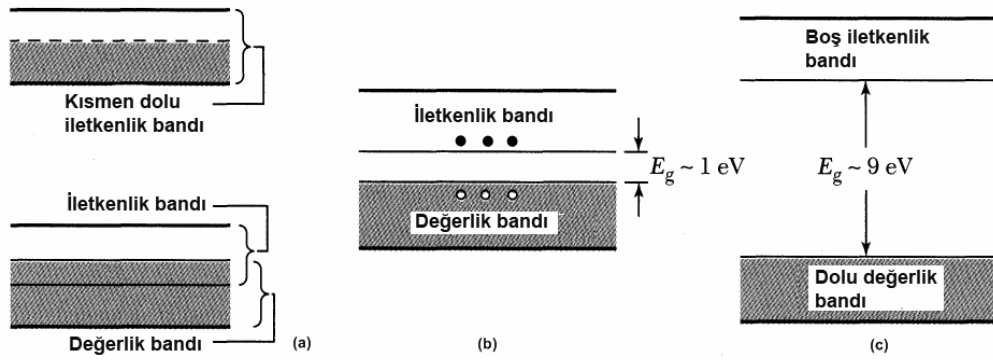
Katı haldeki malzemeler elektrik iletkenliğine göre; yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Kuartz ve cam gibi yalıtkanlar 10^{-18} ile 10^{-8} $(\Omega\text{cm})^{-1}$ arasında çok düşük iletkenliğe sahipken; alüminyum ve gümüş gibi iletkenler 10^4 ile 10^6 $(\Omega\text{cm})^{-1}$ arasında yüksek iletkenliğe sahiptirler. Yarıiletkenler ise yalıtkanlarla iletkenler arasında iletkenliğe sahip malzemelerdir. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği değerlik bandındaki boşluklarla ve iletim bandındaki elektronlarla sağlanmaktadır. Boşluk ve elektronların ilettime katkıları saf yarıiletkenlerde aynı oranda olurken; katkılı yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar veya boşluklar olabilmektedir. Ayrıca yarıiletkenlerde metallerin aksine sıcaklık arttıkça iletkenlik artmaktadır. Çizelge 2.1.' de bazı element ve bileşik yarıiletkenler verilmiş olup iletkenliklerindeki bu özellikler yarıiletkenleri elektronik uygulamalarda önemli bir malzeme haline getirmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı element ve bileşik yarıiletkenler (Sze, 1985)

Element	IV-IV bileşikleri	III-V bileşikleri	II-VI bileşikleri	IV-VI bileşikleri
Si	SiC	AlAs	CdS	PbS
Ge		AlSb	CdSe	PbTe
		BN	CdTe	
		GaAs	ZnS	
		GaP	ZnSe	
		GaSb	ZnTe	
		InAs		
		InP		
		InSb		

Aynı iki atomu göz önünde bulundurduğumuzda birbirlerinden ayrı iken aynı enerji seviyelerine sahiptirler. Atomlar birbirlerine yaklaştığında aralarındaki etkileşimden

dolayı aynı enerji seviyeleri iki enerji seviyesine bölünecektir. Bir kristali oluşturmak için N tane atom bir araya geldiğinde enerji seviyeleri bir birine çok yakın N tane enerji seviyesine bölünür. Bu da sürekli bir enerji bandının oluşmasına neden olur. Bu bantlar elektronların geçemeyeceği bir enerji aralığıdır ki bant aralığı olarak adlandırılır ve E_g ile gösterilir. Üst banda iletkenlik bandı E_c , alt banda ise değerlik bandı E_v denir. Şekil 2.1.' de iletkenlerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların enerji bant diyagramları görülmektedir.



Şekil 2.1. (a) Metal, (b) yarıiletken ve (c) yalıtkan bant diyagramları (Sze, 1985)

Yarıiletkenlerde atomlar arasındaki bağlar kısmen güçlüdür. Bu yüzden oda sıcaklığında termal titreşim bazı bağları kırabilir. Bir bağ kırıldığında serbest bir elektronla birlikte serbest bir boşluk oluşur. Şekil 2.1b' de görüldüğü gibi yarıiletkenin bant aralığı yalıtkanın ki kadar geniş değildir (örneğin silisyum için oda sıcaklığında bant aralığı 1.12 eV dur). Bundan dolayı bazı elektronlar geride boşluklar bırakarak değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilirler. Bir elektrik alan uygulandığında elektronlar ve boşluklar kinetik enerji kazanarak elektrik iletimini sağlarlar. Metallerde ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı bir birleri ile örtüşmektedir. Bu yüzden metallerin bant aralığı yoktur ve bir elektrik alan altında çabucak elektrik iletirler.

2.1.1. Saf yarıiletkenler

Saf yarıiletkenlerde termal titreşim sonucu elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılırlar ve değerlik bandında eşit miktarda boşluk bırakırlar.

İletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu;

$$n = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \quad (2.1)$$

ile verilmektedir. Burada E_C iletkenlik bandının en altı kısmındaki enerji seviyesi, E_F Fermi seviyesi, k Boltzman sabiti, T sıcaklık ve N_C iletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğudur. Değerlik bandındaki boşluk yoğunluğu ise;

$$p = N_V \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{kT}\right] \quad (2.2)$$

ile verilmektedir. Burada ise E_V değerlik bandının en üst kısmındaki enerji seviyesi, N_V ise değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğudur. Elektronların yoğunluğu n ve boşlukların yoğunluğu p olmak üzere saf yarıiletkenlerde,

$$n = p = n_i \quad (2.3)$$

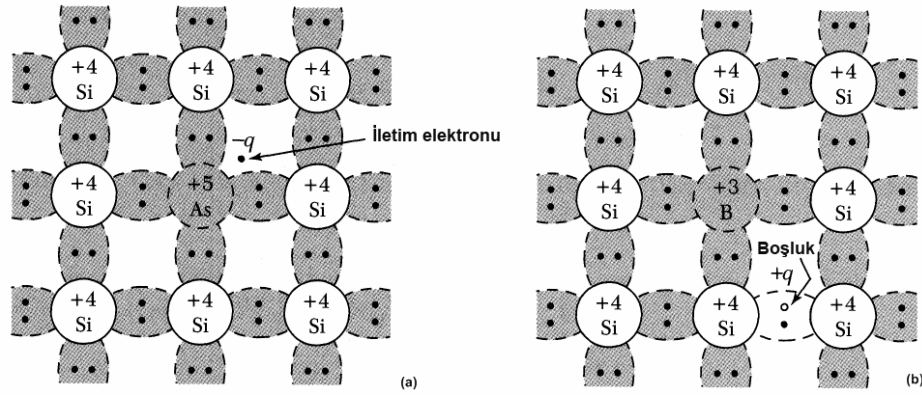
yazılabilir. Buradaki n_i saf taşıyıcı yoğunluğudur. Saf yarıiletkenlerin Fermi seviyesi Denklem 2.1. ve 2.2.' den;

$$E_F = E_i = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left[\frac{N_V}{N_C}\right] \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada E_i saf yarıiletkenin Fermi seviyesidir ve oda sıcaklığında bant aralığının ortasına çok yakındır.

2.1.2. Katkılı yarıiletkenler

Bir yarıiletken yabancı atomlarla katkılandırıldığında, yarıiletken katkılı duruma gelmekte ve safsızlık enerji seviyeleri oluşmaktadır.



Şekil 2.2. Silisyum kristalinin (a) arsenik atomuyla ve (b) bor atomuyla katkılandırılması (Sze, 1985)

Şekil 2.2a' da bir silisyum atomunun bir arsenik atomuyla yer değiştirmesi gösterilmektedir. Beş değerliğe sahip arsenik atomu, dört elektronunu komşu dört silisyum atomu ile paylaşarak kovalent bağ oluşturur. Beşinci elektron serbest halde kalır ve iletkenlik bandına geçerek iletim elektronu olur. Arsenik atomuyla katkılandırılmış silisyum yarıiletkeni n-tipi yarıiletken olur. Arsenik atomuna verici denir. Öte yandan silisyum yarıiletkeni üç değerlikli boron atomuyla katkılandırıldığında Şekil 2.2b' de görüldüğü gibi boron atomu dördüncü kovalent bağını oluşturmak için bir elektronu silisyum atomundan almakta ve bir boşluğun oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumda boron atomu elektron aldığı için alıcı olarak; boron ile katkılandırılmış silisyum yarıiletkeni de p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Verici atomları genellikle oda sıcaklığında tamamen iyonlaşacak enerjiye sahip olmaktadır. Bu duruma komple iyonlaşma denmektedir. Komple iyonlaşma durumunda elektron yoğunluğu;

$$n = N_D \quad (2.5)$$

olarak yazılabilir. Burada N_D verici yoğunluğudur. Fermi seviyesi iletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğu N_C ve verici konsantrasyonu N_D cinsinden yazılabilir.

$$E_C - E_F = kT \ln \left[\frac{N_C}{N_D} \right] \quad (2.6)$$

aynı şekilde boşluk konsantrasyonu,

$$p = N_A \quad (2.7)$$

olarak yazılabilir. Burada N_A alıcıların konsantrasyonudur. Bu durum için Fermi seviyesi

$$E_F - E_C = kT \ln \left[\frac{N_V}{N_A} \right] \quad (2.8)$$

olur. Denklem 2.6.' dan anlaşıldığı gibi yüksek verici konsantrasyonu ve $E_C - E_F$ enerji farkının küçük olması durumunda Fermi seviyesi iletkenlik bandına yakın olacaktır. Benzer şekilde yüksek alıcı konsantrasyonu Fermi seviyesini değerlik bandına doğru kaydıracaktır.

2.1.3. Sürüklenme akımı

2.1.3.1. Mobilite

Bir ε elektrik alanı altında elektronlar $-q\varepsilon$ kuvveti altında bir hız kazanırlar. Bu hıza sürüklenme hızı denir ve v_n ile gösterilir. Net termal hız rastgele çarpışmalardan dolayı sıfırdır. Dolayısıyla bir elektrik alan altında sadece net bir sürüklenme hızı vardır. Sürüklenme hızı;

$$v_n = - \left[\frac{q\tau_c}{m_n} \right] \varepsilon \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$\mu_n = \frac{q\tau_c}{m_n} \quad (2.10)$$

olmak üzere, μ_n elektronun mobilitesi olarak adlandırılır. Bu durum da elektronların sürüklenme hızı;

$$v_n = -\mu_n \varepsilon \quad (2.11)$$

olur. Benzer şekilde boşluklar için sürüklenme hızı;

$$v_p = -\mu_p \varepsilon \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilebilir. μ_p ise boşlukların mobilitesidir. Kesit alanı A, uzunluğu L ve taşıyıcı yoğunluğu n olan bir yarıiletkene bir elektrik alan uygulandığında örnekten geçen elektron akım yoğunluğu J_n ,

$$J_n = \frac{I_n}{A} = \sum_{i=0}^n (-qv_i) = -qn v_n = qn \mu_n \varepsilon \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir. Burada I_n elektron akımıdır. Benzer şekilde boşluklar için akım yoğunluğu;

$$J_p = qn v_p = qn \mu_p \varepsilon \quad (2.14)$$

yazılabilir. Yarıiletkenin elektrik alan altındaki toplam sürüklenme akım yoğunluğu;

$$J = J_n + J_p = (qn \mu_n + qn \mu_p) \varepsilon \quad (2.15)$$

olur. Burada,

$$\sigma = qn \mu_n + qn \mu_p \quad (2.16)$$

iletkenlik katsayısı olarak adlandırılır. Yarıiletkenin öz direnci ρ ise iletkenlik cinsinden,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (2.17)$$

şeklinde yazılır. Genellikle saf yarıiletkenlerde iki taşıyıcı arasındaki büyük farktan dolayı Denklem 2.15. veya 2.16.'daki bileşenlerden sadece biri kullanılır. Bu yüzden Denklem 2.17' deki özdirenç,

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_n} \quad (2.18)$$

n-tipi yarıiletken için ve

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_p} \quad (2.19)$$

p-tipi yarıiletken için yazılabilir.

2.1.4. Difüzyon akımı

Yarıiletkenlerde sürüklenme akımı dışındaki önemli bir diğer akım ise taşıyıcı yoğunluğu farkından dolayı meydana gelen difüzyon akımıdır. Taşıyıcı yoğunluğu yüksek olan bölgeden az olan bölgeye doğru elektron geçişi gerçekleşir. Bu durumda difüzyon akımı;

$$J_n = -qF = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilir ve akım yönü elektron akış yönünün tersinedir. Burada,

$$D_n = v_{th} l \quad (2.21)$$

yayınma katsayısı olarak bilinir. Öte yandan q elektron yükü, F net taşıyıcı akışı,

l ortalama serbest yol ve dn/dx taşıyıcı yoğunluğunun konuma göre değişimidir. Denklem 2.20., tek boyutlu durum için enerji eş bölümü teoremi kullanılarak daha kullanışlı bir şekilde yazılabilir.

$$\frac{1}{2} m_n v_{th}^2 = \frac{1}{2} kT \quad (2.22)$$

Denklem 2.10 ve 2.22' yi Denklem 2.20' ye koyarak ve $l = v_{th} \tau_c$ bağıntısı kullanılarak

$$J_n = qD_n \frac{dn}{dx} = q \left[\frac{kT}{q} \mu_n \right] \frac{dn}{dx} \quad (2.23)$$

elde edilir. Böylece,

$$D_n = \left[\frac{kT}{q} \right] \mu_n \quad (2.24)$$

Einstein bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı bir yarıiletkendeki difüzyon ve sürüklenme sonucu oluşan taşıyıcı iletimini karakterize eden iki önemli sabit (yayınım katsayısı ve mobilite) ile ilişkilidir. Benzer şekilde Einstein bağıntısı boşluklar içinde yazılabilir.

2.1.5. Akım yoğunluğu denklemleri

Yoğunluk farkı ile birlikte bir dış elektrik alan uygulandığında difüzyon akımına ek olarak bir sürüklenme akımı meydana gelecektir. Bu durumda elektronlar için her hangi bir yerdeki toplam akım yoğunluğu sürüklenme ve difüzyon akımının toplamı olacaktır.

$$J_n = q\mu_n n \varepsilon + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.25)$$

Benzer şekilde boşlukların toplam akım yoğunluğu;

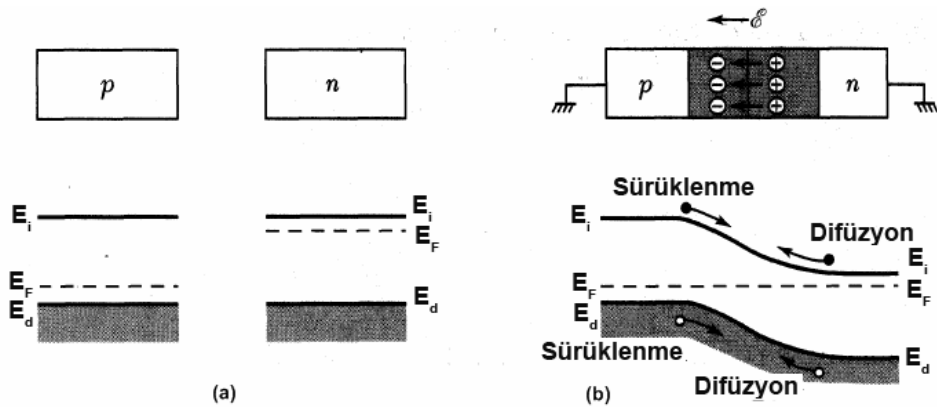
$$J_p = q\mu_p p\varepsilon - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.26)$$

olacaktır. Burada pozitif bir boşluk gradiyenti için boşluklar $-x$ yönünde hareket edeceklerinden eksi işareti kullanılmıştır. Bu da $-x$ yönünde bir difüzyon akımı oluşturur. Toplam iletim akım yoğunluğu aşağıdaki gibi olur;

$$J_{cond} = J_n + J_p \quad (2.27)$$

2.1.6. p-n eklemi

p- tipi ve n-tipi iki yarıiletken bir birleri ile kontak halinde olduklarında p-n eklemi oluşur. Doğru besleme durumunda voltajın artması ile birlikte akımda eksponensiyel biçimde hızlıca artmaktadır. Ters besleme durumunda akım geçmemektedir. Ters yönde voltaj artırıldığında belli bir noktadan sonra akım aniden artmaktadır. Akımın aniden arttığı bu duruma kırılma noktası denir. Bir p-n eklemi modern elektronik uygulamalarında önemli bir rol sergilemektedir. Elektronik devrelerinde daha çok doğrultucu ve anahtar olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. n tipi ve p tipi yarıiletkenin (a) bir araya gelmeden önceki ve (b) bir araya geldikten sonraki enerji bant diyagramları (Sze, 1985)

Şekil 2.3a' da p-tipi ve n-tipi iki yarıiletken bir araya gelmeden önceki enerji bant diyagramları verilmiştir. Fermi seviyesi p-tipi yarıiletkende değerlik bandına yakinken, n-tipi yarıiletkende iletkenlik bandına yakındır. P-tipi yarıiletken yüksek oranda boşluk yoğunluğuna sahiptir ve n-tipi yarıiletken de yüksek oranda elektron yoğunluğuna sahiptir. Bu iki yarıiletken bir araya geldiğinde p-n eklemi oluşur. Kontak halinde yüksek taşıyıcı yoğunluğu farkından dolayı p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye doğru boşluklar difüz eder ve n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye doğru da elektronlar difüz eder. Boşluklar p tarafını terk ederken ekleme yakın bazı negatif yüklü alıcı iyonlar eksi yük bölgesi oluştururlar. Aynı şekilde elektronlar n-tipi bölgeyi terk ederken bazı artı yüklü verici iyonlar da artı yük bölgesi oluştururlar. Denge haline ulaşıldığında n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye doğru bir elektrik alan meydana gelir. Bu elektrik alan difüzyon akımlarının zıt yönündedir. Denge durumuna ulaşıldığında eklemdaki net akım sıfır olacaktır. Böylece elektrik alandan dolayı oluşan sürüklenme akımı, yoğunluk farkından dolayı oluşan difüzyon akımını sıfırlaması gerekir. Şekil 2.3b' de p-n ekleminin kontak halinde oluşumu görülmektedir.

$$\begin{aligned}
J_p &= J_p(\text{sürüklenme}) + J_p(\text{difüzyon}) \\
&= q\mu_p p \mathcal{E} - qD_p \frac{dp}{dx} \\
&= q\mu_p p \left[\frac{1}{q} \frac{dE_i}{dx} \right] - kT\mu_p \frac{dp}{dx} = 0
\end{aligned} \tag{2.28}$$

yazılabilir. Boşluk yoğunluğu ve türevi,

$$p = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \tag{2.29}$$

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p}{kT} \left[\frac{dE_i}{dx} - \frac{dE_F}{dx} \right] \tag{2.30}$$

Denklem 2.28' de kullanılarak net boşluk akım yoğunluğu,

$$J_p = \mu_p p \frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (2.31)$$

$$\frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (2.32)$$

elde edilir. Benzer şekilde elektron akım yoğunluğu,

$$J_n = \mu_n n \frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (2.33)$$

yazılabilir. Buradan elektron ve boşluk akımlarının net değerinin sıfır olabilmesi için Fermi seviyesinin x-ekseni boyunca sabit olması gerektiği anlaşılır (Şekil 2.3b). p-tipi bölgesindeki elektrostatik potansiyel ψ_p ,

$$\psi_p = -\frac{kT}{q} \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (2.34)$$

ve n-tipi bölgesindeki elektrostatik potansiyel ψ_n ,

$$\psi_n = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{n_i} \quad (2.35)$$

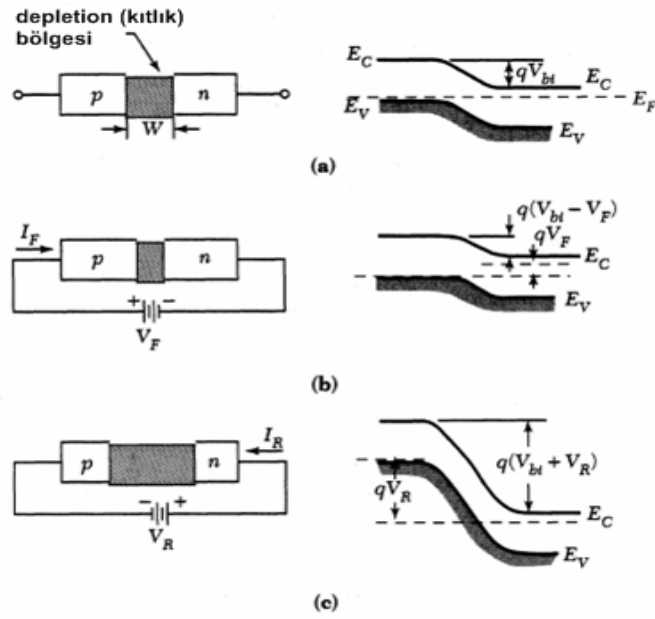
olmak üzere termal dengede p-tipi ve n-tipi bölgeleri arasındaki toplam elektrostatik potansiyel fark V_{bi} olarak gösterilir.

$$V_{bi} = \psi_n - \psi_p = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (2.36)$$

2.1.6.1. Ters ve doğru besleme

p-n ekleme bir dış voltaj uygulandığında elektronların ve boşlukların oluşturduğu difüzyon ve sürüklenme akımları arasındaki denge bozulacaktır. Eğer p-

tarafına bir pozitif V_F voltajı uygulanırsa p-n eklemi doğru beslenmiş olur (Şekil 2.4b). Doğru besleme durumunda Şekil 2.4b' de görüldüğü gibi eklem bölgesindeki elektrostatik potansiyel fark $V_{bi} - V_F$ olacaktır. Sürüklenme akımı difüzyon akımına göre azalmaktadır. Potansiyel farkın azalmasından dolayı p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye boşluklar difüz etmeye başlar, aynı şekilde n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye doğru elektron difüz eder. Sonuç olarak doğru besleme durumunda azınlık yük geçişi meydana gelir. Eklem boyunca toplam elektrostatik potansiyel V_F kadar azalacağından buna bağlı olarak eklem genişliği de azalır.



Şekil 2.4. Bir p-n eklemin (a) voltaj uygulamadan önceki, (b) doğru besleme durumundaki ve (c) ters besleme durumundaki enerji bant diyagramları (Sze, 1985)

Bununla birlikte eğer n-tarafına bir pozitif V_R voltajı uygulanırsa bu durumda p-n eklemi ters beslenmiş olur ve eklem boyunca toplam elektrostatik potansiyel enerji V_R kadar artar (Şekil 2.4c). Potansiyel farkın büyümesinden dolayı difüzyon akımları azalır ve sadece çok küçük bir akım meydana gelir. Potansiyel farkın artması eklem genişliğinin artmasına neden olur. Eklem genişliği (depletion width) uygulanan voltajın fonksiyonu olarak,

$$W = \sqrt{\frac{2 \epsilon_s (V_{bi} - V)}{q N_B}} \quad (2.37)$$

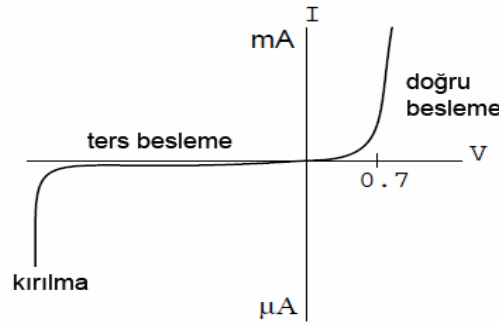
şeklinde ifade edilir. Burada ϵ_s yarıiletken için dielektrik sabiti, N_B hafif katkılı bulk konsantrasyonu ve V doğru besleme için pozitif, ters besleme için negatiftir. Bir p-n eklemelin I-V karakteristiği aşağıdaki diyot Denklemiyle belirlenmektedir.

$$J = J_s (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.38)$$

Burada J_s doyma akım yoğunluğudur.

$$J_s \equiv \frac{qD_p p_{no}}{L_p} + \frac{qD_n n_{po}}{L_n} \quad (2.39)$$

Bu denklemde sırasıyla p_{no} , denge durumunda n bölgesindeki boşluk yoğunluğu n_{po} , p bölgesindeki elektron yoğunluğunu göstermektedir. L_p boşlukların n bölgesindeki difüzyon uzunluğu, L_n elektronların p bölgesindeki difüzyon uzunluğudur. İdeal akım voltaj karakteristiği Şekil 2.5.' de görülmektedir.

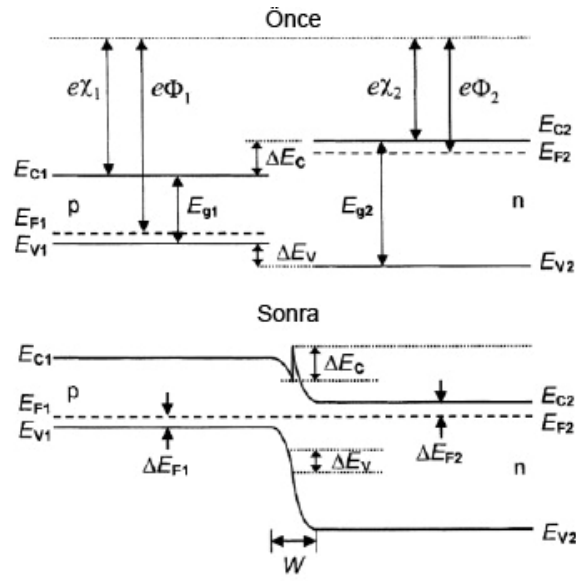


Şekil 2.5. Diyot'un ideal akım voltaj karakteristik eğrisi (Kubhaldt, 2009)

2.1.7. Heteroeklem

İki farklı yarıiletken arasında oluşan bir eklem heteroeklem denmektedir. Şekil 2.6.' da bir heteroeklem oluşturmak üzere başlangıçta birbirinden ayrı ve sonra

birbirlerine temas halde iki yarıiletkenin enerji bant diyagramını görülmektedir. Bu iki yarıiletken farklı E_g yasak enerji bantlarına, farklı dielektrik sabitlerine ϵ_s , farklı iş fonksiyonlarına $q\phi_s$ ve farklı elektron ilgilerine (afinitelerine) $q\chi$ sahip oldukları varsayılmaktadır. İş fonksiyonu bir elektronu E_F Fermi seviyesinden materyalin dışındaki uygun bir konuma çıkarmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Elektron afinitesi ise bir elektronu iletkenlik bandının en alt seviyesinden boşluğa çıkarmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır.



Şekil 2.6. Bir heteroeklem yapının bant diyagramı (Yacobi, 2003)

İki yarıiletkenin iletkenlik bantları arasındaki fark ΔE_C ve değerlik bantları arasındaki fark ΔE_V olmak üzere,

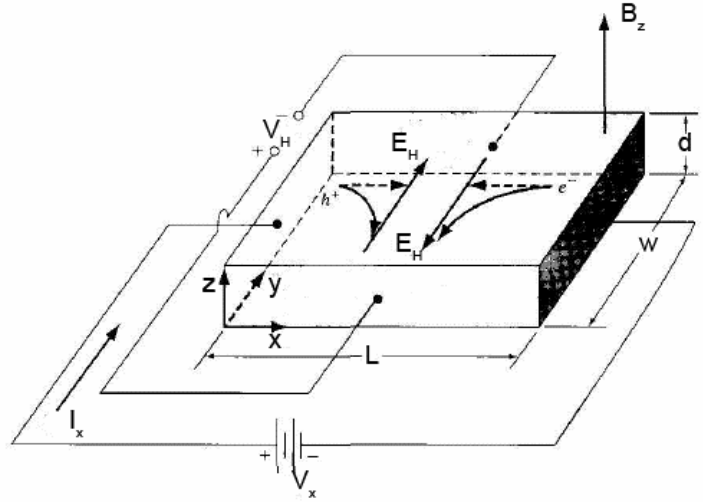
$$\Delta E_C = q(\chi_2 - \chi_1) \quad (2.40)$$

$$\Delta E_V = E_{g1} + q\chi_1 - (E_{g1} + q\chi_2) = \Delta E_g - \Delta E_C \quad (2.41)$$

olur. Burada ΔE_g enerji bant farkıdır ve $\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2}$ dir. Termal denge durumunda Fermi enerji seviyesi her iki tarafta aynıdır ve bant kıyılarına paraleldir.

2.1.8. Hall etkisi

Taşıyıcı yoğunluğunu belirlemek için en çok kullanılan yöntem Hall etkisidir. Hall etkisi ile aynı zamanda taşıyıcı tipi belirlenebilmektedir. Şekil 2.7.' de x- ekseninde bir elektrik alan (E_x) ve z-ekseninde bir manyetik alan (B_z) uygulanmış bir yarıiletkenin kesiti verilmektedir.



Şekil 2.7. Bir yarıiletkende Hall etkisi (Neamen, 2003)

Bu yarıiletkenin p-tipi olduğu kabul edilirse manyetik alandan dolayı oluşan Lorentz kuvveti x-ekseni boyunca hareket eden boşlukları + y yönüne doğru itecektir. Bu durumda - y yönüne doğru bir elektrik alan oluşacaktır (E_y). Denge durumunda - y yönünde oluşan elektrik alan kuvveti ve + y yönünde oluşan Lorentz kuvveti bir birine eşit olacaktır.

$$qE_y = qv_x B_z \quad (2.42)$$

bu durumda,

$$E_y = E_H = v_x B_z \quad (2.43)$$

olur. E_H Hall alanı olarak adlandırılır ve bu olaya Hall etkisi denir. Burada $V_H = E_H W$ Hall voltajıdır. Boşluk akım yoğunluğu için Denklem 2.14. kullanıldığında

Hall alanı E_H ,

$$E_H = \left[\frac{J_p}{qp} \right] B_z = R_H J_p B_z \quad (2.44)$$

şeklinde yazılabilir. Burada R_H Hall sabitidir ve

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (2.45)$$

ile ifade edilir. Benzer bir sonuç n-tipi bir yarıiletken için şöyle olur,

$$R_H = -\frac{1}{qn} \quad (2.46)$$

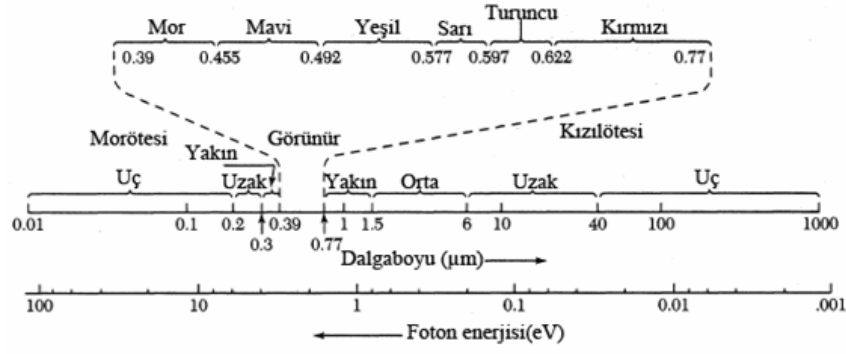
bilinen bir akım ve manyetik alan için Hall voltajı ölçümü,

$$p = \frac{1}{qR_H} = \frac{J_p B_z}{qE_y} = \frac{(I/A)B_z}{q(V_H/W)} = \frac{IB_z W}{qV_H A} \quad (2.47)$$

şeklinde yazılır. Burada $A = W.d$ ' dir. En sağdaki tüm miktarlar ölçülebilineceğinden Hall ölçümüyle bir yarıiletkenin taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı tipi kolayca belirlenebilir.

2.1.9. Işımalı geçişler ve optiksel soğurma

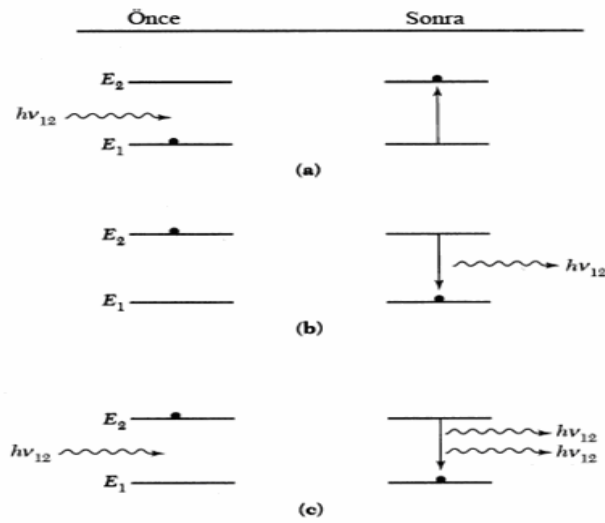
Şekil 2.8'de optiksel bölgenin elektromanyetik spektrumunu göstermektedir. İnsan gözünün algılayabildiği ışık sadece 0.4 μm ile 0.7 μm aralığına düşmektedir. Ultraviyole bölgesi 0.01 μm ile 0.4 μm aralığındadır. Kızılötesi bölgesi de 0.7 μm ile 1000 μm aralığındadır.



Şekil 2.8. Optiksel bölgenin elektromanyetik spektrumu (Sze,1985)

2.1.9.1. Işımalı geçişler

Bir katıda foton ile elektron arasında soğurma, kendiliğinden yayılma ve uyarılmayla yayılma olmak üzere temel olarak üç çeşit etkileşme olabilir. Bir atomun iki enerji seviyesini E_1 ve E_2 olarak ele alalım. E_1 taban durumunu, E_2 ise uyarılmış durumu temsil etsin. Bu iki seviye arasındaki herhangi bir geçiş $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ enerji farkından dolayı ν_{12} frekansındaki bir fotonun yayılmasını veya soğrulmasını sağlar. Oda sıcaklığında atomların çoğu temel seviyededir. Bu durum $h\nu_{12}$ enerjisine sahip bir fotonun sisteme girmesi ile bozulmaktadır. E_1 durumundaki bir atom, fotonu soğurduğunda E_2 seviyesine çıkar.



Şekil 2.9. Bir katıda (a) soğrulma, (b) kendiliğinden yayılma ve (c) uyarılma ile yayılma etkileşimleri

Şekil 2.9a' da foton soğrulması sonucu enerji seviyesindeki değişim görülmektedir. Atomun uyarılmış durumu kararlı değildir ve kısa bir süre içinde herhangi bir müdahale olmadan kendiliğinden $h\nu_{12}$ enerjisinde bir foton salarak temel duruma geçer. Bu duruma kendiliğinden yayılma (salınım) denir (Şekil 2.9b). $h\nu_{12}$ enerjisindeki bir foton, atom uyarılmış durumdayken sisteme girdiğinde, atom gelen fotonla aynı fazda ve $h\nu_{12}$ enerjisine sahip bir foton salarak temel seviyeye geçebilir. Bu duruma uyarılmayla yayılma denir (Şekil 2.9c). Uyarılmayla yayılma sonucu oluşan radyasyon monokromatiktir çünkü yayınlanan her foton aynı $h\nu_{12}$ enerjisine ve faza sahiptir. Işık yayan diyotlar (LED) kendiliğinden yayılım prensibine dayalıdır; lazerler uyarılma ile yayılma işlemi yaparlar, foto detektörler ve güneş pilleri ise soğurma işlemine dayalıdır.

2.1.9.2. Optiksel soğurma

Genelde birkaç optiksel soğurma işlemi vardır ve her biri toplam soğurma katsayısı α ya katkıda bulunur. Bu mekanizma (i) temel soğurma işlemi (ii) eksiton soğurması (iii) katkılardan ve kusurlardan dolayı soğuma (iv) ara bant geçişlerinden dolayı soğurma ve (v) serbest taşıyıcı soğurmasından oluşur. Foton enerjisi, enerji aralığından büyük olduğunda, soğrulma işlemi dolu değerlik bant durumlarından boş iletkenlik bant durumlarına elektronların geçişinden kaynaklanır. Enerji aralığından daha az enerjili durumlarda soğurma mekanizması eksitonlardan ve safsızlıklarla bant durumları arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Enerji bantları içindeki geçişlerden dolayı gerçekleşen serbest taşıyıcı soğurması düşük enerjilerde sürekli bir soğurmaya neden olur.

Temel soğurma işleminde, bir foton bir elektronu değerlik bandından iletkenlik bandına uyarır. Bu işlemde enerji ve momentumun her ikisi de korunmalıdır. Foton momentumu kristal momentumuna göre küçükken, soğurma işlemi elektron momentumunu koruması gerekir. İletkenlik bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu aynı k dalga vektörüne sahip olduklarında doğrudan geçiş gerçekleşir ve malzeme doğrudan-bant yapıları bir yarıiletken olur (Şekil 2.10a). Eğer bant uçları aynı dalga vektörüne sahip değillerse geçişler dolaylı olur ve

malzeme dolaylı-bant yapılı bir yarıiletken olur (Şekil 2.10b). Böyle yarı iletkenlerde momentum korunumu için fonon gibi ekstra bir parçacığın sisteme katılması gerekir. Böyle bir işlemin oluşma olasılığı doğrudan geçişlere göre daha azdır. Bu yüzden genellikle dolaylı-bant yarıiletkenlerde temel soğurma doğrudan-bant yapılı yarıiletkenlerden daha az olmaktadır.

Optiksel soğurma, geçirme (transmission) ölçümleriyle türetilen bir α soğurma katsayısı ile belirlenir. I_0 gelen ışığın şiddeti, I geçen ışığın şiddeti ve R yansımaya olmak üzere geçirme $T=I/I_0$ aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (2.48)$$

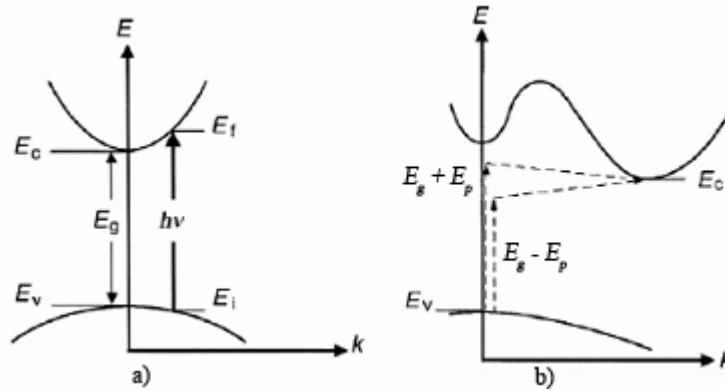
Burada d malzemenin kalınlığıdır. αd 'nin büyük değerleri için bu Denklem,

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir ve daha indirgenerek,

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (2.50)$$

ifadesi elde edilir.



Şekil 2.10. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan ve (b) dolaylı bant geçişleri (Yacobi, 2003)

Soğurma katsayısı doğrudan geçişler için,

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.51)$$

bağıntısı ile verilir. Burada A , 10^4 mertebesinde bir sabittir. E_g enerji aralığı ve $h\nu$, eV cinsindedir ve α , cm^{-1} dir.

Dolaylı geçişlerde, momentum korunumu karakteristik E_p değerli bir fononun soğrulması veya salınmasıyla sağlanır. Fonon soğrulmasını içeren bir geçişteki soğurma katsayısı aşağıdaki bağıntı ile verilir (Yacobi, 2003).

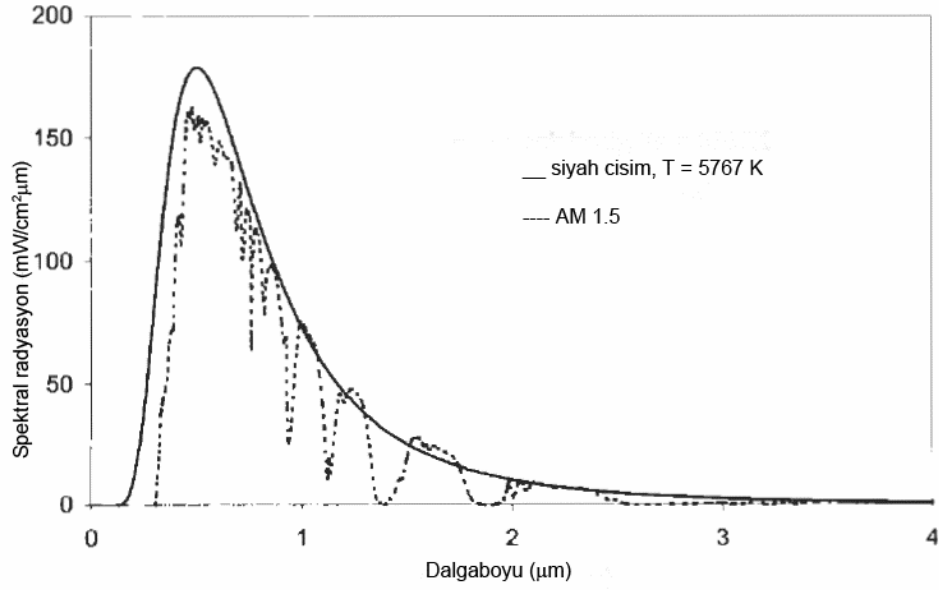
$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp(E_p / k_B T) - 1} \quad (2.52)$$

2.2. Güneş Pilleri

Güneş pili, alternatif enerji kaynağı için önemli bir adaydır çünkü güneş ışığını iyi bir verimlilikle doğrudan elektriğe çevirebilir, düşük maliyetle daimi güç sağlayabilir ve çevreye zarar vermezler.

2.2.1. Güneş enerjisi (Solar radyasyon)

Güneşten çıkan radyoaktif enerjisi bir nükleer füzyonla sağlanır. Her saniyede, yaklaşık 6×10^{11} kg hidrojen 4×10^3 kg lık net bir kütle kaybıyla helyuma dönüşür. Einstein bağıntısına ($E = mc^2$) göre bu kütle farkı 4×10^{20} j' lik enerjiye karşılık gelir. Bu enerji ultraviyolede kızıl ötesine (0,2 ile 0,3 μm) elektromanyetik radyasyon olarak yayılır. Güneşin toplam kütlesi yaklaşık 2×10^{30} kg dır ve radyoaktif enerji olarak 10 milyar yıl enerji yayabilir.



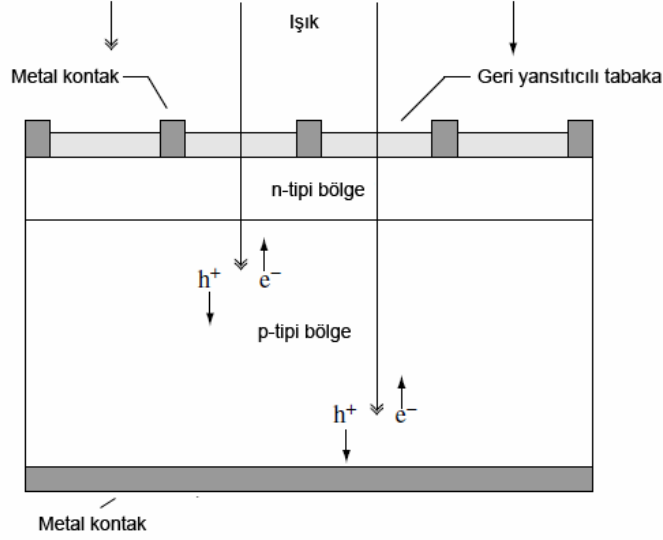
Şekil 2.11. Solar spektral ışınım (Luque ve Hegadus, 2003)

Güneşle dünya arasındaki ortalama mesafedeki boş uzayda güneş enerjisi şiddeti, güneş enerjisi sabiti olarak tanımlanır ve 1353 W/m^2 değerindedir. Atmosferle etkileşip yeryüzüne ulaşan güneş ışığının derecelendirilmesi *air mass* ile tanımlanır. Şekil 2.11., solar spektral ışınım (birim dalgaboyu ve alandaki güç) ilgili iki eğriyi göstermektedir. Yeryüzü atmosferi dışındaki güneş enerjisi spektrumunu temsil eden üstteki eğri air mass sıfır koşulunu sağlamaktadır (AM0). AM0 spektrumu uydu ve uzay araçları uygulamalarını ilgilendirmektedir. Air mass bir buçuk spektrumu (AM1.5) güneş ışınlarının yeryüzüne dikeyle 48° lik açı yapacak şekilde ulaşması ile ilgilidir. AM0 ve AM1.5 arasındaki fark güneş ışığının atmosferik zayıflamasından dolayı ortaya çıkar. Çoğunlukla ultraviyole ışınlarının ozon tabakasında soğrulmasıyla, kızılötesi ışınların su buharı tarafından soğrulmasıyla ve havadaki tozlarla saçılmasıyla bu fark meydana gelir.

2.2.2. p-n eklem güneş pilleri

Bir p-n eklem güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 2.12.' de verilmiştir. Güneş pili güneş enerjisi spektrumuna tutulduğunda, bant aralığından az enerjiye sahip bir foton, enerji üretimine katkıda bulunmaz. Eg bant aralığından büyük

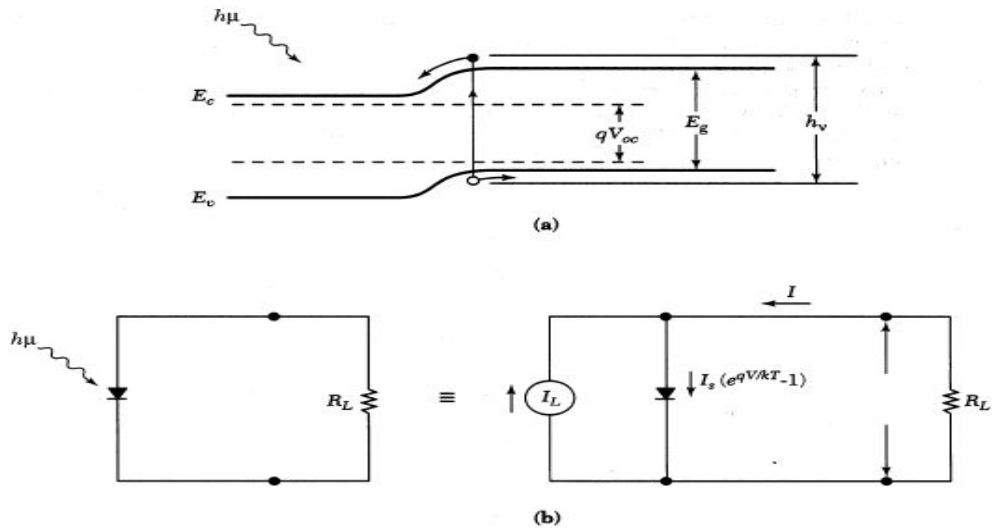
enerjiye sahip bir foton E_g kadar bir enerjiyle güneş pilinin çıkışına katkıda bulunur. E_g ' yi aşan foton enerjisi ısıya dönüşür.



Şekil 2.12. Tipik bir p-n eklem güneş pilinin şematik gösterimi (Luque ve Hegadus, 2003)

2.2.3. Güneş pillerinin dönüşüm verimi

Dönüşüm verimini türetmek için Şekil 2.13a' da ki ışıklandırılmış bir p-n eklemünün enerji bant diyagramını göz önünde bulunduralım.



Şekil 2.13. Bir p-n eklem güneş pilinin (a) enerji bant diyagramı ve (b) elektronik devresi (Sze, 1985)

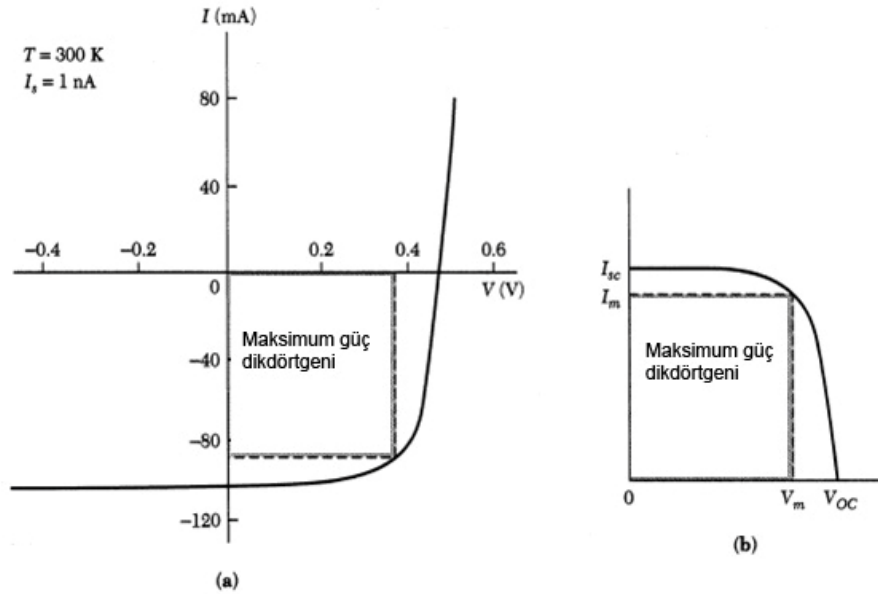
p-n eklemine paralel bir sabit-akım kaynağının olduğu güneş pili devresi Şekil 2.13b' de görülmektedir. Devredeki I_L kaynağı ışık altında güneş pilindeki taşıyıcıların uyarılması ile oluşur. I_s diyot doyma akımı ve R_L devreye bağlanmış bir dirençtir. Böyle bir cihazın ideal I-V karakteristiği aşağıdaki Denklemlerle verilmektedir.

$$I = I_s (e^{qV/kT} - 1) - I_L \quad (2.53)$$

doyma akım yoğunluğu (J_s) ise

$$J_s = \frac{I_s}{A} = qN_C N_V \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) \cdot e^{-E_g/kT} \quad (2.54)$$

şeklinde olur. Burada A cihazın yüzey alanıdır. $I_L = 100 \text{ mA}$, $I_s = 1 \text{ nA}$, $A = 4 \text{ cm}^2$ ve $T = 300 \text{ K}$ için yukarıdaki Denklemden bir güneş pilinin I-V karakteristiği Şekil 2.14a' da görülmektedir.



Şekil 2.14. Bir güneş pilinin I-V karakteristiğinin farklı iki görünümü (a) ve (b)

Şekil 2.14b' de ise güneş pilinin I-V karakteristiğinin başka bir gösterim şekli verilmiştir. Burada I_{sc} güneş pilinin I_L ye eşit kısa devre akımıdır ve V_{oc} açık devre voltajıdır. Şekillerdeki taralı bölge maksimum güç dikdörtgenidir. Şekil 2.14b' deki

I_m maksimum akım, V_m maksimum voltajdır. Denklem 2.53.' den açık devre voltajı ($I=0$),

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s} + 1\right) \cong \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s}\right) \quad (2.55)$$

elde edilir. Çıkış gücü ise

$$P = IV = I_s V \left(e^{qV/kT} - 1 \right) - I_L V \quad (2.56)$$

ile verilir. $dP/dV = 0$ şartı sağlandığında maksimum güç elde edilir. Maksimum voltaj V_m

$$V_m = \frac{kT}{q} \ln\left[\frac{1 + (I_L / I_s)}{1 + (qV_m / kT)}\right] \cong V_{oc} - \frac{kT}{q} \ln\left(1 + \frac{qV_m}{kT}\right) \quad (2.57)$$

ve maksimum akım I_m

$$I_m = I_s \left(\frac{qV_m}{kT} \right) e^{qV_m/kT} \cong I_L \left(1 - \frac{1}{qV_m / kT} \right) \quad (2.58)$$

olmak üzere güneş pilinin maksimum çıkış gücü P_m , Denklem 2.57. ve 2.58.'den

$$P_m = I_m V_m \cong I_L \left[V_{oc} - \frac{kT}{q} \ln\left(1 + \frac{qV_m}{kT}\right) - \frac{kT}{q} \right] \quad (2.59)$$

olur. Bir güneş pilinin verimi maksimum çıkış gücü P_m ' nin, sisteme gelen ışık gücü P_{in} ile oranından hesaplanır. Bu durumda bir güneş pilinin verimi aşağıdaki Denklemlerle verilir,

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{I_L \left[V_{oc} - \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{qV_m}{kT} \right) - \frac{kT}{q} \right]}{P_{in}} \quad (2.60)$$

ya da

$$\eta = \frac{FF \cdot I_L V_{oc}}{P_{in}} \quad (2.61)$$

yazılabilir. Burada FF dolum (fill) faktörüdür ve güneş pilinin kalitesini belirlemektedir.

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_L V_{oc}} = 1 - \frac{kT}{qV_{oc}} \ln \left(1 + \frac{qV_m}{kT} \right) - \frac{kT}{qV_{oc}} \quad (2.62)$$

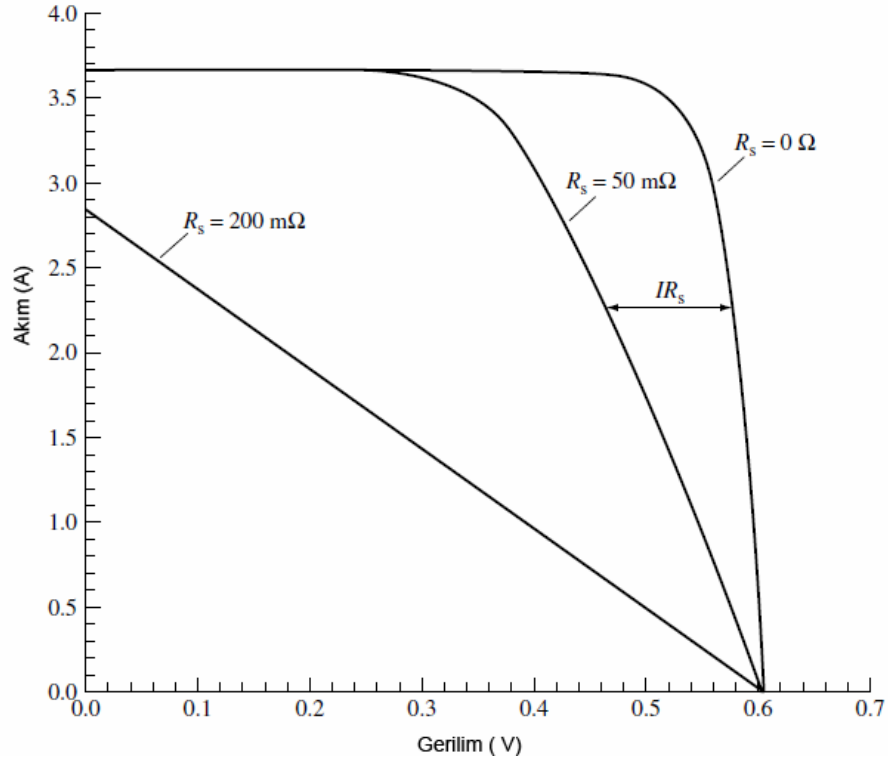
2.2.4. Verimi etkileyen faktörler

İdeal verimi azaltan birçok faktör vardır. Bunlardan yansıma kayıpları, yeniden birleşim (recombination) kayıpları, seri direnç kayıpları ve termal kayıplar örnek verilebilir.

2.2.4.1. Seri direnç ve yeniden birleşim (recombination) akımı

Verimi etkileyen en büyük faktörlerden biri güneş pilinin yüzeyindeki omik kayıplardan oluşan R_s seri direncidir. Seri dirençli bir güneş pilinin eşdeğer devresi ve I-V eğrisi Şekil 2.15.' de gösterilmektedir. Denklem 2.53.' deki ideal diyot Denkleminden, seri dirençli bir güneş pilinin I-V karakteristiği aşağıdaki gibi olur,

$$\ln \left(\frac{I + I_L}{I_s} + 1 \right) = \frac{q}{kT} (V - IR_s) \quad (2.63)$$



Şekil 2.15. Seri direncin güneş pili verimine etkisini gösteren I-V grafiği (Luque ve Hegadus, 2003)

bu denklemde $R_s = 0, 50$ ve $200 \text{ m}\Omega$ için I-V grafiği çizildiğinde Şekil 2.15. elde edilir.

Şekil 2.15.' den görüldüğü gibi seri direnç arttıkça I-V eğrisi ideallikten sapmakta ve maksimum güç azalmaktadır. Buna bağlı olarak verim düşmektedir. Örnek olarak sadece $5 \text{ }\Omega$ bir seri direnç bile $R_s = 0$ durumundaki ideal verimi % 30 azaltmaktadır. Çıkış akımı ve gücü aşağıdaki Denklemlerle verilir.

$$I = I_s \left\{ \exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{kT} \right] - 1 \right\} - I_L \quad (2.64)$$

$$P = I \left[\frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I + I_L}{I_s} \right) + IR_s \right] \quad (2.65)$$

Seri direnç eklem derinliğine, p-tipi ve n-tipi bölgelerin safsızlık konsantrasyonuna ve ön yüzün omik kontak düzenlemesine bağlı olup, tipik bir silisyum güneş pilinin seri direnci $0,7 \Omega$ dur.

Verimi etkileyen diğer bir faktörde tüketim bölgesindeki (depletion region) yeniden birleşim (recombination) akımıdır. Tek seviyeli merkezler için yeniden birleşim akımı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir

$$I_{rec} = I_s' \left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (2.66)$$

ve

$$\frac{I_s'}{A} = \frac{qn_i W}{\sqrt{\tau_p \tau_n}} \quad (2.67)$$

Yeniden birleşim akımı durumu için verimlilik V_{oc} ve doluluk faktörünün etkilenmesinden dolayı ideal akıma göre daha az olduğu görülmektedir. 300 K' deki silisyum güneş pilleri için yeniden birleşim akımı verimlilikte % 25' lik bir kayba neden olabilmektedir (Sze, 1985).

2.3. İnce Film Tabanlı Güneş Pilleri

2.3.1. Giriş

Fotovoltaik malzemeler inorganik veya organik yarıiletkenlerden oluşur. Buradaki inorganik yarıiletkenler, yük taşıyıcıları bir birinden ayıran eklemelerin oluşmasını sağlar. Eklem ışığa tutulunca çoğunluk yük taşıyıcıların toplanmasını sağlayan, bir tek eklem (silisyumdaki gibi) veya başka malzemelerle oluşan çoklu eklem olabilir. Prensipte olarak, birçok yarıiletken malzeme seçilebilir, ama sadece bir kaç yeterince ilgi çekmektedir. İdeal olarak, verimli bir güneş pilinin soğurucu materyali, bant aralığı 1-1.5 eV aralığında olan, 350-1000 nm dalgaboyu bölgesinde yüksek bir optiksel soğurmaya ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) sahip, uyarılmış taşıyıcılar için yüksek bir kuantum verime sahip olmalıdır. Bütün bu sınırlamalar sağlandığında ve temel malzemenin kaynakları büyük oranda mevcut ise, malzeme bir ince film güneş pili üretiminde kullanılabilir.

İlk kullanılan yarıiletken kristal silisyum olup, bant aralığı 1.1 eV' dir. 3.4 eV enerjiden daha aşağıda silisyumun fotonlar için dolaylı bant aralığı özelliğinden dolayı ince film güneş pilleri için ideal bir malzeme değildir. Bununla birlikte, kristal silisyum tabanlı ince film güneş pilleri ile ilgili güçlü bir çaba sarf edilmektedir. Kristal silisyum ince filmler, mikrokristallerin oluştuğu düşük sıcaklık teknikleri ile veya yüksek sıcaklık teknikleri ile elde edilebilir. Son olarak, elde edilen silisyum filmlerin malzeme özellikleri bulk kristal silisyum güneş pili malzemelerine benzemektedir. Oldukça düşük soğurma katsayılarından dolayı, etkin soğurma sağlamak için optiksel arttırma teknikleri uygulanmalıdır. Yeterli ışığı soğurmak için kristal silisyum katmanların kalınlığı en az $\sim 50 \mu\text{m}$ civarında olmalıdır.

Silisyum amorf biçiminde de oluşturulabilir. Amorf silisyum (a-Si:H), özelliklerinin kontrol edilebilirliği ile birlikte, malzemedeki yüksek serbest bağ (dangling) yoğunluğundan ve arabant durum yoğunluğundan dolayı ($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$) fotovoltaik uygulamalar için uygun değildir (Poortmans, 2006).

Amorf silisyumun (a-Si) özellikleri hidrojenle alaşım yapması sonucu önemli bir ölçüde geliştirilebilir. Burada hidrojen, amorf silisyumdaki serbest bağların çoğunu pasifleştirerek, arabant (intragap) durum yoğunluğunu 10^{16} cm^{-3} seviyelerine indirir. Kristalik silisyum ile kıyaslandığında a-Si:H' nin ince film güneş pillerinde bir soğurucu tabaka olarak kullanılması için bir kaç avantajı vardır. a-Si:H' ın bant aralığı üretilme metoduyla ayarlanabilir. Ek olarak, malzeme kolayca katkı edilebilirliği ile homoeklem cihazların üretilmesine imkân sağlamaktadır ve istenilen düzeyde yüksek optiksel soğurma katsayısına sahiptir. Uygun üretim koşullarında ve ortamda yüksek oranda hidrojen seyreltilmesi ile amorf silisyumlardan nanokristal ve mikrokristal malzemeler elde edilebilir. Bu yolla elde edilen mikrokristalik materyaller düşük kusur yoğunluğuna sahiptirler.

Seksenli yıllarda a-Si:H, kristalik silisyum hücrelerin üstünlüğüne meydan okuyan ilgi çeki bir malzeme olarak ortaya çıktı. Kararlılık problemlerinden ve kristalik silisyuma göre düşük verimliliğe sahip olmalarından dolayı, a-Si:H tabanlı ince film güneş pillerinin üretimi sınırlı kaldı. Yinede, kristalik silisyumun mevcut eksikliklerinden dolayı ve multieklem yapıların gelişmesinden ve mikro/nanokristalik silisyum uzantılarından dolayı bu teknoloji için yeni bir olanak sağlamaktadır.

Genellikle doğrudan bant yapısına sahip, GaAs ve InP gibi III-V bileşikli materyaller ve bu malzemelerden türetilmiş alaşım ve bileşikler, fotovoltaik uygulamalar için idealdirler. Fakat gerekli prekürsörlerin ve üretme sisteminin yüksek maliyetinden dolayı geniş uygulamalar için çok pahalıdır. Bu malzemeler için üretme teknikleri ya moleküler demet epitaksi (MBE) ya da kimyasal buhar yöntemi (CVD) olmaktadır.

İşlenebilirliği, üretilebilirliği ve ucuzluğu açısından bakıldığında CdTe veya bunun CuInSe₂ gibi varyasyonlu II-VI bileşik materyalleri daha çekici olmaktadır. II-VI bileşik materyalleri geniş bir polikristallik alltaş imkânı sağlar (cam, çelik folyo vb.) ve düşük sıcaklık ve düşük maliyetli tekniklerle uyumludur. Çünkü bu tür filmler için epitaksiyel büyütme ve daha büyük tanecik sınırlı malzeme elde etmek

için yüksek sıcaklık gerektirmemektedir. İkinci önemli bir özellikte, bant aralığını kontrol etmek mümkündür. Örneğin 1.0 eV luk bir bant aralığına sahip CuInSe_2 bileşiğinde Se yerine S konduğunda bant aralığı 1.5 eV ye çıkmaktadır. Bu özellik bant aralığı gradiyenti oluşturmakla çoklu eklem güneş pillerin üretilmesini mümkün kılar. Üçlü veya dördü bileşiklerdeki bileşenlerin sayısının artması ile makul malzeme sayısı da artmaktadır.

İnorganik yarıiletken soğuruculara alternatif olabilecek diğer bir ilginç malzemede organik yarıiletkenlerdir. Birçok organik yarıiletken de, gelen ışığın sadece 30 %' u soğrulur. Düşük taşıyıcı yük mobilitesi, kalınlığı 100 nm nin altında aktif soğurucu tabaka gerektirir. Eğer ışık tuzaklaması kullanılırsa bu kalınlık gelen ışığın önemli bir kısmını soğurmak için yeterlidir. En önemlisi, organik yarıiletkenler, baskı (printing) gibi basit, ucuz ve düşük enerjili üretme teknikleri ile oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda esnek alttaşlar üzerine rahatlıkla oluşturulabilir. Hala bu cihazların verimlilikleri düşük olmasına rağmen yakın zamanda düşük güç uygulamalarına dayalı güneş pilleri olarak kullanılması mümkündür.

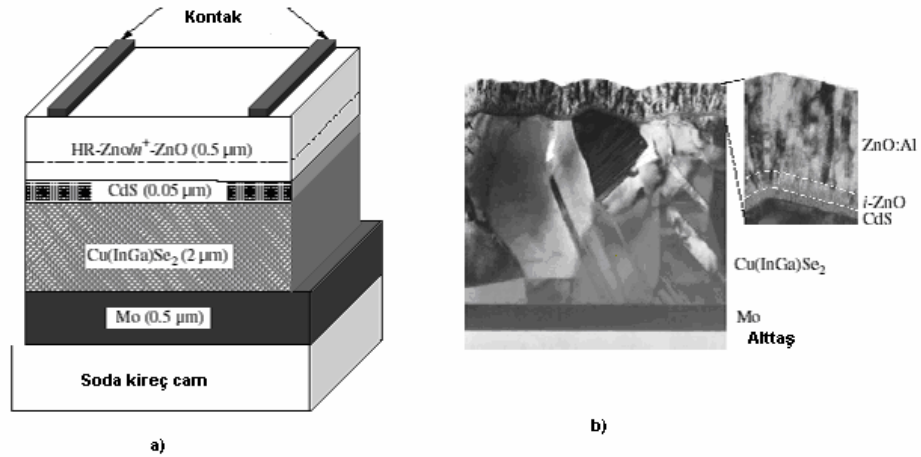
2.3.2. Kalkoprit tabanlı güneş pilleri

Kalkoprit Cu(In,Ga)(Se,S)_2 tabanlı güneş pilleri uygun maliyetli güç üretimleri için ümit verici güneş enerjisi teknolojileri arasında oldukça ilgi çekmektedir. Bunun nedeni düşük maliyetli olmaları ve çok ince katmanlarının bile ışığın büyük bir kısmını soğurabilecek kadar yüksek soğurganlığa sahip olmasıdır (Luque, 2003). Fotovoltaik uygulamalar için kullanılan en önemli kalkoprit bileşikler sırasıyla 1.0, 1.5 ve 1.7 eV luk bant aralıklarına sahip CuInSe_2 , CuInS_2 ve CuGaSe_2 dir (Poortmans, 2006). Başlangıçta sadece tek kristalleri incelenen bu bileşiklerin araştırmaları 1974 yılından beri hala sürmektedir.

Cu(In,Ga)(Se,S)_2 tabanlı güneş pilleri, kristalik silisyum tabanlı güneş pillerine göre radyasyona karşı daha yüksek direnç göstermekte ve bu yüzden oldukça uzun ömürlü olmaktadır. Esnek alttaşlar çok ince bir şekilde kaplanabilirler, bu yüzden uzay uygulamaları içinde ümit vericidirler. Kalkopritler tüm ince film teknolojileri

arasında en yüksek verim sağlayan malzemelerdir. Silisyumdaki gibi kompleks işlemler uygulanmadan, sadece tek bir geri yansıtıcı katman kullanılarak laboratuvar şartlarında bu tür filmlerden elde edilen küçük bir güneş pilinin verimi % 19.5 gibi yüksek bir değere ulaşmaktadır (Jackson ve ark., 2011). Kalkoprit tabanlı bir ince film güneş pilinin tüm kalınlığı 2 ile 4 μm arasında değişmektedir (Poortmans, 2006).

Bu tür filmlerin tek kristallerini yapmak zor olduğundan, çalışmalar ince filmler üzerine yoğunlaşmıştır. Boeing şirketi tarafından yapılan ilk CuInSe_2 güneş pillerinin verimi % 9.4 dür. Bu tür güneş pillerinin ortaya çıkmasıyla $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ tabanlı ince film güneş pillerine olan ilgi elektrokimyasal kararsızlıklarından dolayı azalmıştır.



Şekil 2.16. (a) Kalkoprit tabanlı bir güneş pilinin şematik gösterimi ve (b) TEM resmi (Poortmans, 2006)

Şekil 2.16.' da kalkoprit tabanlı bir güneş pilinin yapısı görülmektedir. Burada sırasıyla önce cam alttaş üzerine geri elektriksel kontağı sağlayacak püskürtme yöntemiyle molibden kaplanır. Daha sonra farklı kaynaklardan buharlaştırma yöntemiyle p- tipi $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ soğurucu tabaka kaplanır, ardından n-tipi yarıiletken olan CdS kimyasal banyo yöntemiyle oluşturulur. Bunun üzerinede bir tür saydam iletken oksit olan ZnO kaplanır ve üst kontaklarla birlikte güneş pili tamamlanmış olur.

2.3.3. Cu(In, Ga)(Se, S)₂ güneş pillerinin katmanları

2.3.3.1. Alttaş

Soda kireç camları, Cu(In, Ga)(Se, S)₂ tabanlı güneş pilleri için oldukça verimli ve ucuz bir alttaş olmaktadır. Bu tür güneş pillerinin oluşma sıcaklıkları 350 ile 550 °C arasında olduğundan cam alttaşların kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Soda camların termal genişleme katsayıları $9 \times 10^{-6}/K$ dir. Bu katsayı Cu(In,Ga)(Se,S)₂ filmlerin termal genişleme katsayılarıyla uyumlu haldedir. Bununla birlikte soda camlar yapılarında Na₂O, K₂O ve CaO gibi çeşitli oksitler barındırmaktadırlar. Geri kontak ve soğurucu katmanlar oluşurken alttaştan üst katmanlara bu tür oksitlerden bazı yabancı atomlar difüz etmektedir. Bunu önlemek için alttaş üzerine önce SiO_x ve Al₂O₃ gibi difüzyon önleyiciler kaplanmaktadır. Borosilikat camlar bu tür oksitler içermediğinden alttaş olarak kullanılabilir, fakat bunların maliyeti daha çok olmaktadır. Ayrıca termal genişleme katsayıları pek uyumlu değildir. Soda camların diğer bir dezavantajları da esnek olmayışları ve kırılma oluşlarıdır. Bu yüzden bu tür güneş pilleri metal ve plastik gibi esnek olan alttaşlarda kaplanmaktadır. Fakat bu esnek alttaşlarında kendi içinde bazı dezavantajları söz konusudur, örneğin metal alttaşlardan soğurucu katmana yabancı atomların difüzyonu söz konusu olabilir, ayrıca plastik alttaşlarında sıcaklığa karşı dayanıksızlıkları sorun yaratabilir.

2.3.3.2. Geri kontak (back contact)

Tüm yüksek verimli kalkoprit tabanlı güneş pillerinde geri kontak olarak molibden kullanılmaktadır. Molibden metali Cu(In, Ga)(Se, S)₂ filmlerle iyi omik kontak yapmaktadır. Molibden püskürtme yöntemiyle cam alttaş üzerine kaplanmaktadır (Luque, 2003). Molibden kontaktların zamanla korozyona uğraması dezavantajlarından biridir. Bu yüzden saf molibden yerine bu malzemenin alaşımları kullanılarak daha kararlı malzeme elde edilebilir. Ayrıca bu malzeme zayıf optiksel yansıtıcılağa sahip olduğundan, güneş pilinin verimini arttırmak için soğurucu katmanın kalınlığını arttırmak gerekir. Molibden yerine soğurucu katmanla omik kontak yapabilecek diğer bir metal tungstendir. Fakat tungsteninde optiksel özelliği

bu amaca uygun değildir. Soğurucu katmanla omik kontak yapabilecek başka bir alternatif katmanda indiyum kalay oksit (ITO) ve alüminyum çinko oksit (AZO) gibi saydam iletken oksit materyaller olabilir.

2.3.3.3. Soğurucu katman

En gelişmiş soğurucu materyaller bant aralıkları 1.0 eV civarında olan CuInSe_2 yarıiletkenine dayanır. Galyumun katılması ile elde edilen Cu(In,Ga)Se_2 soğurucuların bant aralıkları yaklaşık 1.15 eV olmakta, bu şekilde daha verimli güneş pilleri elde edilebilmektedir. Bir başka soğurucu katmanda CuInS_2 'dir. Bu yarıiletkenin bant aralığı da 1.5 eV civarındadır (Poortmans, 2006). Teorik hesaplamalara göre soğurucu katman olarak CuInS_2 kullanıldığında verim % 28 civarına ulaşmaktadır (Siebentritt, 2002). Ayrıca bu malzemenin en önemli avantajları yapısında selenyum gibi zehirli element bulundurmaması ve bant aralığının optimum güneş spektrumuna karşılık gelmesidir. Bu yüzden bu yarıiletken ince film teknolojisi için oldukça umut vericidir.

2.3.3.4. Ara katman (Buffer layer)

p- tipi kalkoprit soğurucu katmanlar ile p-n heteroeklem oluşturmak için en çok kullanılan n-tipi yarıiletken CdS dür. ~ 50 nm kalınlığındaki CdS, kimyasal banyo yöntemiyle (Chemical bath deposition) elde edilir. Cd çevreye zarar veren ağır bir metal olmasından dolayı, CdS yerine başka alternatif ara (buffer) katmanlarda araştırılmaktadır. Çünkü Bu yüzden kadmiyum içermeyen başka alternatifler aranmaktadır. Bunlar arasında ZnS, In_2S_3 , ZnO ve ZnSe gibi materyaller vardır.

2.3.3.5. Saydam iletken elektriksel kontak

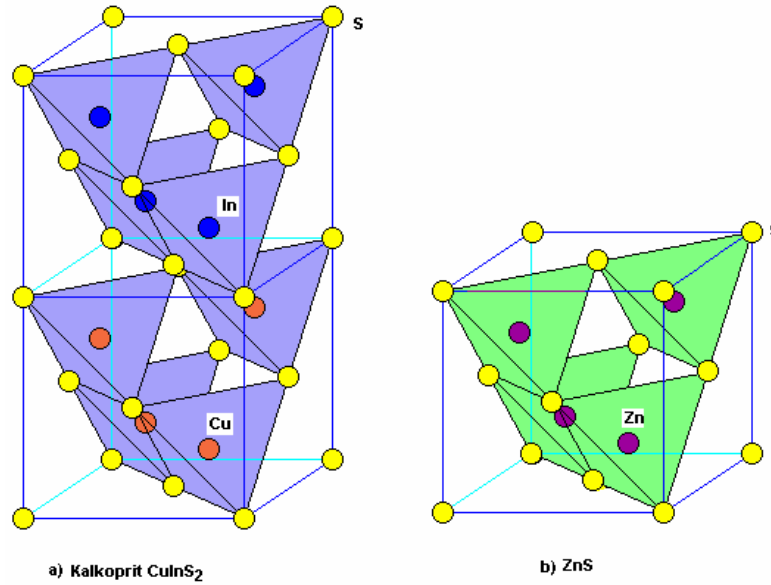
CdS' nin üstüne elektriksel olarak iyi iletken ve aynı zamanda ışığı iyi geçiren bir kontak yapmak gerekir. Bu amaca uygun materyallerler, indiyum kalay oksit (ITO) ve çinko oksit (ZnO)' dur. Bunların bant aralıkları ~ 4 eV civarında olduğundan, görünür bölgedeki ışığın büyük bölümünü soğurmadan geçirirler. CdS

oluştuktan sonra cihazın yapısının bozulmaması için 200 ile 250 °C gibi bir sıcaklığın üstüne çıkılmamalıdır. Bu yüzden bu tür materyaller için saydam iletken oksitler düşük sıcaklık üretim tekniklerinden biri olan püskürtme yöntemiyle yapılır. Aleminyum katkılı iletken ZnO:Al filmler ise genellikle kimyasal buhar yöntemiyle (CVD) elde edilir ve öz dirençleri 10^{-4} Ωcm civarındadır. Katkılı saydam iletken oksit ZnO:Al, CdS filmi üzerine kaplanmadan önce yüksek dirençli bir saf (intrinsic) i- ZnO ince tabaka oluşturulur. Bu katmanın kalınlığı 50 nm civarında ve öz direnci ise 1 ile 100 Ωcm arasındadır.

2.3.4. Materyal özellikleri

2.3.4.1. Kalkoprit yapı

Üçlü I-III-VI₂ yarıiletken grubuna ait CuInSe₂, CuGaSe₂ ve CuInS₂ materyalleri tetragonal kalkoprit yapıda kristalleşirler. Kalkopritler, ZnS gibi II-VI bileşiklerin yüz merkezli kristal yapılarına benzemektedirler. Şekil 2.17.' de kübik çinko sülfür ile tetragonal kalkoprit yapının karşılaştırılması gösterilmektedir. Kalkoprit yapıda görüldüğü gibi Zn yerine sırasıyla Cu ve In atomları gelmektedir.

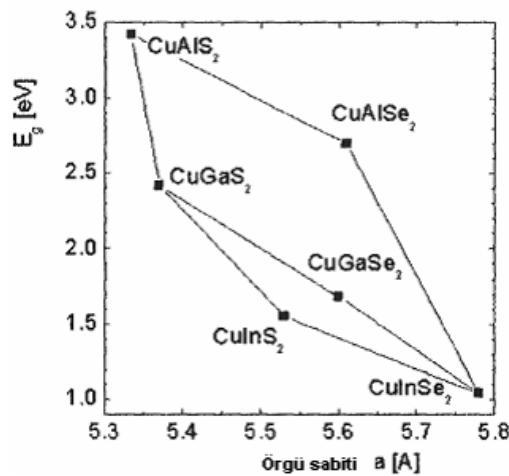


Şekil 2.17. (a) Kalkoprit yapının birim hücresi ve (b) ZnS yapının birim hücresi (www.uwgb.edu)

Kalkopiritin Bravais örgüsü cisim merkezli tetragonalıdır. ZnS'nin yüz merkezli kübik Bravais örgüsü ile kıyaslandığında birim hücre c kristal eksenini boyunca çiftlenir. Örgüdeki her S atomu (anyon), her köşedeki dört katyonla (Cu ve In) birlikte bir tetrahedronun merkezinde yer alır. Kalkopirit bir yapıda, ZnS yapının aksine sülfür atomu iki tip katyonla bir birine eşit olmayan bağ uzunlukları ile bağlıdır. Sonuç olarak tetrahedron artık düzenli değildir ve c kristal eksenini boyunca c/a oranının ideal değeri olan 2'den sapmaktadır. Ek olarak, bağ uzunluklarındaki bu fark anyonun ideal değeri olan 0.25a pozisyonundan uzaklaşmasına neden olur. Böylece anyon alt örgüsünde bozulmuş olur. CuInS₂'de Cu-S bağ uzunluğu 2.335 Å, In-S bağ uzunluğu 2.464 Å'dir. Sonuç olarak, sülfür atomu indiyum atomundan uzaklaşarak bakır atomuna yaklaşır ve c/a oranı 2.014 olacak şekilde gerilmiş bir birim hücre meydana gelir.

2.3.4.2. Bant aralığı

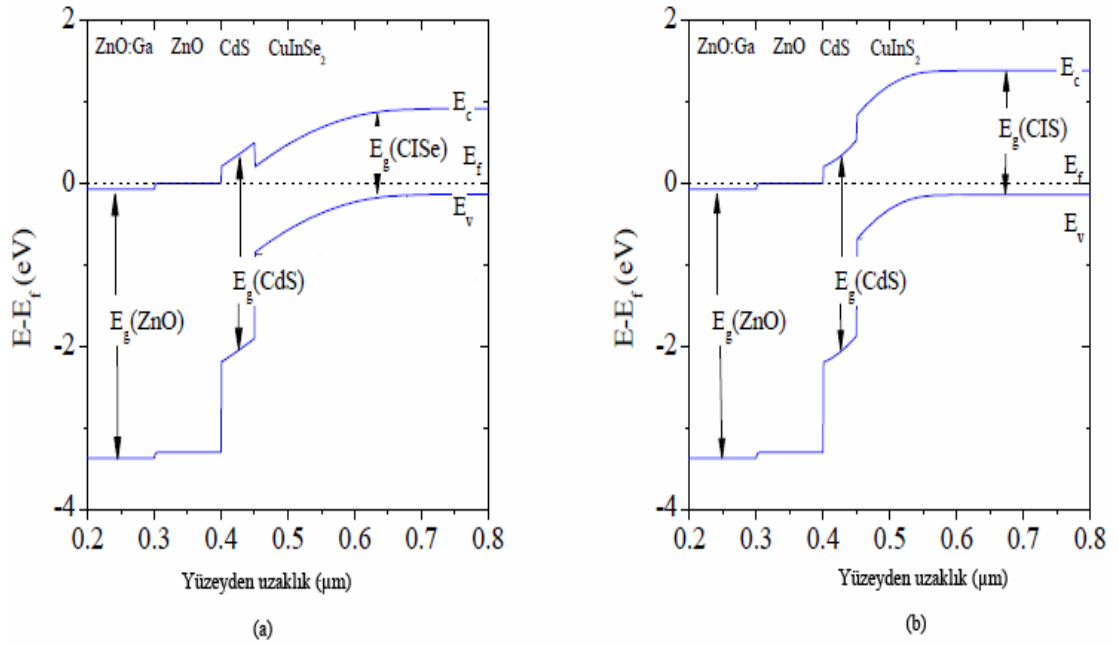
Cu(In,Ga)(Se,S)₂ kalkoprit sisteminin bant aralığı, CuInSe₂ için 1.04 eV'den CuAlS₂ için 2.7 eV kadar geniş bir değere sahiptir. Bütün bu malzemeler doğrudan bant geçişlerine sahip olduklarından, ince film güneş pilleri için birer soğurucu olarak kullanılabilirler. Şekil 2.18.'de bu malzemelerin örgü sabiti a ile bant aralığı E_g'nin grafiği verilmiştir.



Şekil 2.18. Kalkoprit malzemelerin bant aralığı enerjisi ile örgü sabitlerinin karşılaştırması (Markvart, 2003)

2.3.4.3. Kalkoprit heteroeklemlerin bant yapısı

Soğurucu, arakatman ve saydam iletken tabaka gibi farklı yarıiletkenlerin birleşmesiyle oluşan bir heteroeklem güneş pilinde eklem bölgesinde bant süreksizlikleri oluşacaktır. Ara yüzeydeki ΔE_c farkına bağlı olarak iki türlü heteroeklem oluşmaktadır. $\Delta E_c > 0$ ise I-tip, $\Delta E_c < 0$ ise II.tip heteroeklem olmaktadır. Şekil 2.19a' da $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ eklemine bant yapısı görülmektedir. Bant aralığı küçük ($E_g < 1.3$ eV) olan CuInSe_2 gibi soğurucu yarıiletkenlerden oluşan $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ heteroeklemin arayüzeyindeki iletkenlik bant süreksizliği ile daha geniş bant aralığına sahip (~ 1.5 eV) CuInS_2 soğuruculu heteroeklemin iletkenlik bant süreksizliği bir birinden farklılık göstermektedir.



Şekil 2.19. (a) Kalkoprit I. tip ve (b) II. tip heteroeklem bant yapısı (Neisser, 2001)

2.4. İnce Film Tabanlı Güneş Pillerinin Hazırlanma Yöntemleri

2.4.1. Giriş

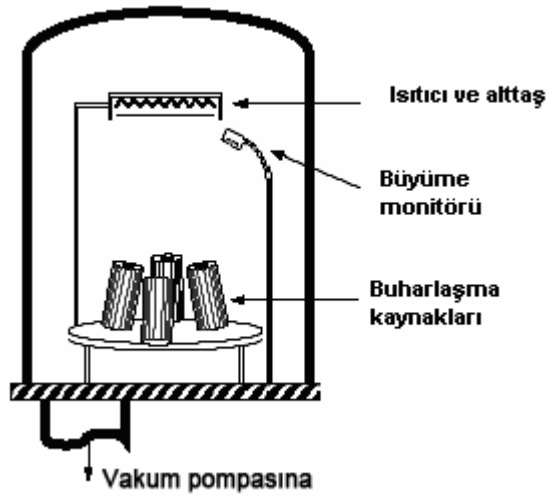
İnce film güneş pilleri; silisyum, Cu(In,Ga)(Se,S)_2 , CdTe, fotoduyarlayıcı ve organik olarak beş çeşide ayrılır. Bu güneş pillerinin hazırlanma yöntemleri bir birinden farklıdır. Her bir malzeme için ayrı bir teknik kullanılır. Ayrıca her güneş pilini oluşturan katmanlar içinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Burada Cu(In,Ga)(Se,S)_2 tabanlı ince film güneş pillerini oluşturan her katmanın bazı hazırlanma yöntemleri verilmiştir.

2.4.2. Soğurucu katmanın hazırlanma yöntemleri

İnce film güneş pillerinde soğurucu p-tipi Cu(In,Ga)(Se,S)_2 katmanının bir çok kaplama yöntemi vardır. Bunlar arasındaki bazı yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.4.2.1. Çok kaynaklı buharlaştırma yöntemi

Cu(In,Ga)(Se,S)_2 soğurucularının en çok üretildiği teknik çok kaynaklı buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntemin şematik bir gösterimi Şekil 2.20.' de verilmektedir.

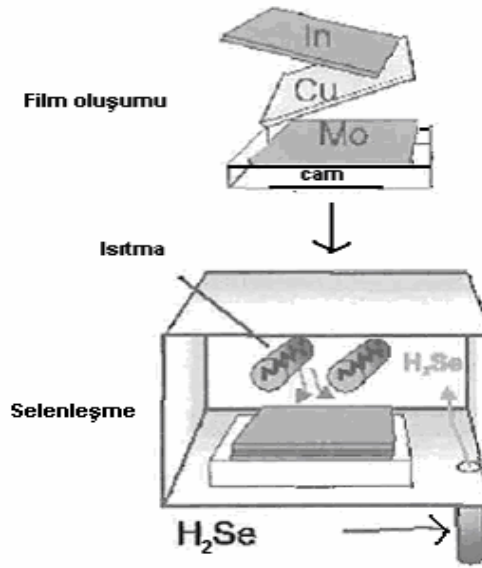


Şekil 2.20. Çok kaynaklı buharlaştırma yöntemi (Luque, 2003)

Burada buharlaşacak olan her bir metalin pota sıcaklığı farklıdır. Bunlar sırasıyla bakır için 1300 ile 1400 °C, indiyum için 1000 ile 1100 °C, galyum için 1140 ile 1240 °C ve selenyum için 300 ile 340 °C olmaktadır. Burada alttaş sıcaklığı 340-440 °C arasında değişmektedir. Toplam işlem süresi kaynaklardan alttaşa malzemelerin akış hızına bağlı olarak, 10 ile 90 dakika arasında değişmektedir. 2 µm kalınlığında bir film etmek için kaplama hızı 20 ile 200 nm/dakika arasında olmaktadır. Bu yöntemle üretilen Cu(In,Ga)Se₂ soğurucu katmanlardan en verimli olanlar Ga/(Ga+In) oranı % 20 ile % 30 arasında olanlardır.

2.4.2.2. Selenleşme ve sülfürleşme yöntemi

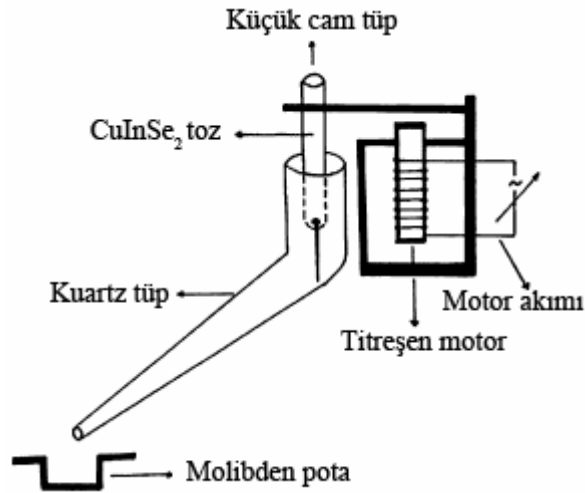
Soğurucu katmanların üretildiği ikinci önemli yöntemlerden biri de selenleşme işlemidir. Burada filmlerin oluşması iki aşamadan meydana gelir. Birincisi alttaş üzerine Cu, In ve Ga katmanları püskürtme yöntemiyle kaplanır. Daha sonra kapalı bir ortamda H₂Se veya H₂S gazı ortamında selenleşme veya sülfürleşme işlemlerine tabi tutularak Cu(In,Ga)(Se,S)₂ filmleri elde edilir. Şekil 2.21.' de bu yöntemin şematik gösterimi verilmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajı geniş alanlı film üretme imkânıdır. Dez avantajı ise selenizasyon sırasında oldukça zehirli H₂Se gazı kullanılmasıdır.



Şekil 2.21. Selenleşme yönteminin şematik gösterimi (Luque, 2003).

2.4.2.3. Bileşik kaynaklardan buharlaştırma

İkili, üçlü ve dördü bileşikler buhar kaynakları olarak da kullanılabilir. Bu yaklaşım çok kaynaklı buharlaştırma yöntemine göre daha basit ve kolaydır. Fakat genellikle bu yöntemde film oluşumu sırasında selenyum veya sülfür kaybedilmektedir. Bu yüzden selenyum veya sülfür atmosferi ortamında kaplama yapmak gerekir. Şekil 2.22.' de bileşik kaynaklardan buharlaştırma yönteminin bir şematik gösterimi görülmektedir.



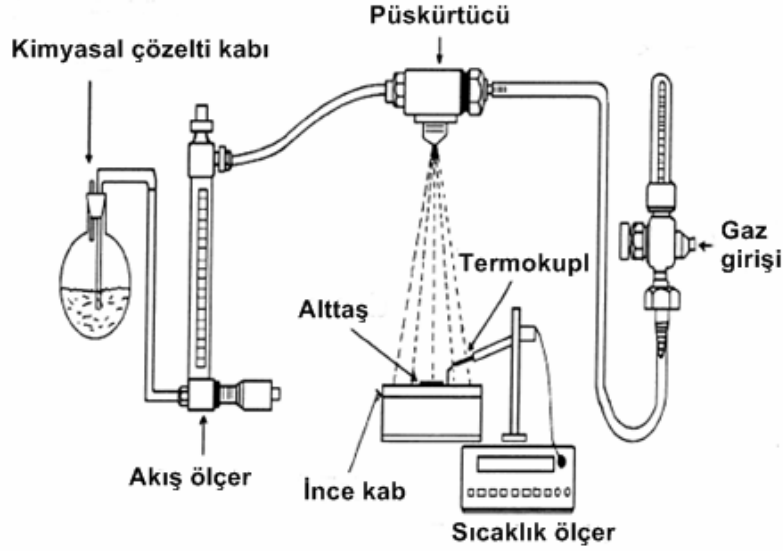
Şekil 2.22. Bileşik kaynaklardan buharlaştırma yöntemi (Kemell, 2005)

2.4.2.4. Kimyasal buhar yöntemi

Kimyasal buhar yöntemi (CVD) çok yönlü bir ince film kaplama metodudur. CVD yöntemiyle aynı zamanda geniş alanlı SnO₂ saydam iletken tabakalar ve kendiliğinden temizleme özelliğine sahip TiO₂ kaplamalar yapmak mümkündür. Bu yöntemde Cu ve In için bazı kompleksler kullanılmaktadır. Selenyum veya sülfür kaynağı olarak ta H₂Se ve H₂S kullanılmaktadır. Film oluşma sıcaklığı 400 °C civarındadır.

2.4.2.5. Püskürtme (Spray pyrolysis) yöntemi

Püskürtme yönteminde ısıtılmış bir alttaş üzerine kaplanmak istenen kimyasal bileşik püskürtülerek elde edilir (Şekil 2.23.). Bu yöntem daha çok oksit içerikli filmler için idealdir.



Şekil 2.23. Püskürtme yönteminin şematik gösterimi (Ortega, 1998)

2.4.2.6. Diğer teknikler

Selenleşme ve buharlaştırma yönteminin yanında, daha yüksek kaliteli film veya ucuz maliyetli film üretme amaçlı birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar arasında moleküler demet epitaksi (MBE), metal organik kimyasal buhar yöntemi (MOCVD) ve elektrokaplama (electrodeposition) örnek verilebilir.

2.4.3. Ara katmanların hazırlanma yöntemi

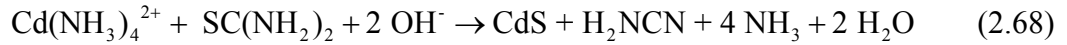
İnce film güneş pillerinde ara katmanın (buffer layer) hazırlanması için en çok kullanılan yöntem kimyasal banyo yöntemidir (Chemical Bath Deposition).

2.4.3.1. Kimyasal banyo yöntemi

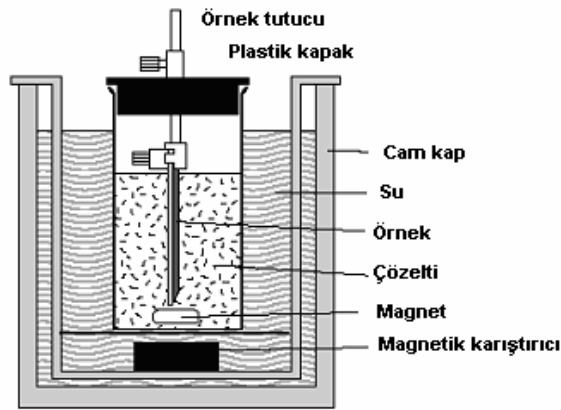
Kimyasal banyo yöntemi, kimyasal buhar yöntemine benzemektedir (Şekil 2.24.). Burada tek fark buhar yerine sıvı faz kullanılmaktadır. CdS buffer tabakaların Cu(InGa)Se₂ üzerine kaplanması sulu alkolik çözelti (pH > 9) ile gerçekleşir. Bu çözelti üç aşamadan oluşur.

- 1- bir kadmiyum tuz, örneğin, CdSO₄, CdCl₂, Cd(CH₃COO)₂
- 2- bir kompleksleştirici, genellikle NH₃ (amonyak)
- 3- bir sülfür prekürsör, genellikle SC(NH₂)₂ (tiyoüre)

Önceden hazırlanmış Cu(InGa)Se₂ filmi bu kimyasallardan yapılmış çözeltiye daldırılır ve 60 ile 80 °C gibi bir sıcaklıkta bir kaç dakika sürede çok ince kalınlıkta CdS filmi oluşur. Reaksiyonun oluşum şekli aşağıda verilmiştir.



Kimyasal banyo yöntemiyle CdS ince filmleri iyonların iyonla reaksiyonu ile veya koloidal parçacıkların kümeleşmesi ile oluşur. Banyo koşullarına bağlı olarak, kübik veya hegzagonal CdS ince filmler oluşabilir.



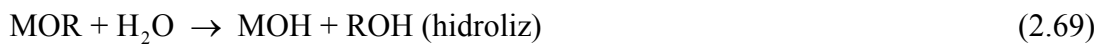
Şekil 2.24. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi (Luque, 2003).

CdS oluşum esnasında, Cu(InGa)Se₂ ile kısmen epitaksiyel büyüme gösterir. Kimyasal banyo yöntemiyle oluşturulan CdS filmlerin Cu(InGa)Se₂ ile oluşturduğu ara yüzeyde, kalkoprit Cu(InGa)Se₂' nin (112) deki kristal yönelimi ile kübik CdS' ün (111) kristal yönelimi aynı doğrultuda olduğu gözlenmiştir. Bu oluşumu sağlayan en büyük etken, kimyasal banyo yöntemindeki amonyum içerikli çözeltinin Cu(InGa)Se₂ filmlerin yüzeyini oksitlerden temizlemesidir. Burada CdS' nin ince olmasının nedeni gelen ışığı soğurmadan, eklem bölgesine geçmesine izin vermesidir.

2.5. Sol-Jel Yöntemi

Kimyasal çözelti yöntemi olarak da bilinen sol-jel yöntemi, malzeme biliminde ve seramik mühendisliğinde yaygınca kullanılan bir ıslak-kimyasal (wet-chemical) tekniktir. Bir "Sol" bir sıvıdaki katı parçacıkların bir koloidal süspansiyonudur. Bir koloid ise gravitasyonel çekimin ihmal edilebileceği çok küçük dağılımlı (~1-1000 nm) parçacıkların asılı kaldığı bir suspansiyondur. Bir "aerosol" bir gazdaki parçacıkların koloidal bir süspansiyonudur ve bir "emulsion" da başka bir sıvıdaki sıvı damlaları süspansiyonudur. Bütün bu koloid türleri seramiklerin yapılabileceği polimer ve parçacıkların oluşturulmasında kullanılabilirler (Brinker ve Scherer, 1990).

Sol-jel işlemi, koloidal bir süspansiyon (sol) ve sürekli bir sıvı fazdan (jel) oluşur. Bu kolloidlerin sentezi için gerekli başlangıç malzemeleri genellikle çeşitli reaktif ligantlarla çevrilmiş metal veya metalik elementlerden meydana gelirler. Soldan sıvının çıkarılması ile jel oluşur ve sol-jel geçişi parçacık boyutunu ve biçimini kontrol eder. Jelin kalsinasyonu da oksidi oluşturur. Sol-jel işlemi alkoksit kökenli prekürsörlerin hidrolizi ve kondensasyonu olarak tanımlanır. Metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondensasyonuna dayalı sol-jel kimyasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir (Çelik ve ark., 2002) ;



Sol-jel işlemi aşağıdaki birkaç adımla kısaca açıklanabilir.

Adım 1: Farklı kararlı alkoksit çözeltilerinin veya çözülmüş metal başlangıç malzemelerin oluşması (Sol)

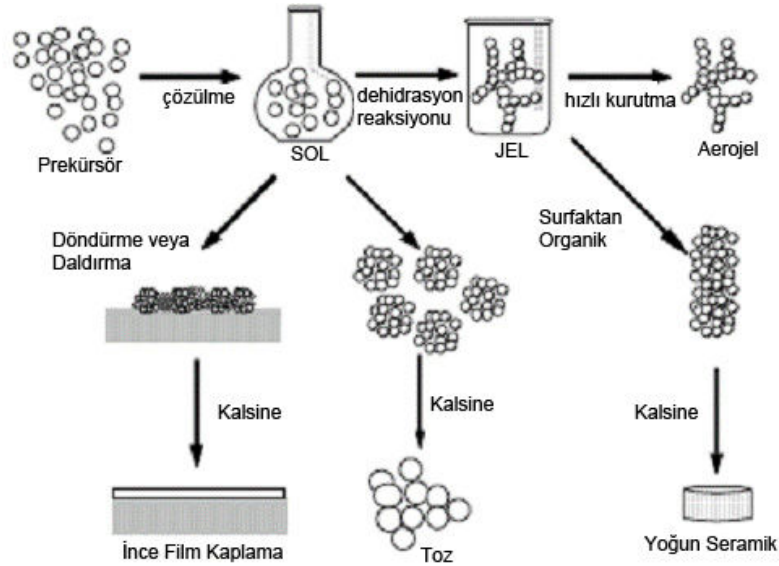
Adım 2: Çoklu yoğunlaştırıcı (polikondensasyon) reaksiyonu sonucu bir oksit, ya da alkol köprülü ağ oluşması ile jelasyon elde edilmesi

Adım 3: Jelimsi yapının katı bir kütleye dönüşene kadar polikondensasyon reaksiyonlarının sürdüğü yaşlanma (aging). Yaşlanma süresi çözeltinin türüne göre bazen 7 güne kadar da sürebilir.

Adım 4: Suyun ve diğer uçucu sıvıların jel ağından uzaklaştırıldığı kurutma işlemi (drying)

Adım 4: Jelin rehidrasyona karşı kararlı hale gelmesi için M-OH bağlarının uzaklaştırıldığı dehidrasyon

Sol-jel yönteminin genel şematik gösterimi Şekil 2.25.' de gösterilmektedir.

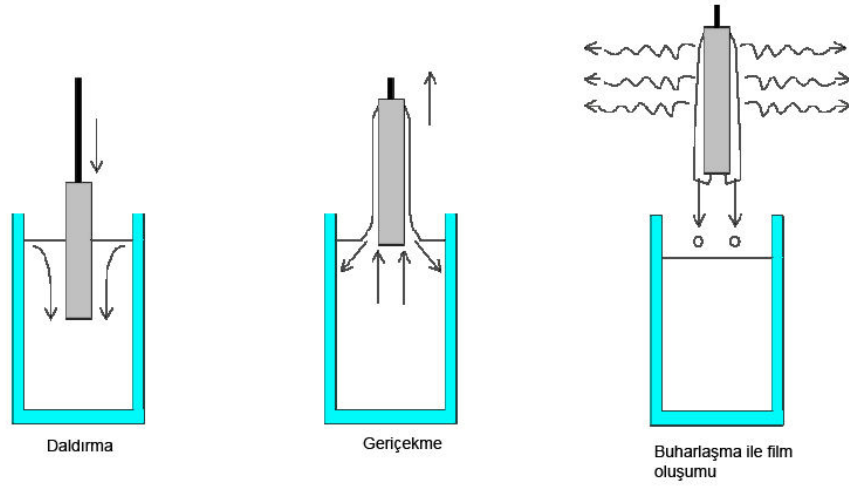


Şekil 2.25. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi (www.gitam.edu)

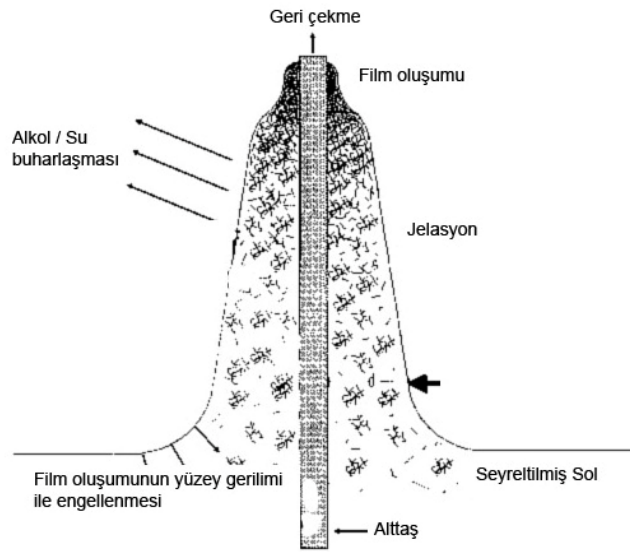
Sol-jel yönteminin daldırarak ve döndürerek kaplama olmak üzere en çok kullanılan iki uygulama şekli vardır.

2.5.1. Daldırarak kaplama (dip coating) tekniği

Daldırarak kaplama tekniği çözelti içine daldırılmış bir alttaşın yavaş ve sabit bir hızla bir dikey fırın içine çekilmesi ve kurutma işlemi ile film oluşması olarak kısaca tanımlanabilir. Şekil 2.26.' da çözelti içine daldırma, geri çekme ve kurutma işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.26. Daldırarak kaplama tekniğinin şematik gösterimi (www.solgel.com)



Şekil 2.27. Daldırma işlemi sırasında jelasyonun gerçekleşmesi (www.solgel.com)

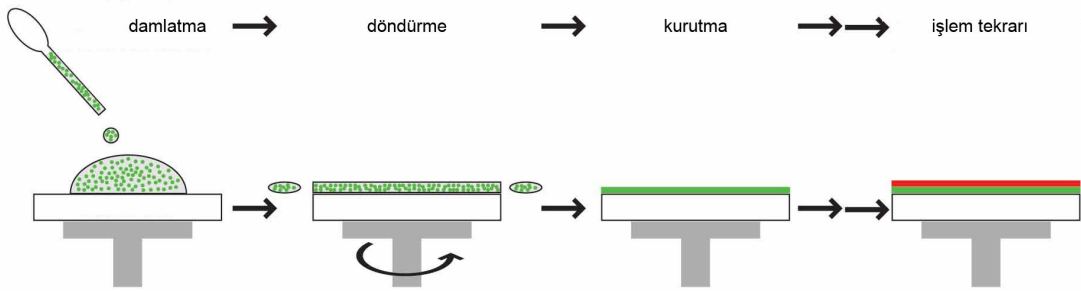
Şekil 2.27.' de daldırma işlemi sırasında jelasyonun ve sonrada film oluşumu görülmektedir. Daldırma yönteminde kaplama kalınlığı geri çekme hızına, katı içeriğine ve çözeltinin viskozitesine bağlıdır. Kaplama kalınlığı aşağıdaki Landau-Levich bağıntısı ile hesaplanabilir.

$$h = 0.94 \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (2.71)$$

Bu denklemde sırasıyla h kaplama kalınlığı, η viskozite, γ_{LV} sıvı-buhar yüzey gerilimi, ρ yoğunluk ve g yerçekimi ivmesidir (www.solgel.com).

2.5.2. Döndürerek kaplama (spin coating) tekniği

Döndürerek kaplama işleminde hazırlanan çözelti bir döner tabla üzerine tutturulmuş numune üzerine damlatılır, daha sonra belli bir süre çok yüksek hızda döndürülen numunenin yüzeyinde homojen bir kaplama elde edilir (Şekil 2.28.). Hazırlanan numunelere ısı işlemleri uygulanarak istenilen filmler oluşturulur.



Şekil 2.28. Döndürerek kaplama işlemi (www.materials.web.psi.ch)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Giriş

İnce filmlerin üretim aşaması kullanılan yöntemlere göre farklılıklar gösterebilmektedir. Kaplama yapılmadan önce altlıkların belirlenmesi gerekir. Üretilecek ince filmler için uygun başlangıç malzemeleri belirlenir. Kaplama işleminden sonra tavlama işlemi uygulanması ile kristal yapı belirlenir. Bu bölüm üretim ve karakterizasyon olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Üretim kısmında, ince filmlerin üretiminde kullanılan çözeltilerin hazırlanması, altlıkların belirlenmesi, kaplama ve tavlama işlemlerinin ayrıntıları verilecektir. Ayrıca hazırlanan organometal bazlı çözeltiler kullanılarak güneş pili denemeleri gerçekleştirilecektir. Karakterizasyon kısmında ise üretilen tüm filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenecektir. Bununla birlikte üretilen güneş pillerinin verimlilikleri ölçülecektir.

3.2. Üretim

3.2.1. CuInS₂ çözeltilerin hazırlanması

CuInS₂ çözeltilerini hazırlamak için kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1.' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. CuInS₂ çözeltilerinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
Bakır (II) nitrat hemipentahidrat	Cu(NO ₃) ₂ .2.5H ₂ O
İndiyum (III) nitrat pentahidrat	In(NO ₃) ₃ .5H ₂ O
Tiyüre	CS(NH ₂) ₂
Etanol	C ₂ H ₅ OH
Trietanolamin	(C ₂ H ₅ OH) ₃ N
Glasiyel asetik asit (GAA)	CH ₃ COOH

Çizelge 3.1.'de görüldüğü gibi CuInS_2 bileşimini oluşturmak için bakır (Cu) iyon kaynağı olarak bakır (II) nitrat hemipentahidrat, indiyum (In) iyon kaynağı olarak indiyum (III) nitrat pentahidrat ve sülfür (S) iyon kaynağı olarak tiyoüre kimyasal tuzları kullanılmıştır. Çözeltideki Cu/In ve S/In molar oranlarına bağlı olarak toplam dokuz grup çözelti hazırlanmıştır. Bu oranlar Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. CuInS_2 için hazırlanan çözeltiler ve molar oranları

Çözelti	Cu	In	S	Cu/In	S/In
Cis-1	0.75	1	4	0.75	4
Cis-2	1	1	4	1	4
Cis-3	1.25	1	4	1.25	4
Cis-4	0.75	1	6	0.75	6
Cis-5	1	1	6	1	6
Cis-6	1.25	1	6	1.25	6
Cis-7	0.75	1	8	0.75	8
Cis-8	1	1	8	1	8
Cis-9	1.25	1	8	1.25	8

i) Bakır çözeltisinin hazırlanması

0.75, 1 ve 1.25 mili mollerine karşılık gelen bakır (II) nitrat hemipentahidrat kimyasalları 0,001 gr hassasiyetli terazi ile tartılmıştır. Bu kimyasal tuzları çözmek için sırasıyla 1.5 ml, 2ml ve 2.5 ml glasiyel asetik asit kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için trietanolamin damlatılmış ve seyreltmek için de etanol eklenmiştir. Çözeltiler manyetik karıştırıcıda bir beher içinde 30 dk karıştırılarak hazırlanmıştır.

ii) İndiyum çözeltisinin hazırlanması

İndiyum çözeltisi için 1 mmol indiyum (III) nitrat pentahidrat kimyasal tuzu, 1 ml GAA, 2 ml etanol ve birkaç damla trietanolamin kullanılmıştır. Bu çözelti oda sıcaklığında 30 dk süre ile karıştırılmıştır.

iii) Sülfür çözeltisinin hazırlanması

Sülfür çözeltisi 4, 6 ve 8 mmol tiyoüre kimyasalı tartılarak, sırasıyla 0.7 ml, 1ml ve 1.3 ml GAA ile çözülmüştür. Etanol ve trietanolamin katılarak 30 dk oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Elde edilen çözeltilerden sülfürlü çözelti indiyumlu çözeltilere eklenmiş ve daha sonra bakırlı çözelti eklenerek CuInS_2 çözeltisi elde edilmiştir. Bu son çözelti 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. CuInS_2 çözeltilerin pH değerleri Çizelge 3.3.' de verilmiştir.

Çizelge 3.3. CuInS_2 çözeltilerin pH değerleri

Çözelti	pH değeri
Cis-1	4,17
Cis-2	3,99
Cis-3	3,73
Cis-4	4,21
Cis-5	4,31
Cis-6	4,34
Cis-7	4,52
Cis-8	4,41
Cis-9	4,43

3.2.2. In_2S_3 çözeltilerin hazırlanması

In_2S_3 çözeltilerini hazırlamak için kullanılan kimyasallar Çizelge 3.4.' de verilmiştir. Bu filmlerin oluşması için Çizelge 3.4.' de görüldüğü gibi indiyum (In) iyon kaynağı olarak indiyum (III) nitrat pentahidrat ve sülfür (S) iyon kaynağı olarak tiyoüre kullanılmıştır. Çözeltilerdeki In/S molar oranına bağlı olarak toplam üç grup çözelti hazırlanmıştır. Bu oranlar Çizelge 3.5.' de verilmiştir.

Çizelge 3.4. In₂S₃ çözeltileri için kullanılan başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
İndiyum (III) nitrat pentahidrat	In(NO ₃) ₃ .5H ₂ O
Tiyüire	CS(NH ₂) ₂
Etanol	C ₂ H ₅ OH
Glasiyel asetik asit (GAA)	CH ₃ COOH
Etanolamin	NH ₂ C ₂ H ₄ OH

Çizelge 3.5. In₂S₃ için hazırlanan çözeltiler ve molar oranları

Çözelti	In	S	S/In
InS-1	2	3	3/2
InS-2	2	5	5/2
InS-3	2	7	7/2

i) İndiyumlu çözeltilerin hazırlanması

İndiyumlu çözeltiler için hassas terazide 2 mmol indiyum (III) nitrat pentahidrat tartılmıştır. 2 ml GAA, 3 ml etanol ve birkaç damla etanolamin katılarak oda sıcaklığında 30 dk karıştırılmıştır.

ii) Sülfürlü çözeltilerin hazırlanması

Sülfürlü çözeltiler Çizelge 3.5' deki sülfür oranlarına göre sırasıyla 3 mmol, 5 mmol ve 7 mmol tiyüire tartılarak hazırlanmıştır. Tartılan kimyasallar sırasıyla 2.5 ml, 4 ml ve 6 ml GAA da çözüldükten sonra her bir çözeltiliye yine sırasıyla 2.5 ml, 4 ml ve 6 ml etanol katılmıştır. Her çözeltiliye birkaç damla etanolamin katılarak 30 dk oda sıcaklığında karıştırılmışlardır.

Elde edilen iki çözeltiliden sülfürlü olan indiyumlu çözeltiliye eklenerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri Çizelge 3.6.' da verilmiştir.

Çizelge 3.6. In_2S_3 çözeltilerin pH değerleri

Çözelti	pH değeri
InS-1	3,34
InS-2	3,47
InS-3	3,57

3.2.3. Altlıkların hazırlanması

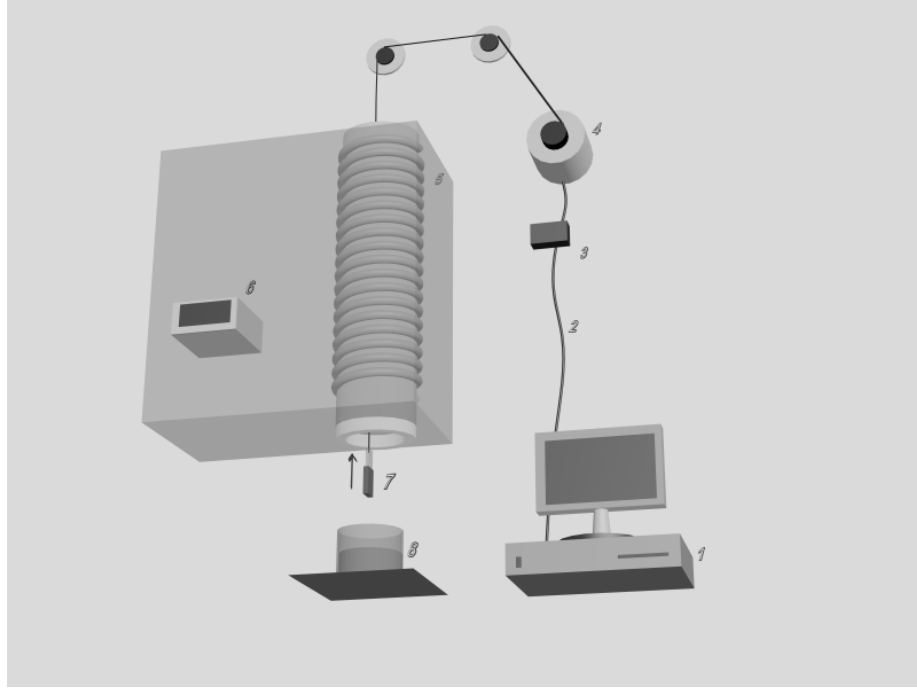
CuInS_2 ve In_2S_3 filmleri için cam altlıklar kullanılmıştır. Cam altlıkların kullanılma nedeni ucuz olmalarındandır. Ayrıca filmlerin oluşum sıcaklığı camın erime sıcaklığından (~ 550 °C) küçük olduğu için bu tür altlıklar yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama işlemi yapılmadan önce cam altlıklar 1cm x 5 cm ebatlarında kesilmiştir. Daha sonra ultrasonik banyoda izopropanol ve saf su ile temizlenmiştir. Son olarak 100 °C' lik dikey fırında 1 dakika bekletilmiştir.

3.2.4. Kaplama işlemi

Çözeltiler ve altlıklar hazırlandıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Dikey fırının sıcaklığı aşağıdan yukarıya doğru değişmektedir. Fırının aşağıdan yukarıya doğru bir kaç noktasında ısı çifti (termokupl) ile sıcaklık ölçümü yapılarak sıcaklıkları belirlenmiştir. Altlıklar çözeltilere daldırıldıktan sonra 5cm /dk hızla yukarı doğru çekilmiştir. Fırın içinde 200 °C' de 2 dakika, 300 °C' de 1 dakika bekletilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Filmin kalınlığı kaplama sayısına göre değişmektedir. Bu çalışmada 3, 5 ve 8 kez kaplı CuInS_2 ve In_2S_3 filmler elde edilmiştir.

3.2.4.1. Sol-jel kaplama sistemi

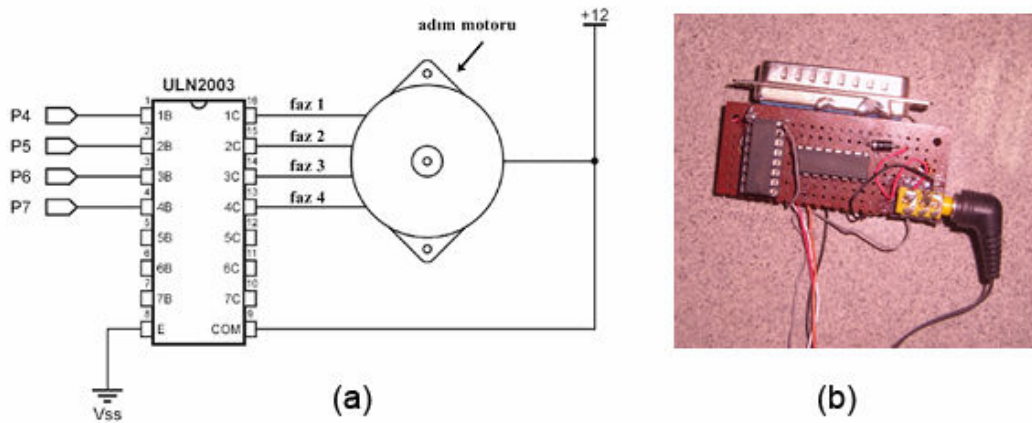
Sol-jel yönteminde yaygın olarak döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama teknikleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada ince filmlerin üretiminde sol-jel daldırma yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan sistemin şematik gösterimi Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi

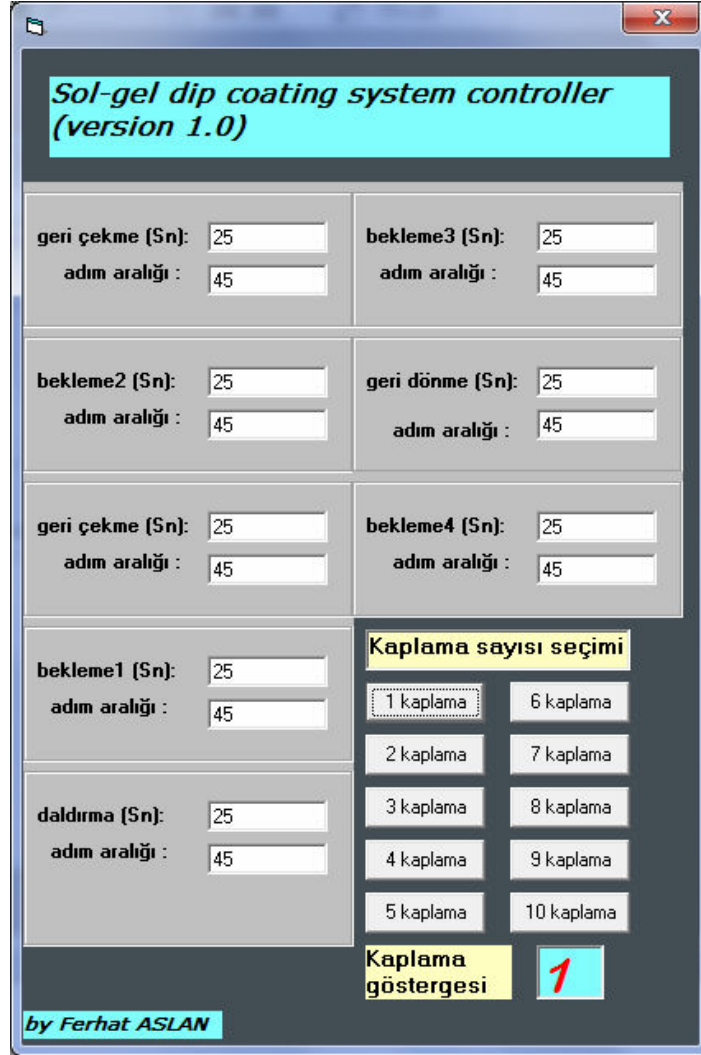
Bu sistemi oluşturan kısımlar sırasıyla bilgisayar (1), adım motoru bağlantı kablosu (2), adım motoru kontrol devresi (3), kontrol edilebilir adım motoru (4), rezistans sarım (5), sıcaklık kontrol ünitesi (6), numune (7) ve çözelti (8).

Sistemde kullanılan adım motoru 1.8° ile dönebilen bir motordur. Bu motoru kontrol etmek için kullanılan devrenin şematik gösterimi ve resmi Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Adım motoru kontrol devresi (a) şeması ve (b) resmi

Ayrıca motoru bilgisayarla kontrol etmek için Visual Basic programı ile hazırlanan basit bir adım motoru programı yapılmıştır. Bu program sayesinde adım motoru istenilen hızda kontrol edilerek ve istenilen sayıda tekrar işlemi yapılarak farklı kalınlıklarda filmler elde edilebilmektedir (Şekil 3.3.).

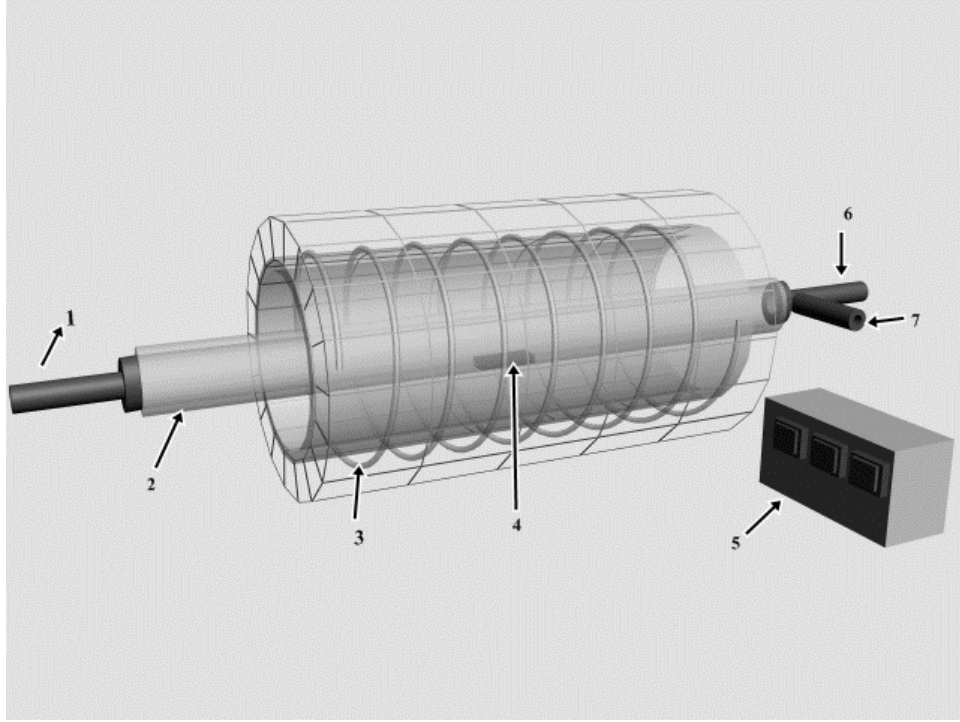


Şekil 3.3. Sol-jel daldırma sistemi kontrol programı

3.2.5. Tavlama işlemi

Kaplama işleminden sonra elde edilen filmler henüz amorf yapıda olduklarından, kristal yapının oluşabilmesi için uygun sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmaları gerekir. Açık havada yapılan tavlama işlemlerinde filmler oksitlenebilmektedirler, bunu önlemek için filmler genellikle argon veya azot

ortamında tavlantılmaktadırlar. Bu çalışmada filmler argon ortamında farklı sıcaklıklarda tavlantılmıştır. Tavlama işlemi için kullanılan düzenek Şekil 3.4.' de görülmektedir.



Şekil 3.4. Tavlama sisteminin şematik gösterimi

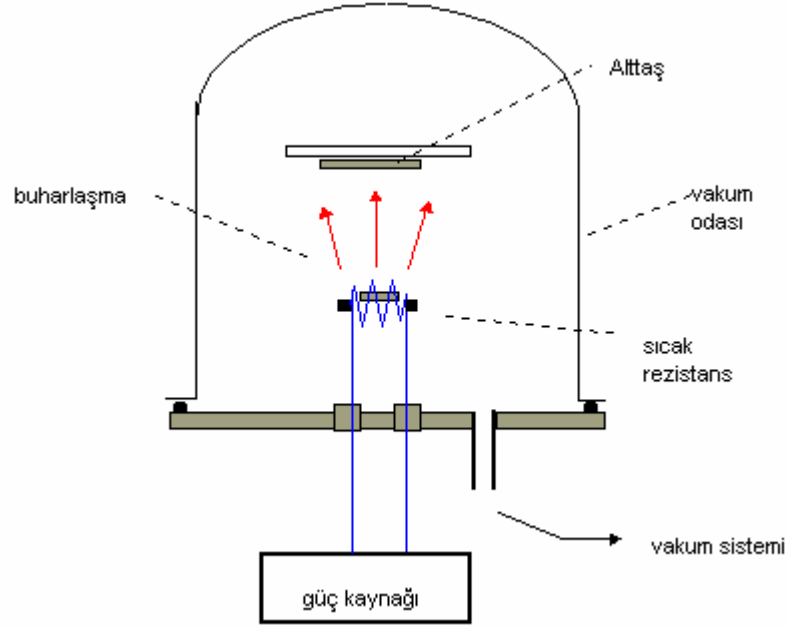
Burada sırasıyla argon gazı girişi (1), kuartz boru (2), rezistans tel (3), numune (4), sıcaklık kontrol ünitesi (5), argon gazı çıkışı (6) ve vakum alma vanası (7) dir.

Tavlama işlemine başlarken önce kapalı tüp sisteminin vakumu alınmıştır. Daha sonra sisteme argon gazı göndererek, ısıl işleme geçilmiştir. Tüm örnekler için belirlenen sıcaklığa 5 °C / dk hızla ulaşılmıştır. Tavlama sıcaklıkları CuInS₂ filmleri için 380 °C, 420 °C ve 460 °C; In₂S₃ filmleri için ise 360 °C, 420 °C ve 470 °C olarak belirlenmiştir. CuInS₂ filmleri 45 dakika süre ile ve In₂S₃ filmleri ise 2 saat süre ile argon ortamında tavlantılmıştır.

3.2.6. Elektriksel kontakların oluşturulması

Termal buharlaştırıcı, yüksek vakum ortamında tek kaynaktan bir malzemenin buharlaştırılması ve altlık üzerine yapışmasını sağlayan cihazdır.

Bu yöntemle oldukça homojen film elde etmek mümkündür (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Termal buharlaştırma yöntemi

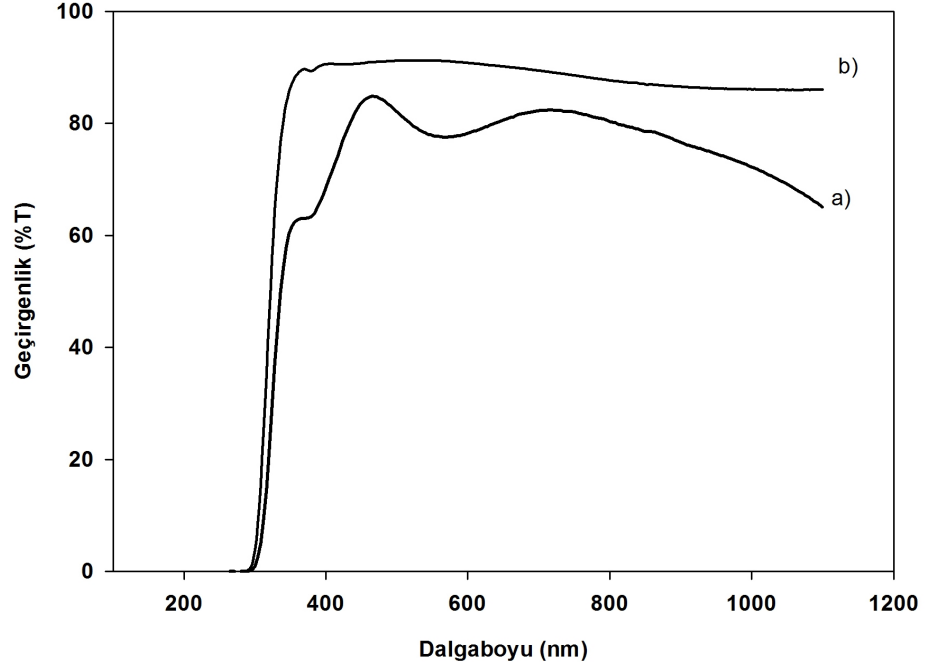
Yarıiletken malzemelerin elektriksel özellikleri incelenmeden önce bunlara uygun elektriksel kontaklar yapılması gerekir. Bu kontaklar, yarıiletkenin türüne ve yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada indiyum metal kontaklar hazırlanan yarıiletken filmler üzerine uygun maskeler hazırlanarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. İnce film güneş pili üretimi

3.2.7.1. cam/ITO/ In_2S_3 / $CuInS_2$ /In heteroeklem güneş pili üretimi

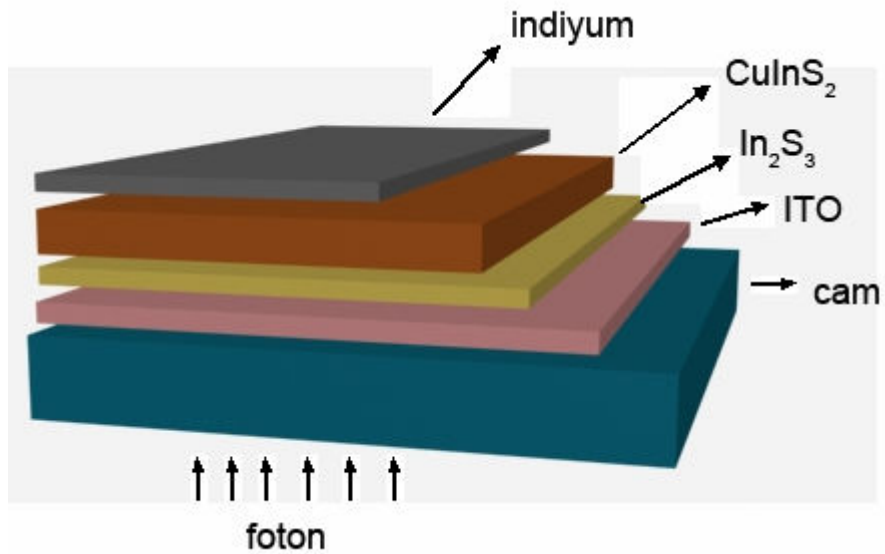
Bu çalışmada $CuInS_2$ / In_2S_3 Heteroeklem Güneş pilini oluşturmak için altlık olarak iletken ve saydam özelliğe sahip indiyum kalay oksit (ITO) cam kullanılmıştır. İndiyum kalay oksit kaplı cam Teknoma Teknolojik Malzemeler San. Ve Tic. Ltd. Sti.' den temin edilmiştir. Bu filmler mikroskop camına magnetron

sputter yöntemiyle kaplanmışlardır. ITO kaplı mikroskop camının öz direnci $10^{-4} \Omega\text{cm}$ civarındadır. 235 nm kalınlığındaki bu filmlere ait optik geçirgenlik grafiği Şekil 3.6.' da verilmiştir.



Şekil 3.6. (a) Mikroskop camı ve (b) ITO kaplı mikroskop camı optiksel geçirgenlik grafikleri

Bu çalışmada yapılması planlanan güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 3.7.' de görülmektedir.



Şekil 3.7. Sol-jel daldırma yöntemiyle hazırlanan güneş pilinin şematik gösterimi

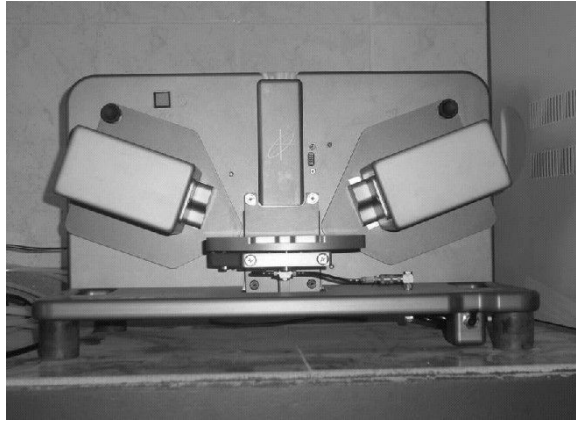
ITO kaplı cam ultrasonik banyoda temizleme işleminden sonra önce 8 defa n-tipi In_2S_3 ile kaplanmış, sonra 12 defa p-tipi $CuInS_2$ ile kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra 330 derecede 5 dakika ısıl işlem uygulanmıştır. Son olarak en üst tabakadaki p-tipi $CuInS_2$ için termal buharlaştırıcı ile indiyum kontaklar yapılmıştır. Daldırarak kaplama sonucu altlığın her iki tarafı kaplandığından ITO kaplı olmayan kısım mekanik yolla temizlenmiştir. Bu şekilde aydınlatma işlemi alttan sağlanabilmektedir.

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. İnce filmlerin yapısal karakterizasyonu

3.3.1.1. Kalınlık ölçümü

Sol-jel yönteminde filmlerin kalınlıkları, çözeltilerin viskozitesine ve geri çekme hızına bağlı olarak değişmektedir. Kalınlık ölçümü için Şekil 3.8.'deki J. A. Woollam Co., Inc. Spektroskopik Elipsometre kullanılmıştır.



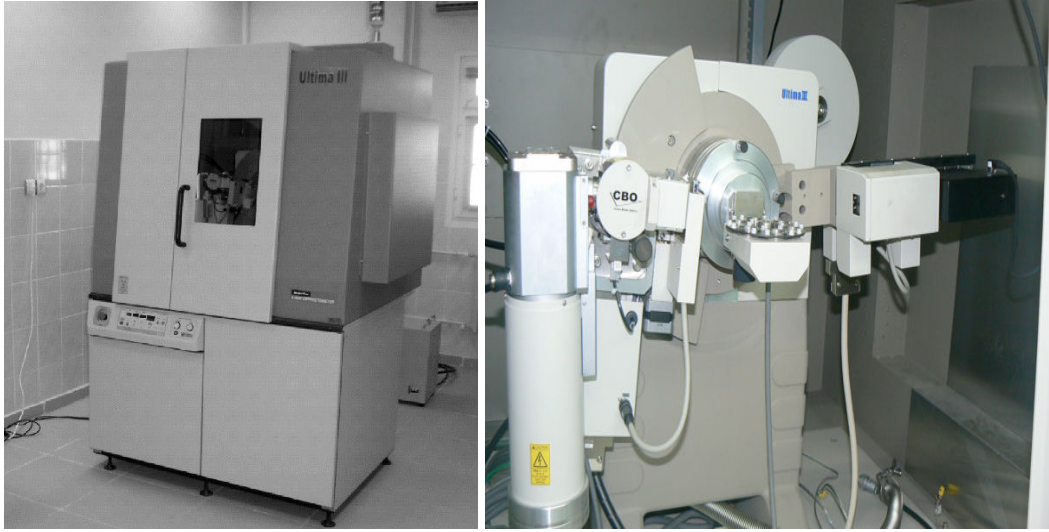
Şekil 3.8. J. A. Woollam Co., Inc. Spektroskopik Elipsometre

Elipsometre ince filmlerin kırılma indekslerini ve kalınlığını tayin etmeye olanak sağlar. Bir lazer (genellikle bir 632,8 nm helyum/neon lazer), bir polarizör ve polarizör açısının değişmesiyle lineer kutuplanmış ışıktan eliptik ve dairesel

kutuplanmış ışığa dönüşüm sağlayan bir çeyrek dalga aparatı içerir. İnce filmde kırılan ışık analizör ile analiz edilir.

3.3.1.2. X-ışınları kırınımı analizi (XRD)

X-ışını kırınımı kristallerin yapı tayininde kullanılan bir yöntemdir. Temeli Bragg yasasına dayalı bu cihazın mekanizması Şekil 3.9b' de görülmektedir.



Şekil 3.9. (a) Rigaku Ultima III x-ışını difraktometresi (b) mekanizması

Sol-jel yöntemiyle hazırladığımız filmlerin x-ışını kırınım analizi, Şekil 3.9.'daki Harran Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Rigaku Ultima III difraktometresinde CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak 40 kV, 30 mA altında yapılmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığında, $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında $0,02^\circ$ lik adımlarla yapılmıştır.

3.3.1.3. Enerji dağılımlı x-ışını analizi (EDX)

Enerji dağılımlı x-ışını analizi (EDX) bir örneğin kimyasal karakterizasyonu için veya elementel analiz için kullanılan analitik bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM), numune elektron demeti ile bombardıman edilirken, elektronlar örneğin yüzeyindeki atomlardan koparılır. Oluşan elektron boşlukları bir üst seviyedeki elektronlar tarafından doldurulur ve enerji farkından dolayı bir x-ışını yayılır. Yayınlanan x-ışını örnekteki elementlerin karakteristik bir özelliğidir. Bir x-

ışını detektöre ulaştığında, x-ışını enerjisiyle orantılı bir yük etkisi yaratır. Oluşan yük etkisi bir voltaj etkisine dönüştürülür. Daha sonra sinyal bir çoklu kanal analizöre gönderilir.

Elde ettiğimiz örneklerin stokiyometrik oranlarını belirlemek için taramalı elektron mikroskobuna bağlı Bruker AXS Microanalysis GmbH marka EDX cihazı ile 20 kV altında tüm numuneler incelenmiştir.

3.3.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

Bir taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek enerjili bir elektron demetiyle örneğin taranması sonucu görüntü oluşturur. Tipik bir SEM de elektron demeti, elektron tabancasından termoiyoniksel olarak yayınlanır. 0.5 keV ile 40 keV arasında enerjiye sahip elektron demeti bir ya da iki yoğunlaştırıcı lenslerle 0.4 nm ile 5 nm çapına kadar odaklanabilir. Odaklanan elektron demeti ile numunen yüzeyi taranır.

Bu çalışmada CuInS_2 ve In_2S_3 filmlerin yüzey yapılarını incelemek için Zeiss Evo 50 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

3.3.2. İnce filmlerin optiksel karakterizasyonu

İnce filmlerin optiksel geçirgenlikleri 400 ile 1000 nm dalgaboyu aralığında Perkin Elmer 45 UV-VIS adlı ultraviyole spektrometresi ile incelenmiştir. İnce filmlerin optiksel bant değerleri aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır (Chen, 2007).

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^x \quad (2.72)$$

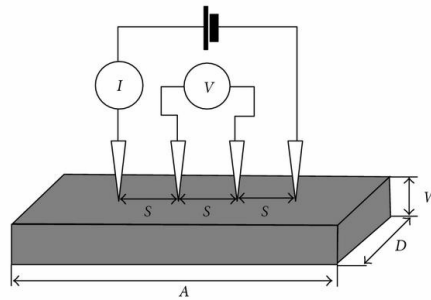
Burada A bir sabit ve izinli doğrudan bant geçişleri için $x = \frac{1}{2}$ dir. Bu bağıntıya göre, $(\alpha hv)^2$ nin $(\alpha hv)^2 - hv$ ye göre grafiği bize cisimlerin optiksel bant aralığı değerini vermektedir. Burada α soğurma katsayısı ve hv foton enerjisidir.

3.3.3. İnce filmlerin elektriksel karakterizasyonu

Bu çalışmada üretilen filmlerin özdirençleri (ρ) standart dört nokta yöntemiyle ölçülmüştür. Dört nokta yöntemine göre özdirenç, Denklem 2.73.' e göre verilmektedir.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \left(\frac{V}{I} \right) = 4.532t \left(\frac{V}{I} \right) \quad (2.73)$$

Burada t numunenin kalınlığını, ρ özdirencini, V iç kontaklar arasında ölçülen gerilimi, I devreden geçen akımı ifade eder (Smits, 1958). Örnek yüzeylerine termal buharlaştırıcı ile 10^{-5} torr basınç altında indiyum kontaklar buharlaştırılmıştır. Şekil 3.11.' de dört nokta kontakların şematik gösterimi verilmiştir.

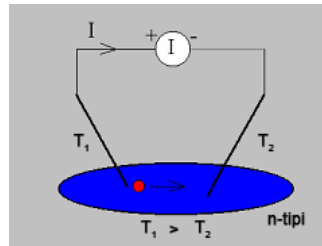


Şekil 3.11. Dört nokta ölçüm yönteminin şematik gösterimi

Kontaklar arasındaki akım ve gerilim ölçümlerinde Keithley 2400 ve 2000 Multimetreleri kullanılmıştır. Kontaklar iletken indiyumdur ve yaklaşık 0.5 mm^2 alanındadır. Kontaklar arası mesafe 2 mm olarak alınmıştır. Özdirenç ölçümü Şekil 3.11.'de görülen düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Dış kontak noktalarına V_g potansiyel fark uygulanmıştır ve bu noktalar arasındaki akım değeri (I) ampermetre, iç noktalar arasındaki potansiyel fark (V), voltmetre ile ölçülüp ρ değerleri elde edilmiştir.

3.3.4. Taşıyıcı tipinin belirlenmesi

Üretilen yarıiletken filmlerin n-tipi veya p-tipi taşıyıcı iletkenliğe sahip olup olmadıklarını belirlemenin birkaç yolu vardır. Bunlar arasında en çok kullanılanlar Hall etkisi ölçüm yöntemi ve termoelektrik yöntemidir. Hall etkisi ölçüm yönteminde Hall sabitinin + işaretli olması bize yarıiletkenin p-tipi olduğunu ve - işaretli olması n-tipi olduğunu gösterir. Termoelektrik yönteminde ise yarıiletken yapılan iki elektriksel kontak arasındaki sıcaklık farkından dolayı oluşan çoğunluk taşıyıcılarının oluşturduğu akımdan faydalanarak yarıiletkenin tipi belirlenmektedir. Örneğin n-tipi bir yarıiletken göz önünde bulunduralım. n-tipi yarıiletkeninde çoğunluk taşıyıcılar elektronlardan oluşmaktadır. Daha sıcak olan kontakta elektronların termal enerjisi soğuk olan bölgedeki elektronlardan fazladır. Bu sıcaklık farkından dolayı sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru elektron difüzyonu gerçekleşecektir. Aynı şekilde yarıiletken eğer p-tipi ise bu sefer de boşluklar sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareket edecektir. Eğer sıcaklık farkı olan yarıiletkenin bu iki noktasına bir voltmetre bağlanırsa bir potansiyel farkın oluştuğu gözlenecektir. Eğer yarıiletken n-tipi ise sıcak ucun olduğu bölge + yüklü, p-tipi ise - yüklü olacaktır. Voltmetreden ölçülen değer + veya - olduğuna bakılarak yarıiletken tipi belirlenmektedir. Şekil 3.12.'de termoelektrik yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.12. Termoelektrik yönteminin şematik gösterimi

Bu çalışmadaki tüm filmlerin taşıyıcı tipleri termoelektrik yöntemiyle belirlenmiştir.

3.3.5. Verimlilik ölçümleri

Elde edilen güneş pili örneklerinin verimliliklerini hesaplamak için sırasıyla 100 mW/cm² şiddetinde bir ışık kaynağı, Keithley 2400 sourcemeter, dört nokta ölçüm düzeneği ve dataları kaydedecek bir bilgisayar kullanılmıştır (Şekil 3.13.).

Daha önceden belirtildiği gibi güneş pilinin verimi “ η ”, güneş pilinden elde edilen elektriksel güç ile gelen ışığın gücü arasındaki oranla hesaplanmaktadır. Bütün örnekler için I-V ölçümleri önce karanlık ortamda daha sonra 100 mW/cm² ışık şiddeti altında elde edilmiştir.



Şekil 3.13. Güneş pillerinin I-V ölçümünlerinde kullanılan sistem

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

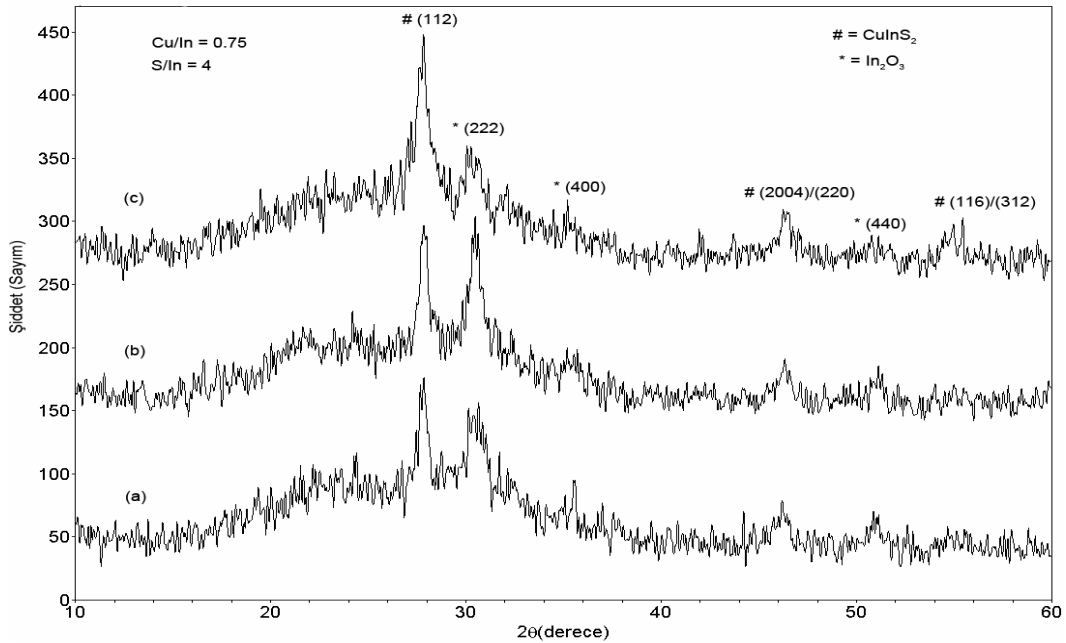
4.1. Giriş

Sol-jel daldırma yöntemiyle elde edilen CuInS_2 ve In_2S_3 filmlerinin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri, tavlama sıcaklığına, sülfür ve bakır oranının etkisine göre incelenmiştir. CuInS_2 ve In_2S_3 yarıiletkenlerinin karakterizasyonlarından sonra elde edilen çözeltilerle güneş pili denemeleri gerçekleştirilmiştir.

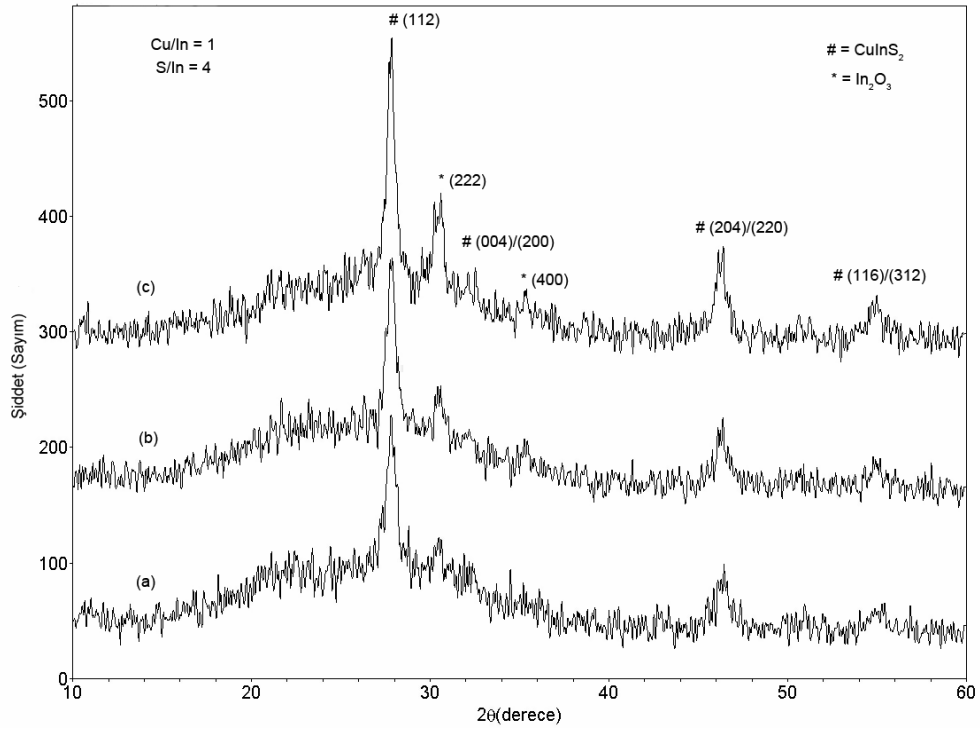
4.2. CuInS_2 Filmlerin Yapısal Özellikleri

4.2.1. CuInS_2 ince filmlerin x-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

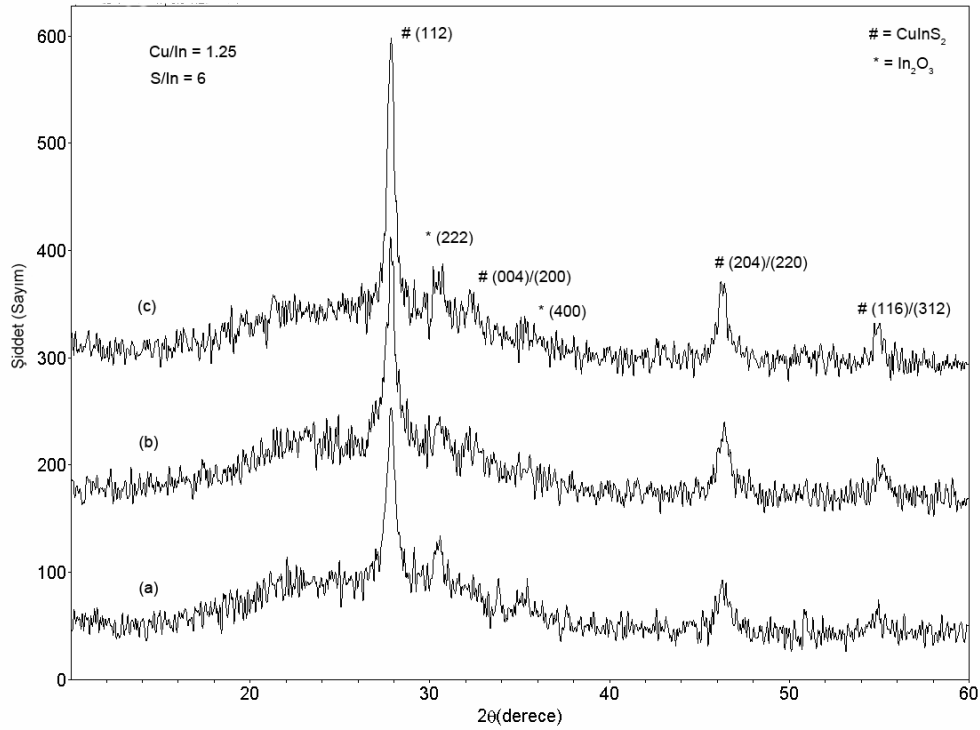
Tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerin kristalleşmesi artmaktadır. Cu/In oranları sırasıyla 0.75 ve 1 ve 1.25 olan Cis-1, Cis-2 ve Cis-6 çözeltileriyle hazırlanmış filmlerin x-ışınları sonuçları (XRD), sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.1., Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.' de görülmektedir.



Şekil 4.1. Cis-1 çözeltisi ile hazırlanmış ve (a) 380 °C, (b) 420 °C ve (c) 460 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları



Şekil 4.2. Cis-2 çözeltisi ile hazırlanmış ve (a) 380 °C, (b) 420 °C ve (c) 460 °C’ de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları

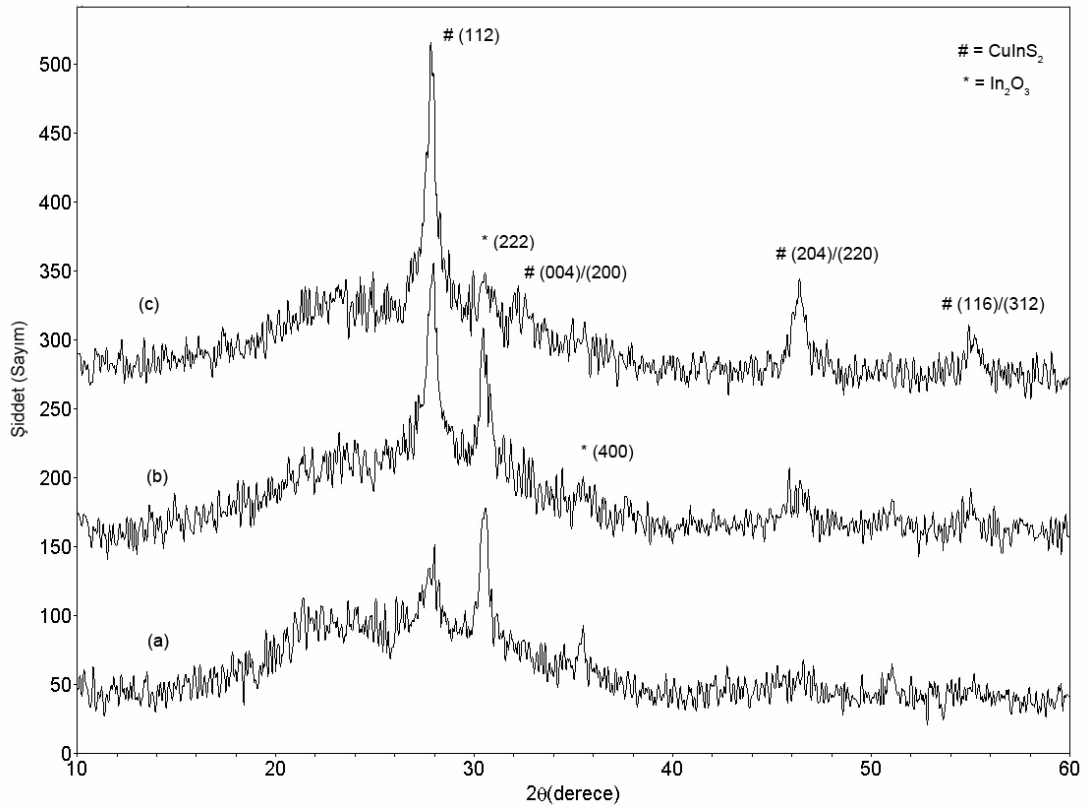


Şekil 4.3. Cis-6 çözeltisi ile hazırlanmış ve (a) 380 °C, (b) 420 °C ve (c) 460 °C’ de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları

Şekil 4.1., Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.' deki $2\theta = 27.89, 32.17 / 32.39, 46.30 / 46.47$ ve $54.78 / 55.07^\circ$ de ortaya çıkan pikler, sırasıyla CuInS_2 yarıiletkenin (112), (004)/(200), (204)/(220) ve (116)/(312) düzlemlerine aittir. Bu pikler CuInS_2 ' nin tetragonal fazını göstermektedir (JCPDS kart no 270159). $2\theta = 27.89^\circ$ deki pik CuInS_2 'nin (112) indisli karakteristik pikidir. Bu çalışmada bütün çözeltilerle elde edilen filmler aynı tetragonal yapıda kristalleşmişlerdir. Bu sonuç literatürle uyum içindedir (Mahendran ve ark., 2010; Lee ve Junhokim, 2011; Bollero ve ark., 2009).

Şekil 4.1., Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.' de görüldüğü gibi, pik şiddetleri sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu durum filmlerin kristalleşmesi ile ilgilidir. Sıcaklık arttıkça tanecik boyutları büyümekte ve buna bağlı olarak da pik şiddetleri artmaktadır (Brini ve ark., 2005). Öte yandan Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de $2\theta = 30.58^\circ$ de ortaya çıkan pik In_2O_3 ' nin (222) düzlemine aittir (Krunks ve ark., 2001). Bu çalışmadaki Cu/In oranı 0.75, 1 ve 1.25 olan çözeltilerden elde edilmiş filmlerin tümünde In_2O_3 fazı gözlenmiştir. Krunks ve ark., (1999) püskürtme yöntemiyle elde ettikleri CuInS_2 filmlerde Cu/In oranı 1 ve 1' den küçük olduğunda In_2O_3 fazı gözlenmişlerdir. Öte yandan Brini ve ark., (2005) termal buharlaştırma yöntemiyle elde ettikleri CuInS_2 filmlerin tavlama sıcaklıklarının 350°C ' den büyük olması durumunda filmlerde In_2O_3 fazı gözlenmişlerdir. Yüksek tavlama sıcaklıklarında sülfürün filmlerden ayrılması ile filmlerde sülfür eksikliği oluşmaktadır. Bu durum filmlerde In_2O_3 fazının oluşmasına neden olmaktadır.

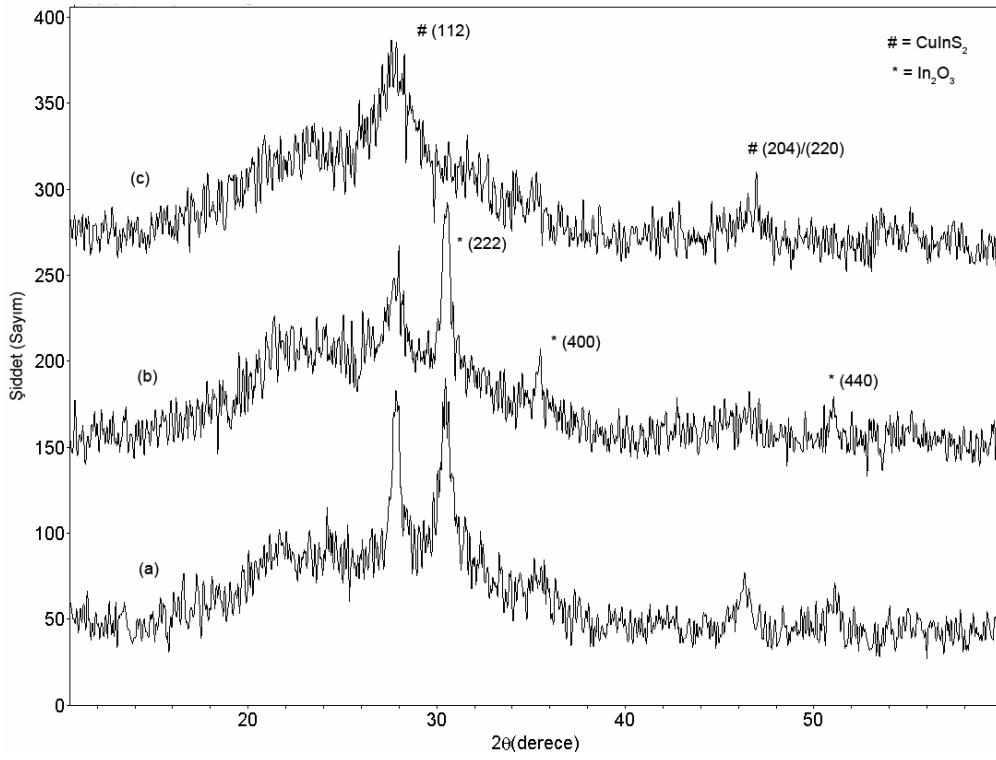
Çözeltilerdeki Cu/In oranına göre filmlerin yapısal özellikleri farklılık göstermektedir. Bakır oranının filmlere etkisini incelemek için Cis-4, Cis-5 ve Cis-6 ile hazırlanan filmlerden 420°C ' de tavlananlar göz önünde bulundurulmuştur. Şekil 4.4.' de bakır oranına göre elde edilen filmlerin x-ışınları sonuçları görülmektedir.



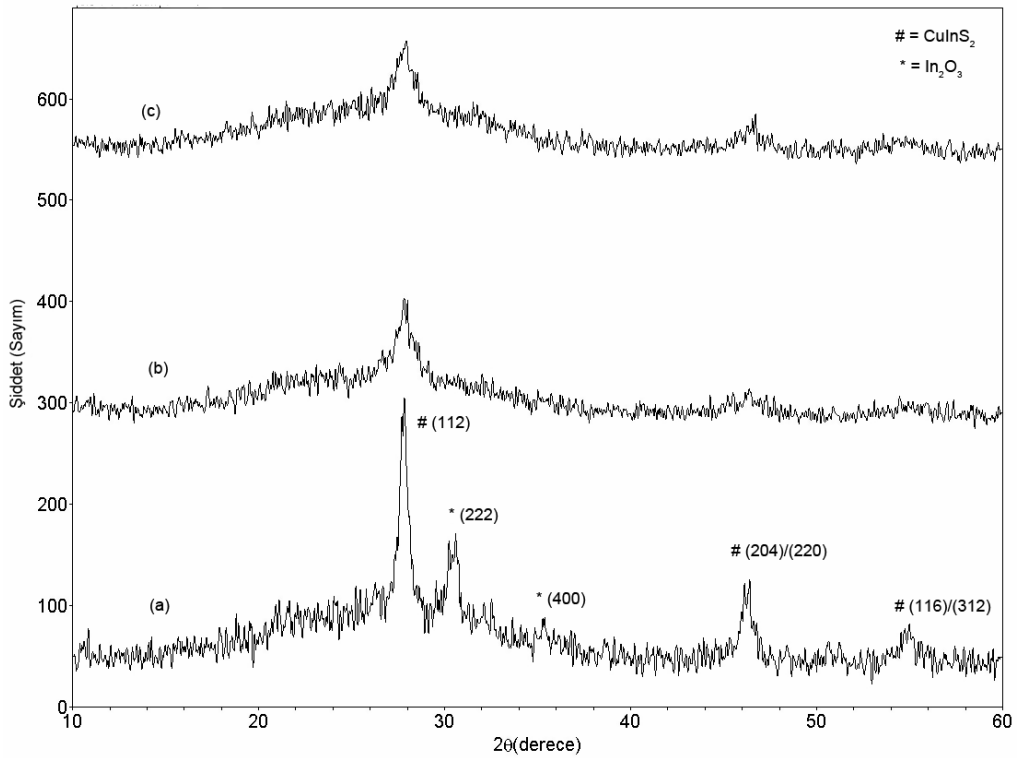
Şekil 4.4. S/In oranı 6 ve Cu/In oranı (a) 0.75, (b) 1 ve (c) 1.25 olan ve 420 °C’ de tavlanan filmlerin XRD sonuçları

Şekil 4.4.’ de görüldüğü gibi bakır oranı (Cu/In), 0.75, 1 ve 1.25’ e doğru artırıldıkça $2\theta = 27.89^\circ$ deki (112) karakteristik pik şiddeti artmaktadır. Bu durum yine kristalleşmenin arttığını göstermektedir. Shi ve ark., (2006) bu tür filmlerde bakır oranının etkisini incelemişler ve benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Pik şiddetlerindeki bu artış diğer çözeltilerle elde edilen ve farklı sıcaklıklarla tavlanan filmler için de gözlenmiştir.

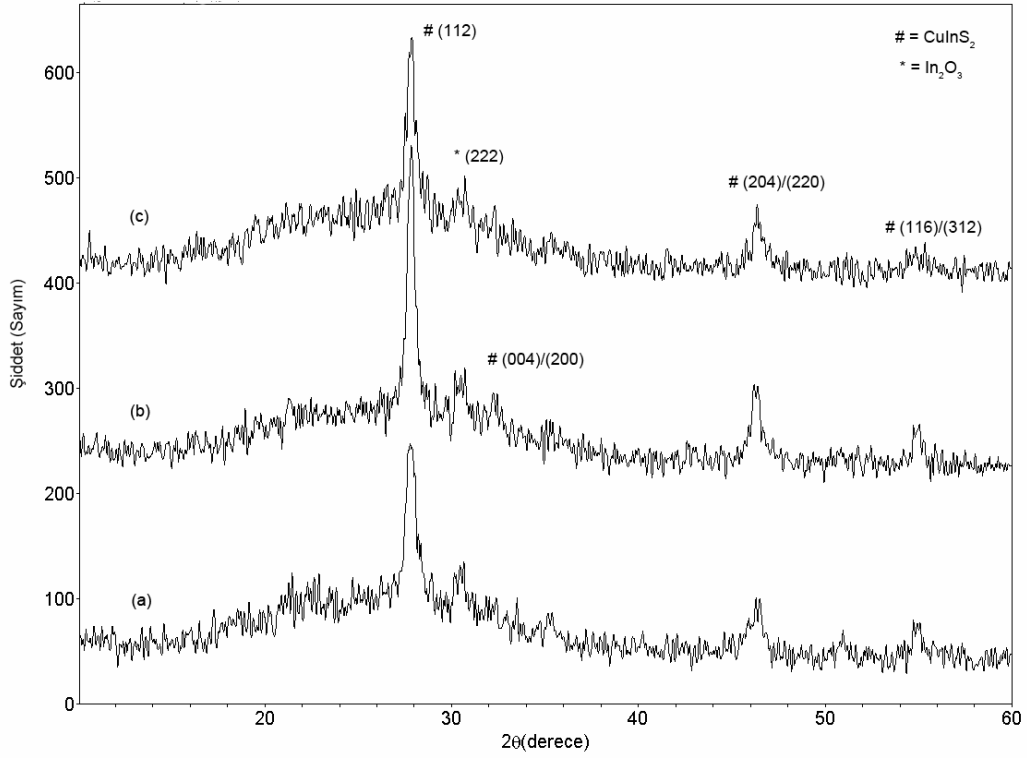
CuInS₂ çözeltilerindeki sülfür oranı (S/In) 4, 6 ve 8 olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu oranların filmlerin yapısına etkisi, Cu/In oranları sırasıyla 0.75, 1 ve 1.25 olan filmler için incelenmiştir (Şekil 4.5., Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.).



Şekil 4.5. Cu/In oranı 0.75 olan ve S/In oranı (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 olan çözeltilerinden hazırlanmış ve 420 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları



Şekil 4.6. Cu/In oranı 1 olan ve S/In oranı (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 olan çözeltilerinden hazırlanmış ve 420 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları



Şekil 4.7. Cu/In oranı 1.25 olan ve S/In oranı (a) 4, (b) 6 ve (c) 8 çözeltilerinden hazırlanmış ve 460 °C' de tavllanmış filmlere ait XRD sonuçları

Şekil 4.5.' de Cu/In oranı 0.75 olan ve sülfür oranı (S/In), sırasıyla 4, 6 ve 8 olacak şekilde ayarlanan Cis-1, Cis-4 ve Cis-7 çözeltileri ile hazırlanmış filmlerin XRD sonuçları görülmektedir. Şekil 4.5.' de görüldüğü gibi sülfür oranı 4' den 8' e doğru arttırıldıkça $2\theta = 27.89^\circ$ deki (112) karakteristik pik şiddeti azalmaktadır. Bu durum çözeltilerdeki sülfür oranının arttırılmasıyla filmlerin kristalleşmesinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca sülfür oranı 8 olduğunda Şekil 4.5c' de görüldüğü gibi In_2O_3 fazı da ortadan kalkmaktadır. Bunun nedeni daha önceden belirtildiği gibi filmlerdeki sülfür oranı ile ilgilidir. Sülfür oranı arttıkça In_2O_3 fazının oluşma olasılığı azalmaktadır (Brini ve ark., 2005). Cu/In oranı 1 olan Şekil 4.6.' daki filmlerin XRD sonuçları da sülfür oranının arttırılmasıyla pik şiddetlerinin azaldığını göstermektedir.

Öte yandan çözeltilerdeki Cu/In oranı 1.25 olduğunda ve sülfür oranı 4' den 6' ya çıkarıldığında elde edilen filmlerin XRD sonuçları pik şiddetlerinde artış olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7a, 4.7b). Bu tür filmlerde sülfür oranı 8' e çıkarıldığında ise pik şiddeti tekrar azalmaktadır (Şekil 4.7c).

Filmlerdeki tanecik boyutlarını hesaplamak için aşağıdaki Scherrer bağıntısı kullanılmıştır (Cullity, 1978).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Bu bağıntıda sırasıyla D, tanecik boyutu; λ , kullanılan x-ışını kaynağının dalgaboyu (0.154 nm), β , şiddetin yarı yüksekliğinin açısal genişliği (FWHM), k, tanecik büyüklüğü hesaplanan filmle ilgili bir sabit (0.9) ve θ , Bragg kırınım açısıdır. Tanecik boyutları, bütün çözeltilerden elde edilen filmler için $2\theta = 27.89^\circ$ deki CuInS_2 ' nin karakteristik piki için hesaplanmıştır. Çizelge 4.1.' de her filme ait tanecik boyutları verilmiştir.

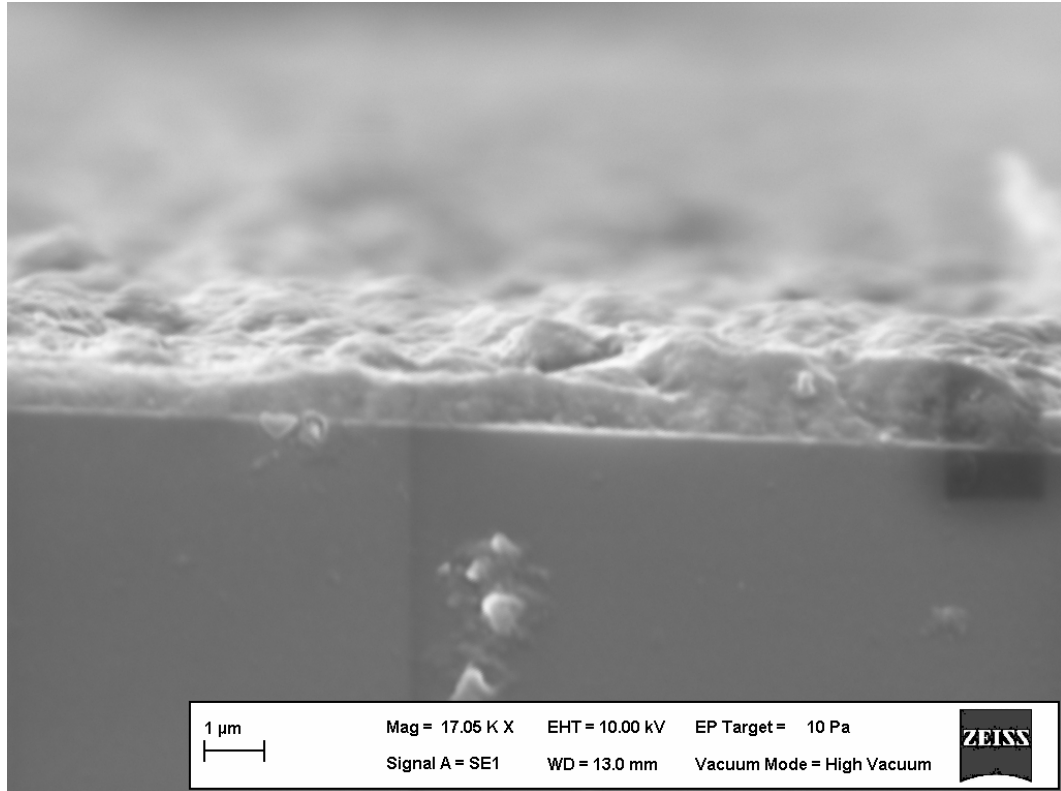
Çizelge 4.1.' de görüldüğü gibi, tanecik boyutu bakır oranı (Cu/In) = 0.75 olan filmler için 10 nm' den küçüktür. Bakır oranı ve tavlama sıcaklığı arttıkça tanecik boyutu da artmaktadır. Öte yandan Cu/In oranı 0.75 ve 1 olan çözeltilerde S/In oranı arttırıldıkça tanecik boyutu azalmaktadır. En yüksek tanecik boyutu 93 nm olarak Cis-6 ile elde edilen ve 460 °C' de tavlanan filmler için hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. CuInS₂ filmlerinin hesaplanan tanecik boyutları

Çözelti	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Cu/In oranı (çözelti)	S/In oranı (çözelti)	Tanecik boyutu (nm)
Cis-1	380	0.75	4	< 10
Cis-2	380	1	4	21
Cis-3	380	1.25	4	27
Cis-4	380	0.75	6	< 10
Cis-5	380	1	6	18
Cis-6	380	1.25	6	23
Cis-7	380	0.75	8	< 10
Cis-8	380	1	8	14
Cis-9	380	1.25	8	19
Cis-1	420	0.75	4	< 10
Cis-2	420	1	4	40
Cis-3	420	1.25	4	43
Cis-4	420	0.75	6	< 10
Cis-5	420	1	6	35
Cis-6	420	1.25	6	65
Cis-7	420	0.75	8	< 10
Cis-8	420	1	8	26
Cis-9	420	1.25	8	48
Cis-1	460	0.75	4	15
Cis-2	460	1	4	62
Cis-3	460	1.25	4	76
Cis-4	460	0.75	6	< 10
Cis-5	460	1	6	43
Cis-6	460	1.25	6	93
Cis-7	460	0.75	8	< 10
Cis-8	460	1	8	32
Cis-9	460	1.25	8	68

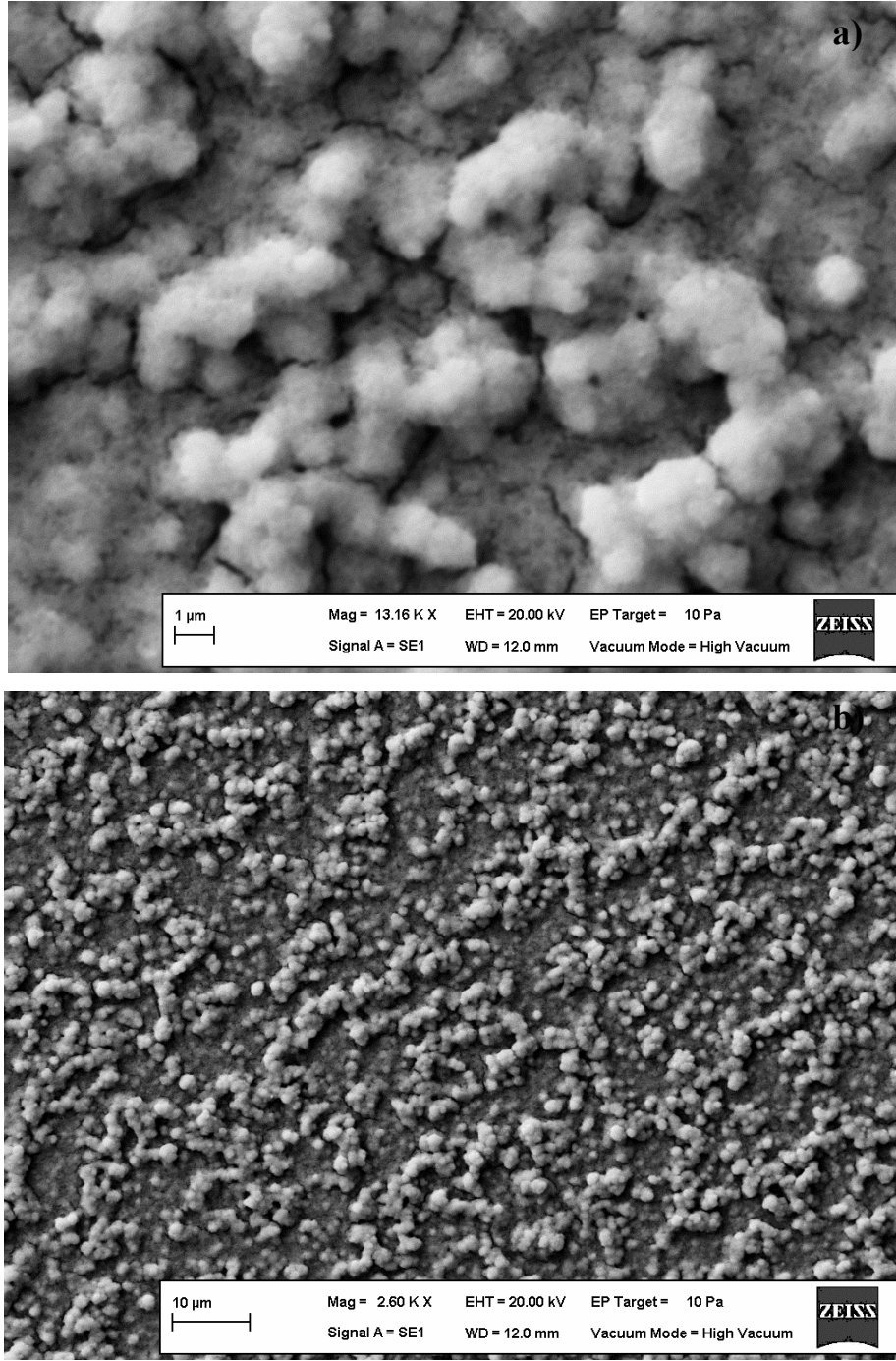
4.2.2. CuInS₂ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

Bu çalışmada tüm örneklerin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Her bir örnek yaklaşık olarak x2600 ve x13000 büyütmeyle incelenmiştir. Filmlerin yüzey yapıları tavlama sıcaklığına, sülfür oranına ve bakır oranına göre farklılıklar göstermektedir. Şekil 4.8.'de bu çalışmada elde edilen 8 kez kaplı bir CuInS₂ filmin yandan çekilmiş SEM görüntüsü görülmektedir.

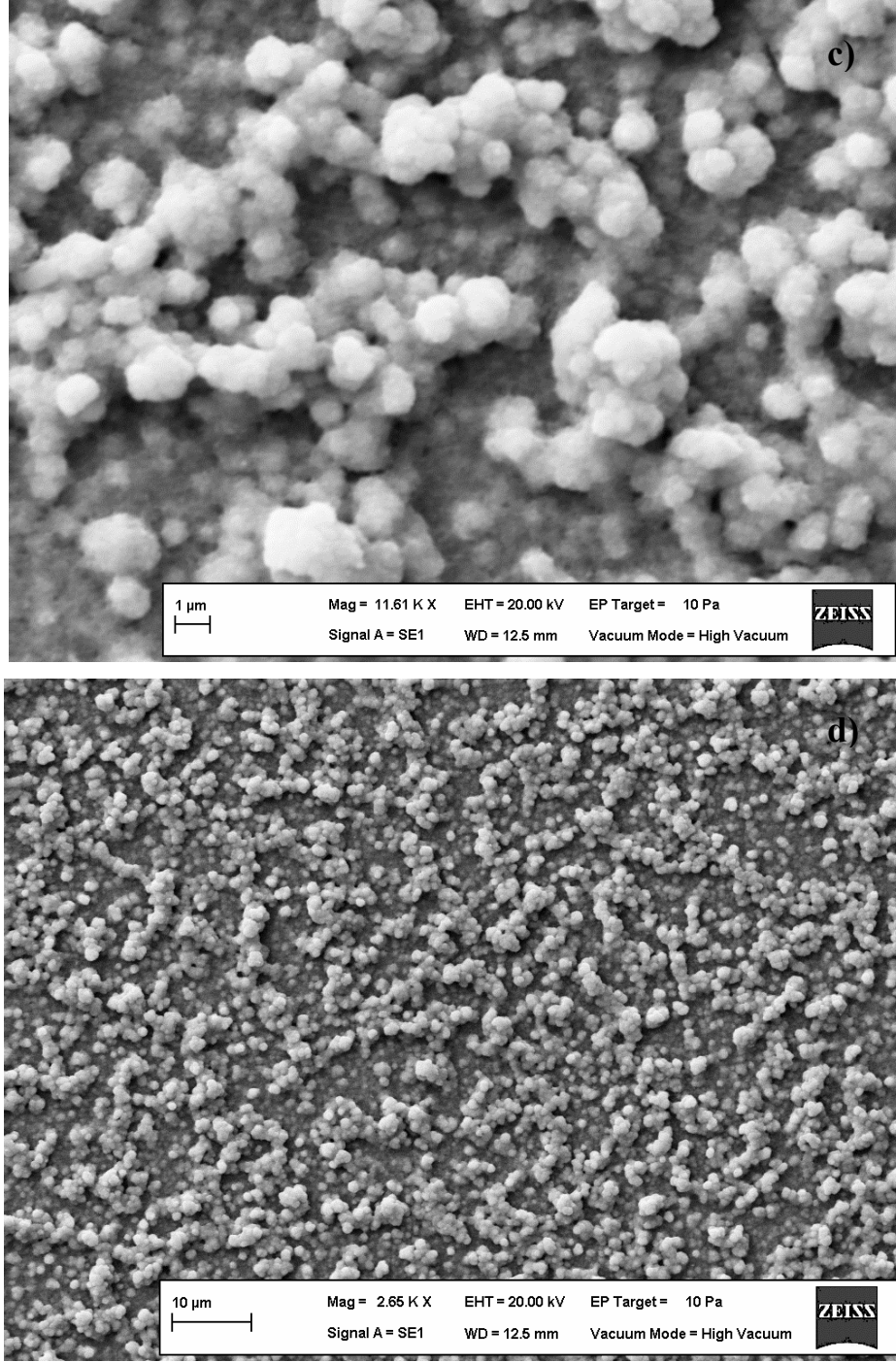


Şekil 4.8. Sol-jel yöntemiyle elde edilen CuInS₂ filmine ait yandan çekilmiş SEM görüntüsü

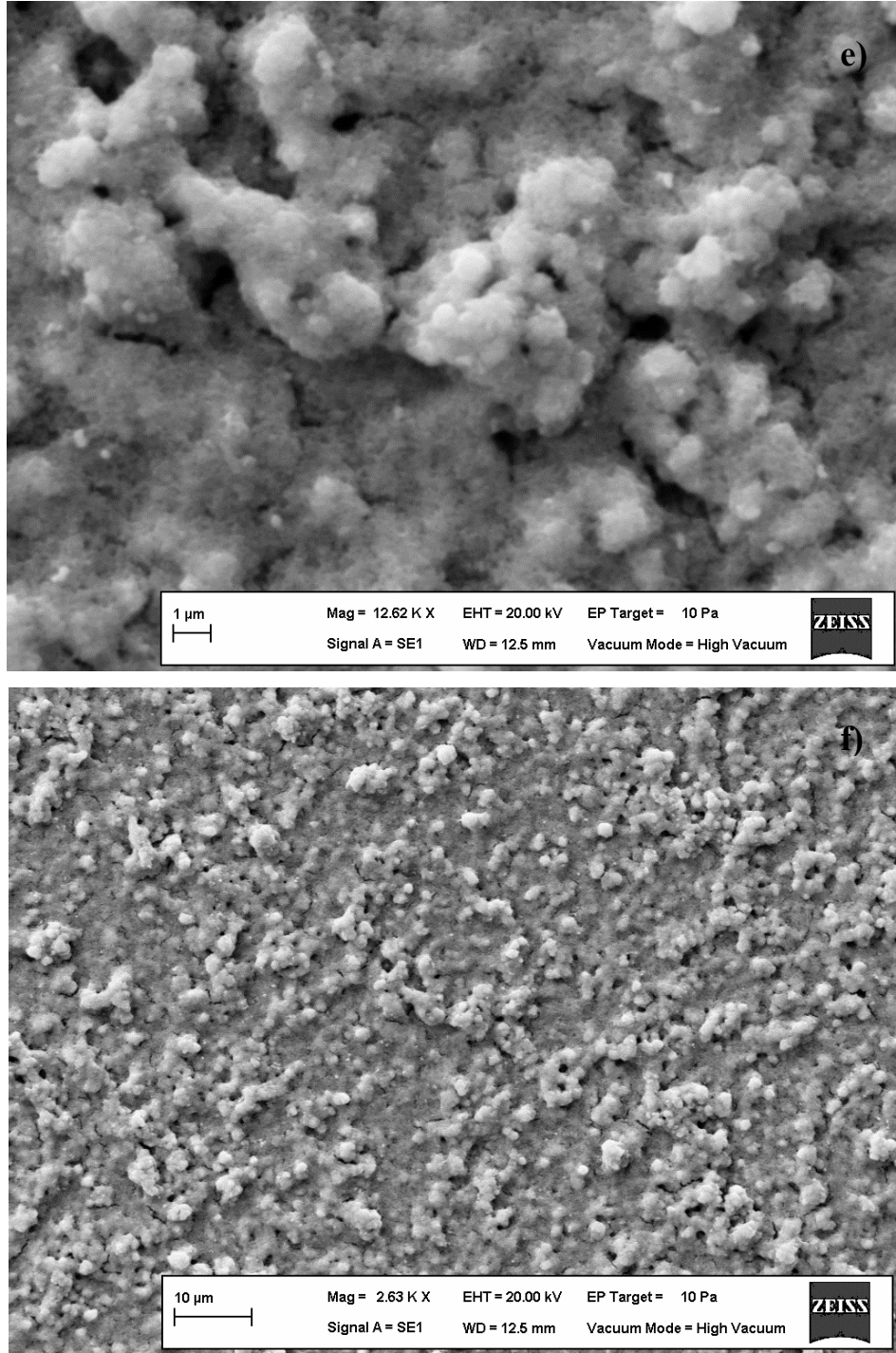
Sıcaklık arttıkça kristal taneleri daha da büyümekte ve daha sık bir yapıya dönüşmektedir. Şekil 4.9. (a, b); (c, d) ve (e, f)' de Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 6 olan Cis-6 çözeltisi ile elde edilmiş filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.9. (a, b) Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 6 olan çözeltiden elde edilmiş ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri

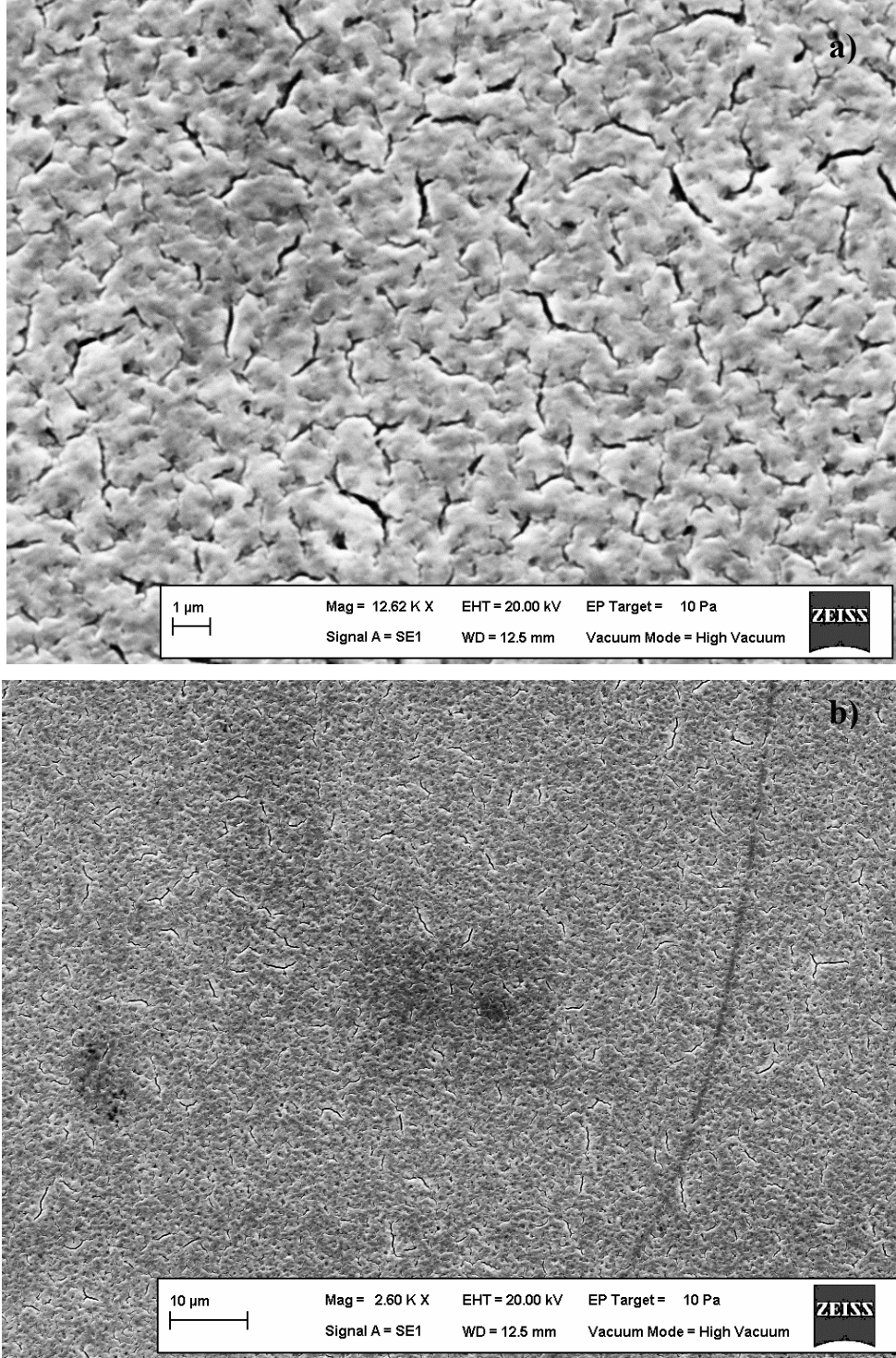


Şekil 4.9. (c, d) Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 6 olan çözeltiden elde edilmiş ve 420 °C’ de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri

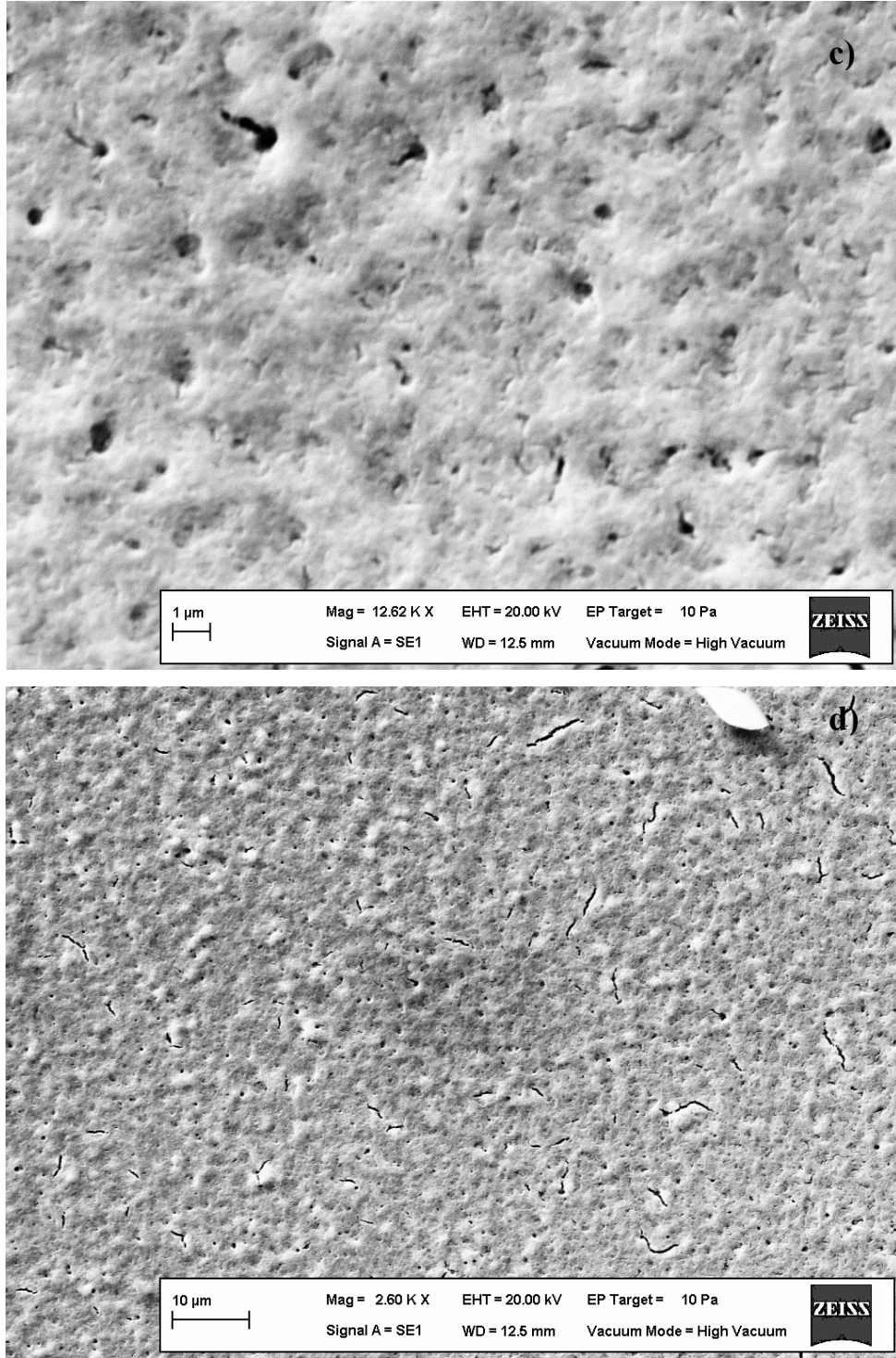


Şekil 4.9. (e, f) Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 6 olan çözülden elde edilmiş ve 460 °C' de tavlanmış filmlerin iki farklı büyütmeli SEM görüntüleri

Bakır oranının (Cu/In) filmlerin yüzey yapılarına etkilerini incelemek için S/In oranı 6 olan ve 420 °C' de tavlanmış filmler göz önünde bulundurulmuştur. Şekil 4.10. (a,b); (c, d) ve (e,f)' de Cis-4, Cis-5 ve Cis-6 çözeltileriyle elde edilmiş filmlerin SEM görüntüleri görülmektedir.

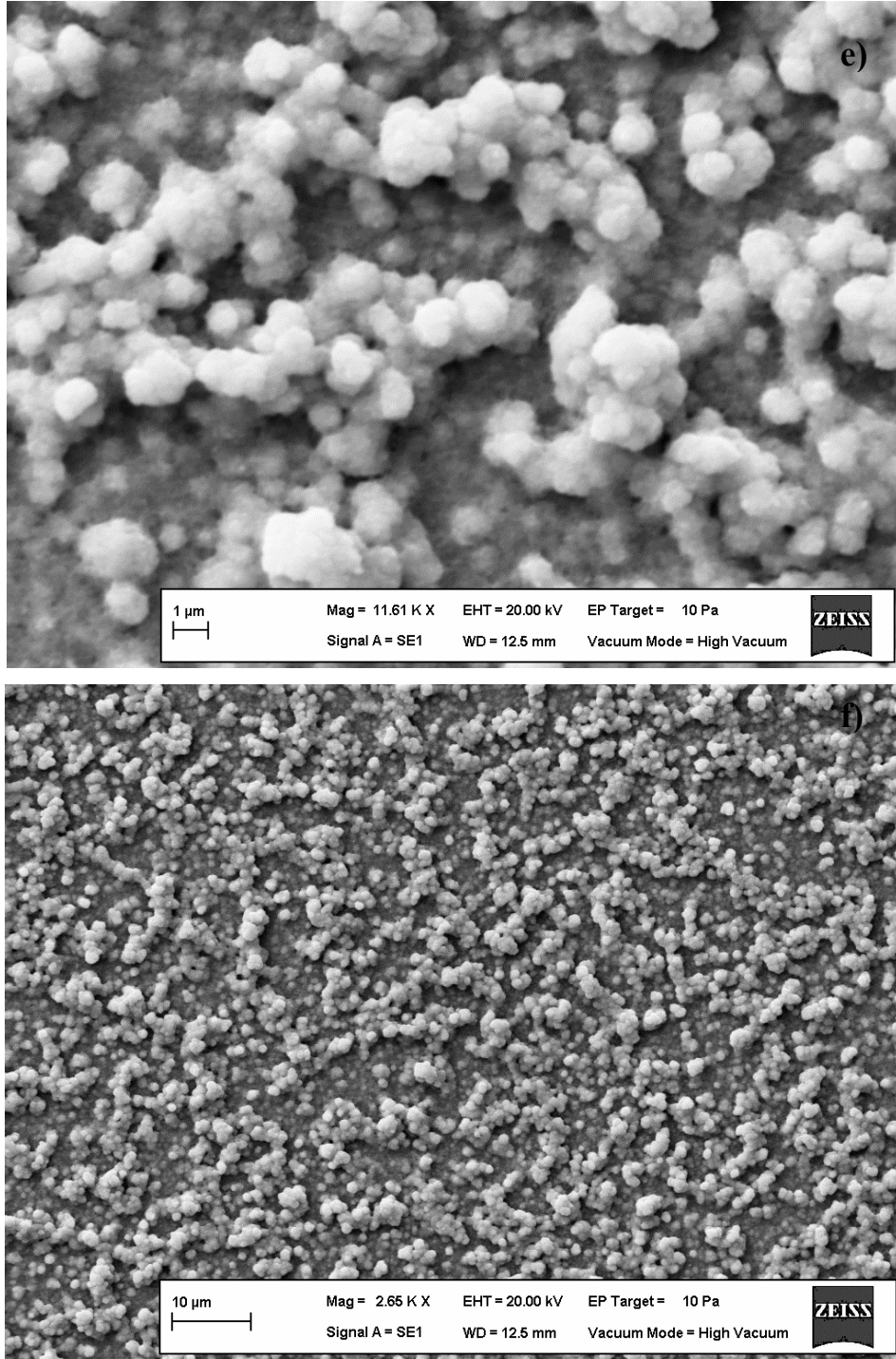


Şekil 4.10. (a, b) Cu/In oranı 0.75 olan Cis-4 çözeltisi ile elde edilmiş ve 420 °C’ de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri



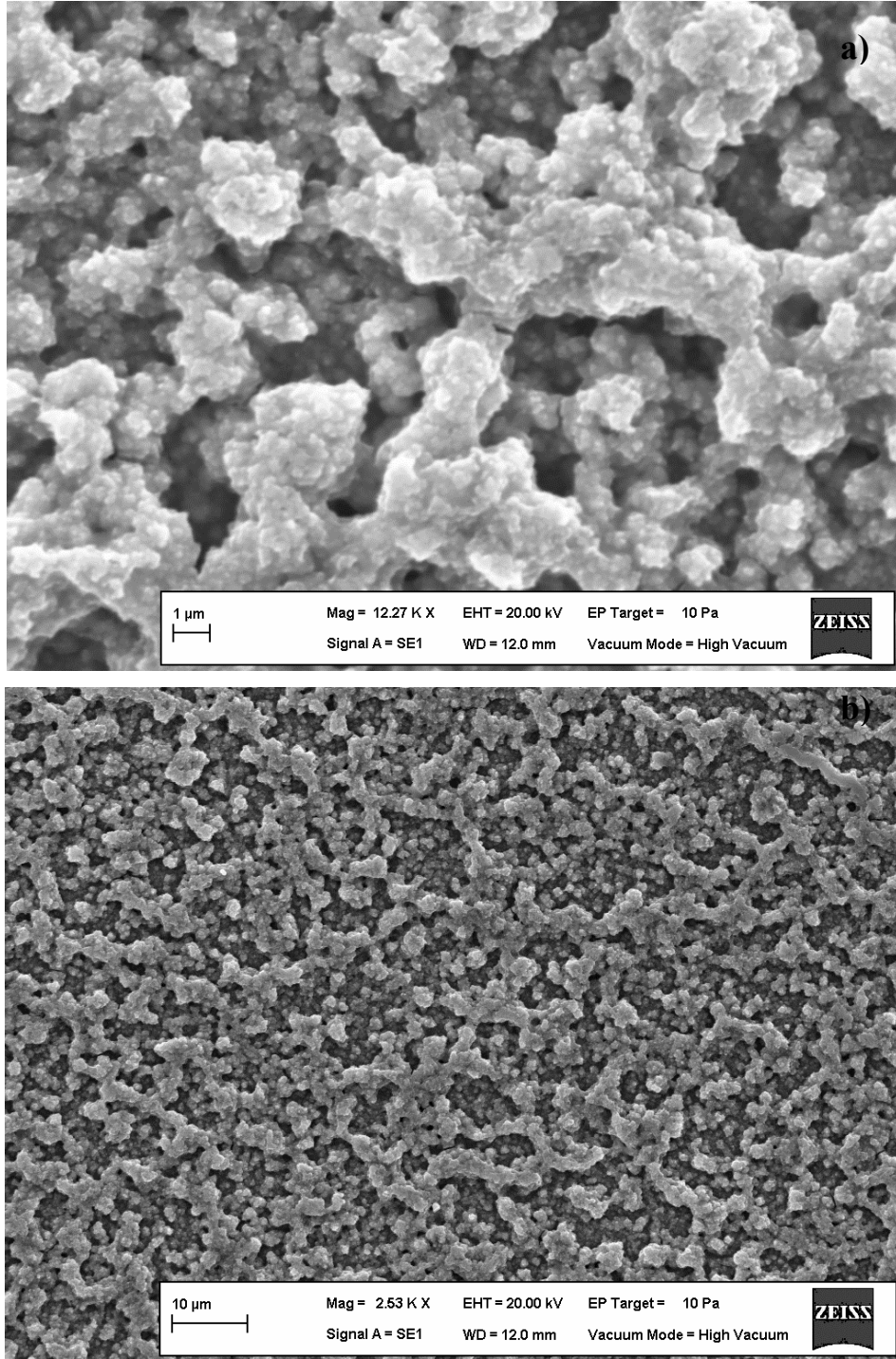
Şekil 4.10. (c, d) Cu/In oranı 1 olan Cis-5 çözeltisi ile elde edilmiş ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri

Şekil 4.10 (e,f)' de görüldüğü gibi, bakır oranı Cu/In = 1.25 için kristal boyutları en büyük hale gelmektedir. Bu sonuç Şekil 4.4' deki XRD sonuçları ile de uyumludur.



Şekil 4.10. (e, f) Cu/In oranı 1.25 olan Cis-6 çözeltisi ile elde edilmiş ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri

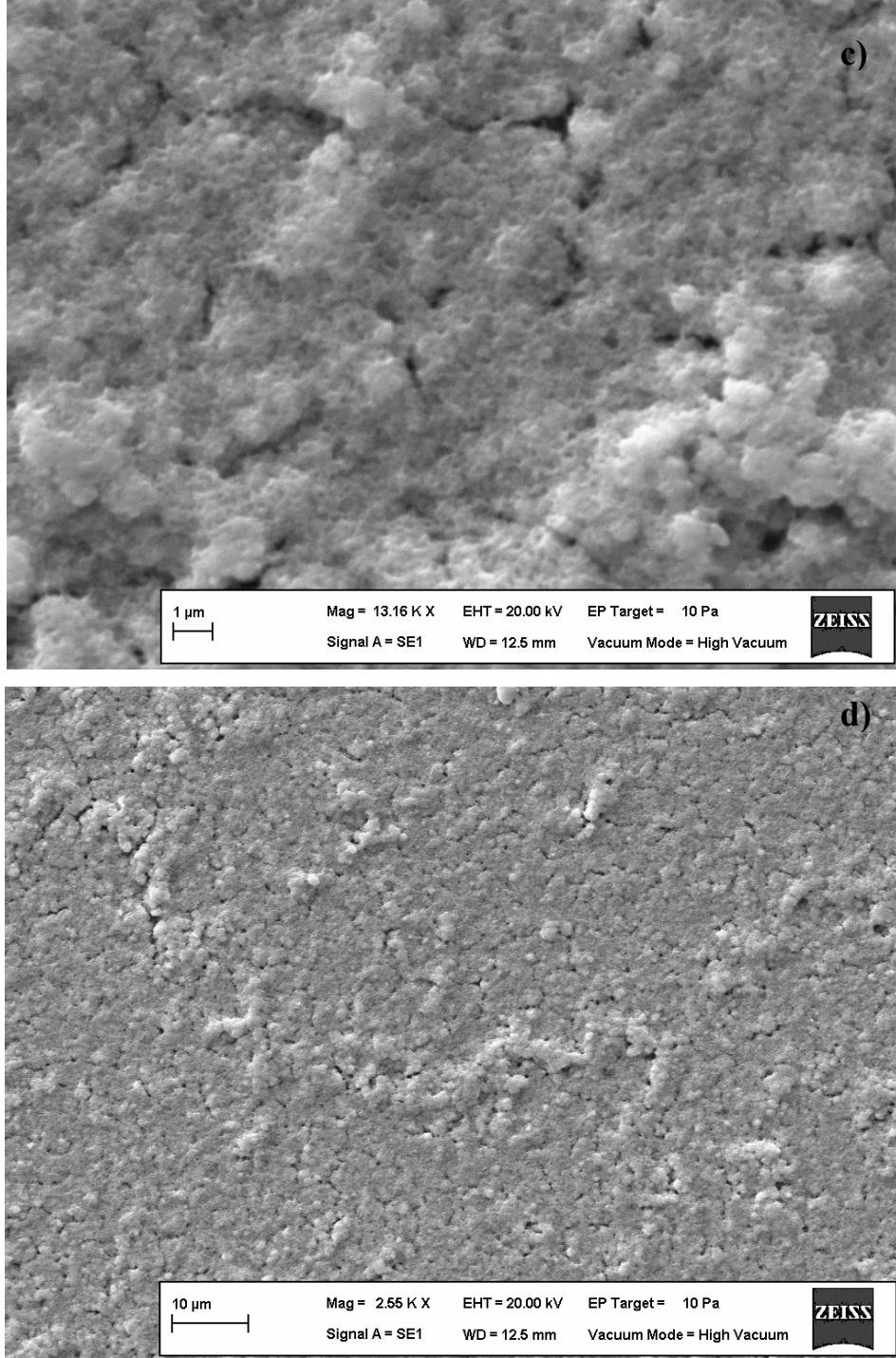
Ayrıca Cu/In = 0.75 ve 1 için yüzeyde çatlaklar ve delikler oluşmaktadır. Bu oran 1 olduğu zaman çatlaklarda azalma görülmektedir. Bakır oranı arttıkça yüzeydeki çatlaklar azalmaktadır.



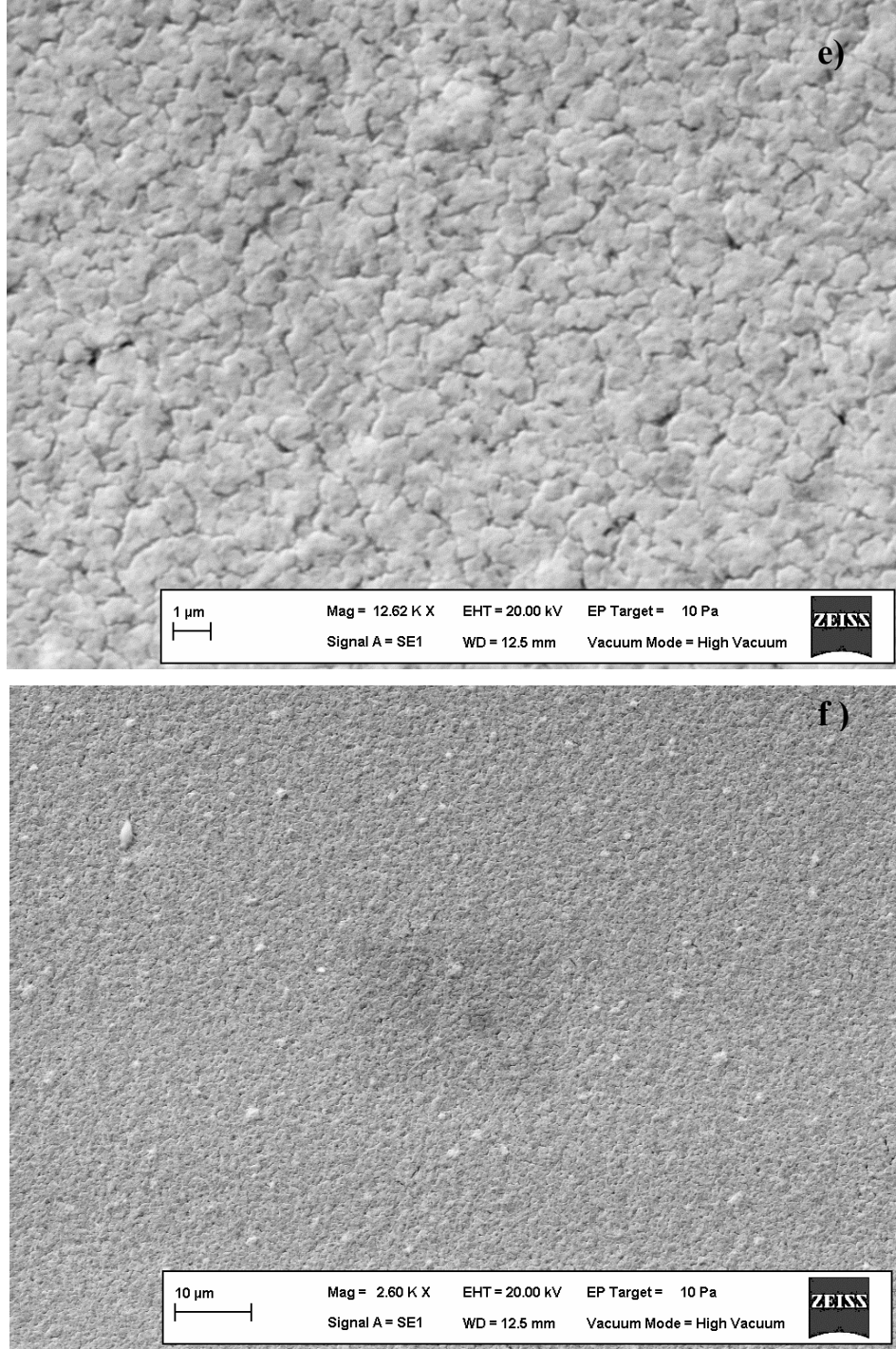
Şekil 4.11. (a, b) Cu/In oranı 1 olan ve S/In oranı 4 olan çözeltiden elde edilmiş ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri

Filmlerin yüzey yapılarına S/In oranının etkisini incelemek için Cu/In oranı 1 olan Cis-2, Cis-5 ve Cis-8 çözeltileriyle hazırlanmış ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin SEM görüntüleri ele alınmıştır.

Şekil 4.11 (a,b); (c, d) ve (e,f)' de S/In oranı sırasıyla 4, 6 ve 8 olan filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir.

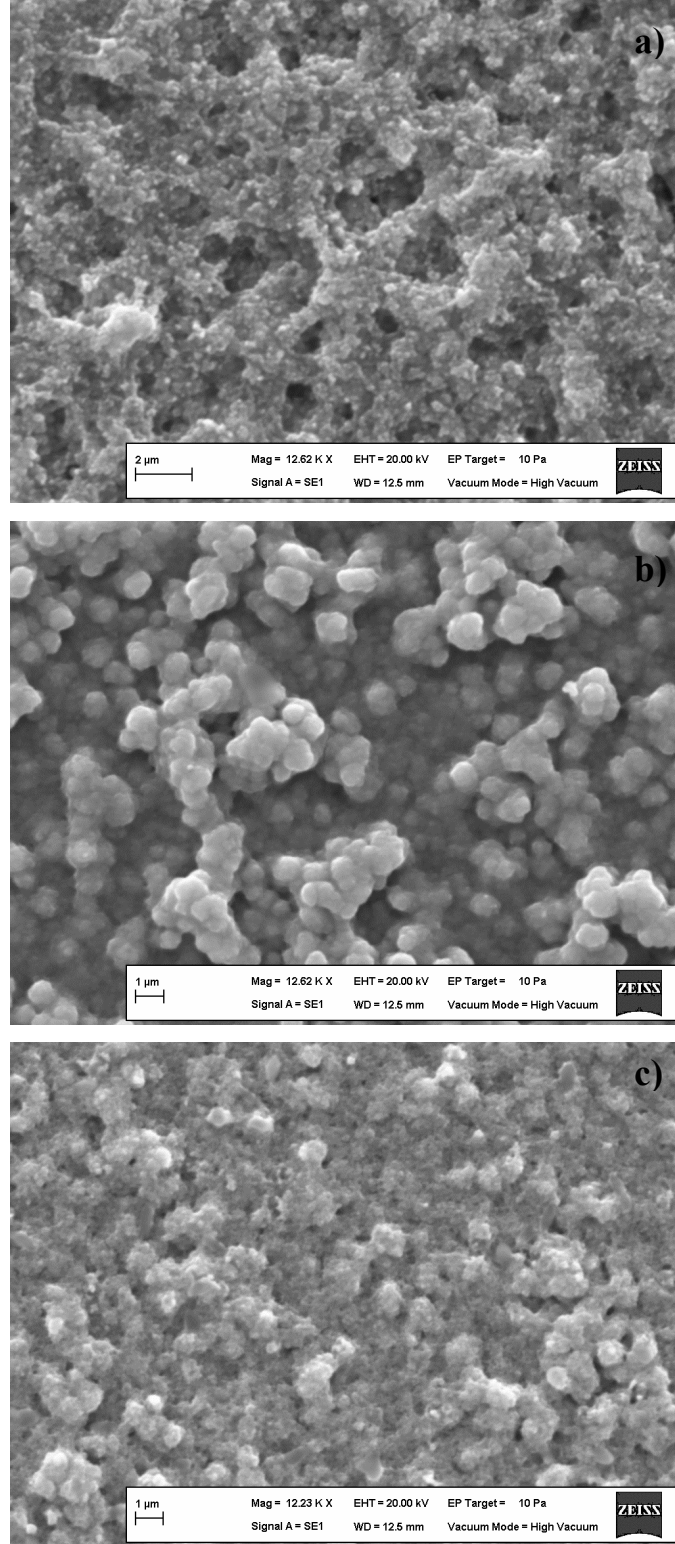


Şekil 4.11. (c, d) Cu/In oranı 1 olan ve S/In oranı 6 olan çözeltiden elde edilmiş ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri



Şekil 4.11. (e, f) Cu/In oranı 1 olan ve S/In oranı 8 olan çözeltiden elde edilmiş ve 380 °C' de tavllanmış filmlerin iki farklı büyütme SEM görüntüleri

Sülfür oranı 4' den 8' e çıkarıldığında Şekil 4.11 (e,f)' de görüldüğü gibi, yüzeyde çatlaklar oluşmaktadır. Sülfür oranının, Cu/In oranı 1.25 olan filmlerin yüzey yapılarına etkileri Şekil 4.12 (a,b,c)' de görülmektedir.

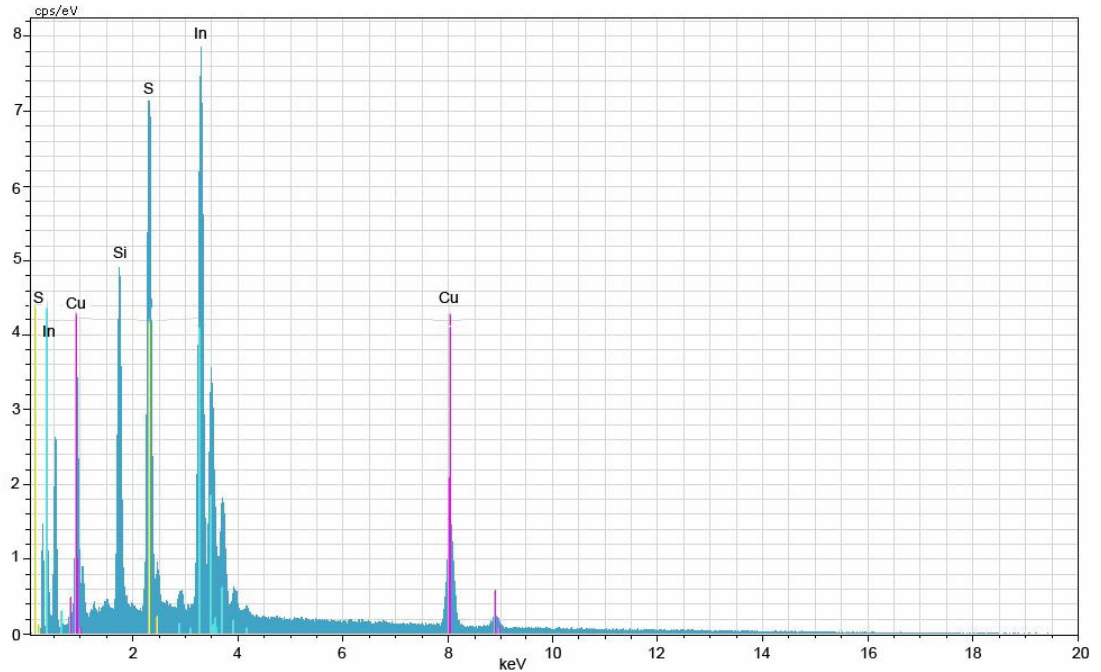


Şekil 4.12. Cu/In oranı 1.25 olan ve S/In oranı 4 (a), 6 (b) ve 8 (c) olan çözeltilerden elde edilmiş ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin SEM görüntüleri

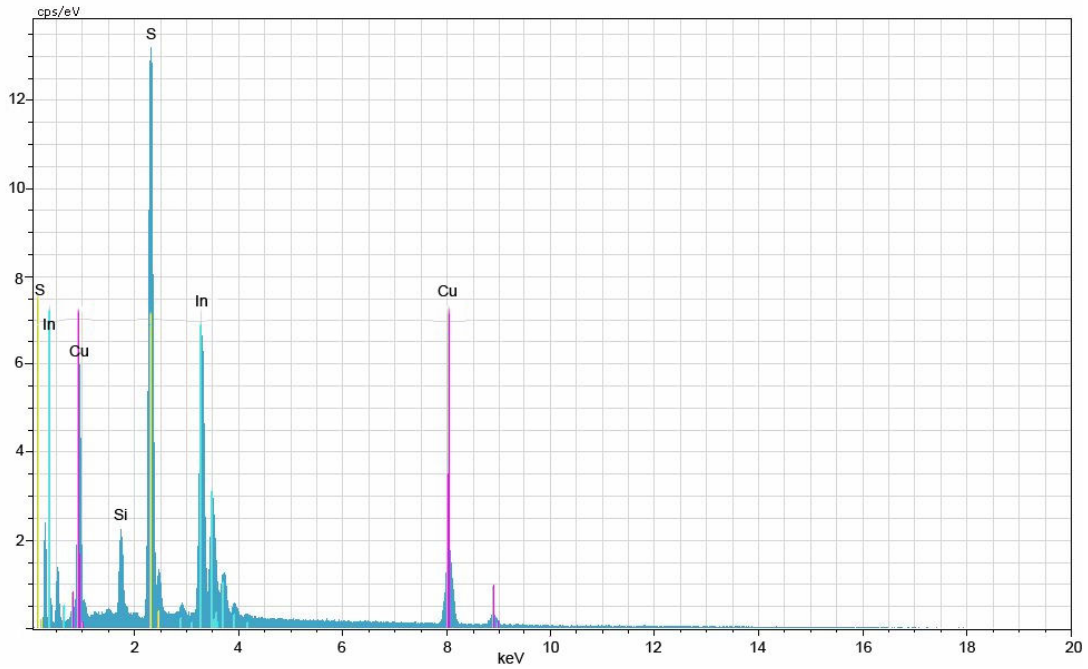
Şekil 4.12.' de görüldüğü Cu/In oranı 1.25 olan filmlerde S/In oranı 6 olduğunda tanecik boyutları en büyük olmaktadır.

4.2.3. CuInS₂ ince filmlerin EDX sonuçları

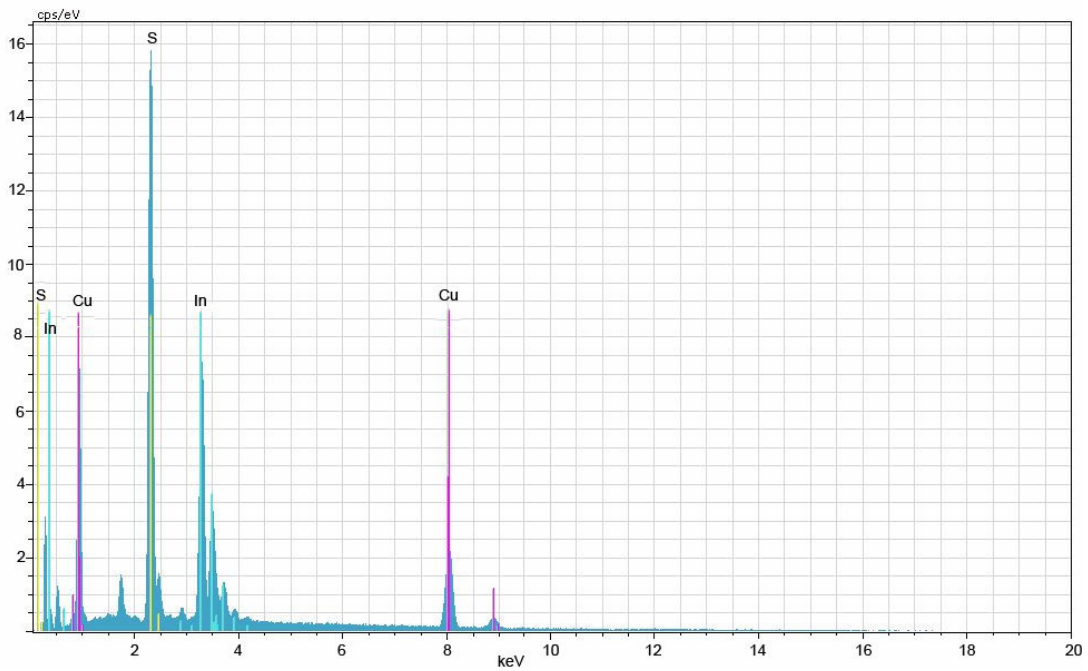
Elde edilen filmlerin element analizi için EDX yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.13., Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.' de sırasıyla Cis-1, Cis-2 ve Cis-3 çözeltileriyle hazırlanan ve 420 °C' de tavlanan filmlerin EDX grafikleri verilmiştir. Diğer tüm filmler için benzer grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.13. Cu/In oranı 0.75 ve S/In oranı 4 olan çözelti ile hazırlanmış CuInS₂ filmlerinin EDX sonuçları



Şekil 4.14. Cu/In oranı 1 ve S/In oranı 4 olan çözelti ile hazırlanmış CuInS_2 filmlerinin EDX sonuçları



Şekil 4.15. Cu/In oranı 1.25 ve S/In oranı 4 olan çözelti ile hazırlanmış CuInS_2 filmlerinin EDX Sonuçları

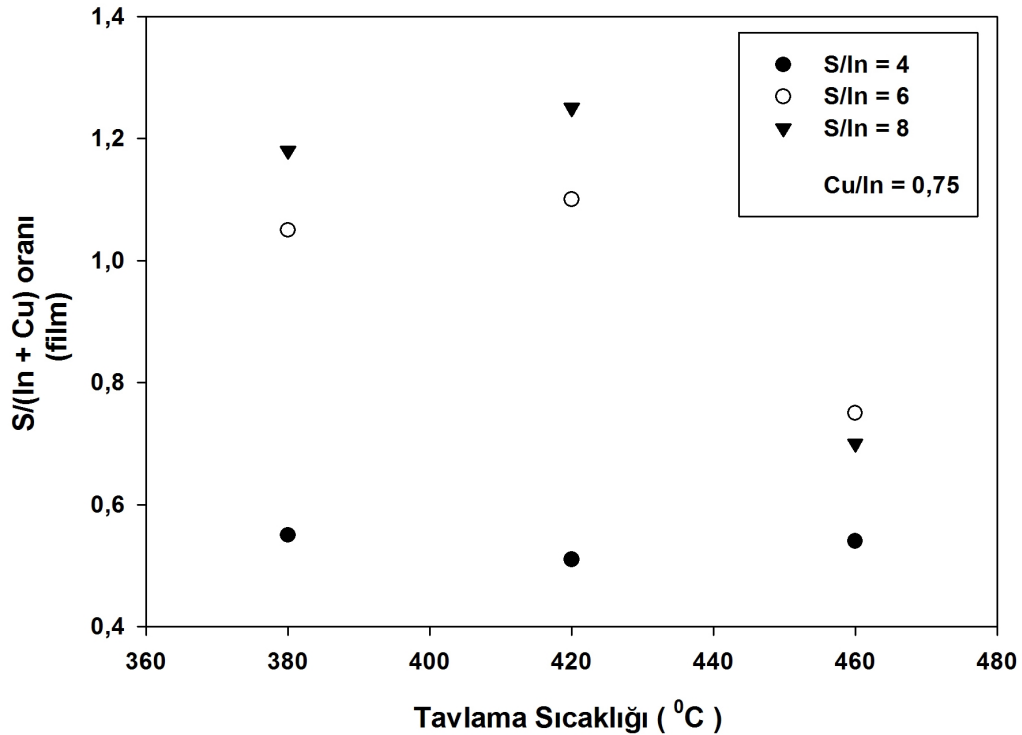
Her çözülden elde edilen filmlerin EDX sonuçları çizelge halinde Çizelge 4.2.' de görülmektedir.

Çizelge 4.2. CuInS₂ filmlerinin EDX sonuçları

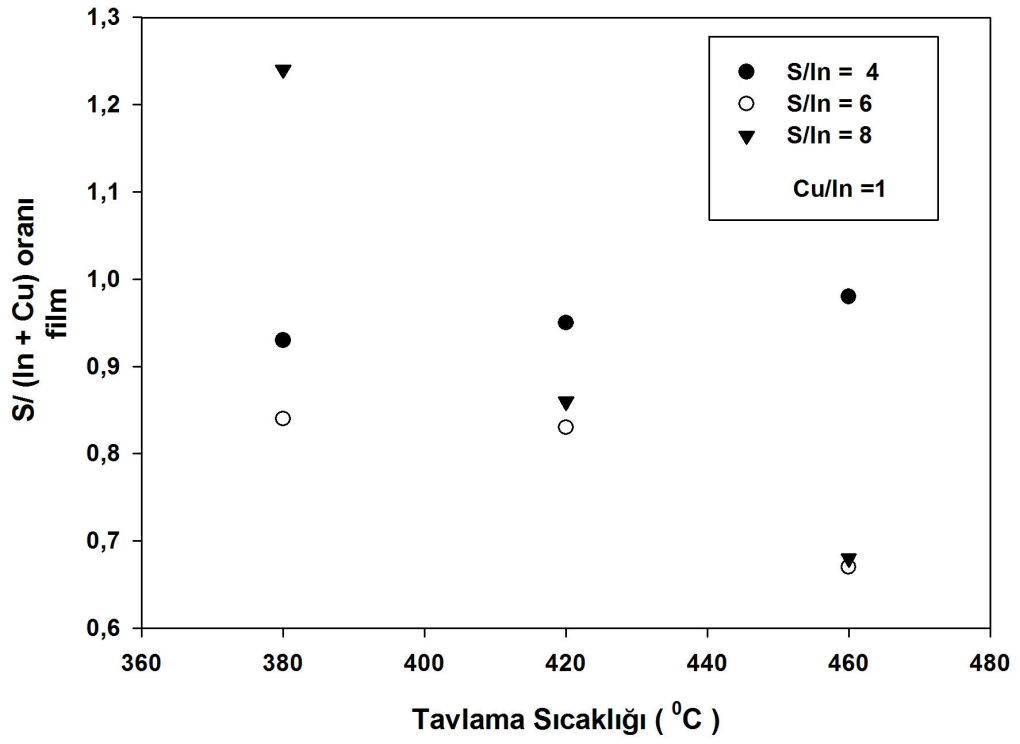
Çözelti	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Cu/In oranı (çözelti)	S/In oranı (çözelti)	Cu/In oranı (film)	S/(In+Cu) oranı (film)
Cis-1	380	0.75	4	0.68	0.55
Cis-2	380	1	4	0.99	0.93
Cis-3	380	1.25	4	1.24	0.91
Cis-4	380	0.75	6	0.65	1.05
Cis-5	380	1	6	1.01	0.84
Cis-6	380	1.25	6	1.31	0.91
Cis-7	380	0.75	8	0.65	1.18
Cis-8	380	1	8	0.97	1.24
Cis-9	380	1.25	8	1.38	0.92
Cis-1	420	0.75	4	0.72	0.51
Cis-2	420	1	4	1.10	0.95
Cis-3	420	1.25	4	1.32	0.96
Cis-4	420	0.75	6	0.65	1.10
Cis-5	420	1	6	0.92	0.83
Cis-6	420	1.25	6	1.35	0.91
Cis-7	420	0.75	8	0.62	1.25
Cis-8	420	1	8	0.98	0.86
Cis-9	420	1.25	8	1.32	0.93
Cis-1	460	0.75	4	0.59	0.54
Cis-2	460	1	4	1.11	0.98
Cis-3	460	1.25	4	1.39	0.88
Cis-4	460	0.75	6	0.65	0.75
Cis-5	460	1	6	0.86	0.67
Cis-6	460	1.25	6	1.21	0.92
Cis-7	460	0.75	8	0.63	0.70
Cis-8	460	1	8	0.98	0.68
Cis-9	460	1.25	8	1.24	0.91

Çizelge 4.2.' deki EDX sonuçlarına göre tüm filmlerdeki oranlar çözeltideki oranlara yakın değerdedir. CuInS₂ yarıiletkenin stokiometresine en yakın filmler Cis-2, Cis-5 ve Cis-8 çözeltileriyle elde edilen filmlerde gözlenmiştir. Çizelge 4.2.' de görüldüğü gibi filmlerdeki Cu/In oranı çözeltilerdeki Cu/In oranı ile birlikte artmaktadır. Şekil 4.16., Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.' de Çizelge 4.2' deki hesaplanmış değerlerden elde edilen grafikler görülmektedir. Şekil 4.16., Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.' de görüldüğü

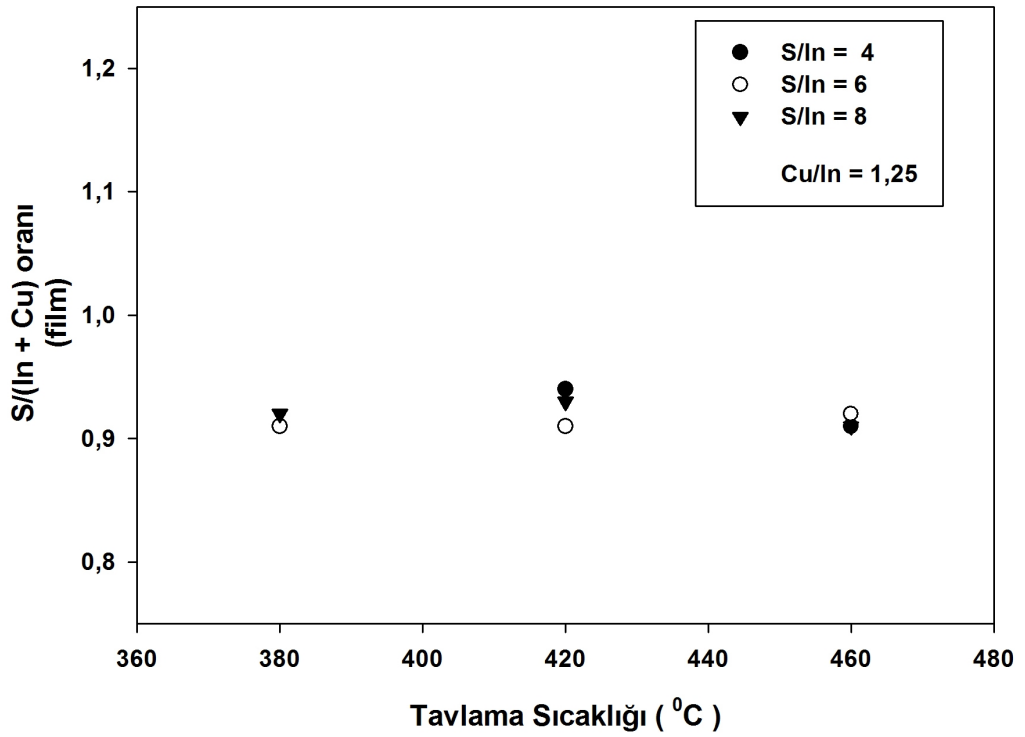
gibi çözeltideki Cu/In oranı 0.75 ve S/In oranı 4 iken, filmlerdeki S/(In + Cu) oranı tavlama sıcaklığı ile birlikte çok az bir şekilde değişmektedir (Şekil 4.16.). Çözeltideki S/In oranı 6 ve 8 olduğunda filmdeki S/(In + Cu) oranı tavlama sıcaklığı ile birlikte önce artmakta ve sonra tekrar azalmaktadır (Şekil 4.16.). Bakır oranı 1.25 iken çözeltideki sülfür oranı ve tavlama sıcaklığı değiştirilse bile Şekil 4.18.' de görüldüğü gibi filmdeki S/(In + Cu) oranı yaklaşık olarak sabit kalmaktadır. Buradan şu sonuç çıkarılabilir; bakır oranı belli bir noktaya ulaştıktan sonra çözeltideki sülfür oranı artırılrsa bile filmdeki sülfür oranı fazla değişmemektedir. Bu sonuç Nakamura ve Yamamoto' nun (1997) tek adım elektro yöntemiyle (one-step electrodeposition) elde ettikleri CuInS₂ filmleriyle çok güzel uyumaktadır. Nakamura ve Yamamoto (1997)' ya göre filmlerdeki In/Cu oranı, çözeltideki sülfür oranı arttıkça azalmakta (bakırın artmasından dolayı) ve belli bir noktadan sonra bu oran, çözeltideki sülfür oranı arttırılrsa bile sabit kalmaktadır.



Şekil 4.16. Cu/In oranı 0.75 olan filmlerin sülfür oranlarının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.17. Cu/In oranı 1 olan filmlerin sülfür oranlarının sıcaklıkla değişimi

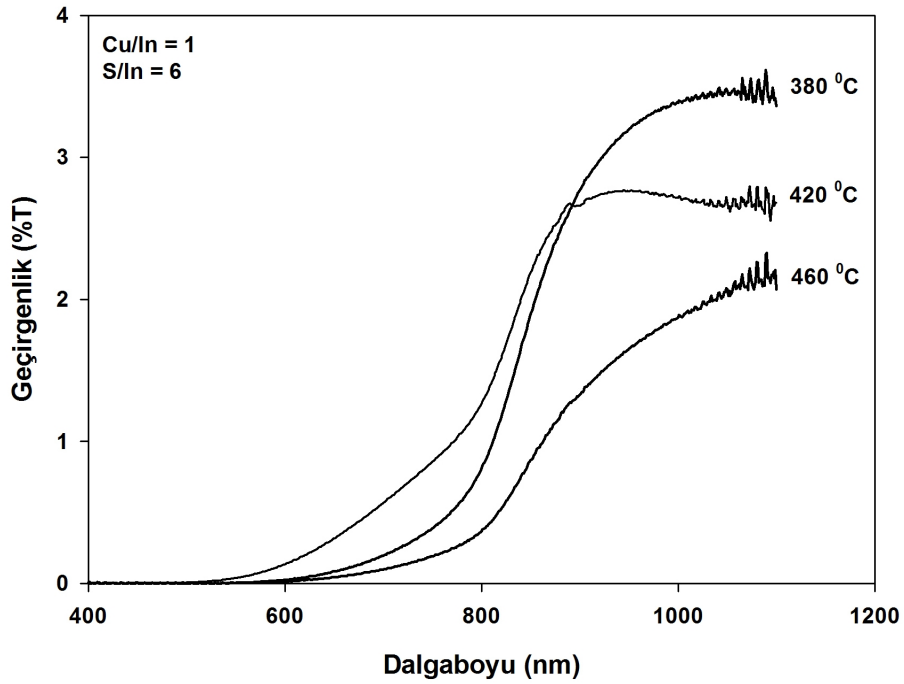


Şekil 4.18. Cu/In oranı 1.25 olan filmlerin sülfür oranlarının sıcaklıkla değişimi

4.3. CuInS₂ Filmlerin Optiksel Özellikleri

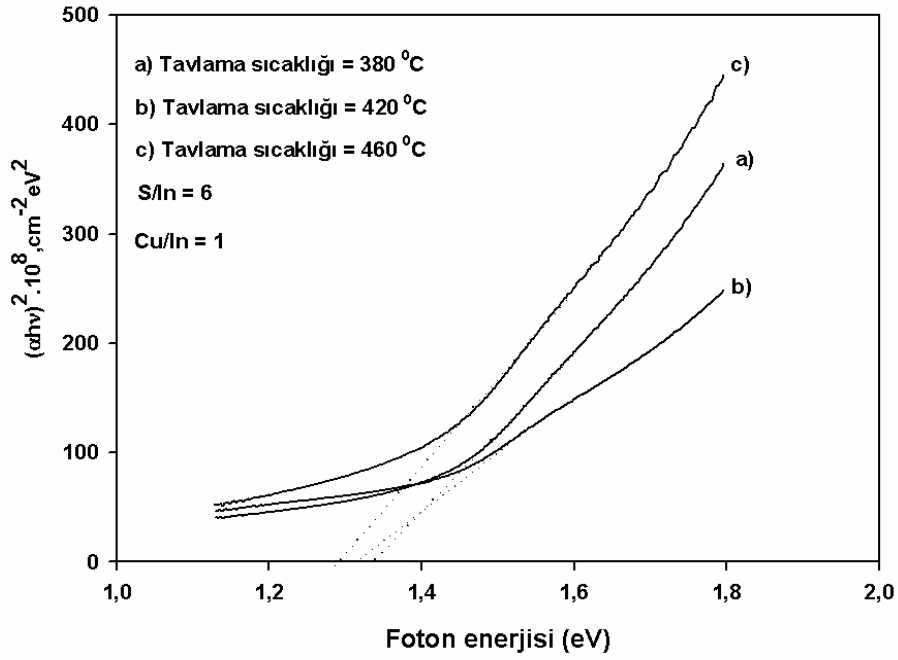
4.3.1. Tavlama sıcaklığının optiksel özelliklere etkisi

Tavlama sıcaklığının CuInS₂ filmlere etkisi Cu/In oranı 1 ve S/In oranı 6 olan Cis-5 çözeltisiyle hazırlanan filmler için Şekil 4.19.' da görülmektedir. Şekil 4.19.' da görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı arttıkça geçirgenlik azalmaktadır. Bunun nedeni tavlama sıcaklığının artması ile CuInS₂ filmlerin kristal yapılarının daha iyi hale gelmesidir. Krunk ve ark., (1999) tavlama sıcaklığının optiksel geçirgenliğe etkisi ile ilgili benzer sonuçlar elde etmişlerdir.



Şekil 4.19. Tavlama sıcaklığının CuInS₂ filmlerinin optiksel geçirgenliğe etkisi

Şekil 4.20.' de bakır oranı 1 ve sülfür oranı 6 olan Cis-5 çözeltisi ile hazırlanmış filmlerin tavlama sıcaklığı ile bant aralıklarının değişimi verilmiştir.



Şekil 4.20. Tavlama sıcaklığının bant aralığına etkisi

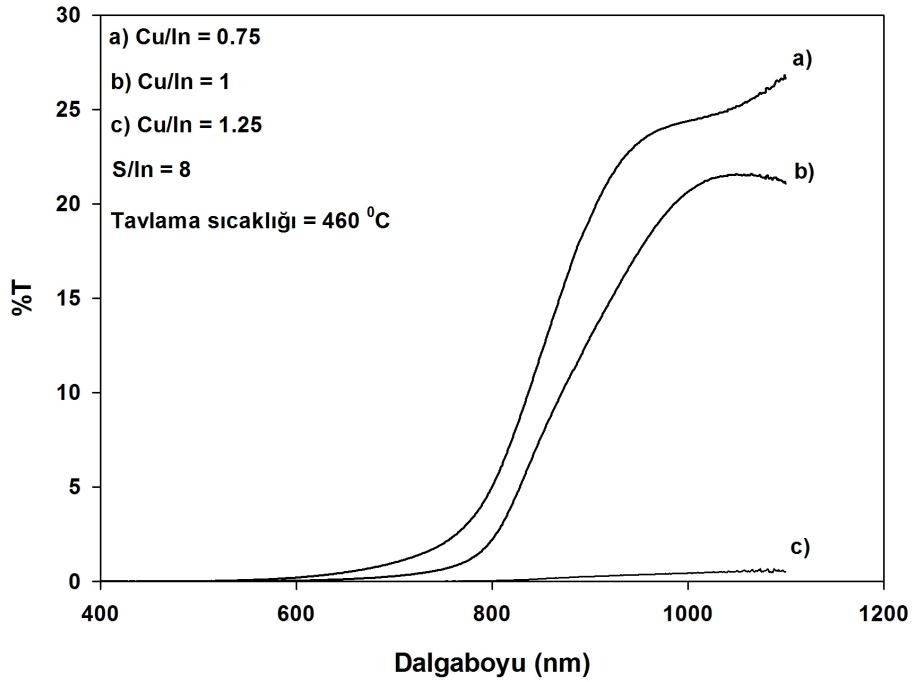
380, 420 ve 460 °C tavlama sıcaklıklarındaki filmlerin bant aralıkları sırasıyla 1.35, 1.33 ve 1.30 eV olarak hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı arttıkça bant aralığında azalma meydana gelmektedir. Agbo ve ark., (2011) TiO₂ ince filmlerin ve Asogwa ve ark., (2010) MnO₂ ince filmlerin bant aralıklarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak kristal taneciklerinin boyutlarının artmasıyla azaldığını aşağıdaki denklemle göstermişlerdir.

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{(1.786e^2)}{ER} \quad (4.2)$$

Burada sırasıyla m_e iletim bandındaki elektronların etkin kütlesi, m_h değerlik bandındaki boşlukların etkin kütlesi ve E' de malzemenin statik dielektrik sabitidir. Yukarıdaki denklemin ilk terimi parçacığın kuantum enerjisini temsil etmektedir ve $1/R^2$ ile değişmektedir. Burada R parçacığın çapıdır. Denklem 4. 2' deki ikinci terim ise $1/R'$ ye bağlı Coulomb enerjisidir. Sıcaklık arttığında tanecik boyutları büyüdüğü için Denklem 4. 2' deki R çapı da büyüyecektir ve buna bağlı olarak ta bant aralığında azalma olacaktır.

4.3.2. Bakır oranının optiksel özelliklere etkisi

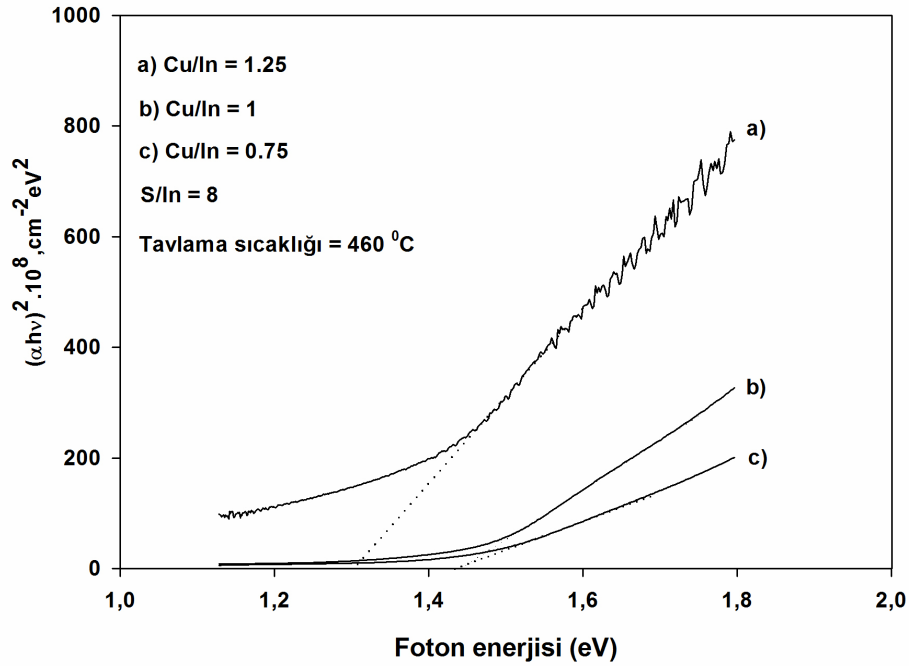
Hazırlanan çözeltilerdeki bakır oranının (Cu/In) filmlerin optiksel özelliklerine etkisini incelemek için sülfür oranları (S/In) = 8 olan ve bakır oranları 0.75, 1 ve 1.25 olarak değişen Cis-7, Cis-8 ve Cis-9 çözeltilerinden elde edilen filmlerin 460 °C’ de tavlananları incelenmiştir.



Şekil 4.21. Bakır oranının CuInS₂ filmlerinin optiksel geçirgenliğe etkisi

Şekil 4.21.’ de bakır oranının optiksel geçirgenliğe etkisi görülmektedir. Şekil 4.21.’ de görüldüğü gibi Cu/In oranı arttıkça optiksel geçirgenlik belirgin bir şekilde azalmaktadır. Öte yandan Cu/In oranı 0.75 ve 1 olan çözeltilerden elde edilmiş filmlerin optiksel geçirgenlikleri 600 nm ile 800 nm dalgaboyu arasında daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.21 a, b). Bu sonuç XRD sonuçlarıyla uyum içindedir. XRD sonuçlarına göre Cu/In oranı 0.75 ve 1 olan çözeltilerden elde edilmiş filmlerde In₂O₃ fazının şiddeti daha fazladır. Bunun nedeni daha önce belirtildiği gibi filmlerdeki indiyum fazlalığıdır. In₂O₃ fazı görünür bölgede optiksel

geçirgenliği artırmaktadır bu sonuç literatürle çok iyi bir şekilde uyuşmaktadır. (Krunks ve ark., 1999; Mahendran ve ark., 2010).



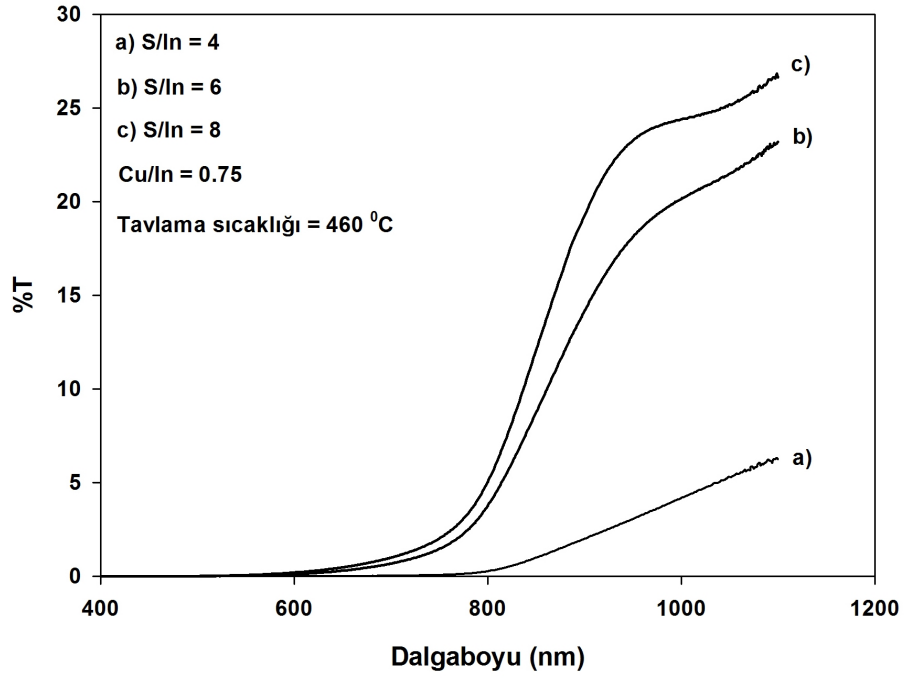
Şekil 4.22. Bakır oranının bant aralığına etkisi

Şekil 4.22.' de sülfür oranını 8 olarak ve tavlama sıcaklığını 460 °C olarak sabit tutup, bakır oranını 0.75, 1 ve 1.25 olarak değiştirilerek elde edilen bant aralıkları görülmektedir. Bant aralıkları bakır oranı 0.75, 1 ve 1.25 için sırasıyla 1.44, 1.44 ve 1.30 eV olarak hesaplanmıştır. Bant aralığı bakır oranı 0.75 ve 1 olan filmler için yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Bakır oranı 1.25 olduğunda bant aralığında belirgin bir azalma gözlenmiştir. Denklem 4.2' de belirtildiği gibi tanecik boyutları filmlerin bant aralığını etkilemektedir. Bakır oranı 1.25 olan filmlerin tanecik boyutları daha büyük olduğundan bant aralıkları daha küçük olmaktadır. Bu sonuç literatürle de uyum içindedir (Jeong ve ark., 2003; Lopez ve ark., 1998; Shi ve ark., 2006).

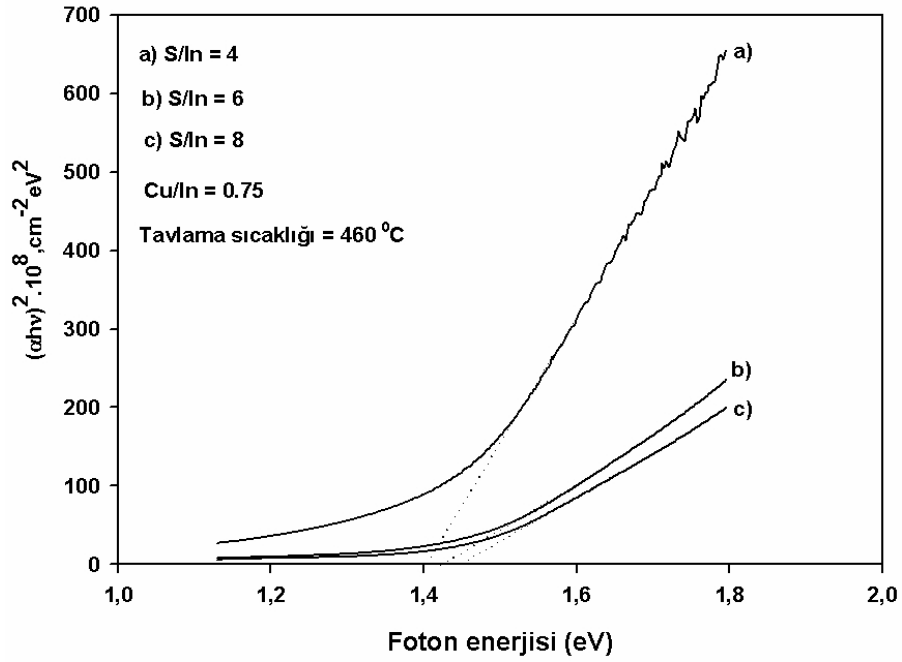
4.3.3. Sülfür oranının optiksel özelliklere etkisi

Sülfür oranının optiksel özelliklere etkisini incelemek için bakır oranı 0.75 ve tavlama sıcaklığı 460 °C olan filmler seçilmiştir. Bunun nedeni Şekil 4.21.' de ki bakır etkisinden de anlaşıldığı gibi bakır oranı arttıkça geçirgenlik azalmaktadır. Sülfür etkisini tam görebilmek için bu yüzden bakır oranı en düşük filmler

seçilmiştir. Şekil 4.23.' de görüldüğü gibi, sülfür oranı arttıkça geçirgenlik artmaktadır.



Şekil 4.23. Sülfür oranının CuInS₂ filmlerinin optiksel geçirgenliğe etkisi



Şekil 4.24. Sülfür oranının bant aralığına etkisi

Sülfür oranının bant aralığına etkisi Şekil 4.24.' de görülmektedir. Bakır oranı 0.75, tavlama sıcaklığı 460 °C ve sülfür oranları 4, 6 ve 8 olarak değişen filmler için hesaplanan bant aralıkları sırasıyla 1.40, 1.42 ve 1.45 eV' dir.

Beklenildiği gibi sülfür oranı arttıkça bant aralığı da genişlemektedir. Çünkü XRD ve SEM sonuçlarına göre bakır oranı 0.75 ve 1 olan filmlerde sülfür oranının artması ile kristalleşme azalmaktadır.

Çizelge 4.3.' de bu çalışmada elde edilen bazı filmlerin bant aralıkları ile diğer yöntemlerle elde edilen bant aralıkları verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sol-jel yöntemiyle elde edilen CuInS₂ filmlerinin bant aralığının diğer yöntemlerle kıyaslanması

Malzeme ve türü	Yöntem	Bant aralığı (eV)	Kaynak
CuInS ₂ -film	Bu çalışma (sol-jel yöntemi)	1.45, 1.44, 1.42, 1.40, 1.30	Bu çalışma (sol-jel yöntemi)
CuInS ₂ -film	Kimyasal banyo yöntemi (CBD)	1.45	Cui ve ark, (2009)
CuInS ₂ -film	Termal buharlaştırma yöntemi	1.44	Akaki ve ark. (2008)
CuInS ₂ -film	Püskürtme yöntemi (Spray Pyrolysis)	1.45	Krunks ve ark. (1999)
CuInS ₂ -film	SILAR yöntemi	1.30-1.45	Shi ve ark. (2006)
CuInS ₂ -film	Elektrostatik buhar yöntemi	1.43 eV	Hou (2005)
CuInS ₂ -tek kristal	Kimyasal buhar taşıma yöntemi (CVT)	1.51	Mobarak ve ark. (2008)

4.4. Elektriksel Ölçüm Sonuçları

Çizelge 4.4.' de tüm çözeltilerden elde edilen CuInS₂ filmlerine ait elektriksel özdirenç (ρ) ve taşıyıcı tipi sonuçları görülmektedir. CuInS₂ filmlerinin özdirençleri 10^{-2} ile 10^3 Ωcm aralığında değişmektedir. Sülfür oranı $S/In = 4$ ve bakır oranı $Cu/In = 0.75$ olan filmlerde 10^{-1} Ωcm mertebesinde özdirenç gözlenmiştir. Bunun nedeni,

indiyum fazlalığı olan bu filmlerde yüzeyde oluşan In_2O_3 fazının elektriksel direnci düşürmesidir (Krunks ve ark., 2000). Öte yandan bakır oranı 0.75 olan filmlerde sülfür oranı arttırıldığında direnç 10^3 mertebesine ulaşmaktadır. Bihri ve Abd-Lefdil (1999) sülfür oranının bu tür filmlere etkisini incelemişler ve sülfür oranı ile birlikte elektriksel direncin arttığını gözlemişlerdir. Elektriksel direncin artma nedenin sülfür oranının artması ile Cu/In oranının azalması olarak göstermişlerdir. Çizelge 4.2.'deki EDX sonuçları bu durumu doğrulamaktadır. Çözeltideki Cu/In oranı 0.75 olan filmlerde sülfür oranı arttıkça filmdeki bakır oranı azalmaktadır. Filmdeki Cu/In oranı azaldıkça indiyum fazlalığı artmakta ve indiyum bir alıcı (donor) rolü üstlenerek taşıyıcı yoğunluğunu azaltmaktadır. Taşıyıcı yoğunluğu azalınca da buna bağlı olarak özdirenç yükselmektedir.

Bakır oranı Cu/In = 1.25 olan filmlerde, bakır oranı Cu/In = 0.75 olan filmlerin aksine özdirenç, sülfür oranı arttıkça azalmaktadır. Literatürden edinilen bilgilere göre bakır oranı arttıkça bu tür filmlerde özdirenç azalmaktadır (Lopez ve ark., 1998; Shi ve ark., 2006; Yoshino ve ark., 2008). Ayrıca bakır oranı Cu/In > 1 olan filmlerde bakır fazlalığından dolayı film yüzeyinde CuS ve Cu_2S gibi bazı fazlar oluşmaktadır (Klenk ve ark., 1997; Wilhelm ve ark., 2005; Lewerenz ve ark., 2004). Bu fazlar da, In_2O_3 fazı gibi bant aralığında yeni enerji seviyeleri oluşturarak iletkenliği arttırmaktadırlar (Krunks ve ark., 1999). Bakır oranı Cu/In = 1.25 olan filmlerde sülfür arttıkça elektriksel direncin artma nedeni bizim XRD' de gözleyemediğimiz düşük şiddetli Cu_2S fazı veya benzer fazlar olabilir.

Termoelektriksel ölçümler sonucunda gözlenen taşıyıcı tipleri Çizelge 4.4.'de görülmektedir. Yapılan ölçümlere göre Cu/In oranı 0.75 olan bazı filmlerin n-tipi özellikte olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni bu filmlerde indiyum fazlalığından dolayı oluşan In_2O_3 fazıdır. Bu faz iletkenlik tipini değiştirebilmektedir (Jeong ve ark., 2003; Krunks ve ark., 2001). Diğer tüm örnekler p-tipi yarıiletkenlik özelliği göstermişlerdir.

Çizelge 4.4. Sol-jel yöntemiyle elde edilen CuInS₂ filmlerinin özdirençleri ve taşıyıcı tipleri

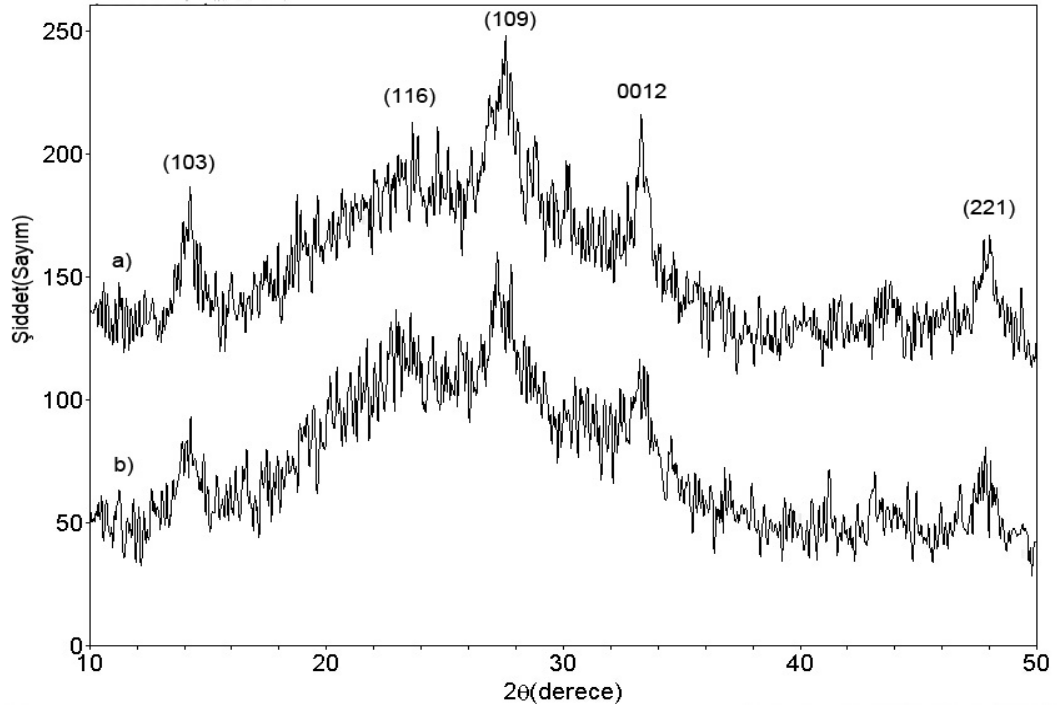
Çözelti	Tavlama sıcaklığı (°C)	Cu/In oranı (çözelti)	S/In oranı (çözelti)	Özdirenç (Ωcm)	Taşıyıcı tipi
Cis-1	380	0.75	4	1.6 x 10 ⁻¹	n
Cis-2	380	1	4	1.4 x 10 ¹	p
Cis-3	380	1.25	4	2.3	p
Cis-4	380	0.75	6	2.6 x 10 ⁻¹	n
Cis-5	380	1	6	1.3 x 10 ³	p
Cis-6	380	1.25	6	9.6 x 10 ⁻¹	p
Cis-7	380	0.75	8	5.6 x 10 ³	p
Cis-8	380	1	8	5.06	p
Cis-9	380	1.25	8	9.5 x 10 ⁻²	p
Cis-1	420	0.75	4	1.1 x 10 ⁻¹	n
Cis-2	420	1	4	6.9	p
Cis-3	420	1.25	4	1.8	p
Cis-4	420	0.75	6	1.4 x 10 ³	p
Cis-5	420	1	6	8.3 x 10 ¹	p
Cis-6	420	1.25	6	6.0 x 10 ⁻¹	p
Cis-7	420	0.75	8	5.6 x 10 ²	p
Cis-8	420	1	8	3.2	p
Cis-9	420	1.25	8	3.5 x 10 ⁻¹	p
Cis-1	460	0.75	4	8.2 x 10 ⁻²	n
Cis-2	460	1	4	2.4 x 10 ²	p
Cis-3	460	1.25	4	9.4 x 10 ⁻¹	p
Cis-4	460	0.75	6	7.8 x 10 ²	p
Cis-5	460	1	6	7.7 x 10 ⁻¹	p
Cis-6	460	1.25	6	1.9 x 10 ⁻¹	p
Cis-7	460	0.75	8	4.3 x 10 ²	p
Cis-8	460	1	8	8.1 x 10 ¹	p
Cis-9	460	1.25	8	1.8 x 10 ⁻¹	p

4.5. In₂S₃ İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

4.5.1. In₂S₃ ince filmlerin x-ışını kırınımı analizi sonuçları

Şekil 4.25.' de sülfür oranı S/In = 5/2 olan InS-2 çözeltisi ile hazırlanmış ince filmlerin 360 ve 420 °C' de tavlananlarının XRD sonuçları görülmektedir. In₂S₃

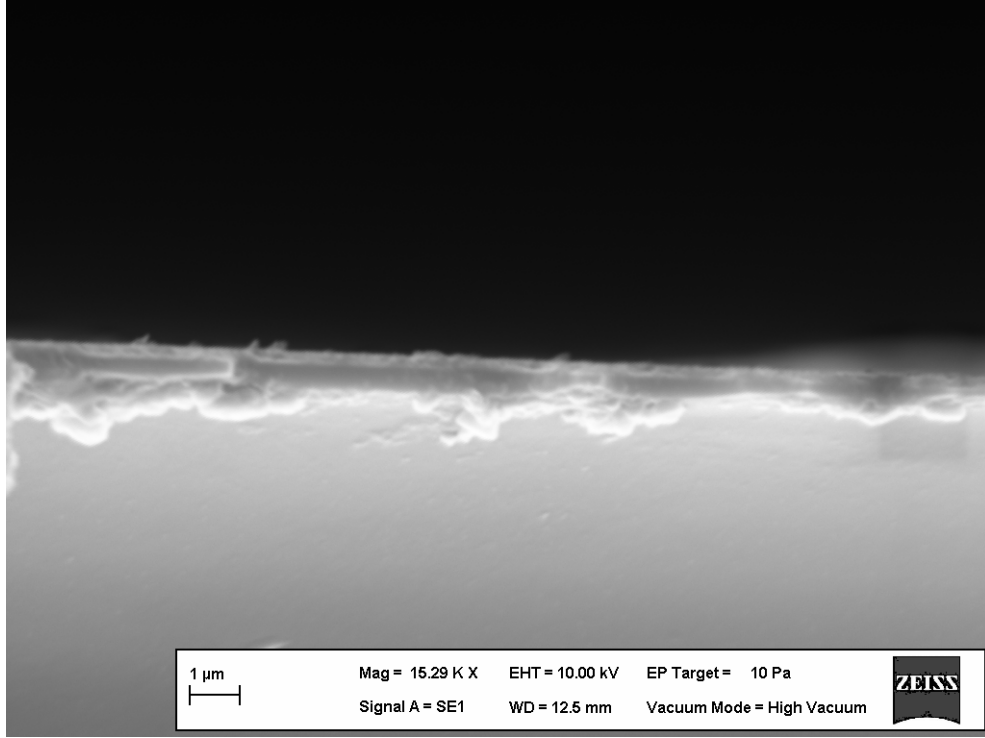
kristalleri α , β ve γ olmak üzere üç farklı fazda kristalleşmektedirler. Bunlardan γ fazı 750 °C gibi diğerlerinden daha yüksek bir sıcaklıkta oluşmaktadır. Şekil 4.25.' deki XRD sonuçlarından bu çalışmada elde edilen In_2S_3 filmlerinin, β fazında kristalleştiği anlaşılmaktadır (JCPDS kart no 441012). In_2S_3 'ün β fazı tetragonal yapıdadır. Bu sonuç diğer çalışmalarla uyum içindedir (Revathi ve ark., 2008; Naghavi ve ark., 2004; Barreau, 2009; Yoosuf, 2005). Şekil 4.25.' de görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı 360 den 420 °C' ye çıkarıldığında pik şiddetlerinde bir artış oluşmaktadır. In_2S_3 filmlerinin kristalleşme sıcaklıklarının ~ 350 °C civarında olduğu anlaşılmaktadır.



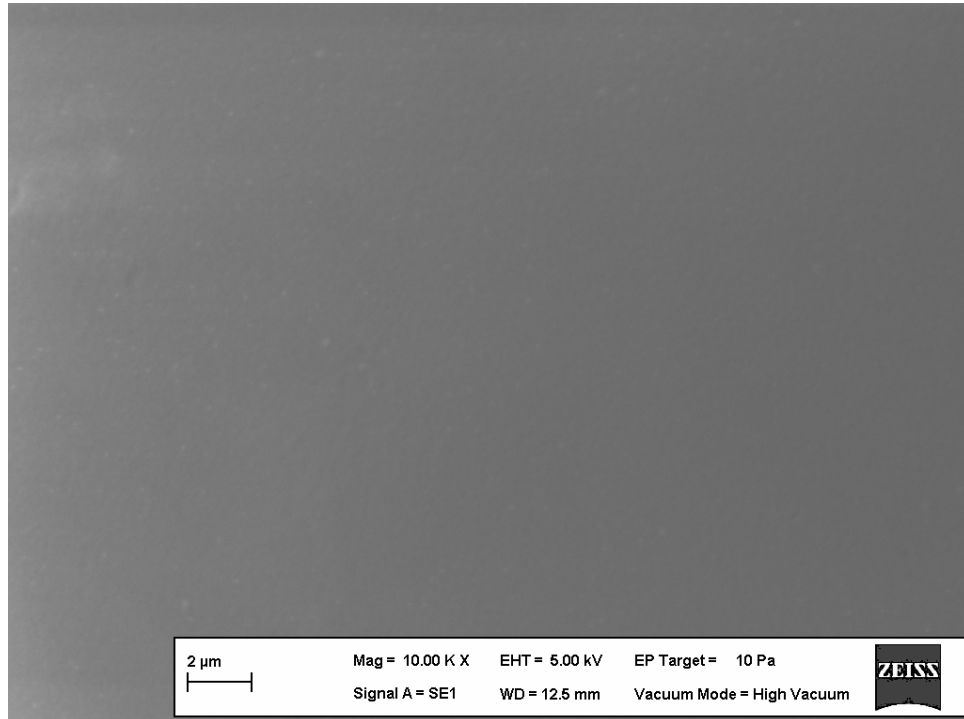
Şekil 4.25. InS-2 çözeltisi ile hazırlanmış ve (a) 420 ve (b) 360 °C' de tavllanmış In_2S_3 filmlerinin XRD sonuçları

4.5.2. In_2S_3 ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri sonuçları

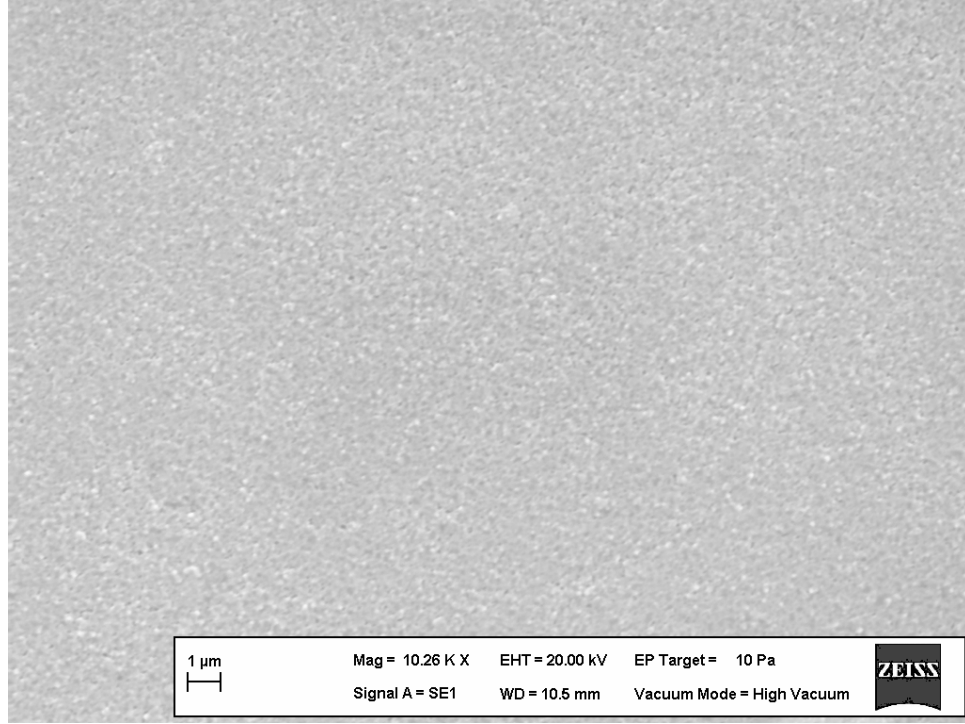
Şekil 4.26.' da bu çalışmada elde edilen In_2S_3 filmine ait yandan çekilmiş SEM görüntüsü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.27., 4.28., 4.29. ve 4.30' da tavlama sıcaklıklarına ve sülfür oranlarına göre elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir.



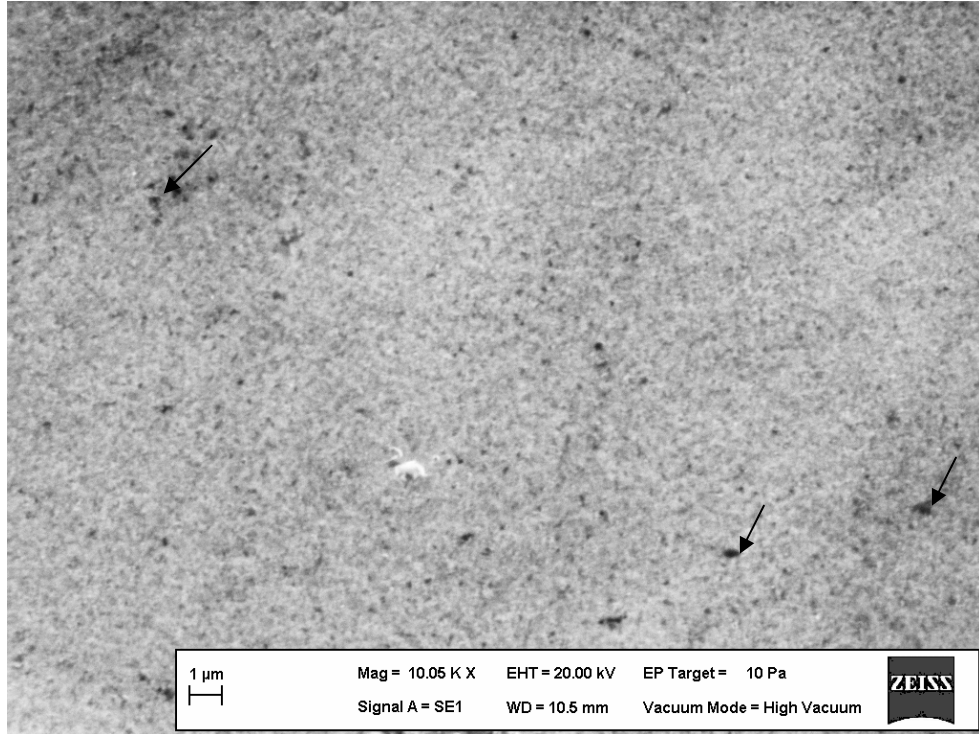
Şekil 4.26. Sol-jel yöntemiyle elde edilen In_2S_3 filmine ait yandan çekilmiş SEM görüntüsü



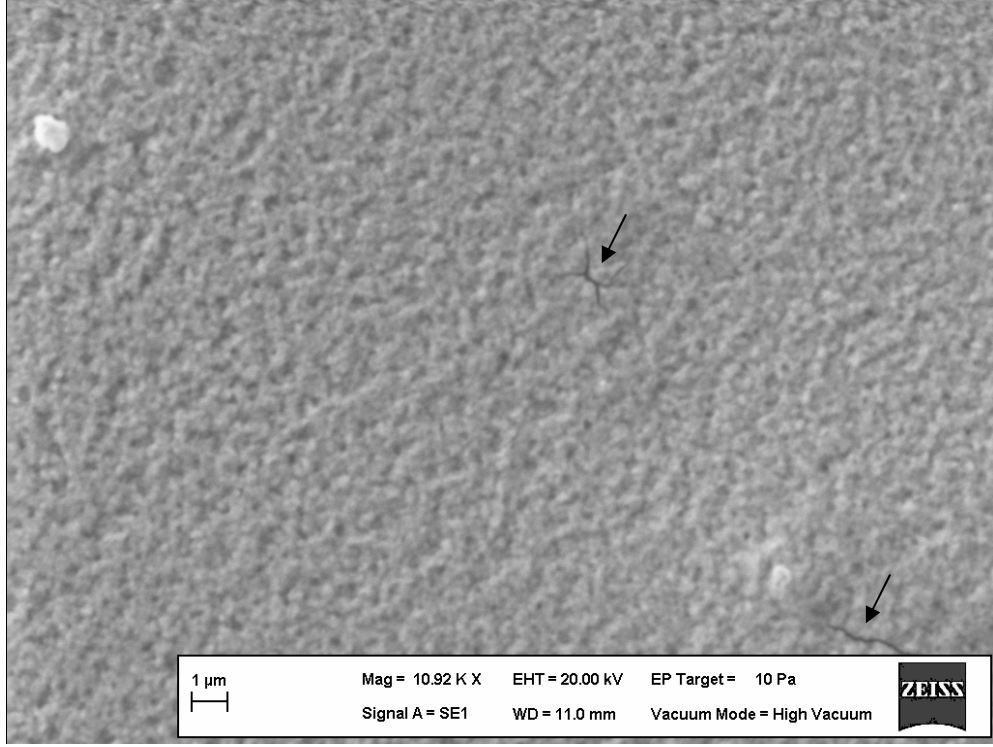
Şekil 4.27. S/In oranı 3/2 olan In_2S_3 çözeltisinden hazırlanmış ve 360 °C' de tavllanmış filmlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.28. S/In oranı 3/2 olan In_2S_3 çözeltisinden hazırlanmış ve 420 °C' de tavllanmış filmlerin SEM görüntüsü



Şekil 4.29. Sülfür oranı 5/2 olan çözeltilerden hazırlanan ve 360 °C' de tavlanan In_2S_3 filmlerinin SEM görüntüsü

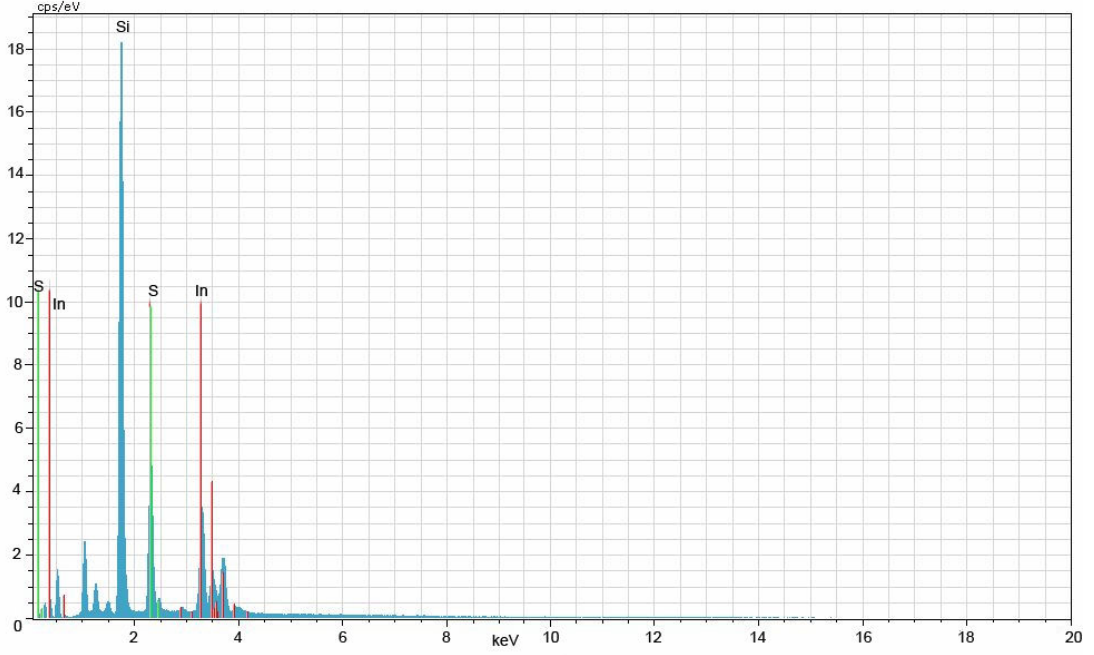


Şekil 4.30. Sülfür oranı 7/2 olan çözeltilerden hazırlanan ve 360 °C’ de tavlanan In₂S₃ filmlerinin SEM görüntüleri

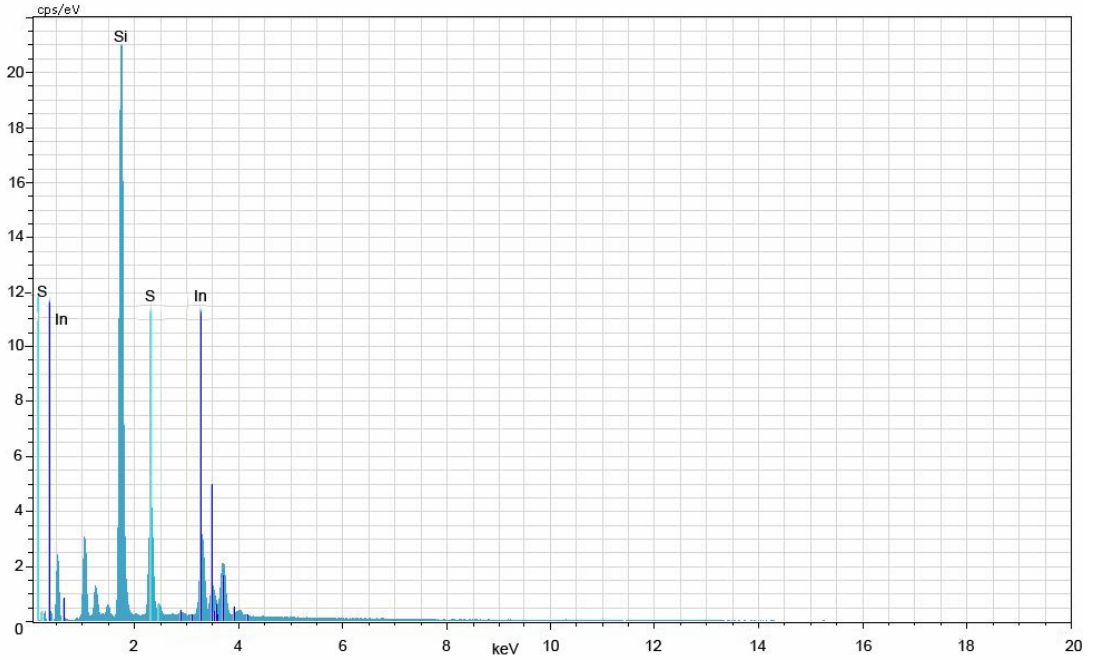
Tavlama sıcaklığı 360 °C’ den 420 °C’ ye çıkarıldığında tanecik boyutları belirgin hale gelmektedir (Şekil 4.28.). Çözeltideki sülfür oranı 5/2 olduğunda Şekil 4.29.’ da görüldüğü gibi film yüzeyinde delikler (pinhole) oluşmaktadır. Öte yandan sülfür oranı 7/2 olduğunda da Şekil 4.30.’ da görüldüğü gibi film yüzeyinde çatlaklar oluşmaktadır.

4.5.3. In₂S₃ ince filmlerin EDX sonuçları

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32.’ de S/In oranları 3/2 ve 5/2 olan InS-1 ve InS-2 çözeltileriyle hazırlanmış ve 420 °C’ de tavllanmış In₂S₃ filmlerinin EDX grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.31. InS-1çözültisi ile elde edilen In_2S_3 filmlerinin EDX sonuçları



Şekil 4.32. InS-2çözültisi ile elde edilen In_2S_3 filmlerinin EDX sonuçları

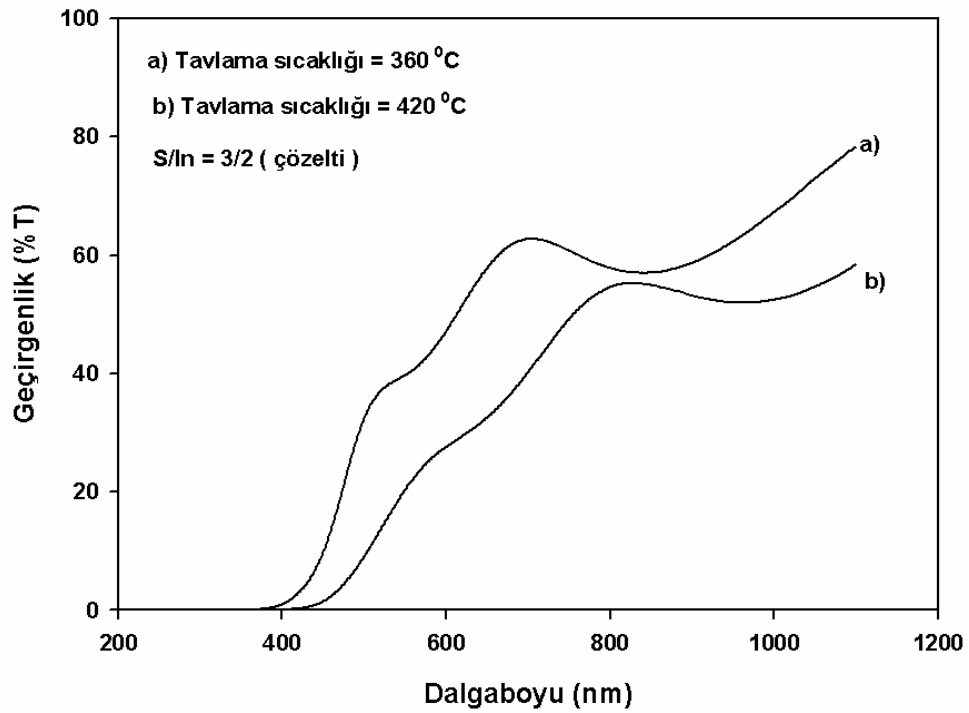
Çizelge 4.5.' de bu çalışmada elde edilen tüm In_2S_3 filmlerin EDX sonuçları verilmiştir. Filmlerdeki S/In oranının sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni filmlerdeki sülfürün yüksek sıcaklıkta daha çok buharlaşmasıdır. Revathi ve ark., (2008) In_2S_3 ile ilgili yapmış olduğu çalışmalarda benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Çizelge 4.5. In_2S_3 filmlerin EDX sonuçları

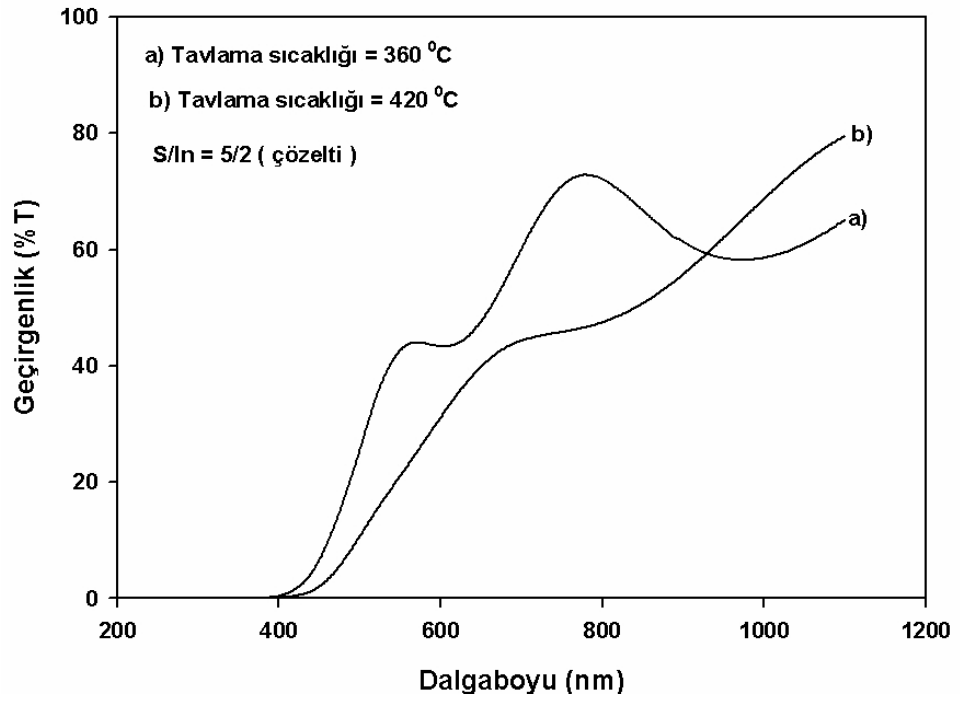
Çözelti	Tavlama sıcaklığı (°C)	S/In (çözelti)	S/In (film)
InS-1	360	3/2	1.23
InS-1	420	3/2	0.85
InS-2	360	5/2	1.18
InS-2	420	5/2	0.93
InS-3	360	7/2	1.35
InS-3	420	7/2	0.87

4.6. In_2S_3 İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

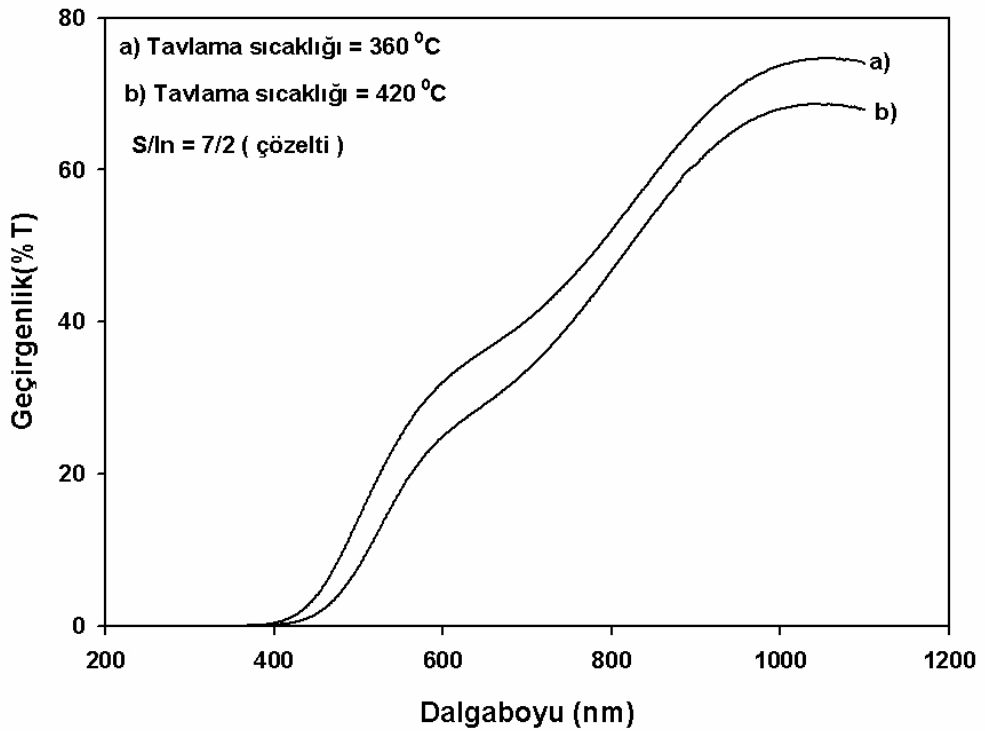
InS-1, InS-2 ve InS-3 çözeltileri ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden 360 °C ve 420 °C' de tavlananların 400 ile 1100 nm aralığındaki optiksel geçirgenlikleri Şekil 4.33., 4.34. ve 4.35.' de görülmektedir.



Şekil 4.33. S/In oranı 3/2 olan çözeltiyle hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) 360 °C ve (b) 420 °C' de tavlananların 400 ve 1100 nm aralığındaki optiksel geçirgenlikleri

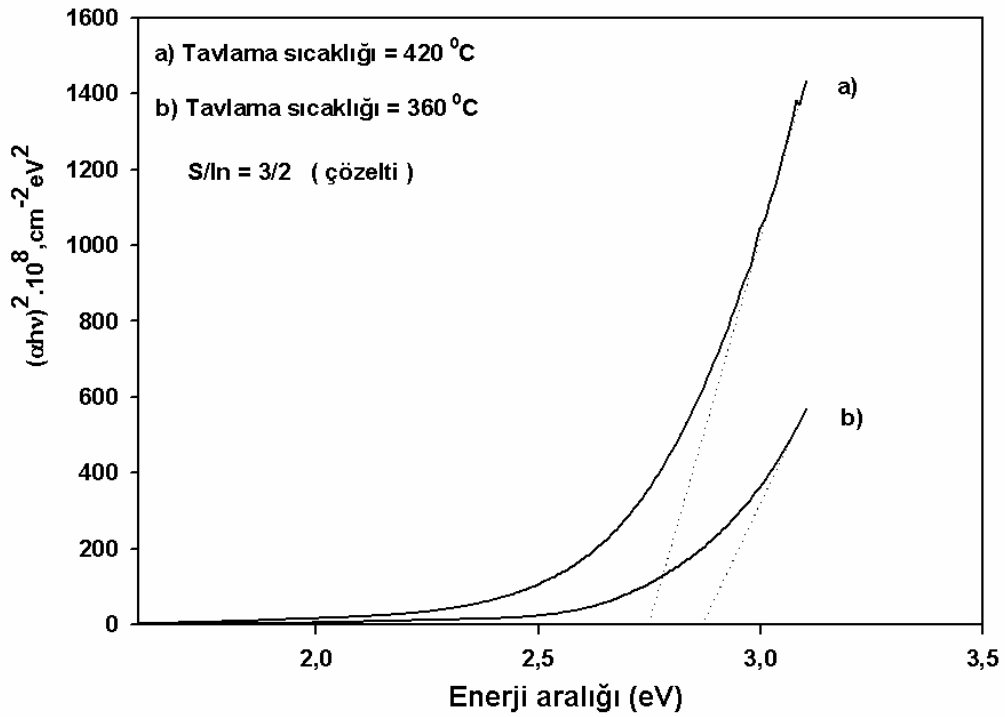


Şekil 4.34. S/In oranı 5/2 olan çözeltiyle hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) 360 °C ve (b) 420 °C' de tavlananların 400 ve 1100 nm aralığındaki optiksel geçirgenlikleri

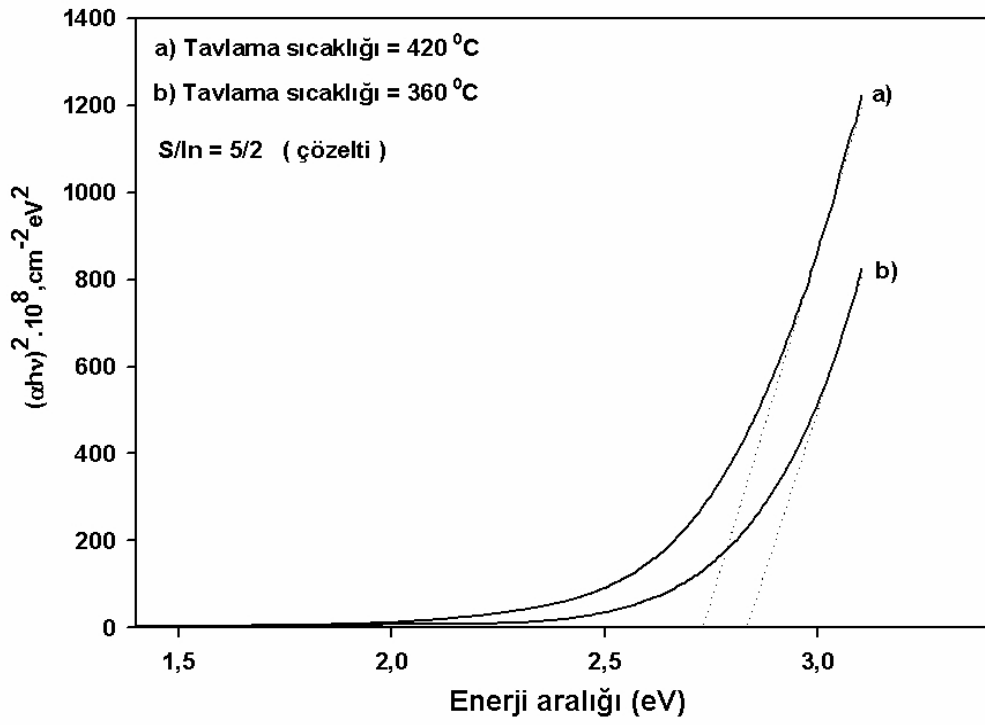


Şekil 4.35. S/In oranı 7/2 olan çözeltiyle hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) 360 °C ve (b) 420 °C' de tavlananların 400 ve 1100 nm aralığındaki optiksel geçirgenlikleri

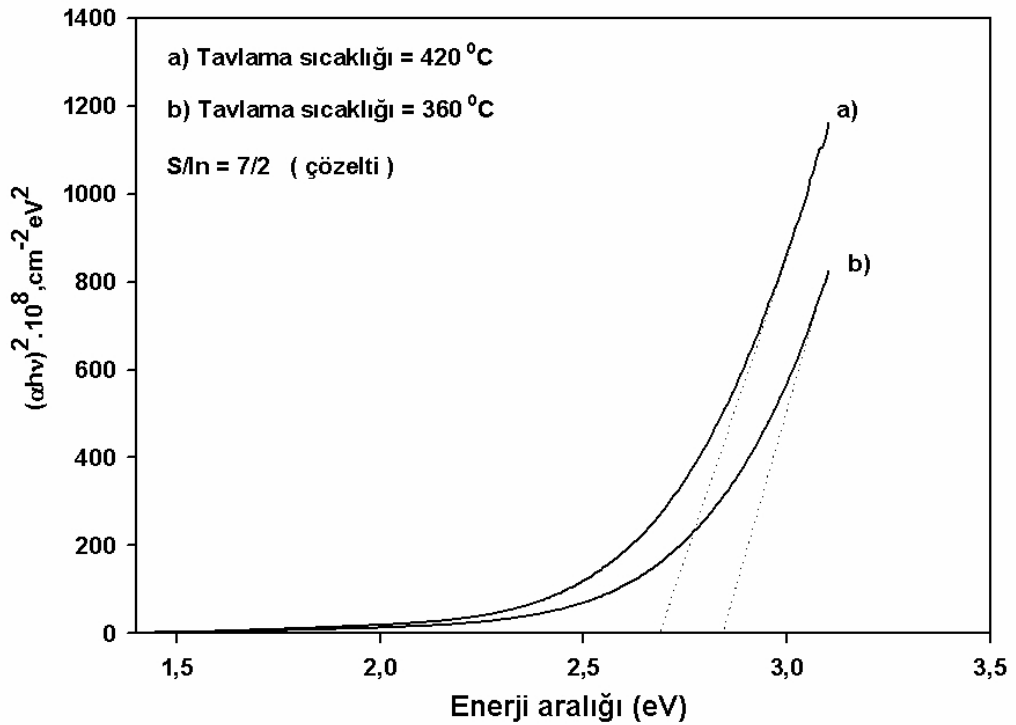
Şekil 4.33., 4.34. ve 4.35.’ de görüldüğü gibi In_2S_3 filmlerin optiksel geçirgenlikleri 400 ile 1000 nm aralığında % 70 civarına çıkmaktadır. Tavlama sıcaklığı $360\text{ }^\circ\text{C}$ ’ den $420\text{ }^\circ\text{C}$ ’ ye çıkarıldığında optiksel geçirgenlikte azalma meydana gelmektedir. Bu sonuç CuInS_2 filmlerinde gözlenen sonuçlarla uyum içerisindedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça tanecik boyutu büyümekte ve buna bağlı olarak geçirgenlik spektrumunda kayma oluşmaktadır (Timoumi ve ark., 2006; John ve ark., 2006). Öte yandan yarıiletkenlerin optiksel bant aralıkları, tanecik boyutunun küçülmesiyle kusurlardan, malzeme içindeki yüklü yabancı atomlardan ve tanecik sınırlarındaki düzensizliklerden etkilenmektedir (Revathi ve ark., 2008). Şekil 4.36., 4.37. ve 4.38.’ de tavlama sıcaklığının çözeltilerdeki her bir S/In oranı için hesaplanmış bant aralıkları grafiği verilmiştir.



Şekil 4.36. InS-1 çözeltisi ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) $360\text{ }^\circ\text{C}$ ve (b) $420\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de tavlananların sıcaklığa bağlı bant aralıkları değişimi



Şekil 4.37. InS-2 çözeltisi ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) $360\text{ }^\circ\text{C}$ ve (b) $420\text{ }^\circ\text{C}$ ' de tavlananların sıcaklığa bağlı optiksel geçirgenlikleri



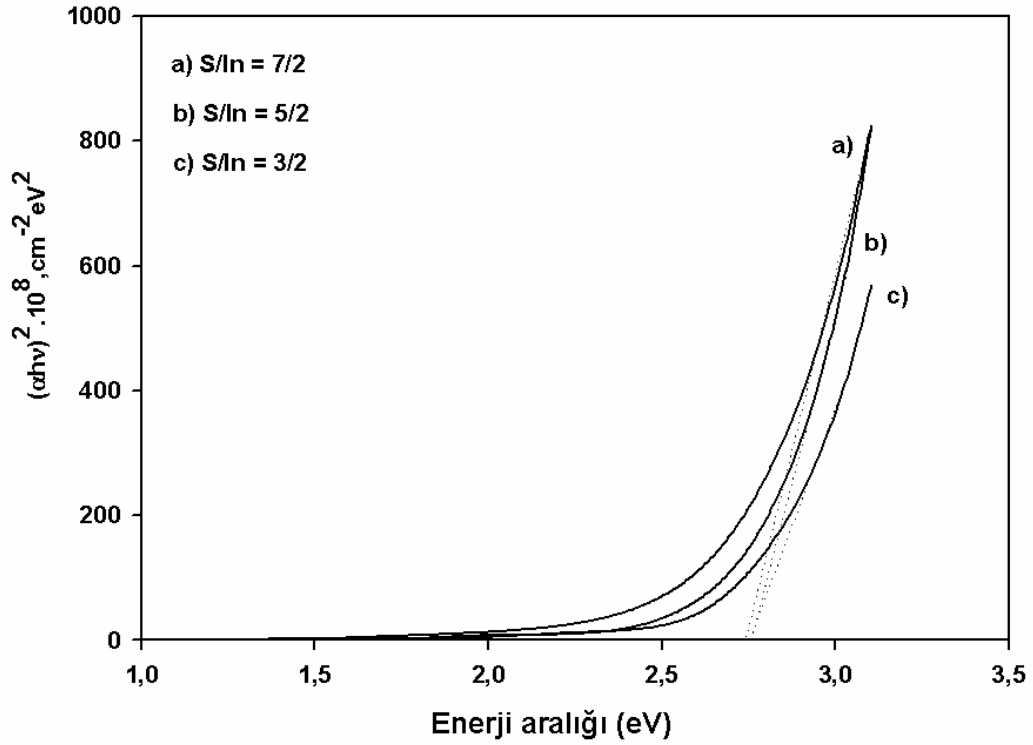
Şekil 4.38. InS-3 çözeltisi ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinden (a) $360\text{ }^\circ\text{C}$ ve (b) $420\text{ }^\circ\text{C}$ ' de tavlananların sıcaklığa bağlı optiksel geçirgenlikleri

In_2S_3 filmleri için elde edilen bant aralıkları Çizelge 4.6.' da görülmektedir. Çizelge 4.6.' da görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı ile birlikte bant aralığında azalma meydana gelmektedir. John ve ark. (2006) benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Çizelge 4.6. In_2S_3 filmlerin bant aralıkları

Çözelti	S/In oranı	Tavlama sıcaklığı (°C)	Bant aralığı (eV)
InS-1	3/2	360	2.87
InS-1	3/2	420	2.74
InS-2	5/2	360	2.83
InS-2	5/2	420	2.73
InS-3	7/2	360	2.83
InS-3	7/2	420	2.69

Şekil 4.39.'da 360 °C' de hazırlanan In_2S_3 filmlerinin bant aralığına çözeltideki S/In oranının etkisi görülmektedir. Şekil 4.39.' da görüldüğü gibi çözeltideki sülfür oranı artırılrsa bile bant aralığında önemli bir değişme olmamaktadır.

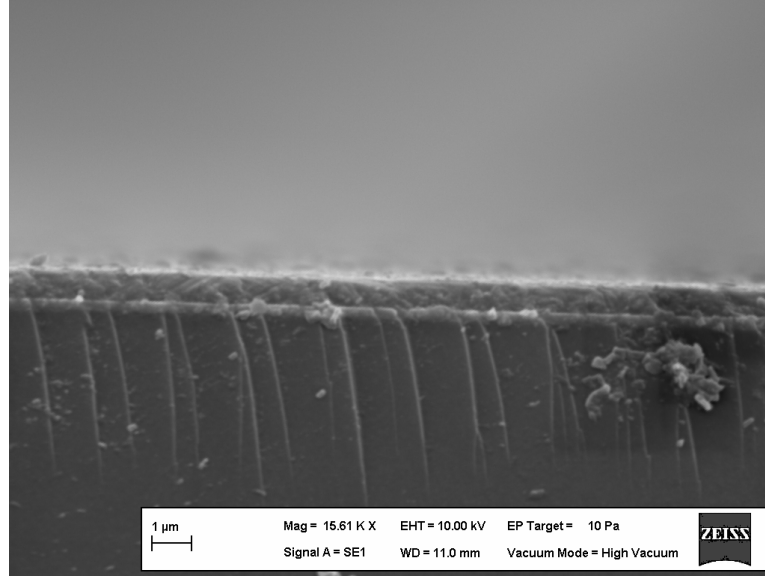


Şekil 4.39. (a) InS-3, (b) InS-2 ve (c) InS-1 çözeltileri ile hazırlanmış In_2S_3 filmlerinin sülfür oranına bağlı optiksel bant aralıkları

4.7. cam/ITO/ n-In₂S₃/ p-CuInS₂/In Heteroeklem Güneş Pili Ölçüm Sonuçları

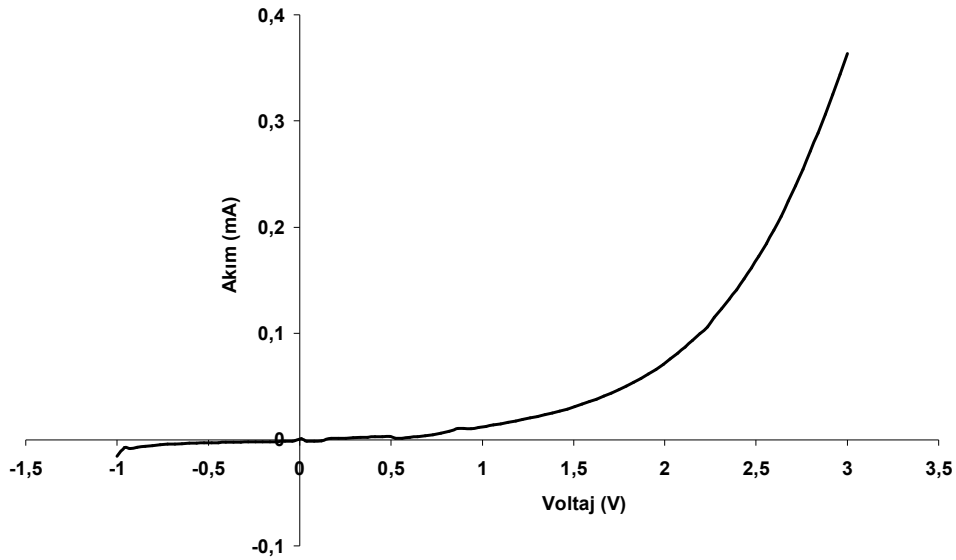
Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle ilk kez elde edilen p-tipi CuInS₂ ve n-tipi In₂S₃ yarıiletkenlerinden yine ilk kez bu yöntemle cam/ITO/n-In₂S₃/p-CuInS₂/In heteroeklem güneş pili üretilmiştir. Güneş pilinin oluşum sırasının materyal metot kısmında verilen Şekil 3.7.' de ki gibi seçilme nedeni, CuInS₂ filmleri üzerine kolayca elektriksel kontak yapabilmektir. Bu çalışmada saydam iletken oksit (ITO) kaplı camlar güneş pili denemelerinde altlık olarak kullanılmıştır. ITO camlar öncelikle izopropanol ile birlikte ultrasonik banyo cihazı ile temizlenmiştir. Daha sonra 70 °C' de dikey fırın içerisinde bekletilerek kurutulmuştur. ITO kaplı cam üzerine bilgisayar kontrollü sol-jel daldırma sisteminde 8 defa InS-1, InS-2 ve InS-3 çözeltileriyle In₂S₃ filmler kaplanmıştır. Fırının sıcaklığı ~ 330 °C olarak ayarlanmıştır. Bu sıcaklığın seçilme nedeni In₂S₃ filmlerinin oksitlenmelerini önlemektir, aksi halde yapılan denemelerde p-n eklem oluşmadığı gözlenmiştir. In₂S₃ kaplandıktan sonra bütün CuInS₂ çözeltileriyle yine aynı sıcaklıkta 12 kez CuInS₂ filmleri kaplanmıştır. Daha sonra, oluşan cam/ITO/In₂S₃/CuInS₂ heteroeklem cihazın literatürden edinilen bilgiler ışığında performansını arttırmak için 300 °C de dikey fırında 5 dakika bekletilmiştir.

Şekil 4.40.' da bu çalışmada elde edilen Cam/ ITO/n-In₂S₃/p-CuInS₂/In heteroeklem güneş pilinin x15000 büyütme ile yandan çekilmiş SEM görüntüsü görülmektedir. Şekil 4.40.' dan görüldüğü gibi cam alttaşın üstündeki ilk tabaka ITO filmine aittir. Daha sonraki yaklaşık 1 µm kalınlığındaki tabaka In₂S₃/CuInS₂ çoklu katmanına aittir. En üstte görünen ince tabaka ise tek kaynaklı termal buharlaştırma cihazı ile buharlaştırdığımız yaklaşık 200 nm kalınlığındaki indiyum metaline aittir.



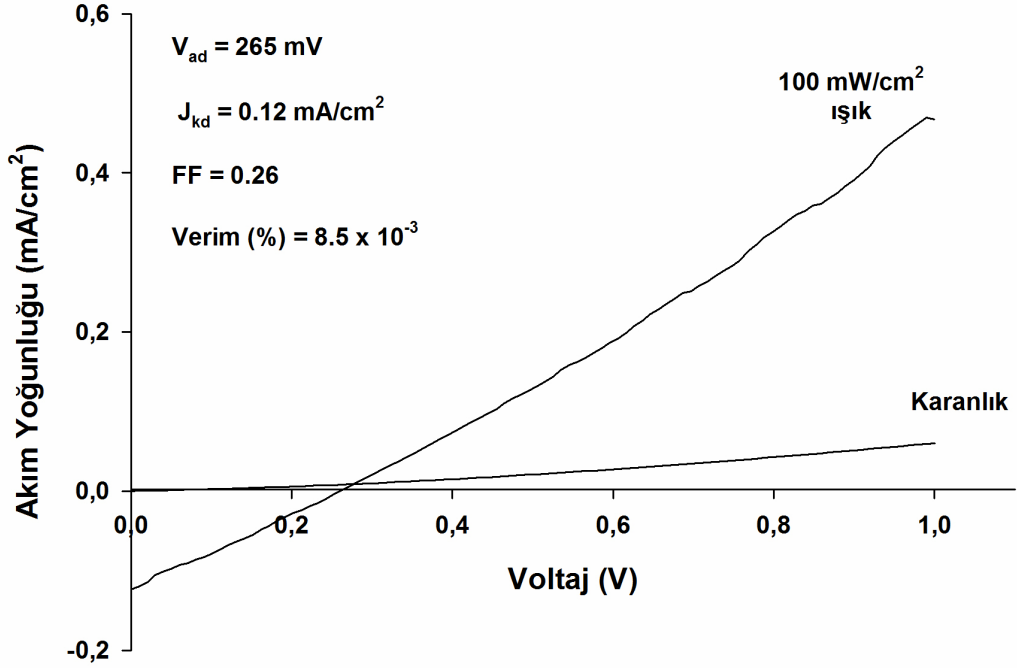
Şekil 4.40. Sol-jel yöntemiyle elde edilen cam/ ITO/n-In₂S₃/p-CuInS₂/In heteroeklem güneş pilinin yandan çekilmiş SEM görüntüsü

Şekil 4.41.' de bu yöntemle Cis-2 ve InS-2 çözeltileriyle ilk kez olarak elde edilmiş bir güneş pilinin karanlık ortamda -1 ile + 3 volt gerilim aralığında ölçülmüş I-V karakteristik eğrisi görülmektedir. Şekil 4.41.' deki grafik elde edilen güneş pilinin karanlık ortamda bir p-n diyot özelliğe olduğunu göstermektedir. Literatürden edindiğimiz bilgilere göre bu yöntemle ilk kez bir p-n diyot gerçekleştirilmiştir.

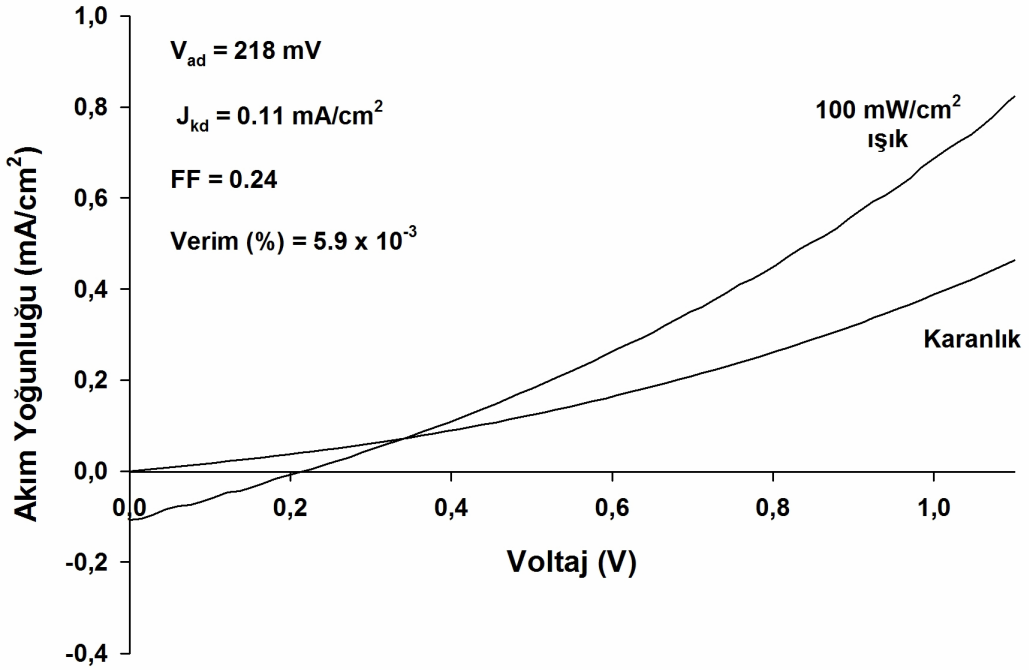


Şekil 4.41. Sol-jel yöntemiyle elde edilen cam/ ITO/n-In₂S₃/p-CuInS₂/In heteroeklem güneş pilinin karanlık ortamdaki I-V eğrisi

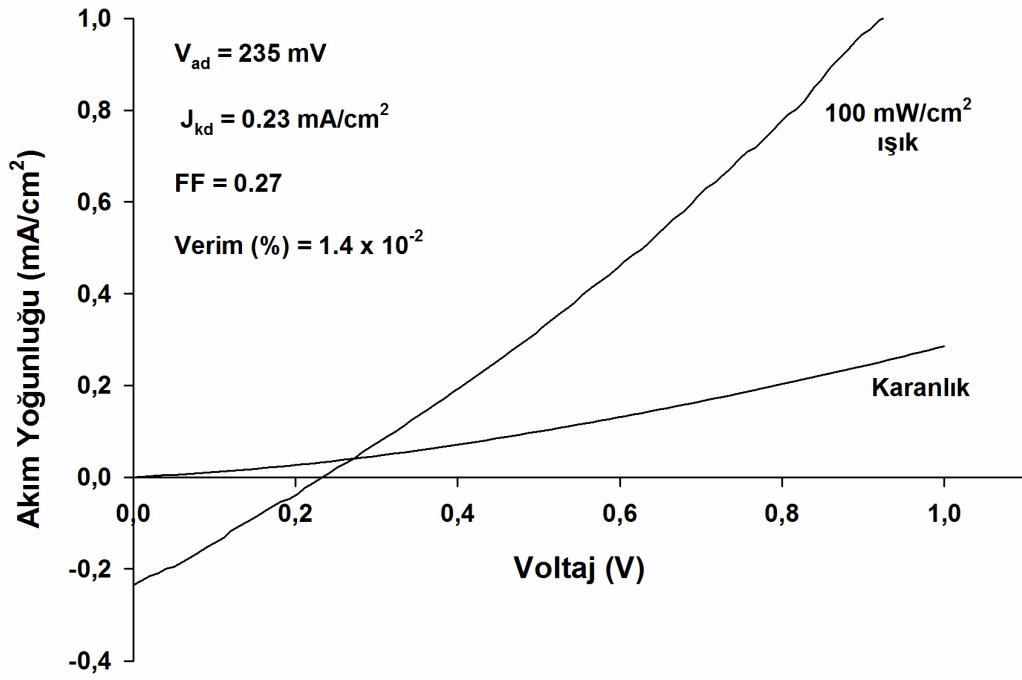
Öte yandan Şekil 4.42., 4.43., 4.44. ve 4.45.' de bu yöntemle hazırlanan bazı güneş pillerinin karanlık ve aydınlık ortamdaki I-V grafikleri verilmiştir.



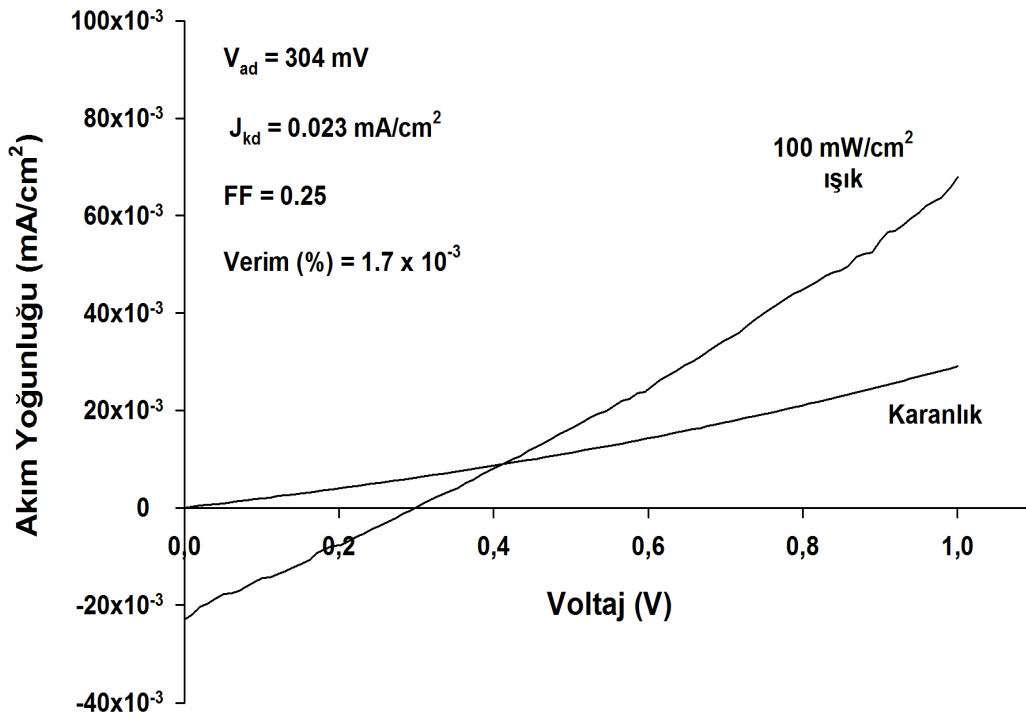
Şekil 4.42. 8 kez InS-2 çözeltisi ile ve 12 kez Cis-2 çözeltisi ile kaplı güneş pilinin I-V eğrisi



Şekil 4.43. 8 kez InS-2 çözeltisi ile ve 12 kez Cis-6 çözeltisi ile kaplı güneş pilinin I-V eğrisi



Şekil 4.44. 8 kez InS-2 çözeltisi ile, 4 kez Cis-2 ve 8 kez Cis-6 çözeltisi ile kaplı güneş pilinin I-V eğrisi



Şekil 4.45. 8 kez InS-1 çözeltisi ile, 12 kez Cis-2 çözeltisi ile kaplı güneş pilinin I-V eğrisi

Yapılan denemeler sonucunda en yüksek verim (%) 1.4×10^{-2} olarak InS-2, Cis-2 ve Cis-6 çözeltileriyle elde edilen güneş pilinde gözlenmiştir (Şekil 4.44.). Bu örnekte önce S/In oranı 5/2 olan InS-2 çözeltisi ile 8 kez In_2S_3 kaplanmış ve sonra bakır oranı 1 ve sülfür oranı 4 olan Cis-2 çözeltisi ile 4 kez CuInS_2 kaplanmıştır. Daha sonra bu kaplamaların üzerine bakır oranı 1.25 ve sülfür oranı 6 olan Cis-6 çözeltisi ile 8 kez CuInS_2 filmi kaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen güneş pilinin verimliliği daha yüksek olmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü bakır oranı 1.25 ve sülfür oranı 6 olan Cis-6 çözeltileriyle elde edilen CuInS_2 filmlerin XRD ve SEM sonuçları bu filmlerin en büyük tanecik boyutlu olduklarını göstermiştir. Ayrıca bakır oranı 1.25 ve sülfür oranı 6 olan Cis-6 çözeltileriyle elde edilen filmlerin yüzey yapılarında çatlak görünmemiştir.

Şekil 4.42., 4.43., 4.44. ve 4.45.' de görüldüğü gibi, elde edilen güneş pillerinin açık devre voltajları ~ 250 mV civarındadır. Bu sonuç diğer yöntemlerle elde edilen güneş pilleri ile uyum içerisindedir (Krunks ve ark., 2010; Sebastian ve ark., 2009). Bu yöntemle elde edilen güneş pillerinin açık devre voltajları yüksek olmasına rağmen kısa devre akım yoğunlukları 10^{-1} mA/cm² mertebesinde. Kısa devre akım yoğunluğunun düşük olması güneş pilinin verimliliğini düşürmektedir. Bunun nedeni devrenin yüksek seri dirence sahip olmasıdır. Benzer sonuçlar diğer yöntemlerle de elde edilmiştir (Valdes ve ark., 2010; Sebastian ve ark., 2009). Ayrıca düşük verimin bir başka nedeni de p-n eklem bölgesindeki yeniden birleşimler (recombination) olabilir. Diğer bir etken de dolum faktörüdür (FF). Dolum faktörü elde edilen güneş pilinin kalitesini göstermektedir. Dolum faktörü bu tür filmlerden elde edilen güneş pilleri için 0.22 ile 0.33 arasında değişmektedir (Valdes ve ark., 2010; John ve ark., 2005). Öte yandan CuInS_2 ve In_2S_3 filmlerinin kalınlığı da bu tür güneş pillerinde önemli bir etkidir. John ve ark., (2005) püskürtme (spray pyrolysis) yöntemiyle elde ettikleri ITO/ CuInS_2 / In_2S_3 /Ag güneş pillerinde CuInS_2 ve In_2S_3 filmler için kaplama kalınlığı sırasıyla $0.6\mu\text{m}$ ve $0.5\mu\text{m}$ olduğunda verim % 2.65 olmaktadır. Kaplama kalınlıkları CuInS_2 ve In_2S_3 filmler için sırasıyla $1.1\mu\text{m}$ ve $0.5\mu\text{m}$ olduğunda ise verim % 5.87 olmaktadır. Son olarak kaplama kalınlıklarını CuInS_2 ve In_2S_3 filmler için $0.6\mu\text{m}$ ve $0.85\mu\text{m}$ yaptıklarında ise % 9.5 verim elde etmişlerdir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

1. Bu tez çalışmasında sol-jel daldırma yöntemiyle ilk kez CuInS_2 ve In_2S_3 ince filmleri üretilmiştir. Bu filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.
2. Sol-jel daldırma yöntemiyle elde edilen CuInS_2 ve In_2S_3 filmlerinin ITO kaplı cam üzerine kaplanması ile ilk kez cam/ITO/n- In_2S_3 /p- CuInS_2 /In heteroeklem güneş pili üretilebileceği gösterilmiştir.
3. Yapılan deneyler sonucunda CuInS_2 filmlerinin oluşma sıcaklıklarının $380\text{ }^\circ\text{C}$ ve üzeri olduğu anlaşılmaktadır. En iyi tavlama sıcaklığı argon ortamında $460\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. $380\text{ }^\circ\text{C}$ ve $460\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki XRD sonuçlarına göre elde edilen CuInS_2 filmleri tetragonal yapıda kristalleşmektedirler.
4. XRD ve SEM sonuçlarına göre tavlama sıcaklığı arttırıldığında tanecik boyutları artmaktadır. Cu/In oranı 0.75, 1 ve 1.25 olan örneklerin tümünde CuInS_2 fazı ile birlikte $2\theta = 30.58^\circ$ de In_2O_3 fazına ait (222) piki gözlenmiştir. In_2O_3 fazına ait (222) pik şiddeti Cu/In oranı 1.25 olan filmler için en düşüktür. Oluşan bu yabancı faz CuInS_2 filmlerinin optiksel özelliklerini görünür bölgede etkilemektedir.
5. EDX sonuçlarına göre çözeltideki Cu/In oranı 0.75 ve 1 olan filmlerin indiyumca zengin oldukları anlaşılmıştır. İndiyum fazlalığı olan bu filmlerde In_2O_3 fazının oluşması beklenen bir sonuçtur. Öte yandan tavlama sıcaklığı yükseldikçe filmlerdeki sülfür oranı sülfürün yüksek buhar basıncından dolayı azalmaktadır. Bu durumda filmlerin oksitlenmesine neden olduğu anlaşılmıştır.

6. Cu/In oranı 0.75' den 1.25' e çıkarıldığında kristalleşmenin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte çözeltilerdeki S/In oranının artırılmasıyla Cu/In oranı 0.75 ve 1 olan filmlerde kristalleşmenin azaldığı gözlenmiştir. Cu/In oranı 1.25 olan çözeltilerden elde edilmiş filmlerde ise S/In oranı 6 olduğunda tanecik boyutları en yüksek seviyede olmaktadır.

7. Çözeltideki bakır oranı (Cu/In) 1.25 iken çözeltideki sülfür oranı ve tavlama sıcaklığı değiştirilse bile filmlerdeki S/(In + Cu) oranı yaklaşık olarak sabit kalmaktadır.

8. CuInS₂ ile ilgili yapılan optiksel ölçümler bant aralıklarının 1.30 ile 1.44 eV arasında değiştiğini göstermektedir. Tavlama sıcaklığı, Cu/In ve S/In oranı optiksel geçirgenliğe ve bant aralığına etki etmektedir. Tavlama sıcaklığı ve Cu/In oranı arttıkça kristalleşmeye bağlı olarak bant aralığının küçüldüğü gözlenmiştir. Bununla birlikte Cu/In oranı 0.75 ve 1 olan çözeltilerden elde edilmiş filmlerde S/In oranı arttıkça bant aralığı artmaktadır.

9. Dört nokta yöntemiyle yapılan ölçümler sonucunda CuInS₂ filmlerin özdirençlerinin tavlama sıcaklığına, Cu/In ve S/In oranına bağlı olarak 10⁻² ile 10³ Ωcm aralığında değiştiği gözlenmiştir. Termoelektriksel ölçümler sonucuna göre ise Cu/In oranı 0.75 olan bazı filmler n-tipi, diğer filmler ise p-tipi özellik göstermişlerdir. Elipsometre ile yapılan ölçümler sonucunda 8 kez kaplı CuInS₂ filmlerinin kalınlıkları ortalama 850 nm' dir.

10. 360 °C ve 420 °C' de tavlanan In₂S₃ filmlerinin XRD sonuçlarına göre elde edilen filmler β fazında ve tetragonal yapıda kristalleşmektedirler. Yapılan deneyler sonucunda bu tür filmlerin tavlama sıcaklığının 360 °C' den itibaren olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklığın üstünde yapılan tavlama işlemlerinin kristalleşmeye önemli bir etkisi olmamıştır.

11. In₂S₃ filmlerin tanecik boyutları SEM görüntülerinden ve XRD pik şiddetlerinden de anlaşılacağı gibi 10 nm' den küçüktür. Çözeltideki sülfür oranı

arttırıldıkça film yüzeylerinde çatlaklar oluşmaktadır. Optiksel ölçümler sonucunda In_2S_3 filmlerinin bant aralıklarının 2.69 -2.87 eV aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bant aralığı bu tür filmler için sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Fakat sülfür oranının bant aralığına önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Yapılan termoelektriksel ölçümler In_2S_3 filmlerin n-tipi özellikte olduğunu göstermiştir. 8 kez kaplı bu filmlerin kalınlıkları ~ 700 nm civarındadır.

12. Bu çalışmada Cu/In ve S/In oranlarına bağlı olarak toplam 9 grup CuInS_2 ve 3 grup In_2S_3 çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerle elde edilen filmler ve sonuçları göz önünde bulundurularak cam/ITO/n- In_2S_3 /p- CuInS_2 /In heteroeklem güneş pili denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma süresinde başlangıçta alttaş olarak çelik ve molibden şeritler güneş pili denemelerinde kullanılmıştır. Çelik ve molibden alttaş olarak seçildiğinde önce CuInS_2 ' nin kaplanması gerekir. Daha sonra da In_2S_3 kaplanmalıdır. Bu şekilde yapılan denemeler sonucunda ışığa hassas güneş pilleri gözlenmiştir. Fakat In_2S_3 filmi üzerine omik kontak olarak Al:ZnO veya ITO gibi saydam iletken bir tabakanın kaplanması gerekir. Bu tabakalar bilindiği gibi sol-jel yöntemi dahil olmak üzere bir çok yöntemle yapılabilir. Sol-jel yöntemiyle yapılan Al:ZnO ve ITO filmlerin oluşum sıcaklıkları genellikle > 450 °C' dir. Bu da güneş pilinin p-n yapısını bozabilecek bir sıcaklıktır. Bu nedenle bu çalışmada cam/ITO/n- In_2S_3 /p- CuInS_2 /In şeklinde bir güneş pili tasarlanmıştır. Tüm çözeltilerle yapılan denemeler sonucunda elde edilen güneş pillerinin bazılarının omik özellikte bazılarının da p-n diyot özellikte olduğu gözlenmiştir. Omik özellik gösteren güneş pili örneklerinde yüzeyde çatlaklar ve delikler olduğu gözlenmiştir. Bu çatlaklar veya delikler en son katmandaki indiyumun buharlaştırılması sırasında en alt tabaka olan ITO film ile kısa devre yapmasına neden olmaktadır. Bu sonuç daha çok Cu/In oranı 1' den küçük CuInS_2 ve S/In oranı 5/2' den büyük In_2S_3 filmleri ile elde edilen güneş pillerinde gözlenmiştir. Öte yandan bakır oranı 1 ve 1.25 olan filmlerden ve sülfür oranı özellikle 5/2 olan filmlerden elde edilen güneş pillerinin diyot özellik göstermektedir.

13. Bu çalışmada elde edilen en yüksek verim $\% 1.4 \times 10^{-2}$ olarak bakır oranı 1 ve 1.25 olan CuInS_2 filmlerinin üst üste kaplanması ile elde edilmiştir. Bu güneş pili

için açık devre voltajı (V_{ad}) 235 mV, kısa devre akım yoğunluğu (J_{kd}) 0.23 mA/cm^2 ve doluluk faktörü (FF) 0.27 olarak hesaplanmıştır. Bakır oranı 1 olan CuInS_2 filmlerle elde edilen güneş pillerinde akım daha düşük olmaktadır. Bununla birlikte bakır oranı 1.25 olan filmlerle elde edilen güneş pillerinde ise pilin iç direnci düşmektedir fakat buna bağlı olarak ta açık devre voltajının da düştüğü gözlenmiştir. Bakır oranı 1 olan filmlerde açık devre voltajı daha yüksek olmaktadır. Açık devre voltajını yüksek tutmak ve akım değerini arttırmak için önce bakır oranı 1 ve sonra 1.25 olan filmler üst üste kaplanmıştır. Bu şekilde alt katmanda In_2S_3 ile p-n eklem yapabilecek yüksek dirençli bir CuInS_2 ve bunun üstüne de akımın geçmesine kolaylık sağlayacak düşük dirençli bir CuInS_2 filmi oluşmaktadır.

14. Yapılan literatür taramasında bu tür filmlerden elde edilmiş güneş pillerinin en son aşamada $300 \text{ }^\circ\text{C}$ gibi bir sıcaklıkta açık hava ortamında tavlansının güneş pili verimine katkıda bulunduğu anlaşılmıştır. Bu amaçla bu çalışmada elde edilen güneş pilleri de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta dikey fırın içerisinde 5 dk bekletilmiş, verimliliklerinde ve diyot özelliklerinde artış gözlenmiştir.

15. Bütün bu çalışmalar sonucunda bu yöntemle güneş pili üretilebileceği gösterilmiştir. Elde edilen güneş pillerinin verimlilikleri arttırılarak gelecekte düşük maliyetli güneş pili üretimi mümkün olabilir.

5.2. Öneriler

Yaklaşık beş yıllık bir çalışma sonucu güneş pili alanında elde edilen deneyimler ışığında şu önerilerde bulunabilir.

1. Yapılan ölçümler sonucunda filmlerdeki element oranları filmlerin birçok fiziksel özelliğine etki etmektedir. Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak nitrat kökenli tuzlar kullanılmıştır. Oysaki sol-jel yönteminde başlangıç malzemesinin türü çok önemlidir. Bu yüzden asetatlı, izopropoksitli ve kloritli başlangıç malzemeleri denenmelidir.

2. Sol-jel yönteminde çözeltilerin pH değeri filmlerin oluşum sırasında yüzeye kaplanma özelliklerini önemli bir ölçüde etkilemektedir. Mutlu ve ark. 2000, sol-jel yöntemiyle yapmış oldukları farklı çalışmalarda pH değerinin filmler üzerinde ki önemini vurgulamışlardır. Bu bağlamda CuInS_2 ve In_2S_3 filmleri için de farklı pH değerlere sahip çözeltiler yapılarak güneş pili denemeleri yapılabilir.
3. Sonuç kısmında belirtildiği gibi başlangıçta alıtış olarak paslanmaz çelik ve molibden kullanılmıştır. Bundan vazgeçilme nedeni en üst tabakada oluşturulacak saydam iletken filmidir. Yine metal levhalar üzerine $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ şeklinde kaplamalar yapılarak ve en üst tabakaya magnetron sputter yöntemiyle Al:ZnO veya ITO kaplanarak güneş pilleri denenebilir. Bu şekilde daha yüksek verimlilikte güneş pili elde edilebilir.
4. Altlık olarak magnetron sputter ile kaplanmış ITO kaplı cam kullanılmıştır. Sol-jel yöntemiyle ITO kaplı cam üretilmesi mümkündür. Sol-jel ile yapılmış ITO camlar üzerine güneş pili denemeleri yapılabilir.
5. Bu yöntemle elde edilen filmler sülfür ortamında tavlansak, sülfür ortamının etkileri incelenebilir.
6. Literatür taramasına göre bu tür filmlerden elde edilmiş güneş pillerinin verimine kaplama kalınlığının önemli etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Bu yöntemle farklı kalınlıklarda soğurucular ve ara katmanlar elde edilerek güneş pilinin verimine etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- ADAMS W. G., and DAY R. E., 1876. The Action of Light on Selenium. Proc. R. Soc., 25:113-117.
- AGBO, P.E., NNABUCHI, M. N., 2011. Core-Shell TiO₂/ZnO Thin Film: Preparation, Characterization and Effect of Temperature on Some Selected Properties. Chalcogenide Letters, 8: 273 - 282
- AKAKI, Y., NOMOTO, K., NAKAMURA, S., YOSHITAKE, T., and YOSHINO, K., 2008. Effect of H₂S annealing for CuInS₂ thin films prepared by a vacuum evaporation method. Journal of Physics: Conference Series, 100 : 1-4
- ALFEROV, ZH. I., ANDREEV, V. M., KAGAN, M. B., PROTASOV, I. I., and TROFIM, V. G., 1971. Solar-Energy Converters Based on p-n Al_xGa_{12x}As-GaAs Heterojunctions, Sov. Phys. Semicond., 4: 2047.
- ASOGWA, P.U., EZUGWU, S.C., EZEMA, F.I., 2010. Variation of optical and solid state properties with post deposition annealing in PVA-Capped MnO₂ thin films. Superficies y Vacio. 23: 18-22
- BARREAU, N., 2009. Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics. Solar Energy, 83: 363–371
- BECQUEREL, A.E., 1839. Memoire Sur Les Effets Électriques Produits Sous l'influence Des Rayons Solaires. C.R.Acad.Sci., 9: 561 – 567.
- BERGMANN, L., 1931. Uber eine neue Selen- Sperrschicht Photozelle, Physikalische Zeitschrift, 32: 286.
- BIHRI, H., ABD-LEFDIL, M., 1999. Effect of an initially sulphur-rich sprayed solution on CuInS₂ thin Films. Thin Solid Films, 354: 5-8
- BONNET, D., 2001. Cadmium Telluride Solar Cells. Clean Electricity from Photovoltaics, Series on Photoconversion of Solar Energy, 1: 245–269.
- BOLLERO, A., TRIGO, J.F., HERRERO, J., GUTIÉRREZ, M.T., 2009. Simplified modulated evaporation process for the production of CuInS₂ films with reduced substrate temperatures. Thin Solid Films, 517: 2167–2170.
- BOUZOUITA , H., BOUGUILA, N., DHOUIB, A., 1999. Spray pyrolysis of CuInS₂. Renewable Energy, 17 (1): 85-93.
- BRAUNGER, D., HARISKOS, D., WALTER T., and SCHOCK H.W., 1996. An 11.4% efficient polycrystalline thin film solar cell based on CuInS₂ with a Cd-free buffer layer. Solar Energy Materials and Solar Cells, 40 (2): 97-102
- BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., 1990. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc, Boston, s462.
- CELIK, E., MUTLU, I.H. and HASCICEK, Y.S., 2002. Method of Applying High Temperature Compatible Insulation to Superconductors, US Patent No : US 6,387,852 B1 Date of Patent : May, 14
- CHAPARRO, A.M., MAFFIOTTE, C., GUTIÉRREZ, M.T., HERRERO, J., KLAER, J., SIEMER, K., BRÄUNIG, D., 2001. Characterisation of CuInS₂/ZnSe junctions by XPS and electroreflectance. Thin Solid Films, 387: 104-107.

- CHAPARRO, A.M., GUTIÉRREZ, M.T., HERRERO, J., KLAER, J., ROMERO, M.J., AL-JASSIM, M.M., 2002. Characterisation of CuInS₂/ Zn(Se,O)/ZnO solar cells as a function of Zn(Se,O) buffer deposition kinetics in a chemical bath. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 10: 465.
- CHEN, Y., HE, X., ZHAO, X., SONG, M., GU, X., 2007. Preparation and Characterization of Copper Indium Disulfide Films by Facile Chemical Method. *Materials Science and Engineering : B*, 39: 88- 94.
- CUI, F., WANG, L., XI, Z., SUN, Y., YANG, D., 2009. Fabrication and characterization of CuInS₂ films by chemical bath deposition in acid conditions. *J Mater sci: Mater Electron*, 20 : 609–613.
- CULLITY, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*. 2nd Edition, Addison Wesley, 1978.
- ENNAOUI, A., WEBER, M., SCHEER, R., LEWERENZ, H.J., 1998. Chemical-bath ZnO buffer layer for CuInS₂ thin-film solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 54: 277-286.
- FRITTS C.E., 1883. On a New Form of Selenium Photocell *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.*, 33 : 97.
- GORDILLO, G., CALDERÓN, C., 2003. CIS thin film solar cells with evaporated InSe buffer layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 77: 163-173.
- GOUDARZI A., AVAL, G.M., SAHRAEI, R., AHMADPOOR, H., 2008. Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells. *Thin Solid Films*, 516: 4953–4957.
- GRÄTZEL, M., 1995. Low Cost and Efficient Photovoltaic Conversion by Nanocrystalline Solar Cells. *Proc. Indian Acad. Sci.*,107(6): 607-619.
- HALLS, J.J.M., FRIEND, R.H., 2001. *Organic Photovoltaic Devices. Clean Electricity from Photovoltaics, Series on Photoconversion of Solar Energy*, 1: 377–432.
- HARRIS, J.D., BANGER, K.K., SCHEIMAN, D.A., SMITH, M.A., JIN, M., HEPP, A.F., 2003. Characterization of CuInS₂ films prepared by atmospheric pressure spray chemical vapor deposition. *Materials Science and Engineering B*, 98 (2): 150-155.
- HIIBNER, A., HAMPE, C., ABERLE, A. G., 1997. A simple fabrication process for 20% efficient silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46: 67-77
- HOU, X., CHOY, K-L., 2005. Synthesis and characteristics of CuInS₂ films for photovoltaic application. *Thin Solid Films*, 480-481: 13-18
- JACKSON, P., HARISKOS, D., LOTTER, E., PAETEL, S., WUERZ, R., MENNER, R., WISCHMANN, W., and POWALLA, M., 2011. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*
- JEONG, W.J., PARK, G.C., CHUNG, H.D., 2003. Structural and Optical Properties of CuInS₂ Thin Films Fabricated by Electron-Beam Evaporation, *Transaction on Electrical and Electronic Materials*, 4 (1): 7-10.
- JOHN, T.T., SUDHA KARTHA, C., VIJAYAKUMAR, K.P., KASHIWABA, Y., ABE, T., 2004. *International Conference on the Physics, Chemistry and Engineering of Solar Cells Badajoz, Spain.*

- JOHN, T.T., KARTHA, C.S., VIJAYAKUMAR, K. P., ABE, T. KASHIWABA, Y., 2004. Proc. of the 12th International Conference on Solid Films and Surfaces, 101.
- JOHN, T.T., MATHEW, M., KARTHA C.S., VIJAYAKUMAR K.P., ABE T., KASHIWABA Y., 2005. CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 89 (1): 27-36.
- JOHN, T.T., KARTHAA, C.S., VIJAYAKUMARA, K.P., ABEB, T., KASHIWABAB Y., 2006. Spray pyrolyzed β -In₂S₃ thin films: Effect of postdeposition annealing. Vacuum, 80: 870–875.
- KEMELL, M., RITALA, M., LESKELÄ, M., 2005. Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 30 (1): 1 - 31
- KLAER. J., KLENK, R., SCHOCK, H.W., 2007. Progress in the development of CuInS₂ based mini-modules. Thin Solid Films, 515: 5929–5933.
- KLENK, R., BLIESKE, U., DIETERLE, V., ELLMER, K., FIECHTER, S., HENGEL, I., JÄGER-WALDAU, A., KAMPSCHULTE, T., KAUFMANN, C.H., KLAER, J., LUX-STEINER, M.C.H., BRAUNGER, D., HARISKOS. D., RUCKH. M., SCHOCK, H.W., 1997. Properties of CuInS₂ thin films grown by a two-step process without H₂S. Solar Energy Materials and Solar Cells, 49:349–356.
- KRUNKS, M., BIJAKINA, O., MIKLI, V., REBANE, H., VAREMA, T., ALTOSAAR, M., MELLIKOV, E., 2001. Sprayed CuInS₂ thin films for solar cells: The effect of solution composition and post-deposition treatments. Solar Energy Materials and Solar Cells, 69: 93–98.
- KRUNKS, M., BIJAKINAA, O., VAREMAA, T., MIKLIB, V., MELLIKOVA, E., 1999. Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ films. Thin Solid Films, 338: 125 – 130.
- KUPHALDT, T. R., 2009. Lessons In Electric Circuits, Volume III - Semiconductors
- LEE,D., JUNHOKIM, N., 2011. Deposition of CuInS₂ films by electrostatic field assisted ultrasonic spraypyrolysis. Solar Energy Materials & Solar Cells, 95: 245–249.
- LEWERENZ,H.J., 2004. Development of copperindiumdisulfide into a solar material Solar Energy Materials and Solar Cells, 83 (4) : 395-407
- LIU, F., LAI, Y., LIU, J., WANG, B., KUANG, S., ZHANG, Z., LI, J., LIU, Y., 2010. Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature. Journal of Alloys and Compounds, 493: 305–308.
- LUQUE, A., HEGEDUS, S., 2003, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, USA,1179s.
- LUX-STEINER M.C.H., ENNAOUI, A., FISCHER CH.H., JÄGER-WALDAU, A., KLAER, J., KLENK, R., KÖNENKAMP, R., MATTHES, TH., SCHEER, R., SIEBENTRITT, S., WEIDINGER, A., 2000. Processes for chalcopyrite-based solar cells. Thin Solid Films, 361:533–539.
- MAHENDRAN, A.C., SURIYANARAYANAN, N., 2010. Effect of temperature on structural,optical and photoluminescence properties of polycrystalline CuInS₂ thin films prepared by spraypyrolysis. Physica B, 405: 2009–2013.

- MARKVART, T., 2003, Practical Handbook of Photovoltaics, USA, 1015s.
- MAURICIO, O., MORALES-ACEVEDO, A., 1998. Characterization of CuInS₂ thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 330: 96-101.
- MOBARAK, M., SHABAN, H.T., ELHADY, A.F., 2008. Electrical and thermoelectric properties of CuInS₂ single crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 109 : 287-290
- MUTLU, I.H., CELIK, E., RAMAZANOGLU, M.K., AKIN, Y., and HASCICEK, Y.S., 2000. Non-Vacuum YBCO Films on Buffer Layered Ni Tapes: Processing, Growth and Properties. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 10 (1) : 1154-1157.
- NIX, F.C., and TREPTWO, A.W., 1939. A Thallous Sulphide Photo EMF Cell, *Journal Opt. Society of America*, 29: 457.
- NAGHAVI, N., SPIERING, S., POWALLA, M., CAVANA, B., LINCOT, D., 2003. High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD). *Prog. Photovolt. Res. and Appl.*, 11: 437-443.
- NAGHAVI, N., HENRIQUEZ, R., LAPTEV, V., LINCOT, D., 2004. Growth studies and characterisation of In₂S₃ thin films deposited by atomic layer deposition (ALD). *Appl. Surf. Sci.*, 222:65–73.
- NANU, M., REIJNEN, L., MEESTER, B., GOOSSENS, A., SCHOONMAN, J., 2003. CuInS₂–TiO₂ heterojunctions solar cells obtained by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 431:492–496.
- NEAMEN, A. D., 2003. *Semiconductor Physics and Devices*, McGraw-Hill, University of New Mexico
- NEISSER, A., 2001. Gallium as an Isovalent Substitution in CuInS₂ Absorber Layers for Photovoltaic Applications. *Doktora Tezi*. Hahn-Meitner-Institut, Berlin
- OGAWA, Y., JÄGER-WALDAU, A., HASHIMOTO, Y., ITO, K., 1994. In₂O₃/CdS/CuInS₂ Thin-Film Solar Cell with 9.7% Efficiency. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33: 1775-1777.
- OHL, R.S., 1941. Light-Sensitive Electric Device, US Patent No. 2: 402: 622.
- ONUMA, Y., TAKEUCHI, K., ICHIKAWA, S., HARADA, M., TANAKA, H., KOIZUMI, A., MIYAJIMA, Y., 2001. Preparation and characterization of CuInS₂ thin films solar cells with large grain. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 69: 261-269.
- ORTEGA-LOÁPEZ, M., MORALES-ACEVEDO, A., 1998. Characterization of CuInS₂ thin Films for solar cells prepared by spray Pyrolysis. *Thin Solid Films*, 330: 96-101
- POORTMANS, J., ARKHIPOV, V., 2006, *Thin Film Solar Cells*, England, 471s.
- RAU, U., SCHOCK, H.W., 2001. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. *Clean Electricity from Photovoltaics*, Series on Photoconversion of Solar Energy, 1: 277–332.
- REVATHI, N., PRATHAP, P., REDDY, K.T.R., 2008. Thickness dependent physical properties of close space evaporated In₂S₃ films. *Appl. Surf. Sci.*, 254: 5291–5298.
- RUDIGIER, E., PIETZKER C.H., WIMBOR, M., LUCK, I., KLAER, J., SCHEER, R., BARCONES, B., COLIN, T.J., ALVAREZ-GARCIA, J., PEREZ-RODRIGUEZ, A., ROMANO-RODRIGUEZ, A., 2003. Real-time investigations of the influence of sodium on the properties of Cu-poor

- prepared CuInS₂ thin films. *Thin Solid Films*, 431: 110–115.
- SCHEER, R., WALTER, T., SCHOCK, H.W., FEARHEILEY, M.L., LEWERENZ, H.J., 1993. CuInS₂ based thin film solar cell with 10.2% efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 63 (24): 3294-3296.
- SEBASTIAN, T., GOPINATH, M., KARTHA, C.S., VIJAYAKUMAR, K.P., ABE, T., KASHIWABA, Y., 2009. Role of substrate temperature in controlling properties of sprayed CuInS₂ absorbers. *Solar Energy*, 83: 1683–1688
- SEEGER, S., ELLMER K., 2009. Reactive magnetron sputtering of CuInS₂ absorbers for thin film solar cells: Problems and prospects. *Thin Solid Films*, 517: 3143–3147.
- SHAO, L., CHANG, K., HWANG, H., 2003. The one-step vacuum growth of high-quality CuInS₂ thin film suitable for photovoltaic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6 (5-6):397-400.
- SHI, Y., JIN, Z., LIU, C., AN, H., QIU, J., 2006. Effect of [Cu]/[In] ratio on properties of CuInS₂ thin films prepared by successive ionic layer absorption and reaction method. *Applied Surface Science*, 252: 3737–3743.
- SIEBENTRITT, S., 2002. Wide Gap Chalcopyrites: Material Properties and Solar Cells *Thin Solid Films*, 403:1–8.
- SIEMER, K., KLAER, J., LUCK, I., BRUNS, J., KLENK, R., BRÄUNIG, D., 2001. Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67: 159–166.
- SMITS, F. M., 1958. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell System Technical Journal*, 34 (1): 711-718
- SZE, S.M., 1985. *Semiconductor Devices Physics and Technology*. John Wiley and Sons.
- TAKAYUKI, W., HIDENOBU, N., MASAHIRO, M., 1998. Improvement of the Electrical Properties of Cu-Poor CuInS₂ Thin Films by Sodium Incorporation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37:1370-1372.
- TIMOUMI, A., BOUZOUITA, H., BRINI, R., KANZARI, M., REZIG, B., 2006. Optimization of annealing conditions of In₂S₃ thin films deposited by vacuum thermal evaporation *Applied Surface Science*, 253: 306–310.
- VIJAYAKUMAR, K.P., JOHN, T.T., SUDHA KARTHA, C., 2004. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference Paris, France.
- VALDÉS, M.H., BERRUET, M., GOOSSENS, A., VÁZQUEZ, M., 2010. Spray deposition of CuInS₂ on electrodeposited ZnO for low-cost solar cells. *Surface & Coatings Technology*, 204: 3995–4000
- WAGNER, S., SHAY, J. L., MIGLIORATO, P., KASPER, H. M., 1974. CuInSe₂/CdS Heterojunction Photovoltaic Detectors. *Appl. Phys. Letters*, 25: 434-435.
- WATANABE, T., MATSUI, M., 1999. Improved Efficiency of CuInS₂-Based Solar Cells without Potassium Cyanide Process. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:1379-1381.
- WILHELM, T. BERENGUIER, B., AGGOUR, M., SKORUPSKA, K., KANIS, M., WINKELNKEMPER, M., KLAER, J., KELCH, C., AND LEWERENZ, H.-J., 2005. 8% efficient CuInS₂ solar cells by electrochemically

- removed Cu–S Phases. *Thin Solid Films*, 480-481: 24-28
- WRONSKI, C.R., CARLSON, D.E., 2001. Amorphous Silicon Solar Cells. *Clean Electricity from Photovoltaics, Series on Photoconversion of Solar Energy*, 1: 199–236.
- YACOBI, B. G., 2003. *Semiconductor Materials : An Introduction to Basic Principles*. Secaucus, NJ, Kluwer Academic Publishers, USA, 119s.
- YOOSUF, R., JAYARAJ, M.K., 2005. Optical and photoelectrical properties of β -In₂S₃ thin films prepared by two-stage process. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 89: 85-94.
- YOSHINO, K., NOMOTO, K., KINOSHITA, A., ILKARI, T., AKAKI, Y., and YOSHITAKE, T., 2008. Dependence of Cu/In ratio of structural and electrical characterization of CuInS₂ crystal. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19 (4): 301-304.

ÖZGEÇMİŞ

23 Ekim 1978 tarihinde Şanlıurfa'da doğdu. İlk eğitimini Şanlıurfa da, orta ve lise eğitimini Manavgat da tamamladı. 1998 yılında Trakya Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandı. 1999 yılında yatay geçişle Harran Üniversitesi Fizik Bölümüne geçiş yaptı. 2002 yılının Haziran ayında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. Yine aynı yıl Harran Üniversitesi Fizik Bölümünde Yüksek lisans eğitimine başladı ve Araştırma görevliliğine atandı. 2005 yılında Yüksek Lisanstan “Sol-jel metodu ile $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ süperiletken film üretimi” adlı tez ile mezun oldu. Kurumları arası geçişle üç ay süre ile Meteoroloji Müdürlüğünde görev aldı. Daha sonra tekrar kurumları arası geçişle 2006 Mayıs ayında Harran Üniversitesi Fizik Bölümüne Öğretim Görevlisi olarak atandı. Bir yıl ara ile 2006 Eylül ayında Harran Üniversitesi Fizik Bölümünde Doktora eğitimine başladı. İyi derecede Almanca ve İngilizce bilmektedir. Uluslar arası dergilerde ve yurtiçi konferanslarda yayınlanmış 12 eseri vardır.

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

- A₁. MAHARRAM Z.Z., MUTLU, I.H.,ASLAN, F., 2011. Preparation and characterization of In_2S_3 semiconductor thin films using the sol-gel method. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 59:153–157
- A₂. MUTLU, I.H.,MAHARRAM Z.Z., ASLAN, F., 2009. Preparation of Ga_2Se_3 Thin Films by Sol-Gel Technique. Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 50, no. 3, pp. 271-274
- A₃. MUTLU, I.H.,MAHARRAM Z.Z., ASLAN, F., 2007. Indium selenide thin film by sol-gel technique. Journal of Sol-Gel Science and Technology,Volume 43, no. 2 , 223-226

ÖZET

Bu çalışmada sol-jel daldırma yöntemiyle $M^I A^{III} B_2^{VI}$ ($M=Cu, Ag$; $A=In, Ga$; $B=Se, S$) üçlü bileşik yarıiletkenlerinden $CuInS_2$ ve $A_2^{III} B_3^{VI}$ ikili bileşik yarıiletkenlerinden In_2S_3 üretilmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu tez çalışmasıyla p- $CuInS_2$ ve n- In_2S_3 yarıiletkenleri kullanılarak ilk kez cam/ITO/p- $CuInS_2$ /n- In_2S_3 /In heteroeklem güneş pili üretilmesi sağlanmıştır. $CuInS_2$ filmleri için $Cu/In = 0.75, 1, 1.25$ ve $S/In = 4, 6, 8$ molar oranlarına bağlı olarak toplam 9 farklı çözelti elde edilmiştir. Ayrıca In_2S_3 filmleri için de $S/In = 3/2, 5/2, 7/2$ oranlarına bağlı olarak 3 farklı çözelti elde edilmiştir. $CuInS_2$ çözeltileri için başlangıç kimyasalları olarak bakır (II) nitrat hemipentahidrat, indiyum (III) nitrat pentahidrat, tiyoüre, etanol, trietanolamin ve glasiyel asetik asit kullanılmıştır. In_2S_3 çözeltileri için de indiyum (III) nitrat pentahidrat, tiyoüre, etanol, etanolamin, glasiyel asetik asit kullanılmıştır. $CuInS_2$ filmleri 380, 420 ve 460 °C sıcaklıklarında argon ortamında 45 dakika süre ile tavlansmıştır. In_2S_3 filmleri ise 360, 420 ve 470 °C sıcaklıklarında 2 saat süre ile argon ortamında tavlansmıştır. Elde edilen filmlere, çözeltilerdeki Cu/In , S/In oranlarının ve tavlama sıcaklıklarının etkileri; x-ışını kırınımı analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX), UV spektrometresi, dört nokta elektriksel ölçümü ve termoelektriksel ölçüm yöntemleriyle incelenmiştir. $CuInS_2$ filmlerinin x-ışınları sonuçları, $2\theta = 27.89^\circ$ de ortaya çıkan (112) indisli karaktersistik pikle tetragonal yapıda kristalleştiklerini göstermektedir. Cu/In oranı 0.75, 1 ve 1.25 olan çözeltilerden elde edilen filmlerde $CuInS_2$ fazı ile birlikte $2\theta = 30.58^\circ$ de (222) indisli In_2O_3 fazı oluşmaktadır. In_2S_3 filmlerinin XRD sonuçlarına göre β - In_2S_3 fazı oluşmaktadır. In_2S_3 filmlerinin kristalleşme sıcaklıklarının ~ 350 °C civarında olduğu anlaşılmıştır. EDX sonuçlarına göre $CuInS_2$ yarıiletkeninin stokiyometresine en yakın filmler Cu/In oranı 1 ve S/In oranı 4, 6 ve 8 olan Cis-2, Cis-5 ve Cis-8 çözeltileriyle elde edilenlerde gözlenmiştir. In_2S_3 filmlerin EDX sonuçları, S/In oranının tavlama sıcaklığının artması ile azaldığını göstermektedir. UV spektrometresi sonuçlarına göre $CuInS_2$ filmlerinin bant aralıkları 1.30 -1.44 eV aralığındadır. In_2S_3 filmlerinin bant değerleri ise 2.69 – 2.87 eV aralığındadır. Termoelektriksel ölçüm sonuçları $CuInS_2$ filmlerinin Cu/In oranına bağlı olarak n ve

p tipi özellikte olduğunu göstermektedir. Öte yandan In_2S_3 filmleri sadece n-tipi özellik göstermiştir. n-tipi In_2S_3 ve p-tipi CuInS_2 filmleri ile ITO kaplı cam üstüne cam/ITO/n- In_2S_3 /p- CuInS_2 /In heteroeklem cihazları oluşturulmuştur. Elde edilen güneş pillerinin açık devre voltajlarının (V_{ad}) ve kısa devre akım yoğunluklarının (J_{kd}) ~ 250 mV ve $\sim 10^{-1}$ mA/cm² civarında olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

In this study preparation and characterization of CuInS_2 and In_2S_3 thin films which are respectively belong to ternary $\text{M}^{\text{I}}\text{A}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{A}=\text{In}, \text{Ga}$; $\text{B}=\text{Se}, \text{S}$) and binary $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ compound semiconductors were realized by sol-gel dip coating technique. Besides, for the first time a glass/ITO/p- CuInS_2 /n- In_2S_3 /In heterojunction solar cell was obtained by using p- CuInS_2 and n- In_2S_3 semiconductors in this study. Totally 9 different solutions were prepared depend on $\text{Cu}/\text{In} = 0.75, 1, 1.25$ and $\text{S}/\text{In} = 4, 6, 8$ molar ratios for the CuInS_2 films. Besides, totally 3 different solutions were prepared depend on $\text{S}/\text{In} = 3/2, 5/2, 7/2$ ratios. Copper(II) nitrate hemipentahydrate, indium (III) nitrate penta hydrate, ethanol, triethanolamine, thiourea and glaciell acetic acid chemicals were used as raw materials for the CuInS_2 solutions. Indium (III) nitrate penta hydrate, ethanol, ethanolamine, thiourea and glaciell acetic acid chemicals were used as raw materials for the In_2S_3 solutions. CuInS_2 films were annealed at 380, 420 and 460 °C for 45 minutes under argon environment. On the other hand, In_2S_3 films were annealed at 360, 420 and 470 °C for 2 hours under argon environment. Effect of Cu/In , S/In ratios and annealing temperatures on the prepared films were investigated by x-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive x-ray diffraction spectroscopy (EDX), UV spectrometer, four point probe electrical and thermoelectrically measurement methods. The XRD results of CuInS_2 films showed that the films are in tetragonal crystal structure with (112) characteristic peak which appeared at $2\theta = 27.89^\circ$. The films which were prepared with $\text{Cu}/\text{In} = 0.75, 1$ and 1.25 ratios showed the (222) In_2O_3 phase at $2\theta = 30.58^\circ$ in addition to CuInS_2 phase. According to XRD results of In_2S_3 films β - In_2S_3 phase appeared. It was observed that the crystallization temperature of In_2S_3 is ~ 350 °C. According to EDX results the near stoichiometry of CuInS_2 films appear in the films which were prepared with Cis-2, Cis-5 and Cis-8 solutions. The EDX result of the In_2S_3 films shows that the S/In ratio in the film decreases by increasing the annealing temperature. According to UV spectrometer results, band gaps of the CuInS_2 films are between 1.30 -1.44 eV. On the other hand, band gap values of the In_2S_3 films are between 2.69 – 2.87 eV. Thermoelectrically measurement results showed that CuInS_2 films are in n-type and p-type properties

depending on Cu/In ratio. In_2S_3 films only showed n-type properties. By using these thin films, glass/ITO/n- In_2S_3 /p-CuInS₂/In heterojunction devices were prepared on ITO coated glass substrates. The open circuit voltage (V_{oc}) and short circuit current density (J_{sc}) of these solar cells are approximately ~ 250 mV and $\sim 10^{-1}$ mA/cm².