T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ÇÖZELTİ TABANLI Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) GÜNEŞ HÜCRELERİNİN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLMESİ

Ahmet TUMBUL

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2018

Doç. Dr. Ferhat ASLAN danışmanlığında, Ahmet TUMBUL' un hazırladığı **"Çözelti Tabanlı Cu_2ZnSnS_4(CZTS) Güneş Hücrelerinin Hazırlanması ve Geliştirilmesi"** konulu bu çalışma 10/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç. Dr. Ferhat ASLAN ……...

Üye : Doç. Dr. Ömer ÇELİK ……...

Üye : Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK ……...

Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdullah GÖKTAŞ ……...

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa DURGUN ……...

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

Prof. Dr. Halil Murat ALGIN
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 16135

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

ÖZET……..... i
ABSTRACT…… ii
TEŞEKKÜR…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ …… iv
ÇİZELGELER DİZİNİ…… vii
SİMGELER DİZİNİ…… viii
1. GİRİŞ..... 1
1.1. Bir Güneş Hücresinin Yapısı ve Literatür Taraması……... 3
2. KURAMSAL TEMELLER…… 9
2.1. Maddelerin Sınıflandırılması ve Yarıiletken Malzemler…… 9
2.2. Yarıiletkenlerin Elektronik Band Yapısı…… 11
2.2.1. Hidrojen atomu modeli…… 11
2.2.2. Sıkı bağlanma modeli…… 13
2.2.3. Serbest elektron modeli…… 14
2.2.4. Yarı (Kısmen) serbest elektron modeli…… 14
2.3. Saf ve Katkılı Yarıiletken Malzemeler…… 17
2.3.1. Yarıiletkenlerde katkılandırma işlemi…… 18
2.3.2. Yarıiletkende iletim mekanizması…… 20
2.3.2.1. Sürüklenme hızı (Mobilite)…… 20
2.3.2.2. Akım yoğunluğu…… 21
2.3.2.3. Sürüklenme ve difüzyon akım yoğunluğu denklemleri…… 23
2.4. Taşıyıcı Türünün Belirlenmesi…… 24
2.5. p-n eklemi…… 25
2.5.1. Bir dış alanda p-n eklemi…… 28
2.5.2. Heteroeklem yapılar…… 29
2.6. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri…… 30
2.6.1. Temel soğurma olayı…… 31
2.6.2. Bandlar arası geçiş…… 32
2.6.3. Yarıiletkenlerde doğrudan ve dolaylı optik geçişler…… 33
2.7. Güneş Hücreleri…… 34
2.7.1. Solar radyasyon…… 36
2.7.2. İnce film güneş hücreleri…… 36
2.7.3. Bir güneş hücresini oluşturan katmanlar…… 38
2.7.3.1. Alttaş…… 38
2.7.3.2. Saydam iletken oksit tabaka (TCO)…… 39
2.7.3.3. n- tipi ara katman (Buffer Layer)…… 40
2.7.3.4. p- tipi soğurucu katman (Absorber Layer)…… 40
2.7.3.5. Elektriksel kontak…… 41
2.8. Güneş Hücrelerinde Verim…… 41
2.8.1. Bir güneş hücresinin veriminin hesaplanması…… 41
2.9. Bir Güneş Hücresinin Performansı…… 44
2.9.1. Seri direnç etkisi ve rekombinasyon akımı…… 44
2.9.2. Işığa maruziyet (Light Soaking Effect)…… 45
2.10. Kesterit Tabanlı Güneş Hücreleri…… 46
2.11. İnce Film Büyütme Teknikleri…… 47
2.11.1. Vakuma dayalı yöntemler…… 47
2.11.1.1. Mıknatıssal saçtırma metodu (Magnetron Sputter)…… 47
2.11.1.2. Lazer atması metodu (Pulsed Laser Deposition)…… 48
2.11.1.3. Buharlaştırma yöntemi…… 49
2.11.2. Çözelti tabanlı yöntemler…… 50
2.11.2.1. Sprey püskürtme (Spray Pyrolysis) yöntemi…… 50
2.11.2.2. Kimyasal banyo yöntemi…… 51
2.11.2.3. SILAR (Successive ionic layer adsorption and reaction) yöntemi…… 51
2.11.2.4. Sol-jel yöntemi…… 52

2.11.2.4.1. Daldırarak kaplama (dip-coating) tekniği..... 54
2.11.2.4.2. Döndürerek kaplama (Spin-coating) tekniği..... 56
3. MATERYAL ve YÖNTEM..... 58
3.1. İnce Film Üretim Aşaması..... 58
3.1.1. CZTS soğurucu katmanın hazırlanması..... 58
3.1.2. n-tipi ara-katman (Buffer Layer) hazırlanması..... 59
3.1.2.1. İndiyum sülfit (In_2S_3) çözeltisinin hazırlanması..... 59
3.1.2.2. Kadmiyum sülfür (CdS) çözeltisinin hazırlanması..... 60
3.1.2.3. Saydam iletken oksit (TCO) tabakanın hazırlanması..... 61
3.1.2.3.1. Alimunyum katkılı çinko oksit (AZO) çözeltilerinin hazırlanması..... 62
3.1.2.3.2. Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) çözeltilerinin hazırlanması..... 63
3.1.2.4. Titanyum di oksit (TiO_2) çözeltilerinin hazırlanması..... 64
3.1.3. Altlıkların kaplama işlemi için hazırlanması..... 64
3.1.4. Kaplama işlemi..... 65
3.1.5. Isıl işlem..... 67
3.1.6. Güneş hücresi yapısı..... 68
3.1.7. Elektriksel kontakların buharlaştırılması..... 68
3.2. Karakterizasyon..... 69
3.2.1. Kristal yapı analizi..... 70
3.2.2. Morfoloji ve stokiyometri analizi..... 71
3.2.3. İnce filmlerin optik özelliklerin incelenmesi..... 73
3.2.4. İnce filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi..... 74
3.2.5. Yarıiletken türünün belirlenmesi..... 74
3.2.6. Akım-gerilim karakteristiğinin belirlenmesi..... 75
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... 77
4.1. Giriş..... 77
4.2. CZTS İnce Filminin Yapısal Özellikleri..... 77
4.2.1. CZTS ince filminin XRD sonuçları..... 77
4.2.2. CZTS ince filmlerin morfolojik özellikleri..... 83
4.2.2.1. Farklı çinko tuzlarıyla elde edilen CZTS ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları..... 83
4.2.2.2. Farklı pH'larda hazırlanan CZTS ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları..... 85
4.2.2.3. CZTS çözeltisinin farklı bekleme sürelerinde(Aging) elde edilen CZTS ince fimlerinin SEM ve EDX sonuçları..... 90
4.2.2.4. Farklı bakır oranları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmlerinin SEM ve EDX sonuçları..... 93
4.2.3. CZTS ince filmlerin optik özellikleri..... 96
4.2.4. CZTS ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları..... 103
4.3. n- tipi Yarıiletken Malzemelerin Karakterizasyonu..... 104
4.3.1. CdS ince filminin yapısal özellikleri..... 105
4.3.1.1. CdS ince filminin XRD sonuçları..... 105
4.3.1.2. CdS ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları..... 106
4.3.1.3. CdS ince filmlerin optik özellikleri..... 108
4.3.2. n- tipi indiyum sülfit(In_2S_3) ince filminin yapısal özellikleri..... 109
4.3.2.1. In_2S_3 ince filminin XRD sonuçları..... 109
4.3.2.2. In_2S_3 ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları..... 110
4.3.2.3. In_2S_3 ince filmlerin optik özellikleri..... 113
4.4. Saydam İletken Oksit (TCO) Tabakanın Üretilmesi..... 114
4.4.1. Kalay katkılı In_2O_3 (ITO) ince film..... 115
4.4.1.1. ITO ince filmlerin XRD sonucu..... 115
4.4.1.2. ITO ince filmlerin SEM sonuçları..... 116
4.4.1.3. ITO ince filmlerin optik özellikleri..... 118
4.4.2. Aliminyum katkılı çinko oksit (AZO) ince film..... 120
4.4.2.1. AZO ince filminin XRD sonucu..... 120
4.4.2.2. AZO ince filminin SEM sonuçları..... 121
4.4.2.3. AZO ince filminin optik özellikleri..... 122
4.4.3. ITO ve AZO ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları..... 124
4.5. Titanyum di oksit (TiO_2) Yarıiletkeninin Karakterizasyonu..... 125

4.5.1. Titanyum di oksit (TiO_2) ince filminin XRD sonucu…….. 125
4.5.2. Titanyum di oksit (TiO_2) ince filminin SEM sonuçları…….. 126
4.5.3. Titanyum di oksit (TiO_2) ince filminin optik özellikleri…….. 126
4.6. Ters Tip (Superstrate) Güneş Hücreleri…….. 128
4.6.1. AZO/TiO_2/CdS/CZTS ters tip güneş hücresi…….. 128
4.6.2. ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS ters tip güneş hücresi…….. 129
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…….. 136
5.1. Sonuçlar…….. 136
5.2. Öneriler…….. 138
KAYNAKLAR…….. 139
ÖZGEÇMİŞ…….. 146

ÖZET

Doktora Tezi

ÇÖZELTİ TABANLI Cu_2ZnSnS_4(CZTS) GÜNEŞ HÜCRELERİNİN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLMESİ

Ahmet TUMBUL

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ferhat ASLAN
Yıl: 2018, Sayfa: 147

Bu tez çalışmasında çözeltiye dayalı yöntemler kullanılarak Cu_2ZnSnS_4(CZTS), In_2S_3, CdS, TiO_2, ITO ve AZO ince filmleri oluşturulmuştur. Elde edilen ince filmlerin sıcaklıkları, molar oranları ve yapılarındaki kimyasal tuzların fiziksel etkileri X-ışını kırınım analizi (XRD), enerji dalga boylu x-ışını spektrumu (EDX), UV-Vis spektrumu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Hall etkisi ölçüm sistemi yardımı ile incelenmiştir. CZTS ince filmi (112) yönelimli karakteristik pikinde kesterit yapısında kristallenen dörtlü bileşik bir yarıiletkendir. Optik ölçümler sonucu CZTS yarı iletkenin ~1.3-1.8 eV yasak enerji band aralığına sahip olduğu ve güneş hücresi yapımında soğurucu malzeme olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Ayrıca elektriksel ölçüm sonuçları CZTS yarıiletkenin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen ince filmler kullanılarak ilk kez tüm katmanları sol-jel yöntemiyle hazırlanmış Cam/TCO/TiO_2/In_2S_3/CZTS ters tip güneş hücresi elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Sol-jel yöntemi, CZTS, İnce Film, Ters Tip Güneş Hücresi

ABSTRACT

PhD Thesis

PREPARATION AND DEVELOPING OF SOLUTION-BASED Cu_2ZnSnS_4(CZTS) SOLAR CELLS

Ahmet TUMBUL

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ferhat ASLAN
Year: 2018, Pages: 147

In this thesis, Cu_2ZnSnS_4(CZTS), In_2S_3, CdS, TiO_2, ITO and AZO semiconductor thin films were obtained by using solution-based methods. Effect of annealing temprature, molar ratio and chemical precursors on physical properties of fabricated thin films was investigated by means of x-ray diffraction analysis (XRD), energy dispersive x-ray diffraction spectroscopy (EDX), UV-Vis Spectrometer, scanning electron microscpe (SEM) and Hall Effect measurement systems. CZTS thin film is a quaternary semiconductor which has kesterite crystall structure with (112) preferred orientation. As a result of optical measurements, we showed that CZTS semiconductor has ~1.3-1.8 eV band gap energy so this semiconductor is suitable using as an absorber layer for the solar cells. In addition, electrical measurments comfirmed that the CZTS semiconductor has a p-type conductivity. All the semiconductor thin films which mention above was used to obtained superstrate type solar cell. First time, from back to top contact, all layer sol-gel processed Glass/TCO/TiO_2/In_2S_3/CZTS superstrate solar cell was fabricated.

KEYWORDS: Sol-gel method, CZTS, Thin film, Superstrate solar cell

TEŞEKKÜR

Tezin konusunun seçiminde, uygulamasında, tezle ilgili gerek teorik bilgi gerekse deneysel birikimini benimle paylaşan ve çalışmalarımda yol gösterici olan değerli danışmanın Doç. Dr. Ferhat ASLAN'a teşekkür ederim.

Tezin olgunlaşması için deneysel çalışmalarımda bana yol gösteren Doç. Dr. Maharram Z. Zarbali ve Yrd. Doç. Dr. Abdullah GÖKTAŞ'a teşekkür ederim.

Tezin Fen Bilimleri Enstitüsü kurallarına göre yazılmasında beni yönlendiren aynı zamanda Doktora Tezi TİK üyelerinden olan Yrd. Doç. Dr. Mustafa DURGUN'a teşekkür ederim.

Magnetron Sputter cihazı konusunda toerik ve deneysel birikimlerini benimle paylaşan Diyarbakır Dicle Üniversitesi SMART LAB ekibi Doç. Dr. Ömer ÇELİK, Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK ve Yrd. Doç. Dr. M. Fatih GENİŞEL'e teşekkür ederim.

Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerine ve Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında gerekli ileri analiz cihazları konusunda beni destekleyen HÜBTAM (Harran Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi) çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu uzun süreçte desteğini ve ilgisini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Günümüz fotovoltaik teknolojisi ve sonraki dönemler için gelişimi……... 3
Şekil 1.2. Ters tip güneş hücresinin şematik gösterimi…… 4
Şekil 1.3. Altlık tipi güneş hücresinin şematik gösterimi……. 4
Şekil 2.1. (a) Elektronlarının dalga fonksiyonları örtüşmeyen iki atom (b) Elektronlarının dalga fonksiyonları örtüşen iki atom ve (c) Komşu atomların elektronlarının dalga fonsiyonlarının örtüştüğü N sayıda atomun oluşturduğu katının enerji bandı……. 13
Şekil 2.2. Serbest elektronun dispersiyon eğrisi……... 14
Şekil 2.3. Örgü sabiti a olan tek atomlu doğrusal örgüde elektronun enerjisinin dalga vektörü ile değişimi……..…… 16
Şekil 2.4. Metal, Yarıiletken ve Yalıtkana ait band aralıklarının şematik gösterimi…… 16
Şekil 2.5. Saf silisyum yarıiletkeninin (a) Sb atomuyla n-tipi hale getirilmesi(b)Bor atomuyla p-tipi hale getirilmesi……..…… 19
Şekil 2.6. İçinden I akımı geçen *l* uzunluğundaki ve A kesit alanına sahip iletken tel…… 22
Şekil 2.7. n- tipi bir yarıiletkende taşıyıcı türünün belirlenmesi…….. 24
Şekil 2.8. (a) p- ve n- tipi yarıiletkenlerin band yapısı (b) pn ekleminin band yapısı…….. 26
Şekil 2.9. pn eklem diyodun I-V karakteristiği……. 29
Şekil 2.10. Heteroeklem yapıya ait band diagramı……... 30
Şekil 2.11. *l* kalınlığına ve α soğurma katsayısına sahip yarıiletken kesit……... 31
Şekil 2.12. Bir elektronun uyarılarak gerçekleştirdiği band geçişi……... 32
Şekil 2.13.(a) Doğrudan (b) Dolaylı band geçişine sahip yarıiletkenlerin band diyagramlarının şematik gösterimi……. 34
Şekil 2.14. (a) p- ve n- tipi yarıiletkenlerinin ayrı iken band yapısı (b) pn ekleminde oluşan e-lektrik alan……..……..... 36
Şekil 2.15. Güneş ışınlarının dalga boyuna göre yoğunluk spektrumu…… 37
Şekil 2.16. Altlık tipi bir güneş hücresinin taramalı elektron mikroskobunda yandan çekilmiş görüntüsü……..……..…… 41
Şekil 2.17. Bir p-n eklem güneş hücresinin enerji bant diyagramı……... 42
Şekil 2.18. Bir güneş hücresinin eşdeğer devresi……. 42
Şekil 2.19. Işık altındaki bir güneş hücresinin I-V karakteristiği…… 43
Şekil 2.20. Bir güneş hücresinin verimini belirleyen parametreler…….. 44
Şekil 2.21. Seri direncin güneş hücresinin verimi üzerine etkisi…….. 45
Şekil 2.21. CZTS yarıiletkeninin kristal yapısı ……..……. 46
Şekil 2.22. Mıknatıssal saçtırma metodunun şematik gösterimi…….. 48
Şekil 2.23. Laser atması metodunun şematik gösterimi……... 49
Şekil 2.24. Buharlaştırma metodu şematik gösterimi……... 49
Şekil 2.25. Püskürtme yönteminin şematik gösterimi…….. 50
Şekil 2.26. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi……. 51
Şekil 2.27. Silar yöntemiyle GaAs altlık üzerine CuS ince film kaplanması……... 52
Şekil 2.28. Endüstriyel sol-jel kaplama sistemi…… 53
Şekil 2.29. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi……. 54
Şekil 2.30. Alttaş sıvı banyosunda iken oluşan tabakalar……. 55
Şekil 2.31. Alttaşın çözeltiye dalması ve çekilmesi sırasında meydana gelen olaylar……. 56
Şekil 2.32. Döndürerek kaplama(spin-coating) işlemi……. 57
Şekil 3.1. Cu_2ZnSnS_4 çözeltisinin ve filminin hazırlanma şeması……... 59
Şekil 3.2. Laboratuvar ortamında hazırladığımız kimyasal banyo yöntemi……..... 61
Şekil 3.3. AZO çözeltisinin ve ince filminin hazırlanma şeması…….. 63
Şekil 3.4. ITO çözeltisinin hazırlanma şeması……. 63
Şekil 3.5. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi……... 66
Şekil 3.6. Kaplama sisteminin şematik gösterimi……. 66
Şekil 3.7. Tavlama işleminin şematik gösterimi……... 67
Şekil 3.8. Elde edilen ters tip güneş hücresinin yapısı ve karanlık ortamda I-V karakteristiği… 68
Şekil 3.9. Termal buharlaştırma sistemi……... 69
Şekil 3.10. X-ışınları difraktometresi……... 70

Şekil 3.11. Farklı bakır kaynakları kullanılarak elde edilmiş CZTS ince filmlerin x-ışınları spektrumu……..……..……... 71
Şekil 3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)…… 72
Şekil 3.13. (a) SEM'de elektronun malzeme ile etkileşimi (b) Çinko oksit nano çubukların SEM görüntüsü……..…….. 73
Şekil 3.14. Elementel oranların belirlendiği EDX analizi…… 73
Şekil 3.15. (a) Ecopia HMS-300 Hall ölçüm sistemi ve (b) Numune probu…… 74
Şekil 3.16. Termoelektrik yöntemin şematik gösterimi…… 75
Şekil 3.17. Keithley 2400 sourcemeter ve solar simülatör……... 76
Şekil 4.1. Farklı çinko tuzları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmlerine ait XRD sonucu... 78
Şekil 4.2. Farklı pH değerlerindeki çözeltilerle elde edilen CZTS ince filmlerin XRD sonucu.. 79
Şekil 4.3. Zamana göre CZTS çözeltisindeki değişim…….. 80
Şekil 4.4. Farklı zamanlarda aynı çözeltiden elde ince filmlerin XRD sonuçları…… 80
Şekil 4.5. Farklı molar oranlarda hazırlanmış ince filmlerin XRD sonuçları…….…….. 81
Şekil 4.6. (a) CZTS(a), (b) CZTS(b) ince filmlerinin SEM görüntüleri ve (c) İnce film kalınlığı…… 84
Şekil 4.7. CZTS(a) ince filmine ait EDX spektrumu…… 85
Şekil 4.8. pH'ı 4.0 olan CZTS ince filmin SEM görüntüsü…….. 86
Şekil 4.9. pH'ı 4.5 olan CZTS ince filminin SEM görüntüsü…….. 86
Şekil 4.10. pH'ı 5.0 olan CZTS ince filminin SEM görüntüsü…… 87
Şekil 4.11. Yukarıdan aşağıya doğru pH değerleri 4, 4.5 ve 5 olan CZTS ince filmlerin kalınlıkları……. 88
Şekil 4.12. pH:4.0 olan CZTS ince filmine ait EDX_s spektrumu……. 89
Şekil 4.13. (a) İlk hafta (b) Bir ay ve (c) İki ay süre ile elde edilen CZTS ince filmlerin SEM görüntüleri……. 91
Şekil 4.14. (a) İlk hafta, (b) İlk ay ve (c) İki ay süre ile elde edilen CZTS ince filmlerin kalınlık ölçümleri……... 92
Şekil 4.15. CZTS(İkinci ay) ince filmine ait EDX spektrumu……..…… 93
Şekil 4.16. Cu/(Zn+Sn) oranı 1.4 olan CZTS ince filminin SEM görüntüleri……. 94
Şekil 4.17. Cu/(Zn+Sn) oranı 0.92 olan CZTS ince filminin SEM görüntüleri……... 94
Şekil 4.18. Cu/(Zn+Sn) oranı 1.19 olan CZTS ince filminin SEM görüntüleri……... 95
Şekil 4.19. Cu/(Zn+Sn) oranı 0.92 olan CZTS ince filmine ait EDX spektrumu…….…… 95
Şekil 4.20. Farklı çinko tuzları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmlerin soğurma spektrumları…….. 97
Şekil 4.21. Farklı çinko tuzlarının yasak band aralığına etkisi……. 98
Şekil 4.22. Farklı pH değerlerinde CZTS ince filmlerin soğurma spektrumu…….. 99
Şekil 4.23. Farklı pH değerlerinin CZTS ince filmlerin band aralığına etkisi…….. 99
Şekil 4.24. CZTS ince filmlerine ait soğurma spektrumu…… 100
Şekil 4.25. Farklı bekleme sürelerinin CZTS ince filmlerin yasak enerji aralıklarına etkisi….. 101
Şekil 4.26. Farklı molar oranlara sahip CZTS ince filmlerin soğurma spektrumları……... 102
Şekil 4.27. Farklı molar oranlara sahip CZTS ince filmlerin yasak enerji aralıkları…… 102
Şekil 4.28. Kimyasal banyo yöntemiyle elde edilmiş CdS ince filmlerine ait XRD sonuçları… 105
Şekil 4.29. (a) 400°C'de tavlanmış (b) Tavlanmamış CdS ince filmlerin SEM görüntüleri…… 106
Şekil 4.30. CdS ince filmlerine ait EDX_s spektrumu…… 107
Şekil 4.31. CdS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumu……... 108
Şekil 4.32. CdS ince filmlerine yasak band değerleri……... 108
Şekil 4.33. Farklı molar oranlar ile hazırlanmış In_2S_3 ince filmlerine ait XRD sonuçları…… 110
Şekil 4.34. In/S=0.4 olan In_2S_3 ince filmin SEM görüntüleri……... 111
Şekil 4.35. In/S=0.15 olan In_2S_3 ince filmin SEM görüntüleri……. 111
Şekil 4.36. In_2S_3 ince filminin kalınlığı…… 112
Şekil 4.37. In_2S_3 ince filmine ait EDX spektrumu…….……... 112
Şekil 4.38. In_2S_3 ince filmlerin geçirgenlik spektrumu……. 113
Şekil 4.39. In_2S_3 ince filmlerin yasak enerji aralıkları…….. 114
Şekil 4.40. ITO ince filmlerin XRD sonuçları…….. 115
Şekil 4.41. 500°C'de tavlanan ITO ince filmin SEM görüntüsü…….. 117
Şekil 4.42. 550°C'de tavlanan ITO ince filmin SEM görüntüsü…….. 117
Şekil 4.43. ITO ince filminin kalınlığı…….. 118
Şekil 4.44. ITO ince filmlerin geçirgenlik spektrumu…….. 119

Şekil 4.45. ITO ince filmlerin yasak enerji aralığı……... 119
Şekil 4.46. % 0.5 Al katkılı ZnO ince filmin XRD sonuçları……... 120
Şekil 4.47. % 0.5 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüsü…….. 122
Şekil 4.48. % 0.5 Al katkılı ZnO ince filmin kalınlığı…….. 122
Şekil 4.49. % 0.5 Al katkılı ZnO ince filmin geçirgenlik spektrumu……... 123
Şekil 4.50. % 0.5 Al katkılı ZnO ince filmin yasak enerji aralığı…… 123
Şekil 4.51. TiO_2 ince filmin XRD sonucu…… 125
Şekil 4.52. TiO_2 ince filmin SEM görüntüsü…… 126
Şekil 4.53. TiO_2 ince filmin geçirgenlik spektrumu……. 127
Şekil 4.54. TiO_2 ince filmin yasak enerji aralığı……... 127
Şekil 4.55. AZO kullanılarak ve n-tipi CdS yarıiletkeninin 30 dakika kaplanmasıyla elde edilen ters tip güneş hücresi ……. 128
Şekil 4.56. AZO kullanılarak ve n-tipi CdS yarıiletkeninin 20 dakika kaplanmasıyla elde edilen ters tip güneş hücresi…….. 129
Şekil 4.57. Cam/ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS ters tip güneş hücresinin katmanlarının elektron mikroskobu yardımıyla yandan çekilmiş görüntüsü……..…….. 130
Şekil 4.58. Cam/ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS güneş hücresinin I-V karakteristiği……... 131
Şekil 4.59. Cu/(Zn+Sn)=0.92 olan CZTS ve 8 kez kaplı In_2S_3 ile hazırlanan ters tip güneş hücresinin I-V karakteristiği……. 132
Şekil 4.60. Cu/(Zn+Sn)=0.92 olan CZTS ve 5 kez kaplı In_2S_3 hazırlanan ters tip güneş hücresi nin I-V karakteristiği……...……..…… 133
Şekil 4.61. Cu/(Zn+Sn)=0.92 olan 5 kez kaplı CZTS ve 5 kez kaplı In_2S_3 hazırlanan ters tip Güneş hücresinin I-V karakteristiği……..…… 134

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Ters tip güneş hücrelerinin üretim yöntemleri ve verimleri..... 8
Çizelge 2.1. Bazı metal, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin 300K'de iletkenlikleri…….... 10
Çizelge 2.2. Bazı bileşik yarıiletkenler…….. 11
Çizelge 3.1. Cu_2ZnSnS_4 çözeltilerinin başlangıç kimyasalları…….. 58
Çizelge 3.2. İndiyum sülfit çözeltisinin başlangıç kimyasalları…… 60
Çizelge 3.3. Kadmiyum sülfür çözeltisinin başlangıç kimyasalları……... 61
Çizelge 3.4. AZO çözeltilerinin başlangıç kimyasalları…… 62
Çizelge 3.5. ITO çözeltisinin başlangıç kimyasalları…… 64
Çizelge 3.6. TiO_2 çözeltisinin başlangıç kimyasalları……... 64
Çizelge 4.1. CZTS ince filmlerine ait tavlama sıcaklığı, molar oranlar ve tanecik boyutu….. 82
Çizelge 4.2. CZTS ince filmlerin EDX sonuçları……. 85
Çizelge 4.3. Farklı pH değerlerinde CZTS ince filmlerin EDX sonuçları…..…… 89
Çizelge 4.4. Farklı sürelerde elde edilen ince filmlerin EDX sonuçları…….……... 93
Çizelge 4.5. Farklı bakır oranlarında elde edilen CZTS ince filmlerin EDX sonuçları……... 96
Çizelge 4.6. CZTS ince filmlerin band aralıklarının kıyaslanması…… 103
Çizelge 4.7. CZTS ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları……... 104
Çizelge 4.8. CdS ince filmlerinin EDX sonuçları……. 107
Çizelge 4.9. In_2S_3 ince filmlerin EDX sonuçları……..……. 113
Çizelge 4.10. Saydam iletken oksit ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları……. 124
Çizelge 4.11. Ters tip ve altlık tipi güneş hücrelerinin kıyaslanması…… 135

SİMGELER DİZİNİ

E_g	Band Aralığı
E_c	İletkenlik Bandı Enerji Seviyesi
E_v	Değerlik Bandı Enerji Seviyesi
k_B	Bolztman 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 Yoğunluğu
N_A	Alıcıların yoğunluğu
N_c	İletkenlik Bandındaki Etkin Durum Yoğunluğu
v_n	Sürüklenme Hızı
μ_n	Elektron 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 Uzunluğu
n_{po}	p Bölgesindeki Elektron Yoğunluğu
ε_x	Elektrik Alan
B_z	z Yönünde Manyetik Alan Şiddeti
R_H	Hall Sabiti
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 Akımı
P_m	Maksimum Güç
FF	Doluluk Faktörü
η	Verimlilik
R_s	Seri Direnç

1. GİRİŞ

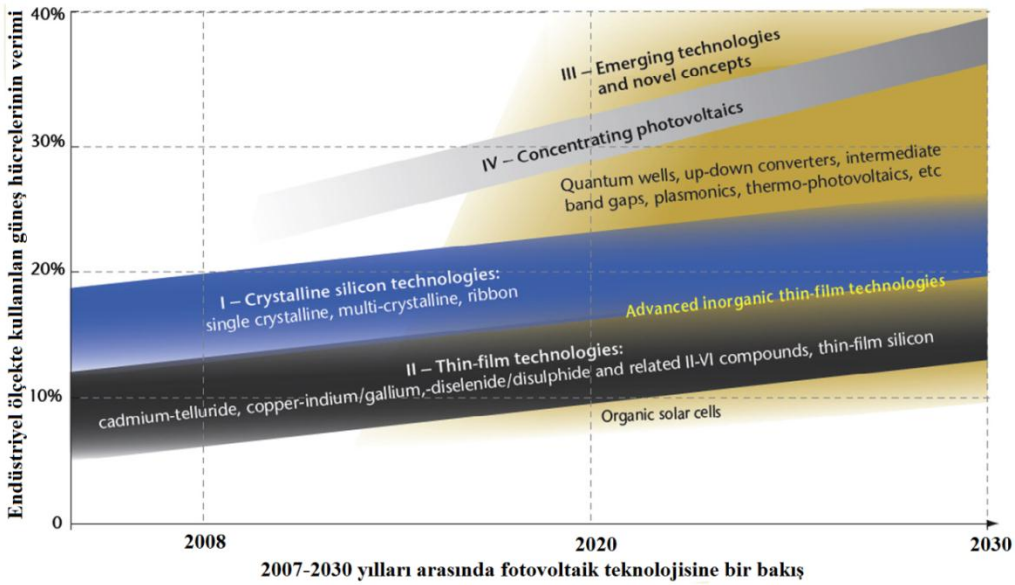
Günümüzde artan dünya nüfusu ve ülkelerin sanayi alanında gelişimi doğal olarak daha fazla enerji ihtiyacını ortaya koymuştur. Fosil yakıt olarak adlandırılan petrol, doğalgaz, kömür gibi enerji kaynaklarının hem süreklilik arz etmemesi hem de doğal yaşamı olumsuz etkilemesi (küresel ısınma, çevre kirliliği) bakımından artık ülkeler dünya enerji politikalarını değiştirmektedirler. Yenilenebilir enerji olarak tanımlanan bu konsepte kaynağının güneş, rüzgar ve jeotermal gibi tükenmeyen bir kaynak olduğu için araştırmalar bu yöne doğru artan bir ivme ile devam etmektedir.

Jeotermal enerji yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş ısının oluşturduğu sıcak su buhar ve gazlardan oluşur. Yanma prosesi olmadığı için sıfıra yakın emisyon meydana gelir ve konut ısıtmasında ve tarımda kullanılır. Türkiye joetermal enerji bakımından şanslı bir ülke konumundadır. Rüzgar enerjisi ülkemizin batı kısmında dağların denize dik olarak uzandığı bölgelerde faydalanılan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Güneş dünyanın bir yıllık ihtiyacı olan enerjiyi bir dakika içinde üretebilecek bir füzyon reaktörüdür. Aynı zamanda dünyanın üç günlük maruz kaldığı güneş radyasyonu miktarı şuan mevcut bütün fosil yakıt miktarı kadardır (Hosseini, 2016). Günlük hayatımızdaki en önemli uygulamalardan biri ev, konut ve iş yerlerindeki su ısıtma amaçlı kullanılan güneş ısıtıcılarıdır. Bununla birlikte güneş enerjisini elektrik enerjisini dönüştürmek mümkündür. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güneş hücreleri fotovaltaik prensibe dayalıdır.

Fotovoltaikler yarıiletken katmanlardan oluşurlar. Yarıiletkenlerle ilgili çalışmalar 1950'li yıllardan itibaren hız kazanmıştır. Günümüz elektronik teknolojisinin büyük bir kısmı silisyum yarıiletkenine dayalı teknolojilerdir. Silisyum yarıiletkeni ile başlayan bu süreçte bu yarıiletken malzemenin üretim aşaması oldukça pahalı sistem ve yöntemlerle gerçekleştiği için bu durum güneş hücresi üretim maliyeti bakımından sorun teşkil etmiştir. Silisyum tabanlı cihazlara alternatif malzemelerin araştırılması 1970'li yıllara dayanır. İnce film teknolojisi 1970'li

yıllardan itibaren yoğun bir ilgi odağı olmuştur. Bu süreçte silisyum yarıiletkenine alternatif olarak CdTe ve $CuInSe_2$ gibi ince film yarıiletken malzemeler örnek verilebilir (Zaghi ve ark., 2014; Subhash ve Dhaka, 2016). Bu ince film yarıiletken malzemelerin en önemli avantajı görünür bölgedeki (400nm-760nm) ışığı soğurabilmesi için sadece birkaç mikron kalınlığa sahip olmasıdır. Bu da ışığı yeterince soğurabilmek için yaklaşık 200 mikrometre kalınlığa sahip olması gereken silisyuma göre önemli bir avantaj sayılmaktadır (Poortmans ve Arkhipov, 2006). Silisyum yarıiletkeni ileriki bölümlerde detaylı olarak açıklayacağımız dolaylı band geçişine sahip bir yarıiletkendir. Dolayısıyla fotovoltaik etkinin görülmesi için gerekli olan elektron-hole çiftinin bu yarıiletken malzemede oluşma olasılığı ince film yarıiletken malzemelere göre oldukça düşüktür.

İnce film malzemeler verimlilik ve maliyet açısından oldukça umut vericidir. Fakat bu yeni alternatif malzemelerde de kadmiyum, selenyum gibi toksit ve indiyum gibi doğada miktar olarak az bulunan ve maliyeti yüksek elementlerin var oluşu uygulama açısında bazı güçlükleri beraberinde getirmiştir. 2000'li yıllarda güneş hücresi yapımında kullanılmak üzere yapısında toksit ve yüksek maliyetli element bulundurmayan alternatif malzemeler üzerinde çalışmalar başlamıştır. Bu yeni nesil soğurucular arasında Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) yarıiletkeni kadmiyum ve indiyum içermemesinden dolayı dikkatleri üstüne çekmiştir. Abermann (2013)'e göre dünyada şuan kullanılan fotovoltaik güneş hücrelerinin verimleri ve 2030'da fotovoltaik teknolojide mevcut kullanılan silisyum ve ince film tabanlı güneş hücrelerinin verimlerinin nasıl değişeceği ve yeni teknolojiler hakkındaki istatistiği Şekil 1.1.'de verilmiştir. Uygun üretim yöntemleri ve sürekli gelişmekte olan ince film güneş hücresi teknolojisi 2020'li yıllarda şuan endüstriyel ölçekte dominant olan silisyum teknolojisinin en büyük rakibi olmaya adaydır. Yakın zamanda ince filmlerin üretimi ile ilgili alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında vakuma dayalı olmayan püskürtme, kimyasal banyo yöntemi, daldırma ve döndürerek kaplama gibi kimyasal büyütme yöntemleri bu alternatif yöntemlerden öne çıkanlarıdır ve birçok avantaja sahiptirler (Wang ve ark., 2013).



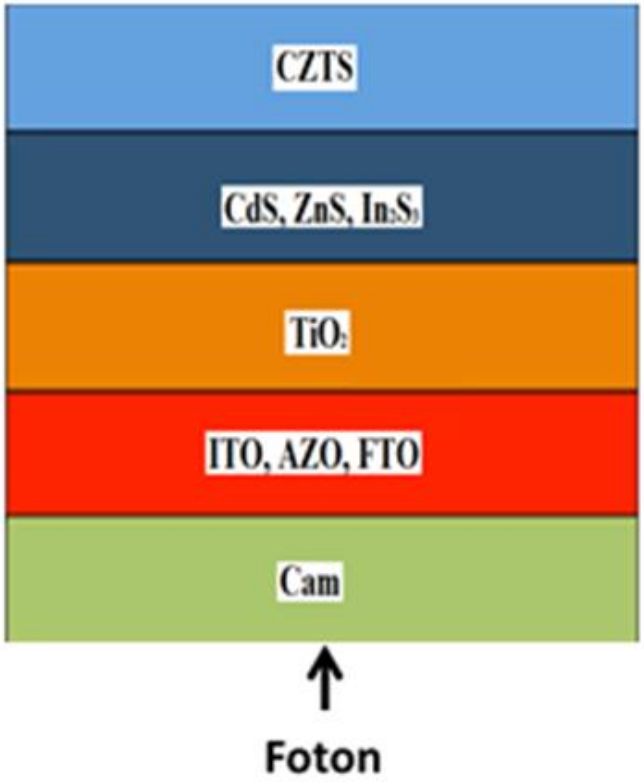
Şekil 1.1. Günümüz fotovoltaik teknolojisi ve sonraki dönemler için gelişimi(Abermann, 2013)

Sol-jel yöntemi ince film alanında en çok yer bulan kimyasal yöntemlerden biridir. Bu yöntemle oldukça homojen ve geniş yüzeyli film üretmek mümkündür. Bu yöntemin en önemli avantajlarından biri vakum ortamı gerektirmeden açık havada istenilen ebatlarda film üretilebilmesidir (Aslan ve ark., 2013).

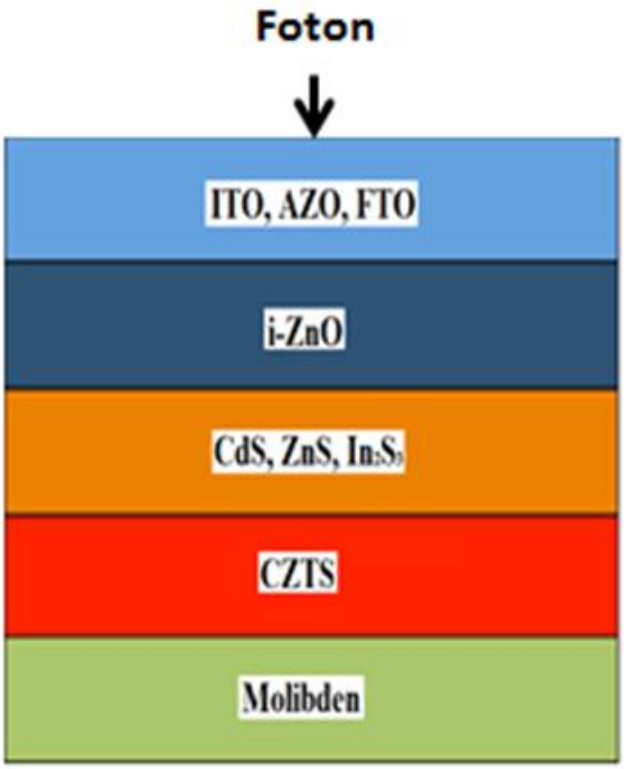
Bu tez çalışmasının amacı sol-jel yöntemiyle CZTS güneş hücresi üretmek ve çeşitli analiz yöntemleriyle elektriksel, yapısal ve optik özelliklerini araştırmaktır. Bu tez çalışmasının en önemli kısmı bir güneş hücresinin oluşması için gerekli olan katmanları vakuma ihtiyaç duymadan kimyasal yöntemlerle üretmektir.

1.1. Güneş Hücresinin Yapısı ve Literatür Taraması

Bir güneş hücresi temel olarak dört katmandan oluşur. Bunlar sırasıyla alt elektriksel kontak, soğurucu katman (p- tipi yarıiletken), ara katman (n- tipi yarıiletken) ve hem elektriksel iletkenliğe hem de görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip saydam iletken oksit tabakadır. Bu katmanların her biri için birçok üretim tekniği bulunmaktadır.



Şekil 1.2. Ters tip güneş hücresinin şematik gösterimi (Lee ve Ebong, 2017)



Şekil 1.3. Altlık tipi güneş hücresinin şematik gösterimi (Lee ve Ebong, 2017)

Şekil 1.2. ve Şekil 1.3.'de görüldüğü gibi ince film güneş hücreleri altlık tipi ve ters tip olmak üzere iki farklı şekilde oluşturulabilmektedir. Bu iki farklı güneş hücresinin de kendine özgü avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Altlık tipi bir güneş hücresinde soğurucu katman yani p- tipi yarıiletken malzeme yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulup malzemenin kristallenmesi iyileştirilip tanecik boyutu büyütülebilir. Fakat en üst tabaka olan ve görünür bölgede solar radyasyonun büyük kısmını foto-aktif bölgeye düşmesini sağlayan saydam iletken oksit tabaka yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bu durumda alttık tipi güneş hücresinin p-n eklem bölgesi bozulmaktadır. Ters tip güneş hücresinde ise saydam iletken oksit tabaka cam üstüne kaplanıp istenilen sıcaklıkta ve özellikte elde edilmesi mümkündür. Fakat bu tür güneş hücrelerinde ise soğurucu katman olan p- tipi yarıiletken malzemeyi p-n eklem bölgesinin bozulmaması için ancak belirli sıcaklık değerlerine kadar ısıl işleme tabi tutulabilmektedirler. Bu tezin amaçlarından birisi de yukarıda bahsedilen sorunlara çözüm bulmaktır.

CZTS soğurucu yarıiletken malzeme üzerine literatür araştırmaları ikiye ayrılabilir. İlki bu yarıiletken malzemenin üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar ikincisi ise CZTS tabanlı güneş hücrelerinin oluşturulması ile ilgili yapılan çalışmalardır.

Tanaka ve ark. (2007) ilk olarak CZTS soğurucu yarıiletken malzemesini sol-jel metoduyla oluşturmayı başarmışlardır. Bu çalışmaya göre görünür bölgede yüksek soğurma katsayısına sahip (10^4-10^5 cm^{-1}) ve yasak enerji aralığı 1.49 eV olan CZTS yarıiletken malzemesi bir güneş hücresi yapımında soğurucu malzeme olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Sol-jel spin kaplama yöntemi ile oluşturulan CZTS soğurucu materyalin kristal yapısı ve optik özellikleri malzeme içinde bulunun sülfür ve bakır elementlerinin miktarına bağlı olarak incelenmiştir (Seo ve Lim, 2013). N_2/H_2S ortamında 500 ^oC 'de 1 saat tavlama işlemine tabi tutulan malzemenin kristal boyutunda normal hava ortamında tavlanan malzemeye göre büyüme gözlemlenmiştir. Ayrıca sülfür ve bakır oranı arttıkça malzemenin kalınlığının arttığı bunun da malzemenin vizkositesinden

kaynaklandığı rapor edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada CZTS yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı sülfür oranı arttıkça 1.35 eV'tan 1.46 eV'a çıktığı görülmüştür.

Long ve ark. (2014) sol-jel metoduyla elde ettikleri CZTS ince filmleri sülfür ortamında farklı sıcaklık değerlerinde tavlamışlardır. Bu çalışma sonucunda yasak enerji aralığı 1.47 eV, özdirenci 581.5 Ω.cm, taşıyıcı yoğunluğu $2.165x10^{16}$ cm^{-3} ve mobilitesi 1.414 $cm^2/(V.s)$ olan CZTS ince filminin güneş hücresi için uygun bir soğurucu olduğu belirtilmiştir. Bu özellikteki CZTS soğurucu ince film 500 ^oC'de sülfür ortamında ısıl işleme tabi tutularak elde edilmiştir.

Farklı bakır kaynakları kullanılarak sol-jel daldırma metoduyla elde edilen ince film CZTS yarıiletkenleri 515 ^oC'de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. Bakır (III) nitrat hemipentahidrat, bakır (II) 2-etilhegzagonat ve bakır (II) asetat kullanılan çalışmada bakır nitrat kimyasalıyla elde edilen CZTS ince filminde herhangi bir ikincil faz gözlemlenmemiştir. Diğer iki bakır kimyası ile elde edilen ince film yapılanda ikincil faz olarak SnO_2 fazı gözlemlenmiştir(Aslan ve Tumbul, 2014).

CZTS soğurucu yarıiletken malzemenin üretim ve karakterizasyonundan sonra CZTS ince film tabanlı güneş hücresi çalışmaları da hız kazanmıştır. Teorik verimi %32,2 olan CZTS ince film güneş hücrelerinin halihazırda laboratuvar şartlarında ulaştığı verim %12.6'dır (Shockley, 1961; Wang ve ark., 2013). Teorik ve deneysel verim arasındaki bu farktan dolayı son yıllarda ince film tabanlı CZTS güneş hücreleri üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Tanaka ve ark. (2009) kısmen vakuma dayalı olmayan yöntemler kullanarak Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG yapısında CZTS ince film güneş hücresi elde etmişlerdir. % 1,01 verime sahip bu güneş hücresi yapısındaki tüm yarıiletken malzemelerin vakuma dayalı olmayan çözelti tabanlı yöntemlerle elde edilen ilk güneş hücresidir. 2011'de yine aynı ekip CZTS soğurucu malzemeyi oluşturan elementlerin molar oranını değiştirip bu değişimin güneş hücresi verimi üzerindeki

etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmaya göre ince filmde Cu/(Zn+Sn) oranı azaldıkça CZTS ince film malzemenin tanecik boyutlarının büyüdüğü gözlemlenmiştir. İlk çalışmadaki %1.01'lik verim bu çalışmada %2.032'e kadar çıkmıştır. Tanaka ve ark. (2011) CZTS ince film güneş hücresi üzerindeki sistematik çalışmaları sonucunda CZTS soğurucu malzemeyi H_2S+N_2 gaz ortamında 500 ^oC' de ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Bu çalışmanın sonucunda Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG yapısındaki CZTS ince film güneş hücresinin verimini % 2,23'e çıkarmışlardır.

Chen ve ark. (2012), FTO/TiO_2/In_2S_3/CZTS/Karbon yapılı ters tip güneş hücresini çözelti tabanlı yöntemler kullanarak elde etmişlerdir. n- tipi yarıiletken malzeme olarak In_2S_3 ara katman kalınlığının verimi doğrudan etkilediği gözlemlenmiştir. Çünkü çok ince ara katman zayıf akıma neden oluyor. Ara katmanın kalınlığı artarsa bu defa düşük yük ayrışımı meydana geldiği için verim etkileniyor. Bu çalışmada elde edilen güneş hücresinin verimi % 0,60'tır.

CZTS dörtlü bileşik yarıiletken malzeme ile elde edilen güneş pillerinin verimi istenilen seviyelerde değildir. Bu nedenle bu yarıiletken malzemede sülfür elementinin yerine selenyum elementi koyarak CZTSe dörtlü bileşik ile güneş hücrelerinin verimi arttırılabilir. Selenyum soğurucu katmanın yasak enerji aralığını azaltan ve en verimli güneş hücrelerinin elde edildiği zehirli bir elementtir. Çözelti tabanlı yöntemlerle oluşturulan ITO/CdS/CZTSe/Karbon yapısındaki ters tip güneş hücresinin verimi %2.44 olarak bulunmuştur (Zhang ve ark., 2016).

CZTS ince film güneş hücrelerinde bir diğer önemli gelişme ise dörtlü CZTS yarıiletken malzemesine selenyum katkısıdır. CZTSSe beşli soğurucu yarıiletken malzeme ile şuana kadar en yüksek verime sahip güneş hücresi elde edilmiştir. Mo/CZTSSe/CdS/ZnO/ITO altlık tipi güneş hücresinin verimi %12.6 olarak bulunmuştur. Fakat bu çalışmada CZTSSe malzemesi oluşturulurken toksit hidrazin çözeltisi kullanılmıştır. Çinko oksit (ZnO) ve saydam iletken oksit tabaka (ITO) mıknatıssal saçtırma yöntemiyle oluşturulmuştur (Wang ve ark., 2013).

Aşağıda çizelge 1.1.'de ters tip güneş hücresi yapıları verilmiştir. Farklı yöntemlerle elde edilen bu güneş hücrelerinin verimleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmaları yapılan güneş hücrelerinin ortak özellikleri kullanılan soğurucu yarıiletken malzemenin bu tez çalışmasında da kullandığımız CZTS soğurucu malzemesi olması ve CZTS yarıiletken katmanın vakum ihtiyacı olmayan yöntemlerle elde edilmiş olmasıdır (Lee ve Yong, 2014).

Çizelge 1.1. Ters tip güneş hücrelerinin üretim yöntemleri ve verimleri (Lee ve Yong, 2014)

Yapı	Üretim Tekniği	Verim (%)	Kaynak
FTO/TiO_2/In_2S_3/CZTS/Karbon	Screen printing	0.60	Chen, 2012
TCO/TiO_2NP/TiO_2/CZTS/Karbon	Spray payroliz	0.51	Kurokawa, 2012
FTO/TiO_2NP/In_2S_3/CZTS/Mo	Doktor blade	0.55	Chen, 2012
FTO/TiO_2NP/CdS/CZTS/Grafit	Spray payroliz	1.131	Tanaka, 2013
ITO/ZnONR/CdS/CZTS/Au	Sol-jel	1.2	Lee ve Yong, 2014

Metal oksit nano yapılar kullanılarak elde edilen CZTS ince film güneş pillerinin kullanılan tekniğe göre verim değişimi yukarıdaki gibidir. En yüksek verim tamamı çözelti tabanlı sol-jel yöntemiyle elde edilen ITO/ZnONR/CdS/CZTS/Au ters tip güneş hücresidir. Yukardaki çizelgede verilen çalışmalarda saydam iletken oksit tabaka (FTO, ITO) ve omik kontak (Mo) vakuma dayılı teknikler kullanılarak elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında saydam iletken oksit (TCO) tabaka ve omik kontak malzemesi de vakuma dayalı olmayan tekniklerle üretilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Maddelerin Sınıflandırılması ve Yarıiletken Malzemeler

Fizik bilimi en temel tabiriyle madde ve enerji arasındaki ilişkiyi inceleyen ve bu ilişki sonucunda doğada meydana gelen olayları açıklamada kullanılan temel bilimlerden biridir. Katıhal fiziği katıları elektriksel ve yapısal özelliklerine göre inceleyen fiziğin çok geniş ve teknolojide büyük uygulama alanları bulun bir anabilim dalıdır. Bu kısımda katıların ve geniş olarak yarıiletken malzemelerin fiziksel özellikleri incelenecektir.

Elektriksel iletkenliklerine göre katıları metal, yalıtkan ve yarıiletken olarak üç temel gruba ayırabiliriz. Saf gümüşün elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında $6.25x10^{17}$ $(\Omega m)^{-1}$'dir. Diğer yandan oda sıcaklığında sülfürün elektriksel iletkenliği 10^{-14} $(\Omega m)^{-1}$ mertebesindedir. Bu iki katının birbirine elektriksel iletim oranı 10^{22} kat kadardır. İletkenlik arasındaki bu fark katı malzemelerin farklı özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Her ne kadar katılar elektriksel özelliklerine göre ayırt edilebilse de katı malzemeleri elektronik band yapısına göre ayırt etmek daha sağlıklı olacaktır.

Yarıiletken katılar elektriksel iletkenliklerine göre oda sıcaklığında 10^{-2} Ωcm ile 10^{9} Ωcm olan malzemelerdir. Fakat bir yarıiletken malzeme sadece elektriksel iletkenliğine göre ayırt edilemez. Bu malzemelerin en ayırt edici özelliklerinden biride yasak enerji aralığıdır. Yarıiletken malzemeler genelde birkaç eV yasak enerji aralığına sahiptirler. Aynı zamanda mutlak sıfırda yani 0 K'de valans bandı dolu iletim bandı boş olup, sıcaklık arttırıldığında valans bandında iletim bandına elektron geçişi olan yani metallerin tersine sıcaklıkla iletkenliği artan katılar genelde yarıiletken olarak adlandırılır. Elektriksel iletkenliğin ölçütü katı içerisindeki serbest yük taşıyıcılarının bir elektrik alan altında taşınımı ile ifade edilebilir. Bu taşıyıcılar elementel olarak artı yüklü boşluklar veya eksi yüklü elektronlar olabilir. n tane serbest yükü bulunan bir katının elektriksel iletkenliği,

$$\sigma = ne\mu \tag{2.1}$$

ile verilir. Burada n birim katının birim hacimdeki serbest yük taşıyıcısı, μ ise taşıyıcı mobilitesi olarak adlandırılır.

Çizelge 2.1. Bazı metal, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin 300K'de iletkenlikleri (Erol ve Balkan 2013)

Metal		Yarıiletken		Yalıtkan	
Malzeme	**σ (Ωcm)$^{-1}$**	**Malzeme**	**σ (Ωcm)$^{-1}$**	**Malzeme**	**σ (Ωcm)$^{-1}$**
Ag	6.25×10^{17}	Ge	2.25	Cam	10^{-12}
Cu	5.9×10^{17}	Si	4×10^{-4}	Kuvars	10^{-13}
Al	3.8×10^{17}	GaAs	2.5×10^{-7}	Sülfür	10^{-14}

Yukarıdaki çizelgede bazı katıların oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenlikleri verilmiştir (Erol A. ve Balkan N., 2013).

Yarıiletken malzemeler tek atomlu Silisyum ve Germanyum gibi elementer olarak karşımıza çıktıkları gibi bileşik olarak da karşımıza çıkarlar. Silisyum ve Germanyumdan farklı olarak en az iki tane farklı atomdan oluşan bileşik yarıiletkenler de bulunmaktadır. Kimyasal formülü AB olan yarıiletken bir malzemede örneğin A üç valans elektronuna sahip bir element B beş valans elektronuna sahip bir element ise AB yarıiletken malzemesi III-IV yapılı bir yarıiletken olarak adlandırılır. Yine benzer şekilde iki valans elektronuna sahip bir element ile altı valanslı bir element ikili bileşik yarıiletken malzemesini oluştururursa bu yarıiletken II-VI bileşikli yarıiletken olarak adlandırılır. Bileşik yarıiletkenler üstün optik ve elektriksel özellikleri açısından optoelektronik uygulamalar için önemli yarıiletken malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Galyum Arsenik (GaAs) yüksek elektron mobilitesine sahip olduğu için entegre devrelerde yüksek işlevsel hız kazanmak için geliştirilen bir yarıiletken malzemedir (Aydoğdu Ş, 2011). Yine üçlü (ternary) bileşik yarıiletken $CuInSe_2$, $CuInS_2$ ve $CuGaSe_2$ ve dörtlü (quaternay) bileşik yarıiletken malzeme CZTS yüksek optik soğurmaya sahip oldukları için güneş hücresi yapımında soğurucu katman olarak kullanılmaktadırlar (Poortmans, 2006; Tanaka ve ark., 2007).

Çizelge 2.2. Bazı bileşik yarıiletkenler(Aslan, 2011; Aydoğdu, 2011)

III-V bileşikleri	II-VI bileşikleri	IV-VI bileşikleri
InSb	ZnO	PbS
InP	CdS	PbTe
GaN	ZnS	
GaAs	CdTe	

Yukarıda Çizelge 2.2.'de bazı bileşik yarıiletken malzemeler verilmiştir. Günümüzde optoelektronik uygulamalar ve güneş hücresi uygulamalarının yanı sıra entegre devre ve çip üretiminde sivil ve askeri radar teknolojisinde ve daha birçok alanda yarıiletken malzemelerden sıklıkla yararlanılmaktadır.

2.2. Yarıiletkenlerin Elektronik Band Yapısı

Yukarıda yarıiletken bir malzemenin tanımını yaparken yarıiletkenlerin birkaç elektron volt (eV) yasak enerji aralığına sahip olduğu belirtilmiştir. Katıların elektronik band yapısını anlamak için hidrojen atom modelinden yararlanabiliriz. Hidrojen atomuna *Bohr* atom modeli uygulanıp sonuç çok elektronlu atomlara uygulanabilir.

2.2.1. Hidrojen atomu modeli

Hidrojen atomu merkezinde +e yüklü ve yörüngesinde tek elektron bulunan en temel elementtir. Bohr'un biri klasik diğeri ise kuantum mekaniğine dayanan postulalarıyla pozitif yüklü çekirdek etrafında dönen elektronun enerjilerini belirlemek mümkündür.

Pozitif yüklü çekirdek etrafında elektronlar ancak kararlı yörüngelerde bulunurlar. Klasik mekaniğe dayanan bu varsayımla Bohr, elektronun dairesel hareketinden kaynaklanan merkezcil kuvvetin çekirdek ile elektron arasındaki Coulomb etkileşimine eşit olduğunu söylemiştir,

$$F_{merkezcil} = F_{Coulomb} \tag{2.2}$$

$$m\omega^2 r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{2.3}$$

Burada elektronun kütlesi *m*, açısal hızı ω, yörünge yarıçapı r ve boşluğun dielektrik sabiti ε_0 dır.

Bohr'un kuantum mekaniğine dayalı varsayımında ise çekirdek etrafındaki elektronların enerjileri ve momentumları kuantumludur. Bundan dolayı bir elektron ancak belirli enerji değerlerinde bulunabilir. Bir yörüngeden diğerine geçerken bir foton salar ya da soğurur.

$$E_m - E_n = h\nu = E_{foton} \tag{2.4}$$

Burada *m* ve *n* elektronun geçiş yapabileceği izinli enerji seviyelerini, υ foton frekansı ve *h* Planck sabitidir. Bu varsayıma göre pozitif çekirdek etrafında bulunan elektronun geçiş yapabileceği izinli yörüngelerin çevresi elektronun de Broglie dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.

$$S = 2\pi r = n\lambda \qquad (n=1,2,\ldots) \tag{2.5}$$

de Broglie dalga boyu,

$$\lambda = {}^{h}/_{p} \tag{2.6}$$

de Broglie ifadesinde h Planck sabiti p ise momentum ifadesidir(p=mv). Elektronun izinli enerji seviyelerini bulmak için öncelikle atomun toplam enerjisi bulunur. Bu enerji atomun kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır.

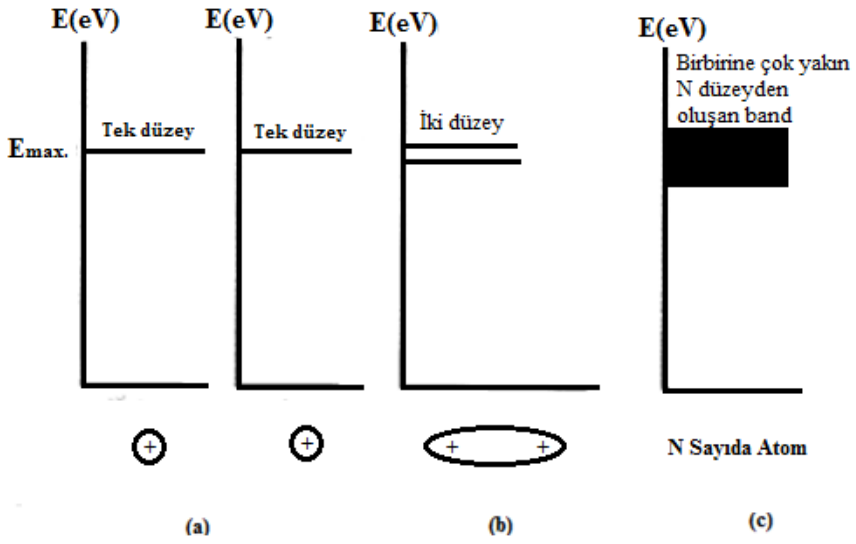
$$E(r) = E_{kinetik}(r) + E_{potansiyel}(r) = -{}^{e^2}/_{8\pi\varepsilon_0 r} = -{}^{13.6}/_{n^2} \tag{2.7}$$

Denklem 2.7. atomun elektron volt cinsinden toplam enerjisine eşittir. Enerjinin negatif olması elektronun belirli bir r değerine getirmek için yapılan işten kaynaklanmaktadır. Temel durum yani n=1 değerine karşılık gelen enerji değeri -13.6 eV'tur.

Atomlardaki kuantumlu enerji seviyeleri katılarda yasak ve izinli *bandlara* dönüşür. Katılarda izinli ve yasak enerji band yapılarını anlamak için bazı fiziksel yaklaşımların bilinmesi gereklidir.

2.2.2. Sıkı bağlanma yöntemi

Tek elektronlu izole bir atomun enerji seviyeleri *Bohr* yaklaşımı kullanılarak nasıl bulunacağı yukarıda açıklanmıştı. Peki iki atomun dalga fonksiyonları birbirine örtüşecek kadar yaklaşırsa ne olur. *Pauli* dışarlama ilkesine göre iki atomun dalga fonksiyonları etkileşerek iki elektronun bulunabileceği farklı iki kuantum durumu meydana gelir. Bu genellemeyi N tane atomu bulunan bir katı cisim için düşünürsek N tane birbirine yakın enerji seviyesinden bahsetmemiz gerekir. Sıkı bağlanma yöntemi bir katıyı oluşturan elektronların tüm enerji seviyeleri için uygulandığında katıların izinli ve yasak elektronik band yapıları açıklanabilir(Erol ve Balkan, 2013).



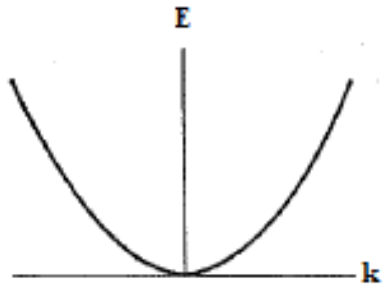
Şekil 2.1. (a) Elektronlarının dalga fonksiyonları örtüşmeyen iki atom (b) Elektronlarının dalga fonk siyonları örtüşen iki atom ve (c) Komşu atomların elektronlarının dalga fonsiyonlarının örtüştüğü N sayıda atomun oluşturduğu katının enerji bandı (Erol ve Balkan, 2013).

2.2.3. Serbest elektron modeli

Bir kristalde atomlar arasında uzak etkileşim (*far order*) vardır. Bu kristali oluşturan kristalitlerin başlangıç noktasından itibaren kristal içinde düzenli tekrarlayan doğasından kaynaklanmaktadır. Serbest elektron teorisine göre katıyı oluşturan atomlar katı içerisinde sabittir ve bu atomların valans elektronları pozitif yüklü iyon merkezleridir. Bu iyon merkezleri ile serbest elektronlar arasında potansiyel enerji sıfırdır. Kristal sınırları V büyüklüğüne sahip bir potansiyel kuyusuna benzetilirse, kuantum kuyusundaki elektronun enerjisini bulmak için *Schröndinger* denkleminin çözülmesi gerekir. Kristal içinde toplam potansiyel sıfır olduğu durumda dalga denkleminin çözümü,

$$E^{(0)} = {\hbar^2 k^2}/{2m} \tag{2.8}$$

gibidir. *Enerji-k* dalga vektörü uzayında serbest parçacığın dağılım eğrisi Şekil 2.2.'deki gibidir.



Şekil 2.2. Serbest elektronun dispersiyon eğrisi (Kittel,1996)

2.2.4. Yarı (Kısmen) serbest elektron modeli

Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi serbest elektronun alabileceği enerji değeri sıfırdan sonsuza kadar dağılmıştır. Ancak elektron kristal içinde iyon merkezlerinin varlığından dolayı bir potansiyelin etkisindedir ve bundan dolayı serbest değildir. Serbest elektron modeli metallerin ısı sığasını, termal ve elektriksel iletkenliklerini iyi açıkladığı halde katıların elektronik band yapısını açıklamada yetersizdir. Bunun nedeni katı içerisindeki valans elektronları ile metaldeki iletkenlik elektronları

arasındaki ilişkinin açıklanamamasıdır. Yarı serbest elektron modeline göre katı içerisindeki elektronlar periyodik örgü boyunca pozitif iyon merkezlerinden kaynaklanan bir potansiyelin etkisindedirler. Bu modelde kristalin *band* yapısı band elektronları ile periyodik iyon potansiyelleri arasındaki etkileşim ile açıklanabilir.

Serbest elektronun dalga fonksiyonu,

$$\psi_k = e^{i\vec{k}\vec{r}} \tag{2.9}$$

yapısında $p = \hbar k$ momentumuna sahip ilerleyen bir dalgadır. Enerji aralıklarının oluşmasının nedeni kristalde elektron dalgalarının *Bragg* yansımasıdır. Periyodik potansiyel altında elektronun enerjisi serbest elektronun enerjisinden farklılık gösterir. Serbest elektron teorisinde kristal içinde serbest elektronun enerjisi hesaplanırken kristal potansiyeli dikkate alınmamıştı. Yarı serbest elektron teorisinde ise bir kristalin bir *V(x)* potansiyeline sahip olduğu ve *Schröndinger* dalga denklemi,

$$H\psi(x) = [\frac{-\hbar^2}{2m} + V(x)]\psi(x) \tag{2.10}$$

olarak çözülür.

Periyodik bir örgüde *V(x)* potansiyeli modüle edilmiş *Bloch Fonksiyonu*,

$$\psi(x) = U(x)e^{i\vec{k}\vec{r}} \tag{2.11}$$

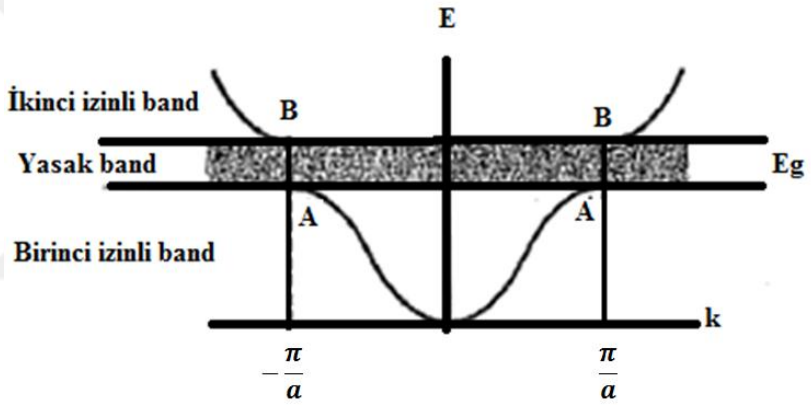
ile verilir. Denklem 2.11.'deki modüle edilmiş dalga fonksiyonu kullanılarak zamana bağlı *Schröndinger* dalga denkleminin çözümü,

$$E(k) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m}\right] + \sum_{n=1.,2,..} \frac{|Vn|^2}{E^0(k) - E^0(k+G)} \tag{2.12}$$

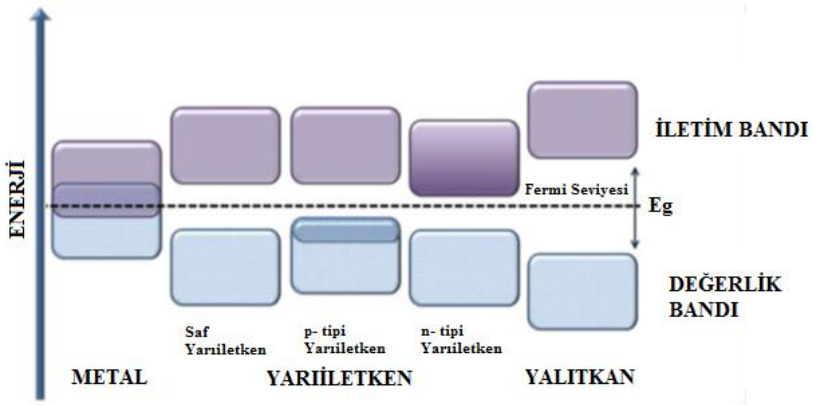
şeklinde olur. Görüldüğü gibi enerji ifadesine ek bir terim gelmiştir. Bu terim *Brillioun* bölge sınırlarında$\left(\pm n\frac{\pi}{a}\right)$ yani,

$$k^2 = (k + G)^2 \tag{2.13}$$

Bragg şartının sağlandığı bölge sınırlarıdır. İki model belirli k dalga vektörü değerlerinde birbirinden farklılaşır. Yarı serbest elektron modelinde belirli k değerlerinde değişimin nasıl olacağını anlamak için *Bragg* yansımasından faydalanılır. *Bragg* yansımasına göre $k = \pm n\,{}^{\pi}/_{a}$ değerlerinde duran dalgalar oluşur. Yani elektronun bu sınır değerlerinde grup hızı ${}^{d\omega}/_{dk} = 0$'dır. Görüldüğü gibi periyodik örgü potansiyeli, dispersiyon eğrisinde hiçbir elektron durumunun olmadığı enerji aralıklarının oluşmasına neden olur. Band aralıklarının yani enerji aralıklarının büyüklüklerine göre katılar elektriksel olarak metal, yarıiletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılır.



Şekil 2.3. Örgü sabiti a olan tek atomlu doğrusal örgüde elektronun enerjisinin dalga vektörü ile değişimi (Kittel, 1996)



Şekil 2.4. Metal, Yarıiletken ve Yalıtkana ait band aralıklarının şematik gösterimi (Ramirez and Ramirez, 2015)

Yukarıda Şekil 2.4.'de katıların band aralıklarının şematik gösterimi verilmiştir. *Eg* yasak enerji aralığı olmak üzere görüldüğü gibi valans bandı ile değerlik bandı metallerde iç içe geçmiş iken yarıiletkenlerde yasak band değeri birkaç elektron-volttur. Yalıtkanların yasak enerji değeri şekilde görüldüğü gibi yarıiletkenlerin yasak enerji aralığından büyüktür.

2.3. Saf ve Katkılı Yarıiletken Malzemeler

Yukarıdaki kısımda bir katının elektriksel iletkenliğine göre nasıl ayırt edildiği açıklanmıştı. Günümüz teknolojisinde yarıiletken malzemelerin çok sık şekilde kullanılmasının en temel nedenlerinden biri de yarıiletkenin iletkenliğinin katkı atomları ve sıcaklıkla değiştirilebilmesidir.

Saf yarıiletkenler, elektronların termal uyarılma yoluyla değerlik bandından iletkenlik bandına geçişi ve bundan dolayı değerlik bandında oluşan boşluk yoğunluğu ile iletim bandında bulunan elektron yoğunluğu eşit olan malzemelerdir. Yarıiletkenin terim anlamından da anlaşılacağı gibi iletime katkı sağlayan yük taşıyıcıların eşit miktarda boşluklar ve elektronlardan oluştuğu kristallerdir. Saf bir yarıiletkende iletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki boşlukların durum yoğunlukları sırası ile

$$n = N_c exp\left[-\frac{E_c - E_F}{kT}\right] \tag{2.14}$$

$$p = N_v exp\left[-\frac{E_F - E_v}{kT}\right] \tag{2.15}$$

verilmektedir. Burada n ve p elektron ve boşlukları temsil etmektedir. N_c ve N_v sırasıyla iletim ve değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğunu, E_c iletim bandının en alt kısmı, E_v değerlik bandının en üst kısmını ve E_F fermi enerji seviyesini göstermektedir. Ayrıca T sıcaklık k ise Boltzman sabitidir. Saf yarıiletkende elektron ve boşluk yoğunlukları aynıdır. O zaman n ve p değerleri aşağıdaki şekilde yazılabilir,

$$n=p=n_i \tag{2.16}$$

Burada n_i saf taşıyıcı yoğunluğudur.

$$n.p=n_i^2 \tag{2.17}$$

Bir yarıiletkenin yasak band aralığı iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu arasındaki fark kadardır.

$$Eg=E_c\text{-}E_v \tag{2.18}$$

Yarıiletkenin band aralığının değeri yukarıdaki gibi alınıp denklem 2.14. ile 2.15. birbirine eşitlenirse saf bir yarıiletkende fermi düzeyi belirlenebilir.

$$N_c exp\left[-\frac{E_c-E_F}{kT}\right] = N_v exp\left[-\frac{E_F-E_v}{kT}\right] \tag{2.19}$$

$$E_F = E_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{k_b T}{2} ln\frac{N_v}{N_c} \tag{2.20}$$

elde edilir. T=0 K'de,

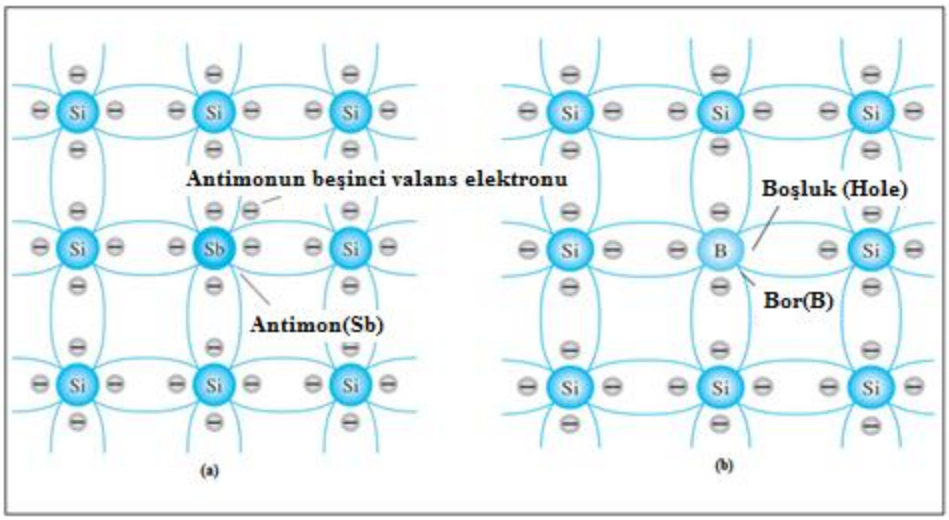
$$E_F = E_v + \frac{1}{2}E_g \tag{2.21}$$

oldugundan Fermi enerjisi yasak band aralığının ortasında yer alır (Erol ve Balkan, 2013; Kittel, 1996).

2.3.1. Yarıiletkende katkılandırma işlemi

Bir yarıiletken malzeme az miktarda yabancı atomla katkılandırıldığı zaman iletkenliklerinde gözle görülür derecede değişim meydana gelmektedir. Bu değişim yarıiletken malzemede meydana gelen safsızlık atom seviyelerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.5.'te saf silisyum yarıiletkeninin +5 valans elektronu bulunan antimon atomuyla katkılandırılıp n- tipi hale ve +3 valans elektronu bulunan bor atomuyla katkılandırılıp p- tipi hale getirilmesi gösterilmiştir. n-tipi katkılandırmada antimon bir elektronunu vererek artı yüklü iyon haline gelir ve *donör* atomu olarak adlandırılır. Bu elektron iletim bandına geçerek iletime katkıda

bulunur. Bu tür katkılandırma işlemine n-tipi katkılandırma denir. Değerlik elektron sayısı 3 olan bor atomuyla katkılandırılan silisyum bir elektronunu bor atomuna verir. Elektron alan bor eksi yüklü iyon haline gelir ve *akseptör* atomu olarak adlandırılır. Valans bandında boşluk fazlalığı bulunan silisyum atomu bu şekilde p-tipi katkılandırılmış olur.



Şekil 2.5. Saf silisyum yarıiletkeninin (a) Sb atomuyla n-tipi hale getirilmesi (b) Bor atomuyla p-tipi hale getirilmesi

Donör atomları genellikle oda sıcaklığında tamamen iyonlaşacak enerjiye sahip olabilmektedirler. Bu olaya komple iyonlaşma denmektedir. Komple iyonlaşma durumunda elektron yoğunluğu;

$$n = N_D \tag{2.22}$$

olmaktadır. N_d verici yoğunluğu olmak üzere fermi seviyesi iletkenlik bandındaki etkin durum yoğunuluğu N_C ve verici konsantrasyonu N_D cinsinden yazılabilir.

$$E_C - E_F = kT \ln\left[\frac{N_C}{N_D}\right] \tag{2.23}$$

Aynı şekilde boşluk konsantrasyonu;

$$p = N_A \tag{2.24}$$

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

$$E_F - E_C = kT \ln\left[\frac{N_V}{N_A}\right] \tag{2.25}$$

olur. Denklem 2.23.'ten 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 (Sze, 2001).

2.3.2. Yarıiletkende iletim mekanizması

2.3.2.1. Sürüklenme hızı (Mobilite)

Bir elektrik alan altında yüklü bir parçacığın hareketinden yola çıkarak yarıiletken malzemelerde elektronların ve boşlukların iletime katkısı açıklanabilir. Klasik olarak gazların atom ve moleküllerinde olduğu gibi yarıiletken bir malzemede elektronlar termal enerjiden dolayı hareket ederler. Fakat net termal hız yani tüm çarpışmaların toplamı sıfırdır (Aslan, 2011). Fakat yarıiletken içindeki bir elektrona dış bir elektrik alan uygulandığında elektron uygulanan elektrik alan tersine doğru ivmelenecektir.

$$a = {}^{F}/_{m_e} \tag{2.25}$$

İvmeli hareket eden parçacığın sürüklenme hız ifadesi;

$$v = at \tag{2.26}$$

olduğundan dolayı denklem 2.25 aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$v = {}^{F}/_{m_e} . t \tag{2.27}$$

E elektrik alanı altında yüklü bir parçacığa etki eden kuvvet;

$$F = -eE \tag{2.28}$$

olduğundan ve t, elektronun iki ardışık saçılma ortalaması t zaman birimi τ olarak alınırsa hız ifadesi;

$$v_n = -{}^{eE}/_{m_e}.\tau \tag{2.29}$$

olarak bulunur. Denklem 2.29'da $\mu_e = -{}^{e\tau}/_{m_e}$ ifadesi elektronun mobilitesidir. Böylece *E* alanı altında elektronun hızı;

$$v_p = -\mu_e E \tag{2.30}$$

olur. Benzer şekilde yarıiletken malzemede pozitif yükmüş gibi davranan hollerin mobilitesi ise;

$$v_p = \mu_p E \tag{2.31}$$

şeklinde olur.

2.3.2.2. Akım yoğunluğu

İletken bir malzemenin birim yüzeyinden geçen akım miktarına akım yoğunluğu denir. Denklem 2.1'de iletkenliğin taşıyıcı türüne bağlı ifadesi verilmiştir. Ayrıca uzunluğu l olan ve kesit alanı *A* olan bir katı cismin belirli bir *w* kısmı kadarki hacmi *wA* olmak üzere bu bölgeden birim zamanda geçen parçacık sayısı

$$I = en\mu EA \tag{2.32}$$

olur. Burada oluşan elektrik alan *V=E.l* olmak üzere Şekil 2.6.'da gösterilen iletken için akım ifadesi;

$$I = en\mu V.\left({}^{A}/_{l}\right) \tag{2.33}$$

olur.

$$R = {}^{V}/_{I} = \left({}^{1}/_{en\mu}\right).\left({}^{l}/_{A}\right) \tag{2.34}$$

$$\rho = {}^{1}/_{en\mu} = {}^{1}/_{\sigma} \tag{2.35}$$

Ohm yasası kullanılarak iletkenlik terimi elde edilir. Akım yoğunluğu (J) bir iletkenin birim yüzeyinden geçen akım olarak tanımlanmıştır.

$$J = {}^{I}/_{A} \tag{2.36}$$

Denklem 2.32. ve 2.35. kullanılarak akım yoğunluğu ifadesi,

$$J = \sigma E \tag{2.37}$$

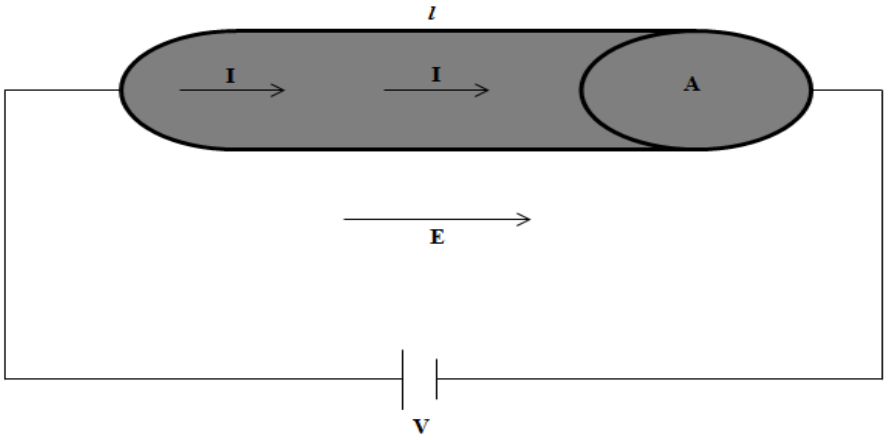
$$J = en\mu E \tag{2.38}$$

olarak bulunur. Yarıiletken malzemelerde iletime katkıda bulunan elektron ve holler olduğu için yarıiletken malzemenin toplam iletkenliğini (*bipolar iletkenlik)* ve toplam sürüklenme akım yoğunluk denklemlerini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \tag{2.39}$$

$$J = e\left(n\mu_n + p\mu_p\right)E \tag{2.40}$$

Burada *n* ve *p* indisleri sırasıyla yarıiletken malzemedeki elektron ve boşlukları temsil etmektedir.



Şekil 2.6. İçinden I akımı geçen *l* uzunluğundaki ve A kesit alanına sahip iletken tel

2.3.2.3. Sürüklenme ve difüzyon akım yoğunluğu denklemleri

Yarıiletkende sürüklenme akımının dışında bir diğer önemli kavramda difüzyon akım yoğunluğudur. Yarıiletken malzemede taşıyıcı yoğunluğu az olan bölgeden fazla olan bölgeye doğru denge durumuna erişinceye kadar bir yük difüzyonu söz konusudur.

$$J_n(dif) = eD_n \, {dn}/{dx} \tag{2.41}$$

$$J_p = -eD_p \, {dp}/{dx} \tag{2.42}$$

Yukarıdaki denklemler sırasıyla elektron ve boşlukların difüzyon akım yoğunluğu denklemleridir. D_n ve D_p ise sırasıyla elektron ve boşlukların difüzyon katsayılarıdır.

$$D_n = v_{th} l \tag{2.43}$$

Burada l ortalama serbest yol olmak üzere denklem 2.41. ve denklem 2.42. daha kullanışlı bir şekilde yazılabilir. Haerketli parçacığın enerjisi ile sıcaklık arasındaki bağıntı eş bölüşüm teoremi kullanılarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{1}{2} m_n v_{th}^2 = \frac{1}{2} kT \tag{2.44}$$

Difüzyon akım yoğunluğu denklemini yeniden yazarsak,

$$J_n = eD_n \, {dn}/{dx} = e\left[{kT}/{e} \, . \mu\right] {dn}/{dx} \tag{2.45}$$

ifadesi elde edilir. Böylece difüzyon katsayısı sıcaklık ve mobilite cinsinden,

$$D_n = \left[{kT}/{e}\right] \mu_n \tag{2.46}$$

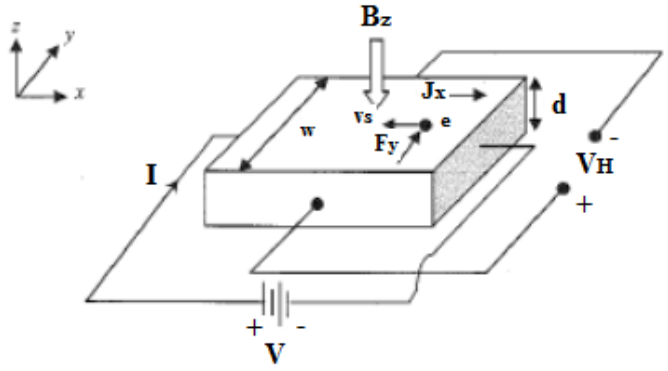
yazılabilir. Bu bağıntıya *Einstein bağıntısı* denir. Bu bağıntı yarıiletkenlerde iki farklı şekilde meydana gelen iletim mekanizmasının (difüzyon ve sürüklenme) yayınım katsayısı ve mobilite ile ilişkisini açıklar. Aynı şekilde bu bağıntı boşluklar içinde yazılabilir.

$$J_T = J_n + J_p \tag{2.47}$$

Yukarıdaki ifade bir yarıiletken malzemede elektronlar ve boşluklardan meydana gelen toplam akım yoğunluğu denklemidir (Aslan, 2011; Erol ve Balkan, 2013).

2.4. Taşıyıcı Türünün Belirlenmesi

Yarıiletken bir malzemede taşıyıcı yoğunluklarını ve türünü belirlemek için en sık kullanılan yöntem *Hall* etkisidir. Şekil 2.7.'de n- tipi bir yarıiletkenden +x doğrultusunda bir akım geçtiğini ve bu yarıiletkenin –z yönünde bir manyetik alan içerisine konulduğu düşünelim.



Şekil 2.7. n- tipi bir yarıiletkende taşıyıcı türünün belirlenmesi (Erol ve Balkan, 2013)

Hareketli bir yük manyetik alan içerisine bırakılırsa bu yüke etki eden toplam kuvvet;

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \tag{2.48}$$

ile ifade edilir. Bu kuvvet *Lorentz* kuvvetidir. Uygulanan manyetik alan elektrona +y yönünde bir kuvvet uygular.

$$F_y = ev_xB_z \tag{2.49}$$

Lorentz kuvvetinin etkisiyle yarıiletkenin arka tarafında elektronlar birikir. Bundan dolayı tam zıt plakada ise artı yük fazlalığı oluşur. Böylece yüzeyler arasında bir elektrik alan (*Hall alanı*) ve bir potansiyel fark meydana gelir (*Hall voltajı*).

Elektronlar –y yönünde oluşan elektriksel kuvvet ile +y yönünde oluşan manyetik kuvvet birbirine eşit oluncaya dek arka yüzeyde toplanır.

$$F_{-y} = eE \tag{2.50}$$

Denklem 2.49 ve 2.50 eşitliğinden;

$$v_x = {E_y}/{B_z} \tag{2.51}$$

Hal voltajını oluşan elektrik alan ve yarıiletkenin uzunluğu cinsinden yazarsak,

$$V_H = E_y w \tag{2.52}$$

elde edilir. Akım yoğunluğu ifadeleri,

$$J = {I}/{A} = {I}/{w.d} \tag{2.53}$$

$$J = nev_x \tag{2.54}$$

şeklinde yazılırsa, denklem 2.51., 2.53. ve 2.54. kullanılarak *Hall* voltajı(V_H) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

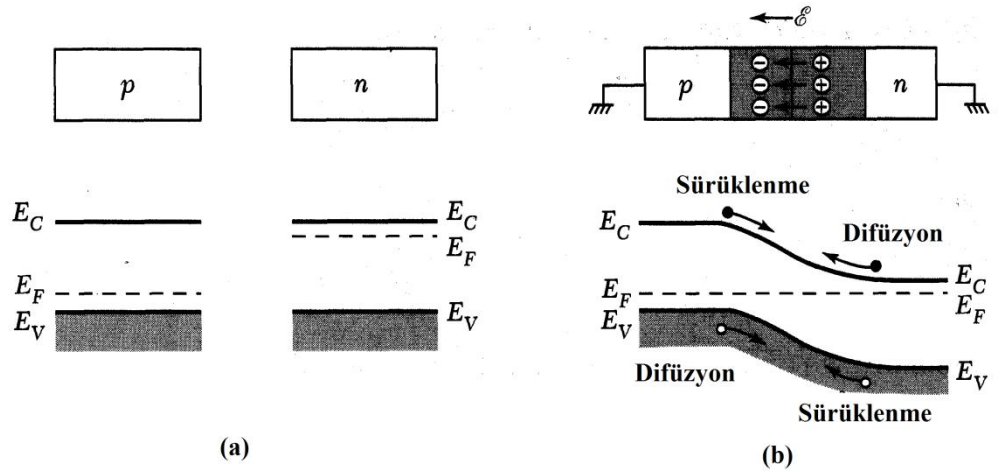
$$V_H = \left({1}/{ne}\right)\left({I.B}/{d}\right) \tag{2.55}$$

Denklem 2.55'teki parantez içindeki ifade R_H *Hall* katsayısı olarak bilinir. Yarıiletken bir malzemede Hall katsayısının eksi işaretli olması yarıiletkenin n- tipi, artı işaretli olması ise yarıiletkenin p- tipi bir yarıiletken olduğunun göstergesidir.

2.5. p-n Eklemi

Yarıiletken malzemelerin çoğunluk yük taşıyıcılarına göre p- tipi ve n- tipi olarak sınıflandırıldığı yukarıda açıklanmıştır. Bu bölümde bu tür yarıiletken malzemelerin kontak haline geldiği zaman meydana gelen fiziksel olaylar tartışılacaktır. Normal şartlarda bir diyot doğrultucu özellik gösterir. Yani akımı bir yönde geçirip diğer yönde geçirmez. pn eklemi günümüz teknolojisinde çok sık

kullanılan iki farklı taşıyıcı yük yoğunluğuna sahip yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan bir diyot türüdür.



Şekil 2.8. (a) p- ve n- tipi yarıiletkenlerin band yapısı (b) pn ekleminin band yapısı (Sze, 2001)

Şekil 2.8.'de farklı iki yarıiletken bir araya gelmeden önceki enerji-band diyagramı verilmiştir. p- tipi yarıiletkende *Fermi* enerjisi değerlik bandına yakın iken n- tipi yarıiletkende iletim bandına yakındır. Bu iki yarıiletken birbiriyle kontak haline geldiği zaman p-n eklem diyot meydana gelir. Bilindiği gibi p- tipi yarıiletken malzemede boşluk yoğunluğu fazla iken n- tipi malzemede elektron yoğunluğu fazladır. Kontak halinde difüzyon kuralları gereği yoğun olan taraftan az yoğun olan tarafa bir yük akışı söz konudur. Böylece n- tipi bölgeden p- tipi bölgeye elektron akışı olurken p- tipi bölgeden n- tipi bölgeye boşluk difüzyonu meydana gelir. Boşlukların difüzyonu ile n- tipi bölgede eklem bölgesine yakın yerlerde pozitif yük yoğunluğu meydana gelirken, p- tipi bölgede ise yine eklem bölgesine yakın yerlerde negatif yük yoğunluğu meydana gelir. Böylece pn eklem bölgesinde dönor ve aseptör atomlarının oluşturduğu bir elektrik alan oluşur. Bu elektrik alan difüzyon akımına ters yönde olacaktır. Böylece elektrik alandan dolayı meydana gelen sürüklenme akımı, taşıyıcı yoğunluk farkından dolayı oluşan difüzyon akımına eşit olduğu hal, denge durumunu ifade eder. Konsantrasyon farkı ile birlikte bir dış elektrik alan uygulandığında difüzyon akımına ek olarak bir sürüklenme akımı meydana geleceğini pn eklem bölgesini anlatırken bahsedilmiştir. Bu durumda elektronlar için her hangi bir yerdeki toplam akım yoğunluğu sürüklenme ve difüzyon akımının toplamı olacaktır.

$$J_n = q\mu_n n\varepsilon + qD_n \frac{dn}{dx} \tag{2.56}$$

Benzer şekilde boşlukların toplam akım yoğunluğu

$$J_p = q\mu_p p\varepsilon - qD_p \frac{dp}{dx} \tag{2.57}$$

Toplam akım yoğunluğu,

$$J_{cond} = J_n + J_p \tag{2.58}$$

olacaktır. Termal dengede p-tipi ve n-tipi bölgeleri arasındaki toplam elektrostatik potansiyel fark V_{bi} olarak gösterilir ($V_{built\text{-}in}$).

$$J_p = J_p(sürüklenme) + J_p(difüzyon) \tag{2.59}$$

$$= q\mu_p p\varepsilon - qD_p \frac{dp}{dx} \tag{2.60}$$

$$= q\mu_p p\left[\frac{1}{q}\frac{dE_i}{dx}\right] - kT\mu_p \frac{dp}{dx} = 0 \tag{2.61}$$

yazılabilir. Boşluk yoğunluğu;

$$p = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \tag{2.62}$$

ve türevi,

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p}{kT}\left[\frac{dE_i}{dx} - \frac{dE_F}{dx}\right] \tag{2.63}$$

denklem 2.61.'de kullanılarak net boşluk akım yoğunluğunun;

$$J_p = \mu_p p \frac{dE_F}{dx} = 0 \tag{2.64}$$

oldugu görülür. Benzer şekilde elektron akım yoğunluğu;

$$J_n = \mu_n n \frac{dE_F}{dx} = 0 \tag{2.65}$$

şeklinde yazılabilir. p bölgesindeki ve n bölgesindeki elektrostatik potansiyel sırası ile;

$$\psi_p = -\frac{kT}{q} \ln \frac{N_A}{n_i} \tag{2.66}$$

$$\psi_n = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{n_i} \tag{2.67}$$

olmak üzere V_{bi};

$$V_{bi} = \psi_n - \psi_p = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \tag{2.68}$$

şeklinde ifade edilir (Aslan, 2011).

2.5.1. Dış elektrik alanda p-n eklemi

p-n eklemi bir dış elektrik alan yok iken bile sürüklenme ve difüzyon akımları vardır. Fakat bu akımlar zıt yönlü oldukları için net akım sıfırdır. Eklem bölgesine p tarafından bir elektrik alan uygulandığını varsayalım. Dış elektrik alanın etkisiyle eklem artık denge durumunda değildir. İleri besleme durumunda eklem bölgesindeki elektrostatik potansiyel farkı V_{bi}-V_f olacaktır. Potansiyel farkın azalmasından dolayı p- tipi bölgeden boşluklar difüz ederken, n- tipi bölgeden p- tipi bölgeye elektronların difüzyonu söz konusu olur. Potansiyel fark, uygulanan V_f kadar azalacağından eklem genişliği de azalacaktır.

Eklem bölgesine n- tipi bölgeden bir voltaj uygulanırsa pn eklemi ters beslenmiş olur ve toplam elektrostatik potansiyel V_{bi}+V_R olur. Eklem bölgesinin genişliğinin artmasından dolayı difüzyon akımları azalacaktır. Dolayısıyla ters besleme durumunda pn eklemde çok küçük bir akım meydana gelir. Bir pn

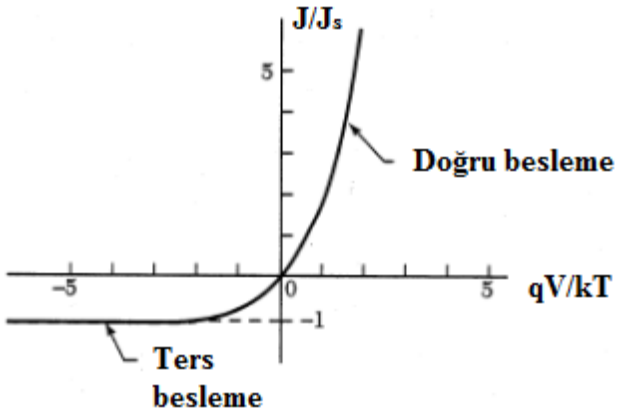
ekleminde eklem genişliğinin (depletion width) uygulanan voltaja bağlı olarak ifadesi,

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(V_{bi}-V)}{qN_b}} \tag{2.69}$$

şeklinde verilir. Burada ϵ_s yarıiletkenin dielektrik sabiti, N_b hafif katkılı bulk konsantrasyonu ve V doğru besleme ve ters besleme için sırasıyla pozitif ve negatif değer alan voltaj ifadesidir. Bir pn ekleminin I-V karakteristiği aşağıdaki diyot denklemiyle belirlenebilir.

$$J = J_s(e^{qV/kT} - 1) \tag{2.70}$$

Burada J_s doyma akım yoğunluğudur. Şekil 2.9'da elektronların çoğunluk yük taşıyıcıları olduğu n- tipi bir yarıiletken ile boşlukların çoğunluk yük taşıyıcıları olduğu p- tipi bir yarıiletkenin kontak halinde pn eklemi oluşturması ve pn eklemine uygulanan voltaja bağlı olarak oluşan akım gerilim grafiği verilmiştir.



Şekil 2.9. pn eklem diyodun I-V karakteristiği (Sze, 2001)

2.5.2. Heteroeklem yapılar

Taşıyıcı türleri farklı iki yarıiletken kontak haline getirildiği zaman oluşan yapılar heteroeklem olarak bilinmektedir. Farklı tipteki bu yarıiletken malzemelerin haliyle E_g yasak enerji aralıkları, iş fonksiyonları ($q\emptyset_s$), dielektrik sabitleri(ε_s) ve elektron afiniteleri ($q\chi$) birbirinden farklıdır. İş fonksiyonu E_f Fermi seviyesinde olan bir elektronu serbest hale getirmek için gereken enerji miktarına karşılık gelmektedir.

Elektron afinitesi ise (elektron ilgisi) iletkenlik bandının minimunundaki bir elektronu serbest hale getirmek için gereken enerji miktarını ifade etmektedir. İki yarıiletken malzemenin iletkenlik bandları arasındaki fark ΔE_c ve değerlik bandları arasındaki fark ΔE_v olmak üzere,

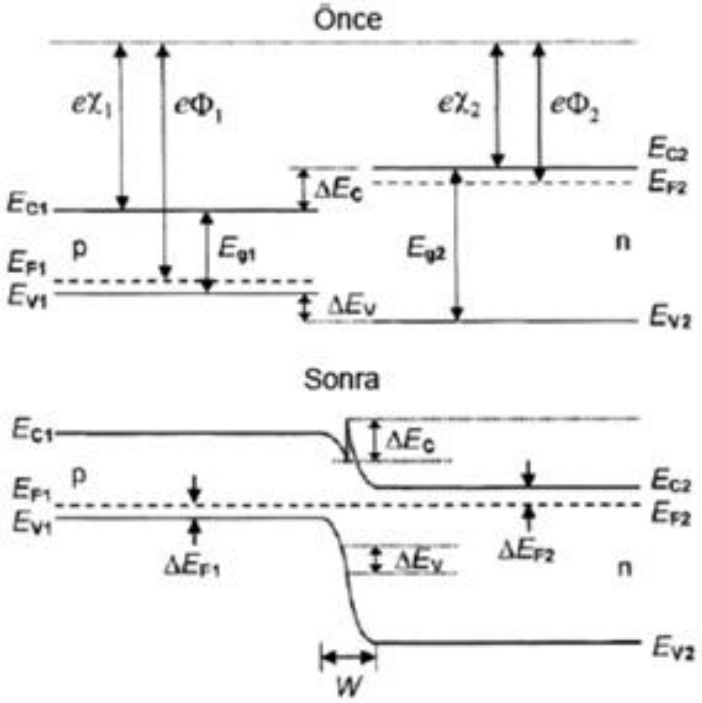
$$\Delta E_c = q(\chi_2 - \chi_1) \tag{2.71}$$

$$\Delta E_v = E_{g1} + q\chi_1 - \left(E_{g1} + q\chi_2\right) = \Delta E_g - \Delta E_C \tag{2.72}$$

olur. ΔE_g bandlar arası enerji farkı olmak üzere değeri,

$$\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2} \tag{2.73}$$

dir. Fermi enerji düzeyi ısıl denge durumunda her iki tarafta aynıdır ve band kıyılarına paraleldir(Sze, 2001).



Şekil 2.10. Heteroeklem yapıya ait band diagramı (Yacobi, 2003)

2.6. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Günümüz teknolojisinde yarıiletken malzemelerin çok sık kullanılmasının sebeplerinden biri de yarıiletkenlerin optik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Katkı

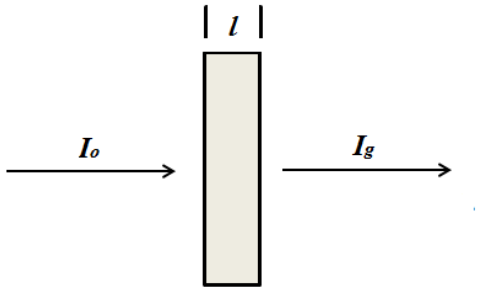
atomlarının, taşıyıcı yoğunluklarının, elektriksel özelliklerinin ve sıcaklığın değiştirilmesi yarıiletkenlerin optik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla teknoloji alanında yarıiletken malzemeler bir çok uygulama alanı kendine bulmaktadır.

2.6.1. Temel soğurma olayı

Yarıiletken malzemelerde optik süreçlere geçmeden önce temel absorpsiyon olayı anlamakta fayda vardır. Sıcaklığın ve yasak enerji aralığının bir fonksiyonu olarak bir yarıiletkende iletim ve değerlik bandındaki taşıyıcı yoğunluğu ifadesi termal denge halinde,

$$n \cong n_0 e^{-E_g/2kT} \tag{2.74}$$

dir. Dış bir etki ile iletim ve değerlik bandında taşıyıcı yoğunluğu değişir. Örneğin bir yarıiletken malzemenin üzerine ışık düştüğünü varsayarsak, yarıiletkene gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyük ise foton değerlik bandından bir elektrona enerjisine vererek elektronu uyarır. Bu elektron yasak enerji aralığını geçerek iletim bandına ulaşır ve değerlik bandında bir boşluk (hole) meydana gelir. Gelen foton etkisiyle bu şekilde elektron-boşluk çifti oluşması olayı temel soğurma olayıdır.



Şekil 2.11. *l* kalınlığına ve α soğurma katsayısına sahip yarıiletken kesit

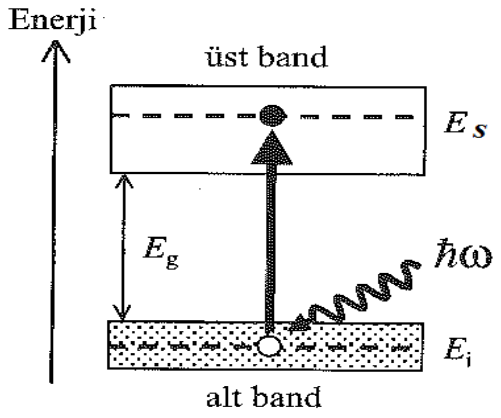
Malzemeye özgü fiziksel bir nicelik olan soğurma katsayısı (α) ışığın malzeme içinde ne kadar soğrulacağını belirler. Gelen ışık şiddeti I_o ve geçen ışık şiddeti I_g olmak üzere,

$$I_g = I_o e^{-\alpha l} \tag{2.75}$$

Beer yasası olarak bilinen bu denklem bize ışığın malzeme içinde ne kadar soğrulacağını verir. Soğurma katsayısı frekansa bağlı olduğu için optik malzemelerde bir rengi geçirirken diğer rengi geçirmeyebilir. Yasak enerji aralığının altında enerjiye sahip olan fotonlar soğrulmadan geçer. Yasak enerji aralığı ve üstündeki enerjiye sahip olan fotonlar soğrulmaya uğrar.

2.6.2. Bandlar arası geçiş

Hidrojen atomunun kuantum mekaniksel yaklaşımında elektronun izinli enerji seviyerine geçişi ancak bir foton salarak yada soğurarak gerçekleşiyordu. Katı malzemelerde bandlar arası geçiş daha karmaşık bir hal almaktadır. Hidrojen atomu modelindeki iki farklı enerji seviyesi katılarda sürekli banlar ve bunlar arasında yasak enerji aralığı E_g olarak karşımıza çıkar. Şekil 2.12.'de basit şekilde gösterilmiş olan band geçişi gelen fotonun değerlik bandındaki bir elektron ile etkileşerek elektronun üst enerjili bir banda geçişini temsil etmektedir. $\hbar\omega$ enerjisine sahip foton alt bandta E_i enerjili elektron ile kuantum mekaniksel istatiğe bağlı etkileşip elektronu E_s enerjili üst banda geçişini sağlar. Bu geçişin gerçekleşmesi için gelen fotonun enerjisi bandlar arasındaki bölgenin enerji değerine yani yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden büyük olmalıdır.



Şekil 2.12. Bir elektronun uyarılarak gerçekleştirdiği band geçişi (Fox, 2001)

Esnek çarpışmalar sonucu enerjinin korunum yasası gereği,

$$E_c = E_v + \hbar\omega \quad (2.76)$$

eşitliği elde edilir. Burada E_s üst bandın enerjisi, E_i alt bandın enerji ve $\hbar\omega$ gelen foton enerjisidir. $E_c - E_v$ değerinin minimum değeri yasak enerji aralığı olan E_g değerine eşittir.

2.6.3. Yarıiletkenlerde doğrudan ve dolaylı optik geçişler

Bir yarıiletken malzeme mutlak sıfırda (T=0 K) yalıtkan özellik gösterir. Yani değerlik bandı tamamen dolu, iletkenlik bandı tamamen boştur. Değerlik bandından iletim bandına bir elektronu uyarmak için sıcaklık, basınç ve foton gibi birçok pertürbasyon terimi mevcuttur. Optiksel uyarılma yani yarıiletken üzerine bir foton gönderip yarıiletkenin değerlik bandından bir elektronu iletim bandına geçirme olayı temel soğurmayı ifade ediyordu. Yarıiletkenlerde bu geçişler doğrudan (direct) ve dolaylı (indirect) band geçişleri olarak iki temel kısımda meydana gelir.

Yariletken malzemede iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum (E-k) uzayında aynı k dalga vektörü üzerinde ise bu tür yarıiletkenlere doğrudan band yapılı yarıiletkenler denir. Değerlik bandındaki elektronun dalga vektörü ile iletim bandındaki elektronun dalga vektörü yaklaşık olarak eşittir.

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e \quad (2.77)$$

Soğrulmadan sonra tüm sistemin dalga vektörü,

$$\vec{k}_h + \vec{k}_e = 0 \quad (2.78)$$

olur. Yani doğrudan geçişli bir yarıiletkende elektron-boşluk çiftinin oluşması dalga vektörünü değiştirmez. Dolaylı band yapısına sahip yarıiletkenlerde ise değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu enerji-momuntum uzayında aynı k dalga vektörü üzerinde değildirler. Burada minimum enerji aralığında bir foton geçişi korunum koşuluyla sağlanamaz. Soğrulma olayının gerçekleşebilmesi için dalga vektörü k_{fonon} olan ve frekansı Ω olan bir fonon gerekir.

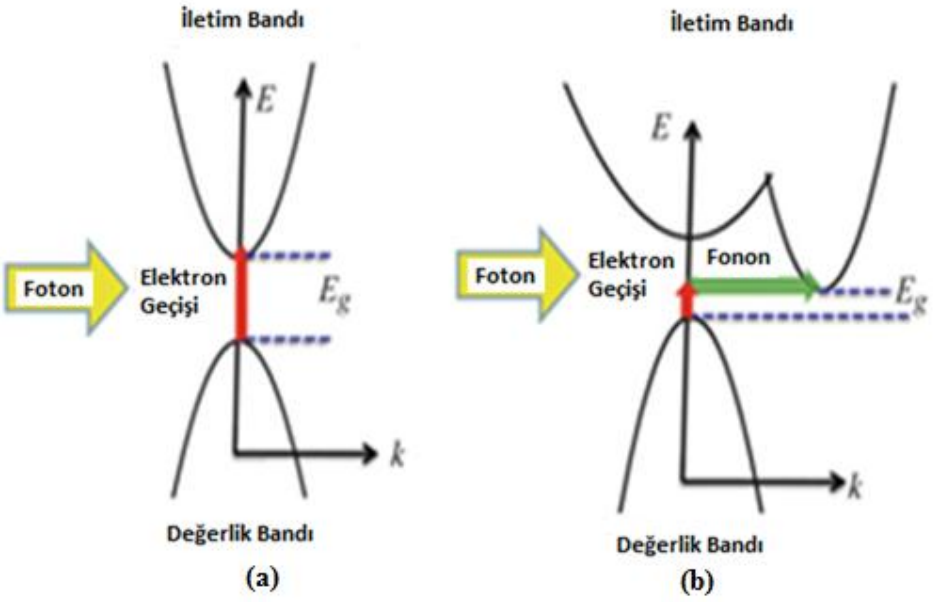
$$\vec{k}_{foton} = \vec{k}_e + \vec{k}_{fonon} \quad (2.79)$$

Doğrudan ve dolaylı geçişler için soğurma katsayısı sırasıyla aşağıdaki bağıntılarla belirlenebilir. Ayrıca yarıiletkene ait yasak enerji aralıkları da,

$$\alpha(h\upsilon) = A(h\upsilon - E_g)^{1/2} \quad (2.80)$$

$$\alpha(h\upsilon) = \frac{A(h\upsilon - E_g + E_p)^2}{\exp(E_p/k_B T) - 1} \quad (2.81)$$

bağıntıları ile hesaplanabilir (Yacobi, 2003).



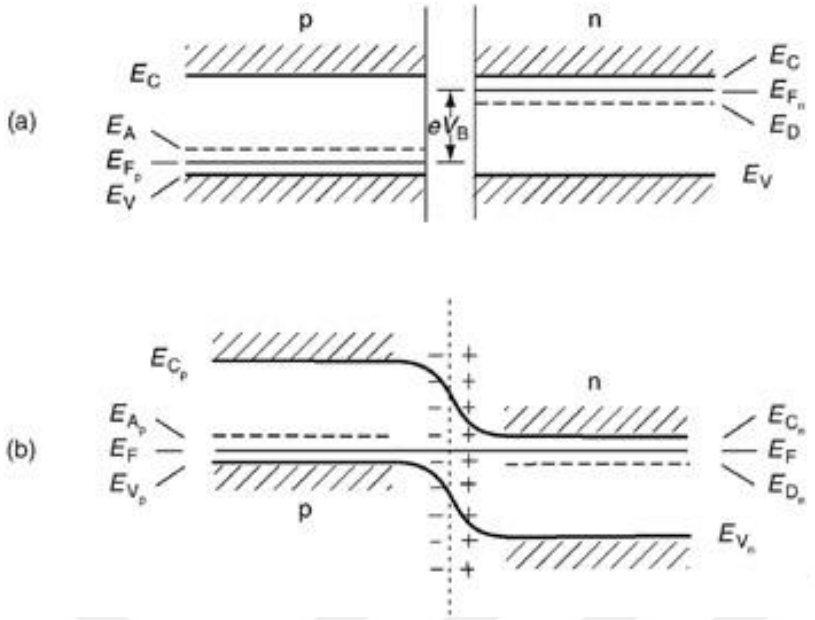
Şekil 2.13. (a) Doğrudan (b) Dolaylı band geçişine sahip yarıiletkenlerin band diyagramlarının şematik gösterimi (Bizarro and Rodil, 2015)

2.7. Güneş Hücreleri

Yenilenebilir enerji sistemleri arasından güneş enerji sistemleri temiz güvenli ve güneşin insanlık var olduğu sürece doğal ve bitmeyen bir kaynak olduğu düşünülürse gelecek için en çok dikkat çeken sistemlerden biri olduğu çok rahatlıkla anlaşılabilmektedir. Fotovoltaik cihazlar veya bir diğer genel adıyla güneş hücreleri güneşten gelen radyasyonu direkt olarak elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Bölümün başında yarıiletkenlerde temel soğurma olayını anlatılmıştı. Tek bir p- tipi veya n- tipi yarıiletken malzeme üzerine bir foton düştüğü zaman eğer fotonun

enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ve büyük ise yarıiletkenin değerlik bandından bir elektron iletim bandına geçiş yapıyor ve değerlik bandında bir boşluk oluşturuyordu. Yarıiletkenler fiziğinde bu olaya elektron-hole çifti oluşumu (*jenaration*) denir. Fakat yarıiletken termal dengenin bozulduğu bu durumda çok çok kısa bir süre ($\cong 10^{-9} - 10^{-12} sn$) kalabilmektedir. Daha sonra iletim bandındaki elektron değerlik bandına geri düşmektedir. Jenerasyon olayının tam tersi bu durum ise yarıiletkenler fiziğinde yeniden birleşme (*recombination*) olarak bilinir. İdeal bir p-n ekleminde ise taşıyıcı yoğunluk farkından dolayı eklem bölgesinde bir elektrik alan meydana gelmektedir. Bundan dolayı oluşan elektron-hole çifti bu elektrik alan vasıtasıyla yük ayrışımına uğrayacaktır. İşte fotovoltaik sistemlerin kilit noktası eklem bölgesinde oluşan elektrik alandır. Bir güneş hücresi fotovoltaik prensibe göre çalışır.

Fotovoltaiklerin keşfi 1839'da Becquerel'in elektroliz çözeltisi içindeki platin elektrotların aydınlatılması ile fotovoltaik etkiyi gözlemlemesine dayanır. 1877 yılında ise Adams ve Smith benzer etkiyi selenyum çubuğu metal kaplayarak görmüştür. 1954 yılında % 6,0 verimli güneş hücresinin üretilmesi ve hemen arkasından uyduların enerji ihtiyacının bir kısmının güneş panelleri ile karşılanmaya başlamasıyla güneş hücresi çalışmaları dikkat çekmiş ve daha yoğun araştırma ve uygulama alanları bulmuştur. Günümüzde baskın olmasına rağmen silisyum güneş hücre teknolojilerinin yanında üretim ve maliyet açısından daha ekonomik ince film tabanlı güneş hücrelerinin araştırılması ve uygulanması tüm hızıyla devam etmektedir.



Şekil 2.14. (a) p- ve n- tipi yarıiletkenlerinin ayrı iken band yapısı (b) pn ekleminde oluşan elektrik alan (Tang, 2005)

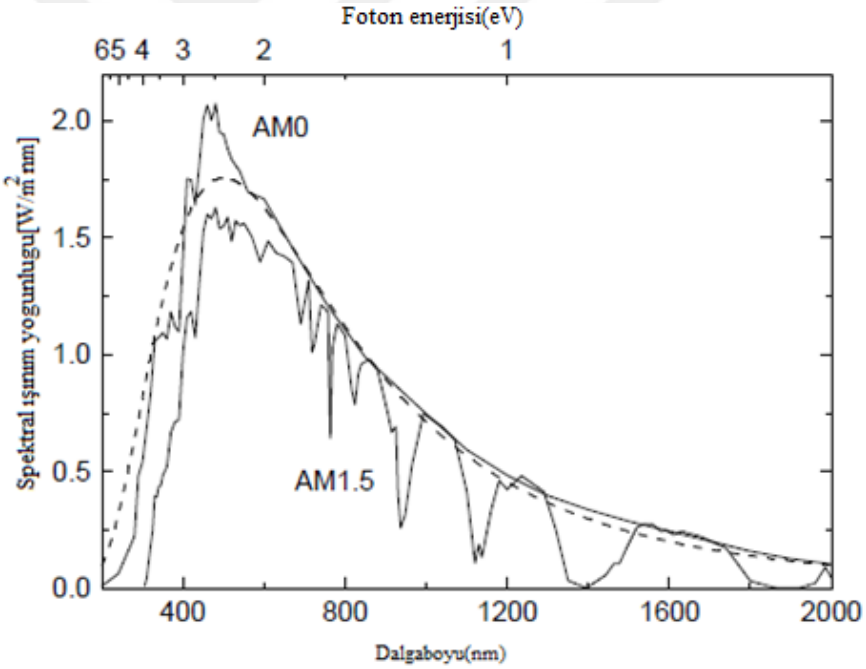
2.7.1. Solar radyasyon

Şekil 2.15.'te güneşin spektral ışın yoğunluk eğrisi dalga boyuna karşı verilmiştir. Burada AM'nin anlamı ''air mass'' yani atmosfer ile etkileşip yeryüzüne düşen ışının derecelendirilmesidir. Atmosferde soğrulmayan güneş ışını AM0 spektrumunu temsil etmektedir. AM1.5 spektrumu ise atmosfer ile etkileşip yeryüzüne ulaşan güneş ışınlarının spektrumlarını ifade eder. Teorik hesaplamalar gösteriyor ki AM1.5 spektrumu için soğurucu bir yarıiletkenin ideal yasak enerji değeri 1.4 eV olmalıdır. Fakat maksimum cihaz performansı için yani atmosfere düşen solar radyasyonun büyük bir kısmının soğrulması için ideal aralık 1.0 eV ile 1.8 eV'tur (Haug, 2001).

2.7.2. İnce film güneş hücreleri

Geleneksel enerji kaynaklarının yerine yenilenebilir enerji sistemlerinin kullanılması bu teknolojinin ancak uygulanabilirlik ve maliyet bakımından etkin olmasıyla sağlanabilir. Silisyum tabanlı güneş hücreleri, ince film tabalı güneş hücreleri ve organik fotovoltaik sistemler gibi birçok teknoloji etkin verim ve düşük maliyet gerçekliğini sağlamak için bilim çevrelerinde yoğun araştırma altındadır. Bu

bağlamda silisyum kristali laboratuvar ortamından pazara yani ticari olarak kullanıma geçen ve dünya fotovoltaik teknolojisinin %90'nına yakın bir kısmını oluşturan fotovoltaik sistemlerdir. Silisyum teknolojisi her ne kadar verim olarak beklentileri karşılasa da üretim ve maliyet konusunda ciddi sıkıntılar barındırmaktadır. Silisyum yarıiletkeninin üretim aşaması oldukça pahalı sistemlerle ve yöntemlerle gerçekleşmektedir. Silisyuma alternatif olarak a-Si, CdTe, CIGS gibi ince film yarıiletken soğurucular örnek verilebilir (Zaghi, 2014; Lee ve Ebong, 2017). Bu ince film yarıiletkenlerin en önemli avantajı görünür bölgedeki ışığı soğurabilmesi için sadece birkaç mikron kalınlığın yeterli olmasıdır. Bu da ışığı yeterince soğurabilmesi için yaklaşık olarak 200 mikrometre kalınlığında olması gereken dolaylı bant geçişli silisyum yarıiletkenine göre önemli avantaj sağlamaktadır (Poortmans ve Arkhipov, 2006).



Şekil 2.15. Güneş ışınlarının dalga boyuna göre yoğunluk spektrumu (Haug, 2001)

Amorf silisyum her ne kadar doğrudan band geçişli bir yarıiletken olsa da malzemede yüksek serbest bağ ve safsızlık seviyelerinin çokluğu bakımından fotovoltaik uygulamalar için çok elverişli değildirler. Bu malzemelerin hidrojen alaşımı yardımıyla serbest bağlarının bir kısmı pasifleştirilerek araband durum yoğunluğu azaltılabilir. CZTS ($Cu_2(Zn,Sn)(S,Se)_4$) güneş hücresi soğurucu materyali

CIGS yarıiletkeni ile benzer özellikler göstermektedir. Fakat bu materyali CIGS soğurucusundan ayıran önemli farklılıklar vardır. İndiyum elementi doğada az bulunun ve yüksek maliyetli bir elementtir. CZTS yarıiletkeninde indiyum yerini çinko ve kalay elementlerine bırakmıştır. Yine benzer olarak galyum elementi yerine kalay elementi bulunmaktadır. Kesterit yapıda kristallenen CZTS soğurucusu yukarıda belirtilen özelliklere ek olarak band aralığı 1.0 eV ile 1.6 eV aralığında değiştirilebilir olduğu için son yıllarda fotovoltaik uygulamalarda kullanılmaktadır (Lee ve Ebong, 2017). CZTS ince film güneş hücrelerinde şuana kadar ki en yüksek verim %12.6'dır (Wang, 2013). CZTS tabanlı güneş hücrelerinde halen en büyük sorun rekombinasyon olayından dolayı yüksek voltaj kayıpları ve ara-yüzey yük ayrışmalarıdır (Lee ve Ebong, 2017).

2.7.3. Bir güneş hücresini oluşturan katmanlar

Bir güneş hücresi yarıiletken malzemelerden oluşan katmanlı bir yapıdır. Her katmanın bir hücre oluşumunda önemli fonksiyonları vardır. Güneş hücreleri oluşturulurken yarıiletken malzemelerin yüzey fiziği ve birbirlerine göre band yapılarının uyumu hücre oluşumunu doğrudan etkilemektedir. Bu bölümde temel olarak bir güneş hücresi elde etmek için kullanılan katmanların en belirgin özelliklerinden bahsedilecektir.

2.7.3.1. Alttaş

En bilinen alttaş günlük hayatta sıkça kullanılan soda kireç camlardır. Camın erime sıcaklığı 500^{o} C'nin üstünde olduğu için güneş hücresinde alttaş olarak kullanılabirler. Çünkü bir güneş hücresinin oluşum sıcaklığı ortalama 350-500^{o}C arasındadır. Soda camların termal genleşme katsayıları da ince film soğurucu yarıiletkenlerin genleşme katsayıları ile uyum içerisindedir. Bununla birlikte cam alttaşlar K_2O, CaO ve Na_2O gibi çeşitli oksit fazlar barınmaktadır. Saydam iletken oksit tabaka veya soğurucu tabaka cam üzerine büyütülürken alttaştan yabancı atomlar sıcaklığın etkisiyle difüz edebilir. Bundan dolayı bu alttaşlar yerine borosilikat camlar kullanılabilir (Aslan,2011).

2.7.3.2. Saydam iletken oksit tabaka (TCO)

Saydam iletken oksit malzemeler geniş-band aralığına sahip ve iletim bandında çok sayıda serbest elektron bulunan yarıiletkenlerdir. Serbest yük taşıyıcılarının fazlalığı oksijen eksiliğinden kaynaklanan ara-durumlar veya katkı atomlarından kaynaklanmaktadır. Saf bir yarıiletkenin verici atomları yardımıyla n-tipi hale getirilmesi ilk bölümde anlatılmıştı. Bu malzemeler başta opto-elektronik ve güneş hücreleri uygulamaları olmak üzere çok geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. Bir güneş pili için saydam iletken oksit tabaka iki önemli parametreye sahip olmalıdır. Bunlardan ilki güneş pilinde foto-aktif tabakaya gelen ışınların yüksek bir kısmını geçirmektir. Yani görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip olmalıdır(~%85-90). İkinci en önemli gereksinim ise 10^{-4} Ωcm'den daha düşük yüzey direncine sahip olmalıdır. Bu iki özelliğe sahip bir yarıiletken güneş hücresinde saydam iletken oksit tabaka olarak kullanılabilmektedir. Elektriksel iletkenlik bakımından metaller üstün özelliklere sahiptir. Fakat yüzeyleri mattır. Cam ve quartz gibi yüksek optik geçirgenliğe sahip malzemeler ise elektriksel olarak yalıtkandır. Saydam iletken oksit malzeme yalıtkan gibi yüksek optik geçirgenliğe aynı zamanda metal gibi elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekir (Coutts ve ark., 1999).

Saydam iletken oksit tabakalar oluşturulacak güneş hücresinin yapısına göre cam alttaşların üzerine (ters tip güneş hücreleri için) veya en üst tabakaya (altlık tipi güneş hücreleri için) büyütülebilir. Saydam iletken oksit malzemeler yaklaşık 500-550^{o}C'lerde kristallenir. Ters tip güneş hücreleri için saydam iletken oksit tabaka cam altlık üzerine büyütülecekse yüksek sıcaklık prosesleri güneş hücresini etkilemez. Fakat altlık türü güneş hücrelerinde en son metal oksit tabaka büyütüleceği için güneş hücresinin p-n eklem bölgesinde yüksek sıcaklık yük difüzyonuna neden olacağı için eklem bölgesi yüksek sıcaklıkta bozulacaktır. Bunun için altlık tipi güneş hücrelerinde en üst katmana saydam iletken oksit tabaka büyütülmesi için düşük sıcaklık film büyütme yöntemleri tercih edilmelidir. Günümüzde en çok kullanılan saydam iletken oksit yarıiletkenler indiyum kalay oksit(ITO), aliminyum katkılı çinko oksit (AZO) ve flor katkılı kalay oksit (FTO) n-tipi yarıiletkenleridir.

2.7.3.3. n- tipi ara katman (Buffer Layer)

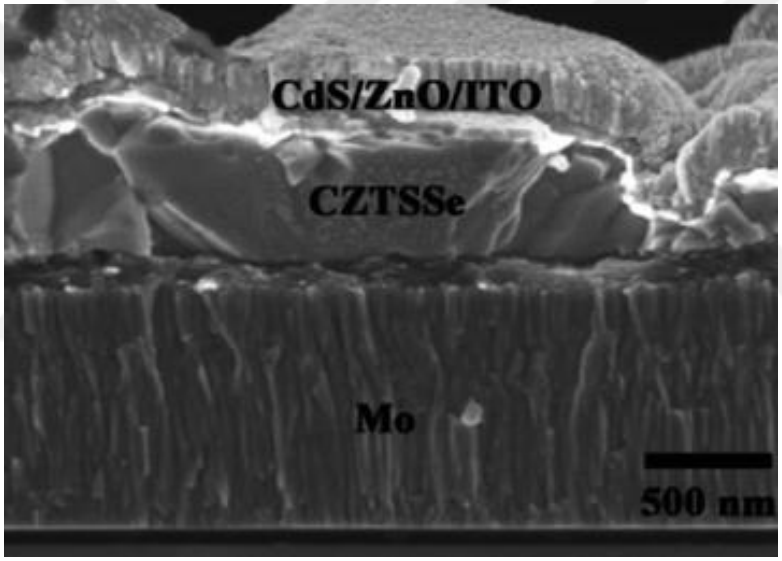
Güneş hücrelerinde p- tipi soğurucu katman ile p-n eklemi oluşturmak için n-tipi bir ara-katman gerekmektedir. Cu(In, Ga)(Se, $S)_2$ ve Cu_2ZnSnS_4(CZTS) ince film tabanlı güneş hücrelerinde verimi arttırmaya yönelik çalışmalardan biride bu yarıiletkenler ile uyumlu n- tipi ara katmanın belirlenmesidir. CdS yarıiletkeni günümüzde çok sık kullanılan ara-katman yarıiletkenlerden biridir. Bunun yanında In_2S_3, ZnS ve ZnO gibi yarıiletken malzemelerde ince film tabanlı güneş hücrelerinde ara-katman olarak sıkça kullanılmaktadırlar. Her ne kadar CdS yarıiletkeni ile yüksek verimli güneş hücreleri elde edilmiş olsa da gerek yapısında bulundurduğu zehirli kadmiyum elementinden dolayı CdS yerine alternatif malzemeler üzerinde çalışılmaktadır. ZnO ara-katmanı kullanılarak elde edilen CZTS güneş hücresinin verimi %5.74 olarak ölçülmüştür (Katagiri ve ark., 2009). Çinko tabanlı ara-katman yarıiletken malzemeler kısa-dalga boyu aralığında kadmiyum tabanlı ara-katman malzemelere göre daha saydamdır. Nitekim ZnS yarıiletkeni kullanılarak elde edilen CZTS güneş hücresi %5.82'lik verime sahiptir (Sakai ve ark., 2011). In_2S_3 yarıiletkeni geniş band aralığı (2.3-2.7 eV) ve üstün foto-iletkenlik özelliği ile son yıllarda sık kullanılan ara-katman yarıiletkenlerden biridir (Mughal ve ark., 2015).

2.7.3.4. p- tipi soğurucu katman (Absorber Layer)

Solar spektrumdan yeterli miktarda ışığın soğrulması için bir soğurucu katmanın yasak enerji aralığı 1.0 eV ile 1.8 eV arasında olmalıdır. Bir yarıiletken malzemenin güneş hücresinde soğurucu katman olarak kullanılabilmesi için optimum yasak enerji aralığı ~1.5 eV olmalı ve bunun yanında yüksek soğurma katsayısına ($\sim 10^{-5}$ cm^{-1}) sahip olmalıdır. Silisyum tabanlı güneş hücrelerinde bir soğurucu katman bu özellikleri yaklaşık 300 μm kalınlıkta sağlayabiliyorken ince film tabanlı güneş hücrelerinde 1 veya 2 μm kalınlığındaki soğurucu katmanlar bu şartları sağlayabilmektedir (Haug, 2001).

2.7.3.5. Elektriksel kontak

Yüksek verimli altlık tipi güneş hücrelerinin çoğunda soğurucu katman ile cam arasında ohmik kontak olarak molibden kullanılmaktadır. Ters tip güneş hücrelerinde ise cam alttaş üzerine saydam iletken oksit tabaka kaplanacağı için güneş hücresinin alt kontağı bu yarıiletken olacaktır. Üst kontak ise p- tipi soğurucu katman ile ohmik kontak olacak şekilde Ag, Au, In ve Al gibi metaller kullanılabilir. Şekil 2.16'da altlık tipi bir güneş hücresinin elektron mikroskobu yardımıyla yandan çekilmiş görüntüsü verilmiştir. Mo/CZTSSe/CdS/i-ZnO/ITO yapısındaki güneş hücresi şu ana kadar en yüksek verimin görüldüğü güneş hücresi yapısındadır.



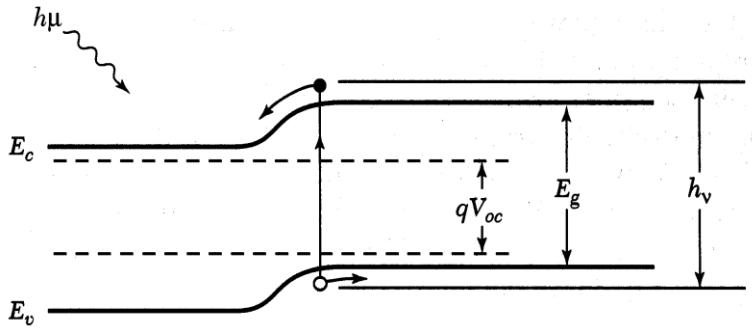
Şekil 2.16. Altlık tipi bir güneş hücresinin taramalı elektron mikroskobunda yandan çekilmiş görüntüsü(Guo ve ark., 2010)

2.8. Güneş Hücrelerinde Verim

2.8.1. Bir güneş hücresinin veriminin hesaplanması

Güneş hücreleri fotovoltaik etki prensibine göre çalışan cihazlardır. Şekil 2.17.'de bir p-n eklemi üzerine $h\nu$ enerjisine sahip bir foton (solar radyasyon) düştüğü zaman eğer fotonun enerjisi yasak enerji aralığından küçükse iletime katkıda bulunmaz. Foton enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ise elektron-hole çifti oluşur yani fotovoltaik etki gözlemlenir. Fazla enerji p-n ekleminde ısıya

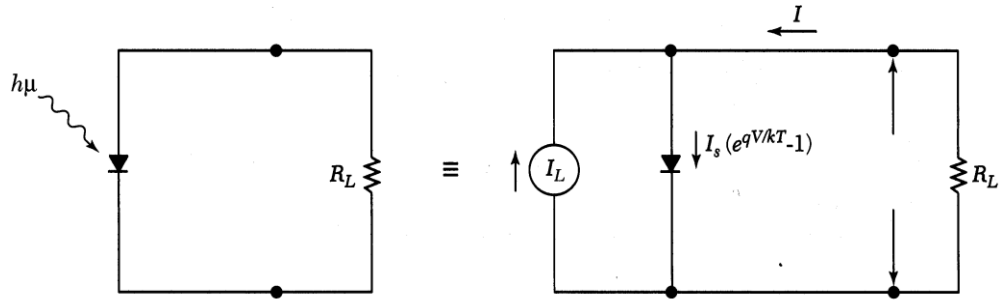
dönüşür. Güneş hücresinin verimini hesaplamak için şekil 2.17.'de solar radyasyona maruz kalmış bir p-n ekleminin eşdeğer devresini oluşturmamız gerekir.



Şekil 2.17. Bir p-n eklem güneş hücresinin enerji bant diyagramı (Sze, 2001)

Şekil 2.18. bir güneş hücresinin eşdeğer devresini göstermektedir. Burada sabit akım kaynağı p-n eklemine paraleldir. Fotonlar tarafından uyarılmış taşıyıcıların oluşturduğu akım I_L, p-n eklem diyotun doyma akımı I_s ve devreye bağlı direnç R_L olmak üzere, p-n ekleminin akım-gerilim karakteristiği aşağıdaki denklem ile verilir.

$$I = I_s\left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1\right) - I_L \tag{2.82}$$



Şekil 2.18. Bir güneş hücresinin eşdeğer devresi (Sze, 2001)

Güneş hücresinin alanı A olmak üzere doyma akım yoğunluğu,

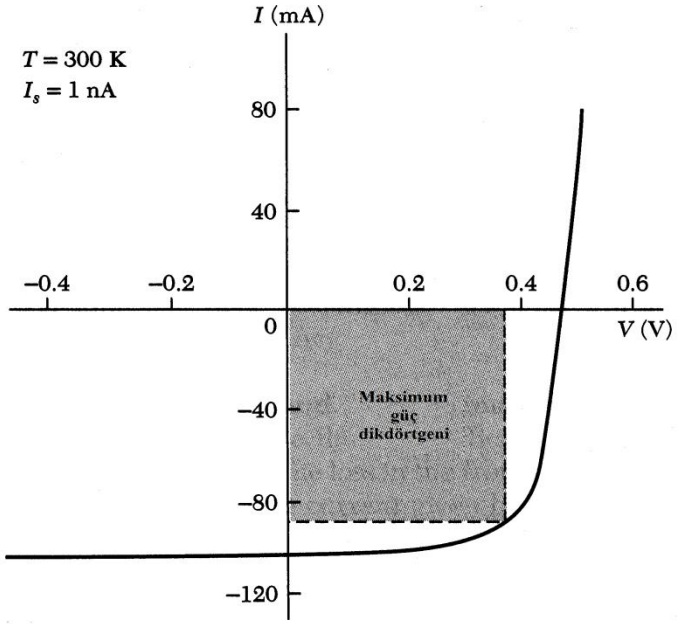
$$J_s = \frac{I_s}{A} = qN_cN_v\left(\frac{1}{N_A}\sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D}\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}}\right).e^{-E_g/kT} \tag{2.83}$$

ile verilir. T=300 K yani oda sıcaklığında alanı 4 cm^2, taşıyıcıların oluşturduğu I_L akımı 100 mA ve doyma akımı I_s= 1 nA olan güneş pilinin verim eğrisi aşağıdaki gibidir. Şekil 2.19. kullanılarak ışık altındaki bir güneş hücresinin ideal verimi,

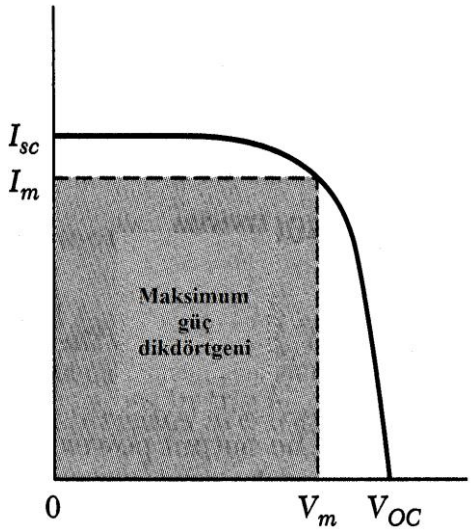
$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{I_L\left[V_{oc} - \frac{kT}{q}\ln\left(1+\frac{qV_m}{kT}\right) - \frac{kT}{q}\right]}{P_{in}} \tag{2.84}$$

$$\eta = \frac{FF.I_L V_{oc}}{P_{in}} \tag{2.85}$$

ile verilir. Burada η güneş hücresinin verimi, I_{sc} güneş hücresinin kısa devre akımı, V_{oc} ise açık devre voltajıdır. FF güneş pilinin kalitesini belirleyen bir parametredir. Dolum faktörü olarak bilinir. V_{oc} ve I_{sc} değerleri sırası ile akım-gerilim eğrisinde x-eksenin ve y- eksenin kesen en dış değerlere karşılık gelir. V_m ve I_m ise maksimum güç dikdörtgenindeki en uç gerilim ve akım değerlerine karşılık gelir (Sze, 2001).



Şekil 2.19. Işık altındaki bir güneş hücresinin I-V karakteristiği (Sze, 2001)



Şekil 2.20. Bir güneş hücresinin verimini belirleyen parametreler (Sze, 2001)

Güneş hücresinin verimi bir başka şekilde yine hesaplanabilir. Elde ettiğimiz hücrenin aktif alanına düşen güç (P_{out}) hesaplanıp sisteme gelen ışık gücü (P_{in}) ile oranlanırsa bu oran bize güneş hücresinin verimi verir.

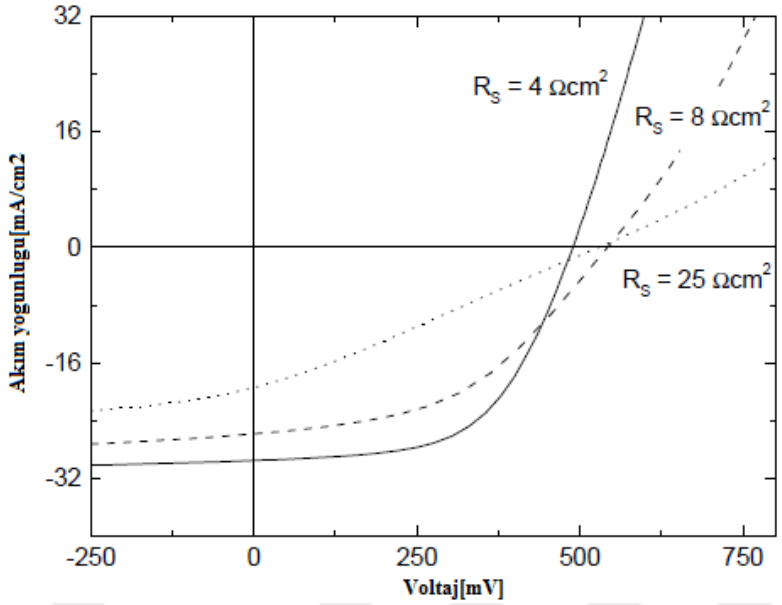
$$\eta = {}^{P_{out}}/_{P_{in}} \tag{2.86}$$

2.9. Güneş Hücresinin Performansı

İdeal bir güneş hücresinin verimi etkileyen faktörleri belirlemek için en uygun yöntem akım-gerilim karakteristiğinin incelenmesidir. Bu ölçümlerden elde edilen I_{sc}, V_{oc} ve doluluk faktörü bize bir güneş hücresinde yüzeyler-arası (interface) problemler hakkında bilgi verirken diğer yandan verimi direk etkileyen seri direnç ön kontaktla ilgili problemlerin varlığını göstermektedir.

2.9.1. Seri direnç etkisi ve rekombinasyon akımı

Güneş hücresinin katmanlarını anlatırken elektriksel ön kontak malzemenin öneminden bahsetmiştik. Şekil 2.21.'de terst tip bir güneş hücresinin farklı seri direnç değerlerinde doluluk faktörünün nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 2.21. Seri direncin güneş hücresinin verimi üzerine etkisi (Haug, 2001)

Yukarıdaki I-V eğrisi verilen güneş hücresi en düşük doluluk faktörüne seri direnç 25 Ω/cm^2 iken sahiptir. Saydam iletken oksit tabakanın fiziksel özellikleri iyileştirildiği zaman seri direnç düşmektedir. Ters tip güneş hücresinde düşük seri direnç 4 Ωcm^2 olmuştur. Bu güneş hücresinde saydam iletken oksit ön kontak malzeme mıknatıssal saçtırma yöntemiyle elde edilen ITO malzeme kullanılmıştır. Ayrıca dikkate değer bir hücre performansı için güneş hücresi eşdeğer devresindeki R_L paralel direnç değeri 250-500 Ωcm^2 değerinde olmalıdır (Haug, 2001).

Verimi etkileyen bir diğer önemli faktör ise eklem bölgesindeki yeniden birleşme(recombination) akımıdır. Yeniden birleşim olayında verim V_{oc} ve doluluk faktörünün azalmasından dolayı azalmaktadır. Oda sıcaklığında silisyum güneş hücrelerinin verimi yeniden birleşme akımından dolayı % 25 azalmaktadır (Sze, 2001).

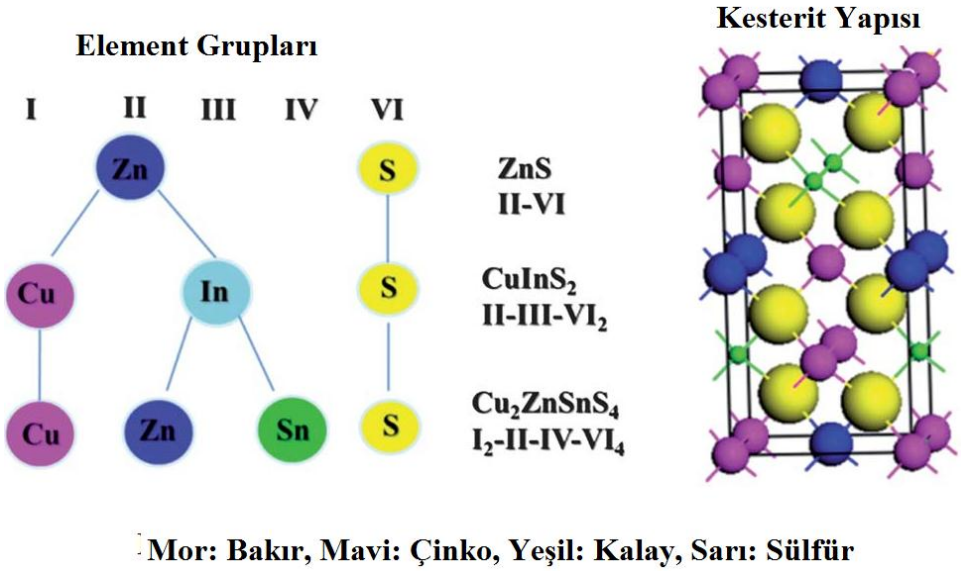
2.9.2. Işığa maruziyet (Light soaking effect)

Bir güneş hücresinin performansı ara-yüzey tuzak merkezlerine (trap center) bağlıdır. Ters tip bir güneş hücresinde taşıyıcı yoğunluğunun ışık etkisiyle değişimi kapasitans-voltaj karakteristiği ile belirlenebilir. Güneş hücresi uzun bir süre karanlık

ortamda kaldıktan sonra kapasitans-voltaj ölçümü yapılır. Daha sonra güneş hücresi 30 dakika ışığa maruz bırakılır. Hemen bu işlemin ardından tekrar karanlık ortama bırakılır ve tekrar kapasitans-voltaj ölçüme yapılır. Haug ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda taşıyıcı yoğunluğu ilk şartlarda yaklaşık $7x10^{15}$ cm^{-3} iken *light soaking* işleminden sonra $2x10^{16}$ cm^{-3} değerine çıktığı gözlenmiştir. Bu pozitif etki ters tip güneş hücrelerinde gözlemlenmektedir ve şu şekilde açıklanmaktadır: Soğurucu katmandaki doyuma ulaşmış tuzak merkezleri serbest taşıyıcı yoğunluğunu arttırır ve eklem bölgesi genişliği azalır. Bundan dolayı kısa devre akımı artar. Bu durum güneş hücresinin verimine pozitif etki yapar(Haug, 2001).

2.10. Kesterit Tabanlı Güneş Hücreleri

$CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ ve $CuInS_2$ gibi I-III-VI_2 yarıiletken malzemelerin kristal yapıları tetragonal kalkoprit yapıdır. Bu tür yapılar yüzey merkezli kübik yapılara benzemektedir(Aslan, 2011). Şekil 2.21.'de tetragonal kalkoprit, stannit ve kesterit kristal yapıları karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.21. CZTS yarıiletkeninin kristal yapısı (Zhou ve ark., 2013)

Bu yapıda görüldüğü gibi Zn atomlarının yerini Cu ve In atomları almaktadır. CZTS, I_I-II-IV-VI_4 dörtlü yarıiletkeni kesterit yapıda kristallenmektedir. Bu bileşikte $CuInS_2$ üçlü yarıiletken bileşiğinde indiyum atomunun pozisyonuna indiyum

atomunun yarısını alacak şekilde çinko atomu ve indiyum atomunun diğer yarısını kalay atomu alacak şekilde elde edilir. CZTS dörtlü bileşiği temel olarak iki farklı yapıda kristalleşir. Bunlar kesterit ve stannit kristal yapılarıdır. Bu iki yapı birbirine çok benzerdir. Tek fark kesterit yapıdaki çinko yerine demir atomlarının bulunmasıdır. Ancak CZTS dörtlü bileşiği çoğu uygulamalarda kesterit yapıda bulunmaktadır. Bunun sebebi termodinamik olarak stannit yapıya göre daha stabil olmasıdır. CZTS bileşiğinin tüm elementleri yer kürede bol miktarda bulunmaktadır, maliyet açısından düşük maliyetli malzemelerdir. Daha da önemlisi CZTS yarıiletkeni güneş hücresinde soğurucu katman olarak kullanılabilecek optimum bant aralığına (~1.4-1.6 eV) ve yüksek soğurma katsayısına (~10^4 cm^{-1}) sahiptir. Görünür bölgede (400nm-700nm) bu optik özellikleri ile CZTS soğurucu yarıiletkeni Shockley-Queisser limitine göre % 32,2'lik verime çıkabilir (Suryawanshi ve ark, 2013).

2.11. İnce Film Büyütme Teknikleri

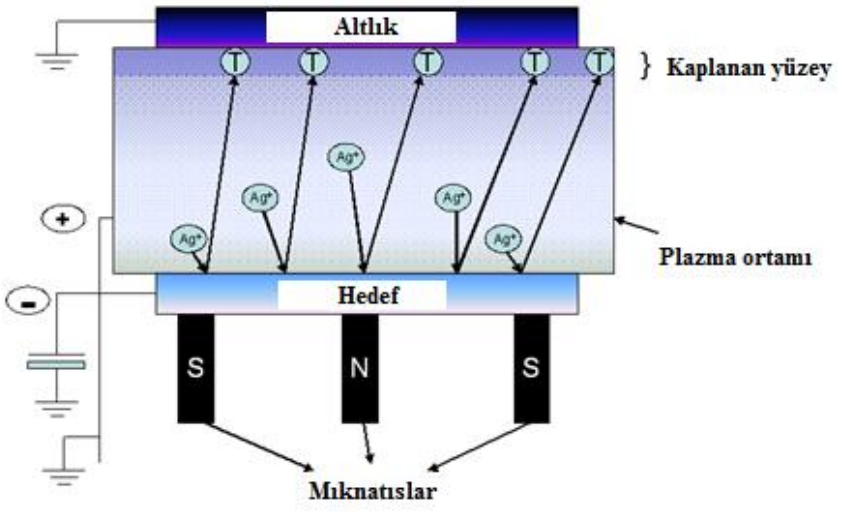
Bir güneş hücresini oluşturan her bir katman farklı fiziksel ve kimyasal teknikler kullanılarak elde edilir. Günümüz fotovaltaik ince film güneş hücresi teknolojisinde en sık kullanılan teknikler vakuma dayalı ve vakumsuz(non-vacuum process) büyütme teknikleri olmak üzere iki temel kısımda incelenebilir.

2.11.1. Vakuma dayalı yöntemler

2.11.1.1. Mıknatıssal saçtırma metodu (Magnetron Sputter)

Bu yöntem enerjik parçacıklar kullanılarak malzemeden atom veya molekül koparma esasına dayanmaktadır. Mıknatıssal saçtırma yönteminde genellikle argon gazı kullanılır. Atom ağırlığının büyük olması ve hedef malzemeyle etkileşmeye girmemesinden dolayı tercih edilir. Bu sistemde güçlü bir plazma elde etmek için mıknatıslar bulunmaktadır. Uygulanan voltaj ile ortamda elde edilen hızlı elektronlar argon gazını iyonlaştırır. Ar^+ iyonları dış elektrik alan etkisiyle katotta bulunan hedef malzemeye çarpar. Bu işlem sırasında argon atomuna ait elektron diğer argon

atomlarını iyonlaştırır. Sistemde bulunan mıknatıslar sayesinde güçlü bir plazma ortamı elde edilmiş olur. Pozitif argon atomlarının hedef malzemeden kopardıkları atom veya moleküller anot kısmında bulunan alttaşa yönelerek yüzeyde ince film oluştururlar.

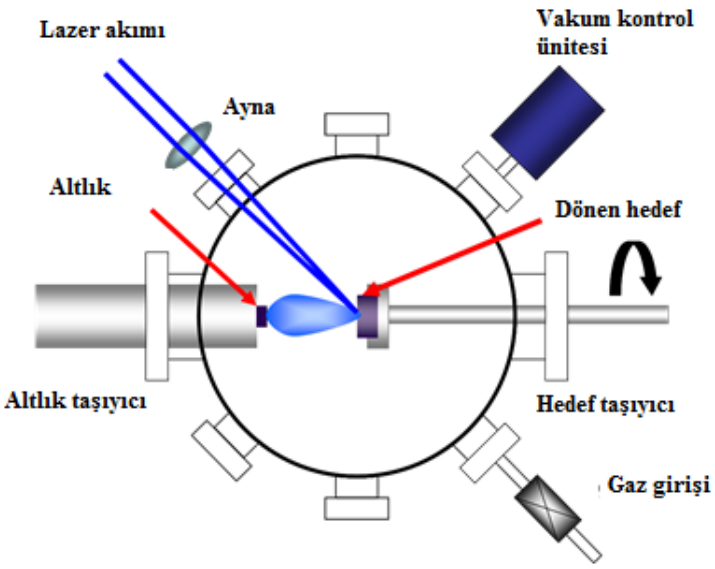


Şekil 2.22. Mıknatıssal saçtırma metodunun şematik gösterimi(CMSM)

CZTS yarıiletkeni bu yöntemle oluşturulurken metal prekürsorler Cu-Zn-Sn/Cu-Zn-Sn-Cu veya Cu-ZnS-SnS adımlarıyla elde edilir ve daha sonra sülfürizasyon işlemine tabi tutulur. Sülfürizasyon işlemi CZTS soğurucu katman için çok önemli bir süreçtir. Film farklı sülfür ortamlarında ($Ar+S_2$, N_2+S_2 veya N_2+H_2S) farklı sıcaklık değerlerinde(200-590^oC) ve farklı sürelerde(60-80 dk.) ısıl işleme tabi tutulur (Suryawanshi ve ark, 2013).

2.11.1.2. Lazer atması metodu (Pulsed Laser Deposition)

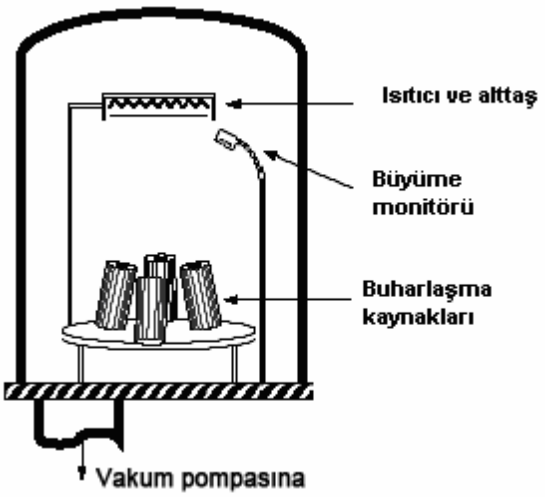
Lazer atması tekniği yüksek kaliteli ince film üretme yöntemlerinden biridir. Diğer yöntemlere nazaran daha yeni bir teknik olan lazer atması metodunda yüksek vakum altında yüksek enerjili lazer vasıtasıyla hedef malzemenin yüzeye ince film şeklinde büyütülmesi prensibine dayanır. Bu yöntemde uygulanan lazer ışının gücüne, lazer atma miktarı kaynak ile alttaş arasındaki mesafe ve uygulama süresi kontrol edilebildiği için yüksek kalitede filmler elde etmek mümkündür (Das ve ark., 2016).



Şekil 2.23. Lazer atması metodunun şematik gösterimi (Wang, 2013)

2.11.1.3. Buharlaştırma yöntemi

Vakuma dayalı sistemler içerisinde çok sık kullanılan yöntemlerden biride buharlaştırma yöntemidir. Burada buharlaştırılacak kimyasalın buharlaşma sıcaklığına göre potaların sıcaklıkları farklı farklı ayarlanabilmektedir. Bu sistemde alttaş sıcaklığı 340-440 ^{o}C arasında değişmektedir. Bu yöntemin şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



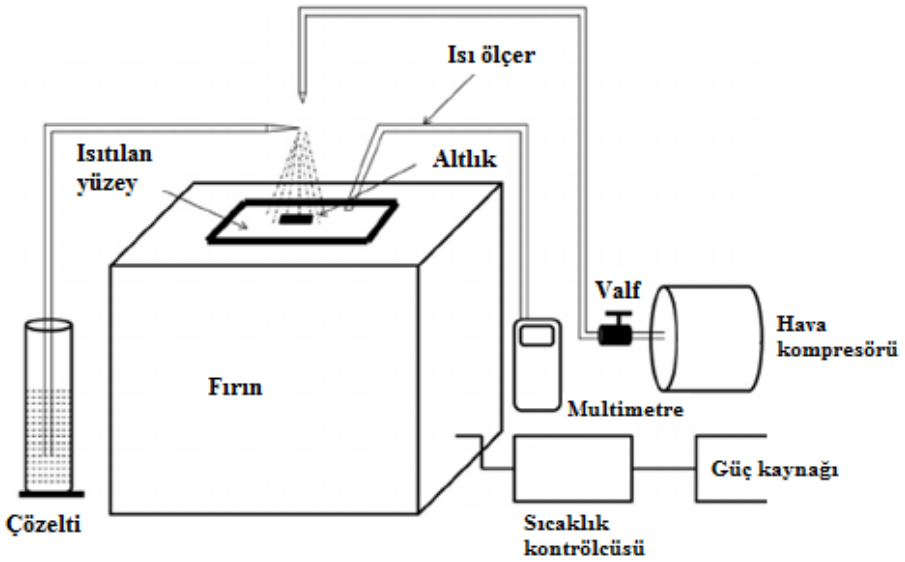
Şekil 2.24. Buharlaştırma metodu şematik gösterimi (Luque, 2003)

2.11.2. Çözelti tabanlı yöntemler

Yukarıda açıklanan ince film teknikleri vakum gereksinimi olan ince film üretim yöntemleri olduğu için bu metodlar üst düzey teknik altyapı gerektirmekte ve enerji tüketimi gerçekleşmektedir. Bundan dolayı alternatif yöntemler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu tezin de asıl amacı olan çözelti yöntemine dayanan metodlar(non-vacuum process) düşük enerji gereksinimi ve maliyeti ile vakuma ve bazı karmaşık sistemlere gerek kalmadan homojen ve kaliteli ince film üretilebilen metodlardır. Bunların içinde en önemli dört metod sprey püskürtme, kimyasal banyo, SILAR ve sol-jel yöntemleridir.

2.11.2.1. Sprey püskürtme (Spray Pyrolysis) yöntemi

Çözelti tabanlı sistemler içerisinde çok sık kullanılan yöntemlerden biridir. Gerek n- tipi ara-katman gerekse p- tipi soğurucu katman bir çok çalışmada bu yöntemle üretilebilmektedir. Bu yöntemde kaplanacak alttaş yüzeyi istenilen sıcaklıkta tutulup hedef kimyasalın bu alttaş üzerine püskürtülmesi işlemine dayanan bu metodta genellikle metal-oksit ince filmler üretilmektedir (Pramod N.G., 2013).

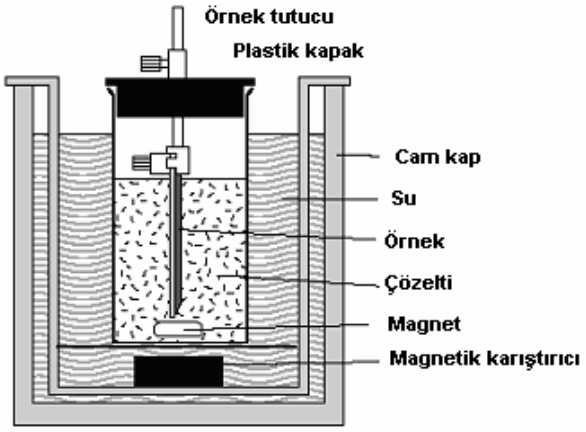


Şekil 2.25. Püskürtme yönteminin şematik gösterimi (Pramod, 2013)

2.11.2.2. Kimyasal banyo yöntemi (CBD)

Güneş hücresi yapımında kullanılan n- tipi ara katman bu yöntemle üretilmektedir. Basit deney düzeneğinden oluşan bu sistemle güneş hücrelerinde en çok kullanılan ara katmanlar kadmiyum sülfür (CdS) ve çinko sülfür (ZnS) n- tipi yarıiletken malzemeler başarılı bir şekilde üretilmektedir. Wang ve ark.(2013) %12.6'lık verim elde ettiği CZTS güneş hücresinde kimyasal banyo yöntemiyle CdS ara-katmanını kullanmışlardır.

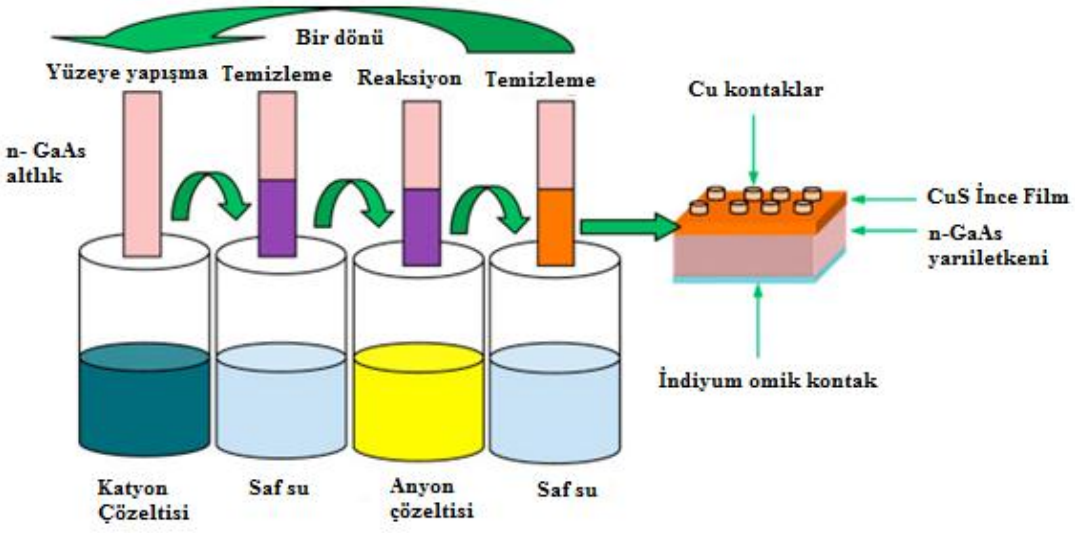
Kadmiyum sülfür ince filmi kimyasal banyo yöntemiyle iyonların iyonla reaksiyonu ve kolloidal parçacıkların kümeleşmesi ile oluşur. Sıcaklık ve reaksiyon parametrelerine bağlı olarak kadmiyum sülfür kübik veya hegzagonal yapıda kristallenebilmektedir (Aslan, 2011).



Şekil 2.26. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi (Aslan, 2011; Luque, 2003)

2.11.2.3. SILAR (Successive ionic layer adsorption and reaction) yöntemi

Sıralı iyonik katman tutunması ve reaksiyonu olarak adlandırılan bu metod çözeltiden ince film numuneler elde etmek için kullanılan yeni bir yöntemdir. Bu yöntemde alttaş sulu çözeltilere ardışık olarak daldırılıp çözelti iyonlarının birbiri ile reaksiyon oluşturması prensibine bağlı olarak çalışır. İnce film büyütme işlemi genellikle oda sıcaklığında yapıldığı ve çözelti pH'ı kontrol edilebildiği için günümüzde tercih edilen çözelti yöntemlerinden biridir.



Şekil 2.27. Silar yöntemiyle GaAs altlık üzerine CuS ince film kaplanması (Sağlam ve ark., 2016)

2.11.2.4. Sol-jel yöntemi

Bu tez çalışmasının büyük kısmında kullanılan sol-jel yöntemi düşük sıcaklıkta cam, seramik ve metal oksit malzeme sentezlenmesine yarayan ıslak kimyasal bir yöntemdir. 1970'lerin ortasında başlayan ve artarak devam eden sol-jel teknolojisi ile üretilen cam ve seramik malzeme 2011 yılında Amerika'da 1 milyar dolar pazar payına ulaşmış ve bu pazar payının yıllık %8.7 artışı söz konusudur. Sol-jel yönteminin bu kadar sık kullanılmasında en önemli iki faktör düşük sıcaklık prosesi ve büyük yüzey kaplamalarına elverişli olmasıdır(Marquez, 2007).

i) Sol-jel yönteminin avantajları

- Sol-jel yöntemi çok fonksiyonlu bir yöntemdir. Sistemin kontrol edilebilmesi
- Moleküler boyutta çözelti hazırlanabildiğinden dolayı yüksek safsızlık
- Kaplama sırasında düşük sıcaklık prosesi,
- Vakuma ortamına gerek duymadan düşük güç harcanarak endüstriyel düzeyde malzeme üretimi

ii) Sol-jel yönteminin dezavantajları

- OH grupları ve diğer organiklerin yanması sonucu çıkan zararlı gazlar

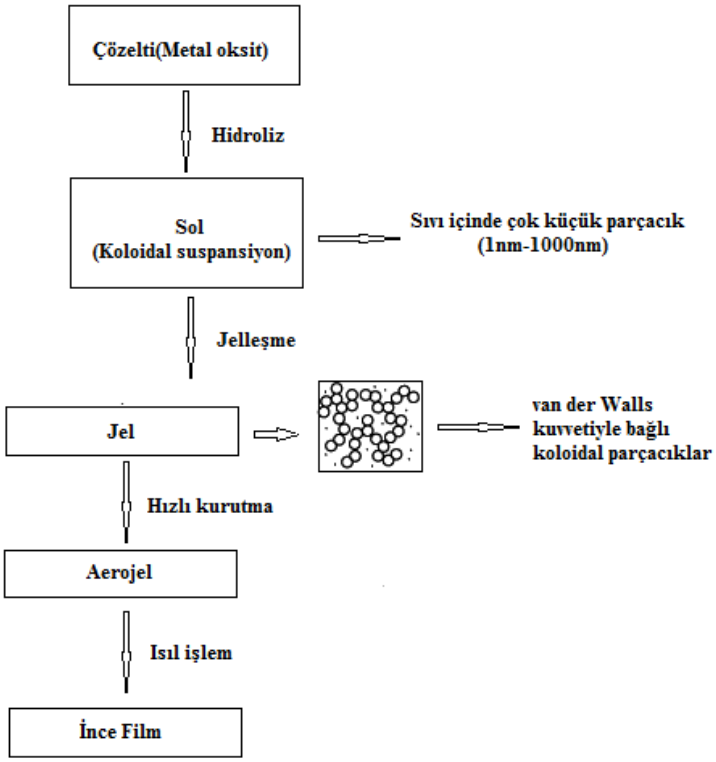
- Düşük parçacık boyutu

Şekil 2.28.'de sol-jel yöntemiyle büyük ebatlı malzemelerin kaplanma süreci gösterilmiştir.



Şekil 2.28. Endüstriyel sol-jel kaplama sistemi(Marquez, 2007)

Şekil 2.29.'da sol-jel yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Buna göre alkolsitlerin ve metallarin çözünmesi prosesi sol, polikondensasyon yani çoklu yoğunlaşma reaksiyonu sonucu jelasyon, jelimsi yapının bir kütleye dönüşene kadar ki geçen süre (aging), organiklerin ve suyun uzaklaştırıldığı kurutma işlemi ve jelin rehidrasyona karşı kararlı hale gelebilmesi için dehidrasyon olayı sol-jel yönteminin oluşum evreleridir (Aslan, 2011).



Şekil 2.29. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi (Marquez, 2007)

Sol-jel yöntemi genel olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. Bunlardan biri sol-jel daldırarak kaplama (dip-coating) diğeri ise sol-jel döndürerek kaplama (spin-coating) tekniklerdir.

2.11.2.4.1. Daldırarak kaplama (dip-coating) tekniği

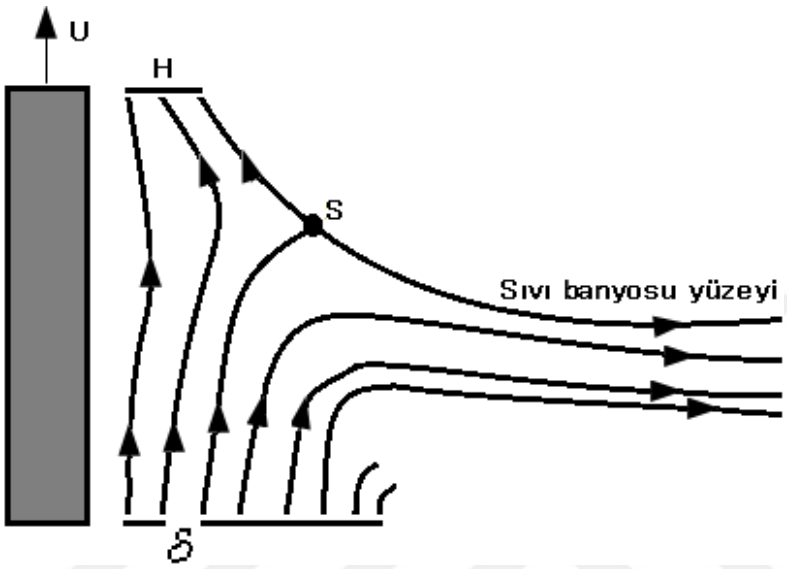
Bu teknikte kullanılan çözelti alttaşın tüm yüzeyine homojen olarak kaplanmaktadır. Daldırma işleminden sonra alttaş geri çekilirken sistem sabit ve titreşimsiz olmalıdır. Yine kaplama esnasında alttaş yüzeyi ve çözelti sıcaklığı sabit tutulmalıdır.

Alttaş çözeltiye dalarken ve çözeltiden çıkarken çözeltideki sıvı mekanik tabakaları hareketlendirir (Şekil 2.30). Alttaş yüzeyine tutunan sıvı tabaka buharlaşma ve kuruma olmadan önce akışkan filmin ucu x=0 da tanımlanan kuruma çizgisindedir. Düzensiz buharlaşma sonucu (alttaş yüzeyi, çözelti vizkozitesi,

daldırma ve geri çekme hızı vs. sebep olabilir) parabolik film kalınlığı meydana gelir. Film kalınlığının x'in fonksiyonu olarak h(x);

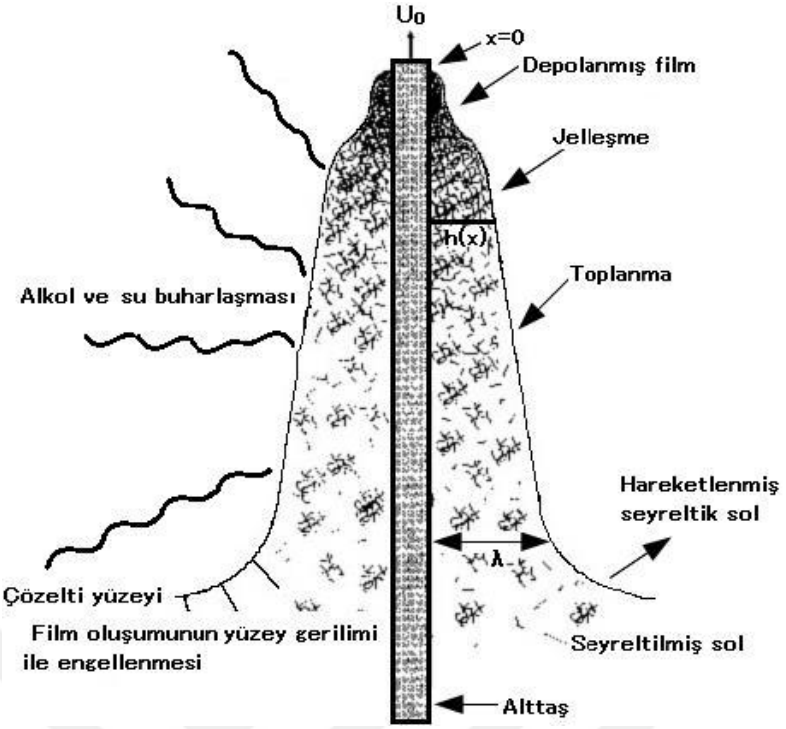
$$h(x) \cong x^{1/2} \tag{2.87}$$

bağıntısı ile verilir.



Şekil 2.30. Alttaş sıvı banyosunda iken oluşan tabakalar (Göktaş, 2013)

Şekil 2.30.'da kaplanacak yüzeyin kalınlığına etki eden faktörler gösterilmiştir. Burada H sıvının kalınlığı, S durgunluk noktası, δ katmanlar arası sınırları ve U alttaşın çözeltiden çekilme hızını temsil eder (Göktaş, 2013).



Şekil 2.31. Alttaşın çözeltiye dalması ve çekilmesi sırasında meydana gelen olaylar (Göktaş, 2013)

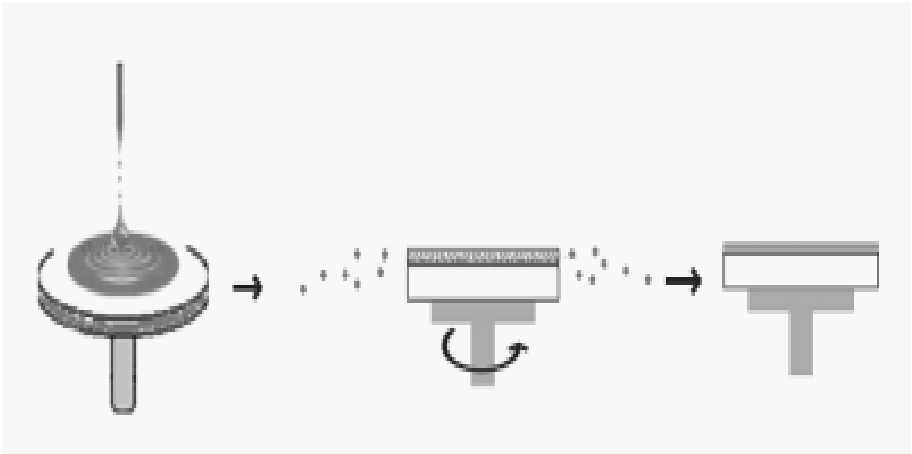
Oluşan yüzeyin kalınlığı K; çözelti parametrelerine bağlıdır. Bu paremetreler çözelti derişimi (ρ), yerçekim ivmesi (g), sıvı vizkozitesi (η), alttaşın çözeltiden geri çekilme hızı (U_o) ve geri çekme açısı (ϕ) dır. Genellikle geri çekme açısı 90^o'dir. Kaplanan filmin kalınlığı Landau ve Levich (1942) tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir. Burada c_1 çözeltiden çözeltiye değişen katsayıdır (Göktaş, 2013).

$$K = c_1.(\eta.U_o)^{2/3}/\gamma_{LV}^{1/6}.(\rho.g)^{1/2}.\sin(\phi) \quad (2.88)$$

2.11.2.4.2. Döndürerek kaplama (Spin-coating) tekniği

Döndürme kaplama (spin coating) tekniği ince film üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak proses bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve daha sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (3000-5000 dev/dak) döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma (düşey eksen etrafında döngü) fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Film kalınlığı ve diğer özellikler, çözelti özellikleri (viskozite, kuruma hızı, katı oranı ve yüzey gerilimi) ile işlem şartına (devir,

hızlandırma) bağlıdır. Kaplama işlemi üç adımda gerçekleşir. Şekil 2.32.'de kaplama adımları verilmiştir (www.utdallas.edu).



Şekil 2.32. Döndürerek kaplama (spin-coating) işlemi (URL-1)

Görüldüğü gibi çözeltinin altlık üzerine damlatılması, altlığın istenilen devirde döndürülmesi ve kurutma işlemi ile birlikte kaplama prosesi üç adımda tamamlanmaktadır.

Döndürme yönteminde film kalınlığının düzgün olmasını sağlayan iki kuvvet vardır; merkezcil kuvvet ve buna ters yönde sürtünme kuvveti. Döndürme sonunda oluşan film kalınlığı şu ifadeyle verilir.

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0 t}{3\eta}}} \qquad (2.89)$$

Burada h(t); ρ yoğunluğundaki, vizkozitesi η olan ve ω açısal hızıyla döndürülen filmin t süre sonraki kalınlığıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

İnce film üretim aşamasında öncelikle üretilecek yarıiletken malzemeler, kullanılacak alttaşlar ve bu malzemeleri elde etmek için uygun kimyasal seçimi yapılması gerekir. İnce film üretimi sırasında uygun kaplama koşulları hazırlanır. Elde edilen ince filmler uygun değerlerde ısıl işleme tabi tutulur. Daha sonra ise üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için ölçüm setleri ve cihazlar amaca uygun olarak belirlenir. Karakterizasyon kısmında elde edilen örnekler yapısal, optiksel ve elektriksel olarak incelenir. Bu malzemelerden oluşan katmanlı yapının ışığa hassasiyeti akım-gerilim ölçümleriyle karanlık ve aydınlık ortamlarda ölçülür. Yukarıda sayılan işlemler bu kısımda detaylı olarak verilecektir.

3.1. İnce Film Üretim Aşaması

Bu aşamada güneş hücresi elde etmek için kullanacağımız yarıiletken malzemelerin hangi kimyasal kullanılarak nasıl çözelti haline getirildiği ve çözelti parametreleri açıklanacaktır.

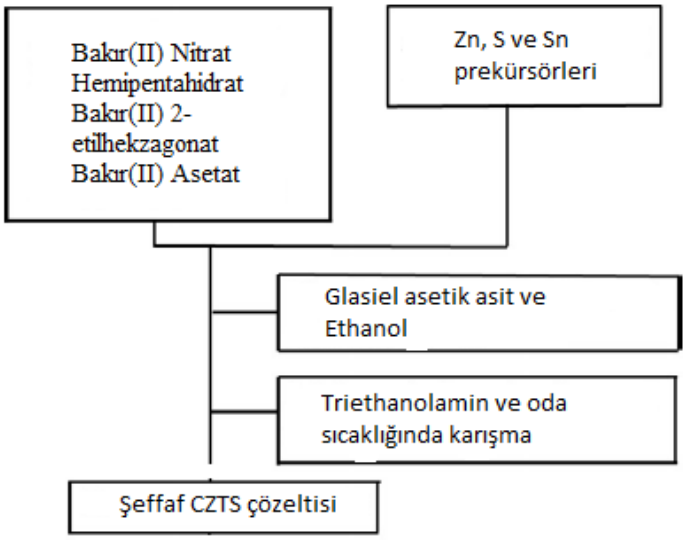
3.1.1. Cu_2ZnSnS_4(CZTS) soğurucu katmanın hazırlanması

CZTS p- tipi yarıiletken malzemeyi oluşturmak için kullanılan kimyasallar ve çözücüler Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Cu_2ZnSnS_4 çözeltilerinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
Bakır (II) nitrat hemipentahidrat	$Cu(NO_3)_2$-2.5.H_2O
Bakır (II) etil hegzagonat	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_2Cu$
Bakır (II) asetat	$Cu(CH_3COO)_2$
Çinko-asetat dihidrat	$[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2.H_2O]$
Kalay (II) 2-etilhekzaonat	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_2Sn$
Tiyoüre	$(NH_2)_2CS$
Glasiyel asetik asit	CH_3COOH
Etanol	C_2H_5OH
Trietanolamin	$N(CH_2CH_2OH)_3$

Yukarıdaki çizelgede verilen kimyasallar kullanılarak CZTS yarıiletken malzemenin çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti hazırlama sırasında aşağıdaki tabloda verilen yollar izlenmiştir.



Şekil 3.1. Cu_2ZnSnS_4 çözeltisinin ve filminin hazırlanma şeması

CZTS soğurucu katmanı hazırlamak için kullanılan kimyasalların ismi ve kimyasal formülleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Bakır, kalay, çinko ve sülfür tuzları ayrı ayrı beherlerde çözeltiler halinde oluşturulup uygun şekilde birbirine karıştırılarak final çözeltisi yani Cu_2ZnSnS_4 çözeltisi elde edilecektir. Çözeltinin oluşum evreleri Şekil 3.1.' de verilmiştir. CZTS çözeltisi sol-jel yöntemine göre uygun pH değerlerinde hazırlanmıştır. Ayrıca çözeltinin ince film oluşturmadan önceki bekleme süresi de (*aging*) ince filmlerin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Ondan dolayı çözeltiler oda sıcaklığında en az 24 saat bekletilmiştir. Bu işlemlerden sonra CZTS çözeltisi sol-jel yöntemiyle ince film elde etmeye hazır olmuştur.

3.1.2. n- tipi ara-katman (Buffer Layer) hazırlanması

3.1.2.1. İndiyum sülfit(In_2S_3) çözeltisinin hazırlanması

İndiyum ve sülfür çözeltileri farklı kaplarda aşağıdaki tabloda verilen kimyasallar kullanılarak hazırlanacaktır. Burada sülfür kaynağı olarak tiyoüre kimyasalı kullanıldı. İndiyum ve sülfür kimyasalları farklı kaplarda glasiyel asetik

asit ve etanolde çözüldü. Elde edilen indiyumlu ve sülfürlü çözeltiler daha sonra indiyum-sülfit bileşiğini oluşturmak için birbirine eklenip 24 saat karıştırıldı.

Çizelge 3.2. İndiyum sülfit çözeltisinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
İndiyum(III) nitrat hidrat	$In(NO_3)_3.xH_2O$
Glasiyel asetik asit	CH_3COOH
Etanol	C_2H_5OH
Etanolamin	$NH_2C_2H_4OH$
Tiyoüre	$(NH_2)_2CS$

3.1.2.2. Kadmiyum sülfür(CdS) çözeltisinin hazırlanması

İnce film tabanlı güneş hücrelerinde en çok kullanılan n-tipi ara katman kimyasal banyo yöntemiyle elde edilen kadmiyum sülfür yarıiletkenidir. CIGS tabanlı güneş hücrelerinde en yüksek verim CdS ara katmanı kullanılarak elde edilmiştir. Aşağıda laboratuvar şartlarında hazırladığımız kimyasal banyo sisteminde çözelti sıcaklığının hızlı şekilde artmasını önlemek için su banyosu içine yerleştirilmiş ve termometre ile çözelti sıcaklığı kontrol edilmiştir. Manyetik karıştırıcı kaplama süresi boyunca çözeltinin camın her tarafına homojen bir şekilde kaplanmasını sağlamak için kullanılmıştır. Bu sistemde 70^o C de yarım saat süre ile çözelti içinde bekletilen cam altlık üzerine CdS malzemesi kaplanmıştır.



Şekil 3.2. Laboratuvar ortamında hazırladığımız kimyasal banyo yöntemi

Çizelge 3.3. Kadmiyum sülfür çözeltisinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
Tiyoüre	$(NH_2)_2CS$
Kadmiyum klorür	$CdCl_2$
Amonyum hidroksit	NH_4OH
Amonyum klorür	NH_4Cl

Çizelge 3.3.'te başlangıç kimyasalları verilen kadmiyum sülfür çözeltisinde kadmiyumlu ve sülfürlü çözeltiler ayrı kaplarda hazırlanmıştır. Sülfür çözeltisi saf su küvetine koyulduktan sonra belli bir sıcaklık değerine kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında cam alttaşlar ve sülfürlü çözelti eş zamanlı olarak küvete daldırılmıştır. Elde edeceğimiz kadmiyum sülfür ince filminin kalınlığına bağlı olarak alttaşlar toplam çözelti içerisinde 15-30 dk. bekletilmiştir. Kaplama süreci bittikten sonra kaplanan camlar titreşimli saf su ile temizlenmiştir.

3.1.2.3. Saydam iletken oksit (TCO) tabakanın hazırlanışı

Güneş pili yapımında kullanılan en önemli katmanlardan biride saydam iletken oksit malzemelerdir. Altlık tipi güneş hücrelerinde bu yarıiletken üst kontak olarak

ancak vakuma dayalı tekniklerle oda sıcaklığında üretilebilmektedir. Ters tip güneş hücrelerinde ise genelde ticari olarak hazır alınan mıknatıssal saçtırma yöntemiyle cam alttaş üzerine kaplanmış düşük yüzey dirençli malzemeler kullanılmaktadır. Bu tezde ise saydam iletken oksit tabaka cam alttaş üzerine sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

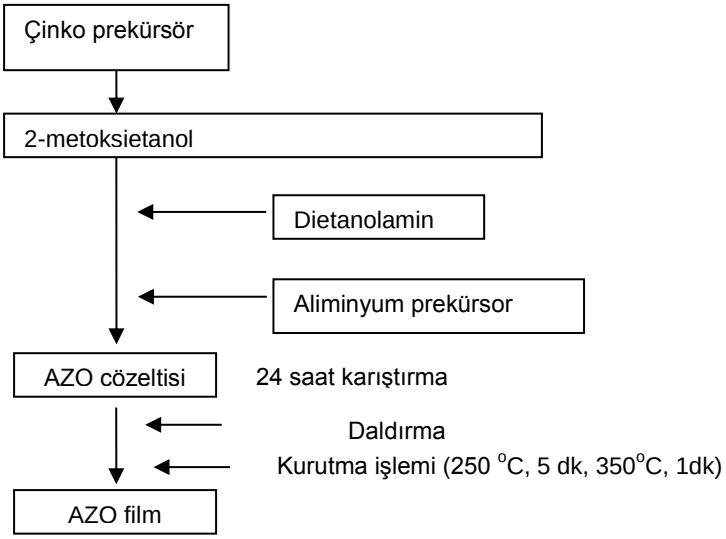
3.1.2.3.1. Aliminyum katkılı çinko oksit (AZO) çözeltisinin hazırlanması

Katkısız çinko oksit (i-ZnO) ve aliminyum katkılı çinko oksit (AZO) çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılacak başlıca kimyasalların listesi Çizelge 3.4.' te verilmiştir. Çinko kaynağı olarak çinko asetat dihidrat kullanılmıştır. Çinko tuzu, 2-metoksietanol de manyetik karıştırıcı ile çözüldükten sonra çözeltinin pH değerini ayarlamak için dietanolamin kullanılmıştır. Alüminyum katkılandırma için alüminyum nitrat 9-hidrat metal tuzu kullanılmıştır. AZO çözeltisi hazırlanırken çözeltideki Al/Zn molar oranı göz önünde bulundurulduğu. Bu oran değiştirilerek Zn katkı miktarının film özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.4. AZO çözeltilerinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
Çinko asetat dihidrat	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2.H_2O$
Aliminyum nitrat 9-hidrat	$Al(NO_3)_3\ 9.H_2O$
2-metoksietanol	$CH_3OCH_2CH_2OH$
Dietanolamin	$HN(CH_2CH_2OH)_2$

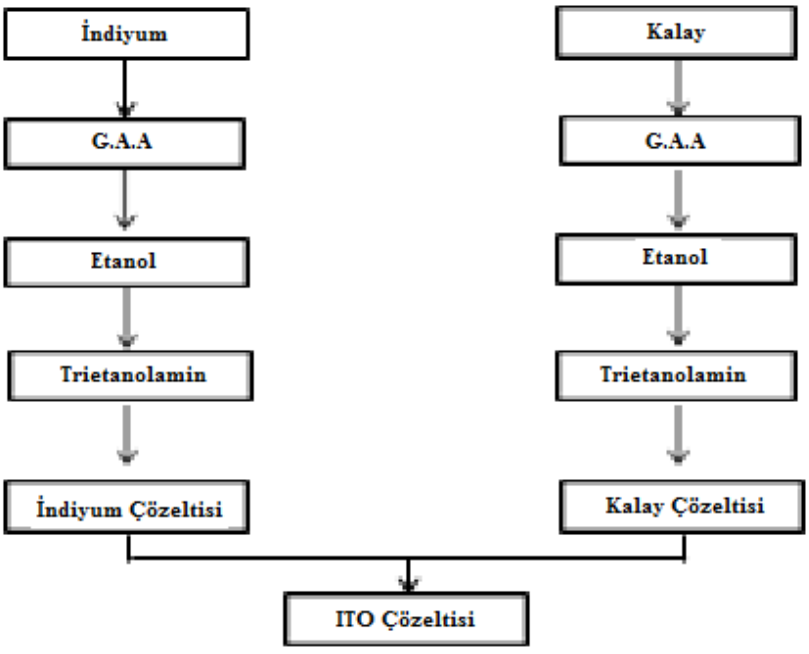
AZO çözeltisinin ve filminin hazırlanma şeması Şekil 3.3' te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. AZO çözeltisinin ve ince filminin hazırlanma şeması

3.1.2.3.2. Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) çözeltisinin hazırlanması

ITO çözeltisi hazırlamak için, indiyum çözeltisi ayrı bir beherde kalay çözeltisi ayrı bir beherde elde edildi. İndiyum nitrat hidrat tuzunu etanol ve asit çözücüleri ile çözüp pH düzenleyicisi olarak etanolamin eklendi. Benzer işlemleri kalaylı çözeltileri elde etmek için benzer işlemler tekrarlanmıştır.



Şekil 3.4. ITO çözeltisinin hazırlanma şeması

Çizelge 3.5'te ITO çözeltisi hazırlamak için kullanılan kimyasallar ve formülleri verilmiştir.

Çizelge 3.5. ITO çözeltisinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
İndiyum(III) nitrat hidrat	$(In(NO_3)_3).xH_2O$
Kalay (II) 2-etilhekzaonat	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_2Sn$
Etanol	C_2H_5OH
Trietanolamin	$N(CH_2CH_2OH)_3$

3.1.2.4. Titanyum di oksit (TiO_2) çözeltisinin hazırlanması

Sol-jel yöntemiyle üretilen ve genelde anti-bakteriyel uygulamalarda kullanılan TiO_2, boya duyarlı güneş hücrelerinde saydam iletken oksit tabaka yerine elektron toplayıcı tabaka olarak ta kullanılmaktadır. Ters tip güneş hücrelerinde ise TiO_2 tabaka, saydam iletken oksit tabaka ile n-tipi tabaka arasında boşluk engelleyici ve eklem bölgesine düşen ışığı hapsedici katman olarak kullanılmaktadır. Titanyum ve etanol şeffaf çözeltisine belirli molar oranlarda karıştırıldıktan sonra pH düzenleyici olarak dietanolamin eklenmiştir.

Çizelge 3.6. TiO_2 çözeltisinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
Titanyum(IV) izopropoksit	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$
Etanol	C_2H_5OH
Dietanolamin	$HN(CH_2CH_2OH)_2$

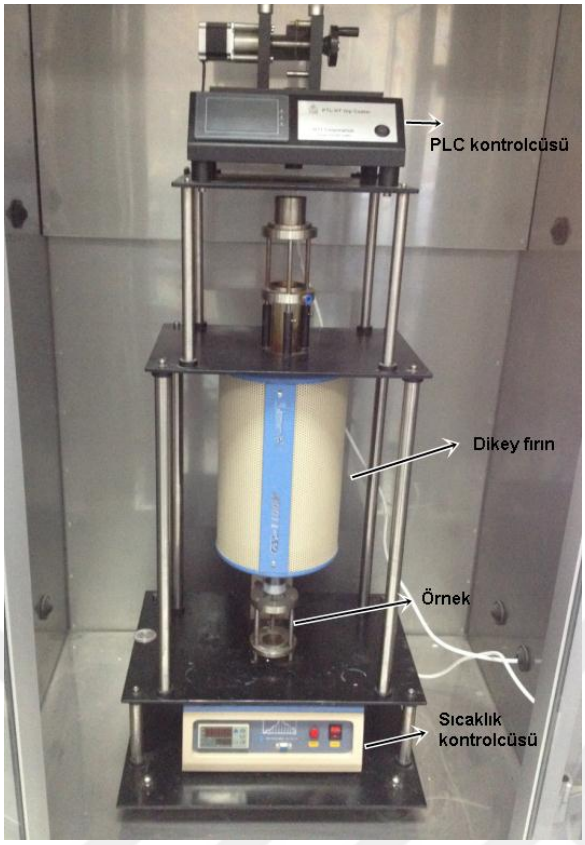
3.1.3. Altlıkların kaplama işlemi için hazırlanması

İnce film üretim sürecinde kullandığımız çözeltiler ve bu çözeltilerde kullanılan çözücü ve çözünen kimyasallar yukarıda verilmiştir. Çözeltiler elde edildikten sonra güneş hücresi yapımından önce her bir yarıiletken ince filmin karakterizasyonu yapılmıştır. Bundan dolayı çözeltilen öncelikle cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Cam alttaş kullanımının birçok pratik nedeni vardır. Alttaş olarak kullanılan camlar düşük maliyetlidir. Bunun yanında optik ölçümler için elde ettiğimiz ince filmlerin geçirgenlik spektrumunu kıyaslama fırsatımız vardır. Ayrıca

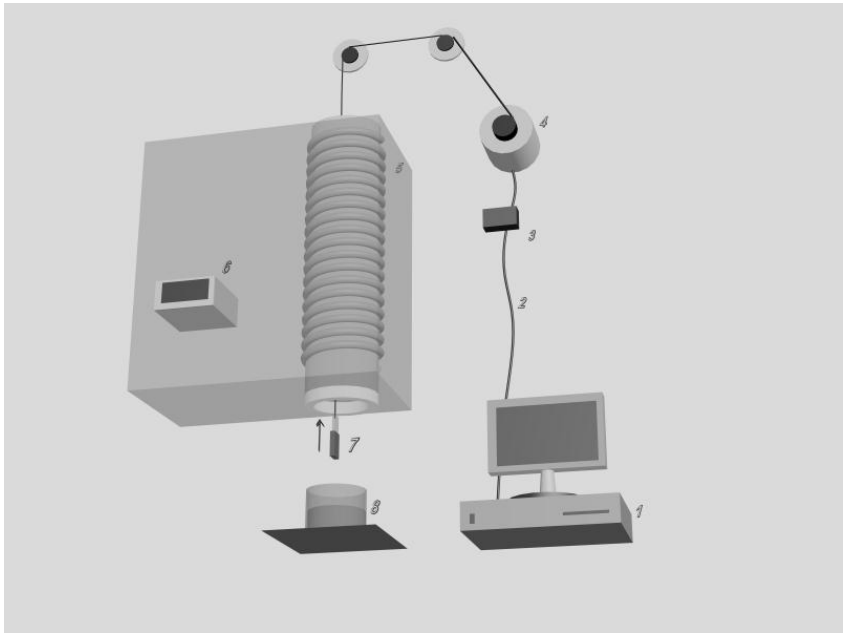
ısıl işlem boyunca cam altlıkların erime noktası üretilen malzemelerin kristallenme sıcaklığının üzerinde olduğu için tercih edilmiştir. Kaplama işleminden önce camlar uygun ebatlarda kesilip ultrasonik banyoda 2-Propanol ve saf su ile temizlendikten sonra sıcak hava tabancası ile kurutulup kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.1.4. Kaplama işlemi

Çözeltilerin ve altlıkların hazırlanmasından sonra kaplama işlemine geçilmiştir. İnce filmleri kaplarken bilgisayar kontrollü sol-jel daldırarak kaplama sistemi kullanılmıştır. Bu sistem en altta sıcaklık kontrol ünitesi, çözelti haznesi, ortada dikey fırın ve üstte kaplama koşullarının belirlendiği PLC kontrol ünitesi bulunmaktadır. Temizlenen camlar kaplama sistemine yerleştirildikten sonra sistem başlatılmıştır. Altlıkların çözeltiye daldırılma ve çekilme hızları 5 cm/dk olarak belirlenmiştir. Sistemdeki dikey fırın sıcaklık gradyenine sahiptir. Malzemedeki organiklerin uçması için 2 dk. 175 ^{o}C ve 1 dk. 300 ^{o}C'de ince filmler kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem her bir kaplama turundan sonra tekrar edilmiştir. Elde edeceğimiz güneş hücrelerinin yapısal ve ara-yüzey özelliklerine göre cam alttaşlar üzerine yarıiletken malzemeler farklı kalınlıklarda kaplanmıştır. Saydam iletken oksit malzemeler 20 kez n-tipi ara katman 3-5 kez ve p- tipi soğurucu yarıiletken 8-10 kez kaplanarak elde edilmiştir. Kullanılan kaplama sistemi ve şematize edilmiş hali Şekil 3.5. ve şekil 3.6.'da verilmiştir.



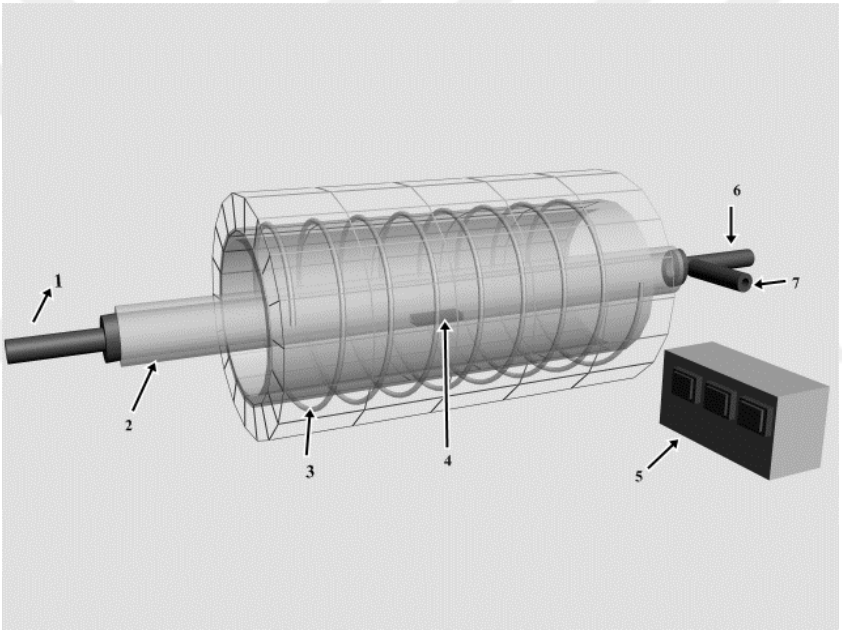
Şekil 3.5. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi



Şekil 3.6. Kaplama sisteminin şematik gösterimi(Aslan, 2011)

3.1.5. Isıl işlem

Kaplama işlemi bittikten sonra elde edilen ince filmler amorf yapıdadır. Üretilen her malzemenin kendine özgü kristallenme sıcaklıkları vardır. Fiziksel özelliklerin belirlenmesinde tavlama sıcaklığı ve ortamı çok önemlidir. Metal oksit elde etmek için yüksek sıcaklık ve açık hava ortamı gerekli iken ürettiğimiz bazı ince filmlerin oksitlenmemesi için ısıl işlem boyunca bazen azot ve argon gibi inert ortamlar gerekmektedir. Bunun için çok amaçlı bir fırın gerekmektedir. Şekil 3.7.'de ince filmlerin tavlama işlemini gerçekleştirdiğimiz tavlama sistemi gösterilmiştir.

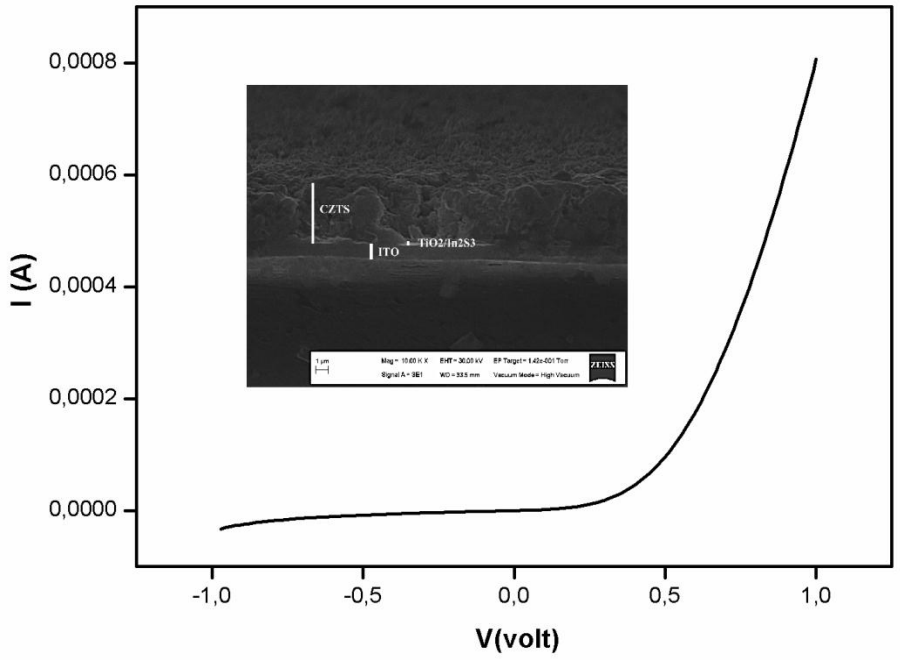


Şekil 3.7. Tavlama işleminin şematik gösterimi (Aslan, 2011)

Yukarıdaki tavlama sisteminde sırasıyla 1 numaralı kısım argon gazı girişi, 2 numaralı kısım yüksek sıcaklığa dayanıklı kuartz boru, 3 numaralı kısım rezistans tel, 4 numara tavlama için bırakılan örnekler 5 numaralı kısım sıcaklık kontrolcüsü, 6 ve 7 numaralı kısımlar ise sırasıyla gaz çıkışı ve vakum alma vanasıdır. Güneş hücresi yapımında kullandığımız saydam iletken oksit ince filmler 550 ^{o}C'de n-tipi yarıiletken malzemeler 300-350 ^{o}C'de p- tipi soğurucu yarıiletken malzemeler 500 ^{o}C- 550 ^{o}C de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ince filmlerin karekterizasyonuna geçilmiştir.

3.1.6. Güneş hücresi yapısı

Bir güneş hücresinin yapısı ve güneş hücresini oluşturan katmanlar önceki bölümde detaylı olarak anlatıldı. Bu tez çalışmasında tüm katmanlar sol-jel daldırarak kaplama yöntemiyle elde edilmiş **Cam/(ITO, AZO)/TiO_2/(In_2S_3, CdS)/CZTS** ters tip güneş hücresi yapısı incelenmiştir. Şekil 3.8'de elde ettiğimiz ters tip güneş hücresinin elektron mikroskobu yardımıyla elde edilmiş yandan görüntüsü ve karanlık ortamda I-V eğrisi görülmektedir.

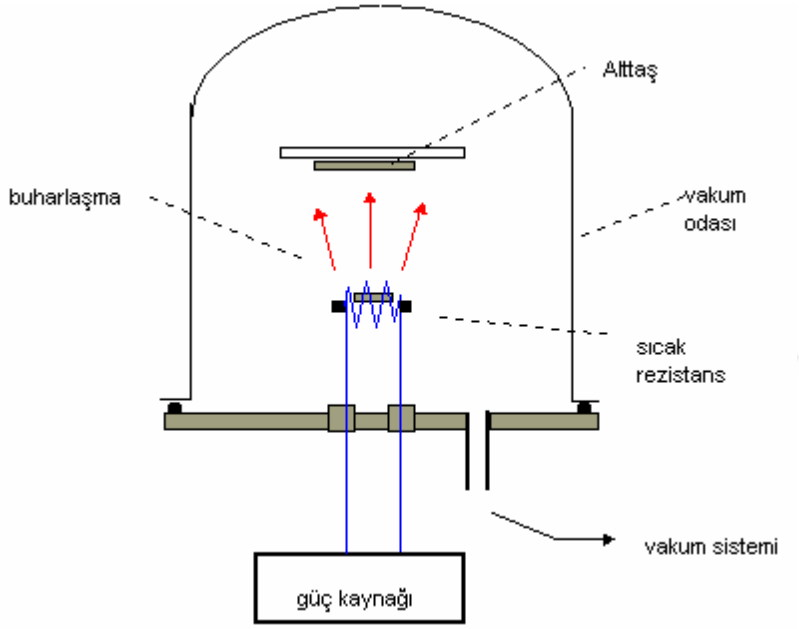


Şekil 3.8. Elde edilen ters tip güneş hücresinin yapısı ve karanlık ortamda I-V karakteristiği

3.1.7. Elektriksel kontakların buharlaştırılması

Üretilen yarıiletken ince filmlerin elektriksel olarak karakterize edilebilmeleri için malzemeye uygun kontak buharlaştırmak gerekmektedir. Bu kontak noktaları yarıiletken malzemenin yapısına uygun olarak seçilmektedir. Termal buharlaştırıcı cihazı bu kontak noktaları elde etmek için kullanılmıştır. Cihaz içinde bulunan potalara kontak yapacağımız malzeme eklenir. Yüksek vakum altında (10^{-6} Torr)

akım verilerek ısıtılan potadaki kontak malzemesi buharlaşma sıcaklığına geldiği zaman üst tarafta bulunan hedef malzemeye doğru buharlaşır. Termal buharlaştırma yöntemi ile oldukça homojen kontaklar elde edilmektedir.



Şekil 3.9. Termal buharlaştırma sistemi (Aslan, 2011)

3.2. Karakterizasyon

Üretilen ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yapısal olarak ince filmlerin analizinde x-ışınları kırınım yöntemi ve taramalı elektron mikroskobu ile kristal yapılar ve yüzey morfolojisi incelenmiştir. Spektroskopik analizlerde ince filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları elde edilmiştir. Elektriksel ölçümlerde yarıiletken malzemenin türü, taşıyıcı yoğunlukları, iletkenlikleri gibi özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen güneş hücresi yapılarının karanlık ve aydınlık ortamlarda akım-gerilim karakterizasyonları yapılmıştır.

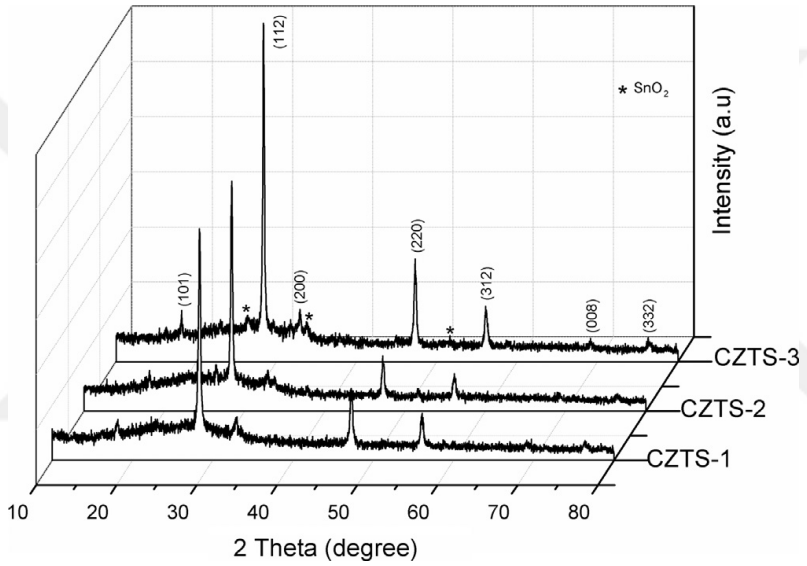
3.2.1. Kristal yapı analizi

Katıhal fiziğinde bir malzemenin karakterizasyonu için çok çeşitli metodlar vardır. İnce film malzemelerin yapı analizinde x-ışınları analizi çok önemlidir. Malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, malzemenin karakteristik piki ve piklerin yansıma açısı, düzlemi ve daha birçok parametreler x-ışını kırınım metoduyla elde edilebilir. Kısacası x-ışını kırınım analizi bize malzemenin kimliğini vermektedir. X-ışını yüksek enerjili elektronların metal hedefi dövmesiyle elde edilir. Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi ilk olarak bombardıman eden elektronun hedef atomun iç kabuğundaki bir elektronunu koparmasıyla başlar. Atomun kopan elektronunun kabukta bıraktığı boşluk üst kabukta yani daha yüksek enerjili bir elektronun boş olan seviyeye inmesiyle doldurulur. Kuantum mekaniksel olarak bir enerji seviyesinden başka bir enerji seviyesine geçen elektron bir foton salar yada soğurur. Bir alt seviyeye inen elektron bir foton yayınlar. Böyle geçişlerin enerjileri 100 eV'tan daha büyüktür ve salınan x-ışını fotonlarının dalga boyu 0.01 nm ile 1 nm arasındadır.



Şekil 3.10. X-ışını difraktometresi (HÜBTAM)

İnce film kristal yapı analizleri Harran Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi (HÜBTAM)'da bulunan Rigaku Ultima III x-ışını kırınım cihazıyla yapılmıştır(Şekil 3.10). CuK_α (λ=1.5418 Å) ışınımı kullanılarak ince filmlerin analizi $20^o \leq 2\theta \leq 70^o$ aralığında 0.02^o'lik adımlarla yapılmıştır. Elde edilen x-ışını spektrumunda malzemeye ait pikler cihazda bulunun JADE yazılımı ile analiz edilmiştir. Şekil 3.11'de CZTS ince filmine ait X-ışını spektrumu verilmiştir. CZTS1, CZTS2 ve CZTS3 farklı bakır tuzlarıyla elde edilen XRD spektrumlarını temsil etmektedir (Aslan ve Tumbul, 2014).



Şekil 3.11. Farklı bakır kaynakları kullanılarak elde edilmiş CZTS ince filmlerin x-ışınları spektrumu (Aslan ve Tumbul, 2014)

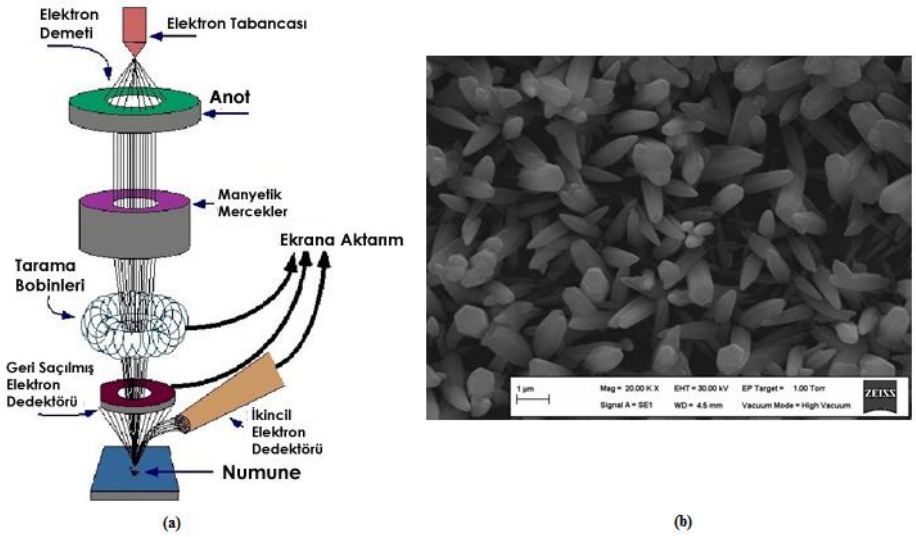
3.2.2. Morfoloji ve stokiyometri analizi

Üretilen ince film yarıiletken malzemelerin morfolojik özellikleri HÜBTAM'da bulunan Zeiss EVO50 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlenmiştir. Yine malzemelerin kimyasal yapısı ve stokiyometrik oranlarının belirlenmesi için aynı cihaza takılı Bruker AXS Microanalysis GmbH marka EDX dedektörü kullanılmıştır(Şekil 3.12).

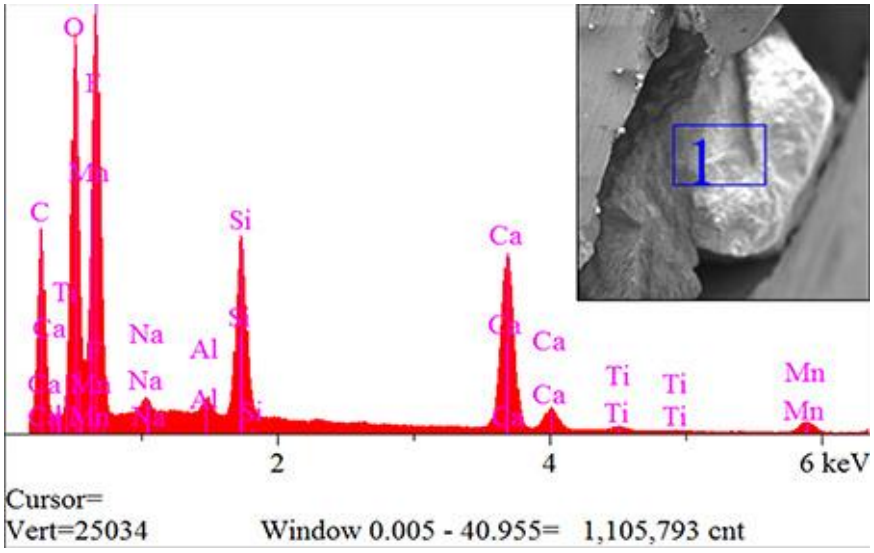


Şekil 3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (ZEISS)

Yüksek enerjili elektronların hedef malzemenin atomlarının dış yörünge elektronları ile etkileşmesi sonucu Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar malzemenin yüzeyi hakkında bilgi taşır. Asıl morfolojik özellikler yine yörünge elektronu olan ve numunenin 10 nm veya daha düşük derinliklerinden gelen ikincil elektronların cihaz içinde bulunan düzenek yardımıyla(Photomultiple tube) sinyale çevrilmesiyle elde edilir (URL-2) (Şekil 3.13 ve 3.14).



Şekil 3.13. (a) SEM'de elektronun malzeme ile etkileşimi, (b) Çinko oksit nano çubukların SEM görüntüsü(URL-2; Aslan ve ark., 2016)



Şekil 3.14. Elementel oranların belirlendiği EDX analizi (URL-3)

Ayrıca elde edilen ince filmlerin kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu yardımıyla ölçülmüştür. Şekil 3.13(a) ve şekil 3.14'te sırasıyla yüksek hızlı elektronların malzeme ile etkileşimi ve malzemeden kopan X-ışınlarının malzemede bulunan atomların enerjisine göre oluşturduğu spektrum görülmektedir.

3.2.3. İnce filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi

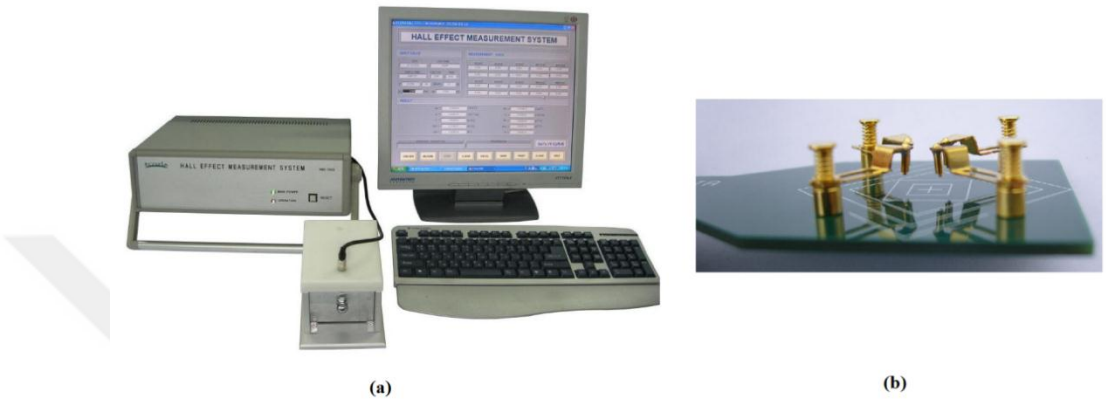
İnce filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları görünür bölgede (400nm-760nm) Perkin Elmer 45 UV-VIS spektorofotometre kullanılarak elde edilmiştir. İnce filmlerin yasak enerji değeri soğurma spektrumundan faydalanılarak Tauc metodu ile hesaplanmıştır (Tauc, 1974) (Denklem 3.1).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^x \tag{3.1}$$

Burada x değeri doğrudan bant geçişleri için x=1/2 değerinde A ise bir sabittir. α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisidir. Bu denklemde $(\alpha h\nu)^2$'nin $(\alpha h\nu)^2$- $h\nu$'ye göre çizilen grafiğin teğeti yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığı değerlerini vermektedir.

3.2.4. İnce filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi

Elektriksel kontakların hazırlanması yukarıda anlatılmıştı. Termal buharlaştırıcıda yüksek vakum altında (~10^{-6} Torr) elde edilen omik kontak noktalarından sonra ince filmlerin elektriksel karakterizasyonuna geçilmiştir.



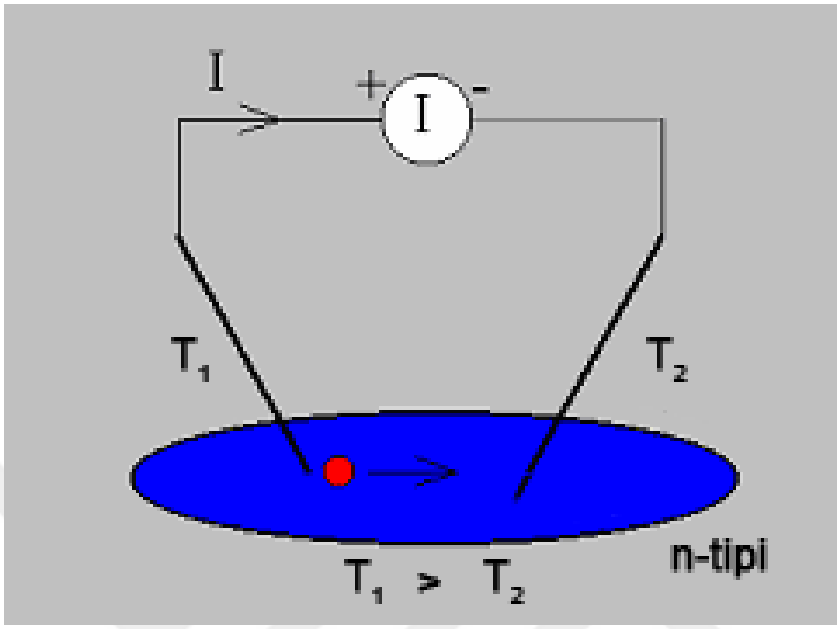
Şekil 3.15. (a) Ecopia HMS-300 Hall ölçüm sistemi ve (b) Numune probu (URL-4)

İnce filmlere ait özdirenç, hacim ve yüzey taşıyıcı yoğunluğu, Hall katsayıları ve mobilite değerleri Şekil 3.15.'te gösterilen Hall ölçüm sistemi ile ölçülmüştür. Fiziksel temeli Van der Pauw dört nokta tekniğine dayanan bu sistemde kontak alanları yaklaşık 0.5 mm^2 ve kontaklar arası mesafe sabit ve 2 mm olarak alınmıştır.

3.2.5. Yarıiletken türünün belirlenmesi

Üretilen ince film yarıiletken malzemelerin p- tipi veya n- tipi taşıyıcı türüne sahip olup olmadığı termoelektrik yöntemle belirlenmiştir. Bu yöntemde malzemeye yapılan iki kontak arasında sıcaklık farkından dolayı oluşan çoğunluk taşıyıcıları akım yoğunluğundan faydalanarak yarıiletkenin türü belirlenebilir. n- tipi bir yarıiletken göz önüne alalım. Bu tür yarıiletken çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardır. Isıtılacak olan kontak bölgesindeki elektronların termal enerjileri diğer kontak bölgesindeki elektronlara göre daha yüksek olacaktır. Bu farktan dolayı sıcak olan bölgeden soğuk olan bölgeye elektron difüzyonu gerçekleşecektir. Eğer iki kontak arasında bir gerilim ölçüm aleti bağlanırsa potansiyel farkın oluştuğu

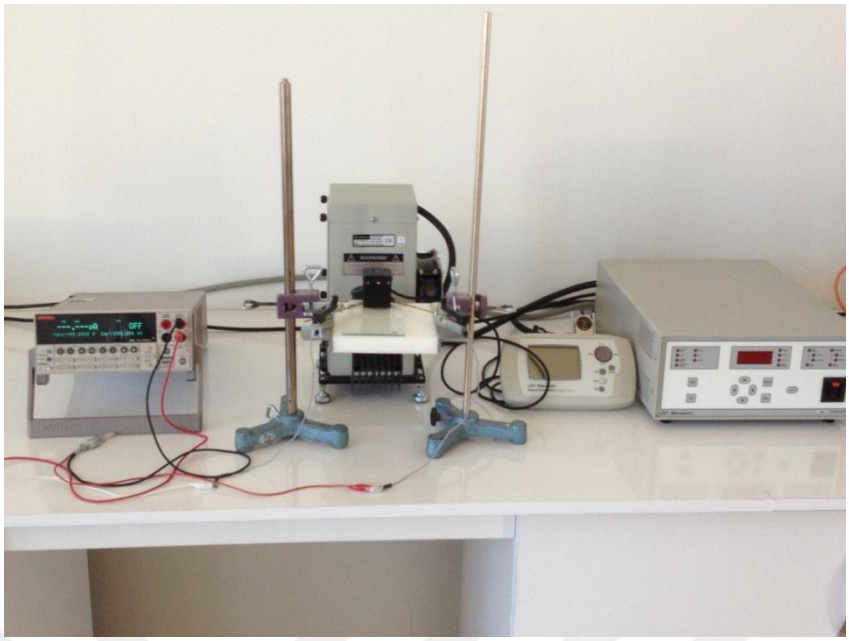
gözlenecektir. böylece sıcak ucun olduğu bölge – işaretli ise yarıiletken p- tipi, + uçlu ise yarıiletken n- tipi bir yarıiletkendir (Aslan, 2011) (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Termoelektrik yöntemin şematik gösterimi (Aslan, 2011)

3.2.6. Akım-Gerilim Karakteristiğinin İncelenmesi

Elde ettiğimiz güneş hücrelerinin karanlık ve aydınlık ortamda I-V karakteristikleri incelenmiştir. Güneş hücresi verimi hesaplamasında kullanılan solar simülatör sistemi laboratuvar ortamında 100 mW/cm^2 şiddetinde ışık kaynağı üreten bir sistemdir. Sabit aktif alan üzerine düşen bu ışık yardımıyla güneş hücrelerinin I-V eğrileri Keithley 2400 sourcemeter ve LabTracer programı kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. Keithley 2400 sourcemeter ve solar simülatör

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

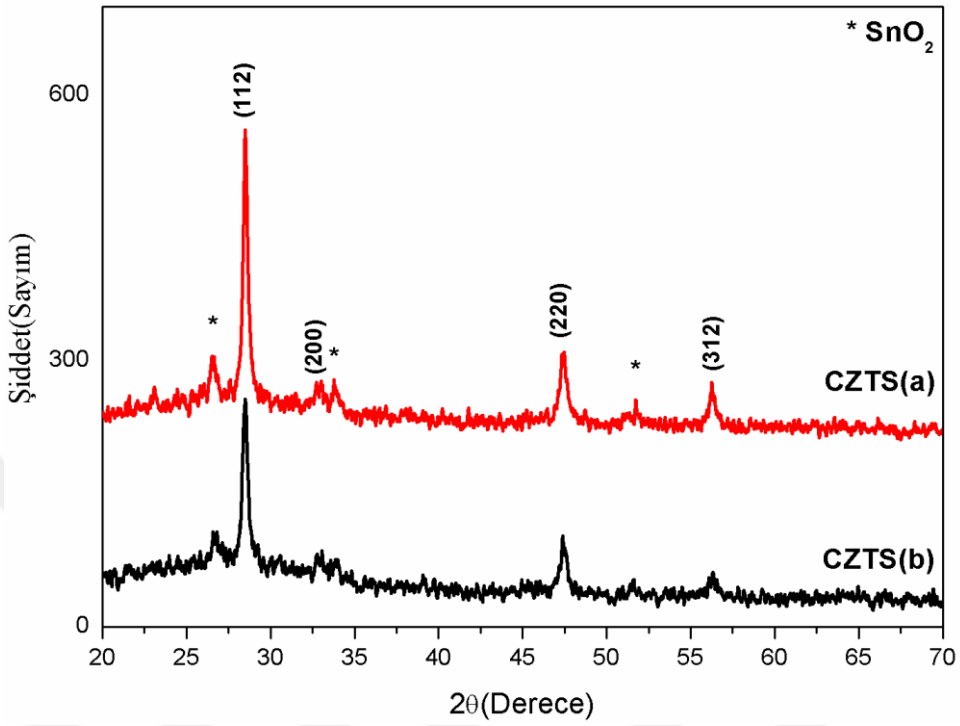
Güneş hücresi yapımında kullanılacak olan yarıiletken malzemeler sırası ile cam üzerine ITO, AZO, TiO_2, In_2S_3, CdS ve CZTS ince filmleri her biri karakterizasyon için sol-jel daldırarak kaplama ve kimyasal banyo yöntemi ile hazırlandı. Daha sonra bu malzemelerin tavlama sıcaklığı, malzeme içindeki kimyasal tuzların çeşidi ve oranı, çözelti süreleri gibi parametreler incelenerek güneş hücresi için en ideal özellikler belirlendi. En son kısımda ilk defa tüm katmanlarının tamamı vakum gerektirmeyen çözelti tabanlı yöntemlerle yani sol-jel yöntemiyle elde edilmiş ters tip güneş hücresinin denemeleri gerçekleşmiştir.

4.2. CZTS İnce Filminin Yapısal Özellikleri

4.2.1. CZTS ince filminin XRD sonuçları

Materyal ve yöntem kısmında CZTS ince filmini sol-jel yöntemi ile farklı bakır kaynakları kullanarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Aslan ve Tumbul, 2014). Bu çalışmanın sonucunda X-ışınları spektrumunda en şiddetli pikin bakır-II asetat tuzuyla elde edilen ince filme ait olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan hareketle bakır kaynağı sabit tutularak farklı çinko tuzları ile CZTS çözeltileri hazırlandı. Şekil 4.1'de farklı çinko tuzları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmlerinin x-ışını spektrumu verilmiştir. CZTS(a) ve CZTS(b) sırasıyla çinko asetat ve çinko nitrat tuzlarıyla oluşturulan ince filmleri temsil etmektedir. Şekil 4.1.'deki (112), (200), (220) ve (312) Miller indisli düzlemlerinde gerçekleşen yansımalar CZTS ince filmine ait kesterit fazını göstermektedir (JCPDS kart not 26-0575). 2θ=28.30^{o} değerinde bulunan karakteristik pik çinko asetat tuzuyla elde edilen ince filmde daha şiddetlidir. CZTS piklerinin yanı sıra 2θ=26.38^{o}, 33.68^{o} ve 37.72^{o} değerlerinde SnO_2 (JCPDS kart not 70-6153) safsızlık fazına rastlanmıştır. Bunun sebebi malzemede

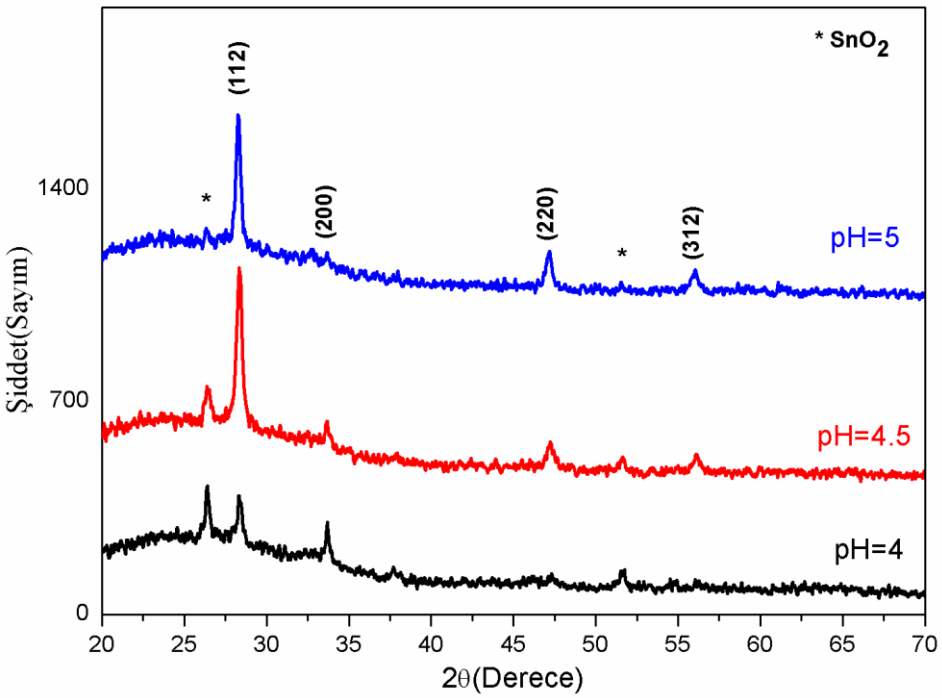
bulunan kalay ve 515 ^{o}C'de tavlanan ince filmlerde sıcaklığın etkisiyle oksit fazların meydana gelişidir (Schurr ve ark., 2009).



Şekil 4.1. Farklı çinko tuzları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmlerine ait XRD sonucu

Sol-jel metodunda çözelti parametreleri ince film kalitesini ve fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. CZTS yarıiletkeni için en uygun kimyasalların belirlenmesinin ardından malzemenin kristal parametrelerini iyileştirmek için çözelti pH değiştirilmiştir. Çözeltinin pH değeri de ince filmlerin fiziksel özelliklerine doğrudan etki eden bir parametredir. Şekil 4.2.'de CZTS ince filmlerine ait farklı pH değerlerinde XRD sonuçları verilmiştir. 3. bölümde CZTS çözeltisinin hazırlanış şekli verilirken çözeltiye triethanolamin bazının eklendiği söylenmişti. CZTS çözeltisinde trietanolamin bazının miktarı sistematik bir şekilde artırılarak çözeltinin pH değerleri yükseltilmiştir. Şekil 4.2.'de farklı pH değerlerine ait ince filmlerin X-ışını spektrumu verilmiştir. CZTS ince filmlerine ait pikler pH değeri arttıkça şiddetlenmiştir. Bu sonuç ince filmlerin pH değeri artıkça kristallenmesinin de arttığının göstermektedir. Yüksek pH değerlerinde çözeltide OH^- iyonları H^+ iyonlarından fazla olduğu zaman CH_4N_2S hidrolizi hızlanır ve ortamda sülfür

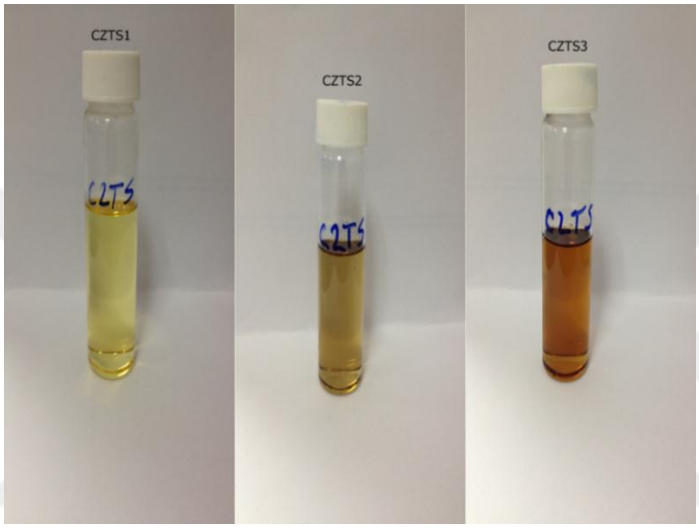
fazlalığı meydana gelir. Sülfür oranı fazla olan CZTS ince filmlerin tanecik boyutunun büyüdüğü bilinmektedir (Tanaka, 2007). Kimyasal banyo yöntemiyle elde edilen Cu_xS ince filmlerinin kristallenmesinin pH artışıyla beraber arttığı gözlemlenmiştir (Umnuay ve ark., 2013). Benzer şekilde çinko sülfür (ZnS) ince filmlerinde pH değeri artıkça kristallenmesinin arttığı gözlemlenmiştir (Nasr ve ark., 2006). Bundan dolayı sol-jel yönteminde pH değerinin kristal parametrelere etki ettiği söylenebillir. Bir diğer önemli sonuç ise safsızlık fazı olarak karşımıza çıkan SnO_2 fazına ait pik şiddetinin pH değeri arttıkça azalmasıdır.



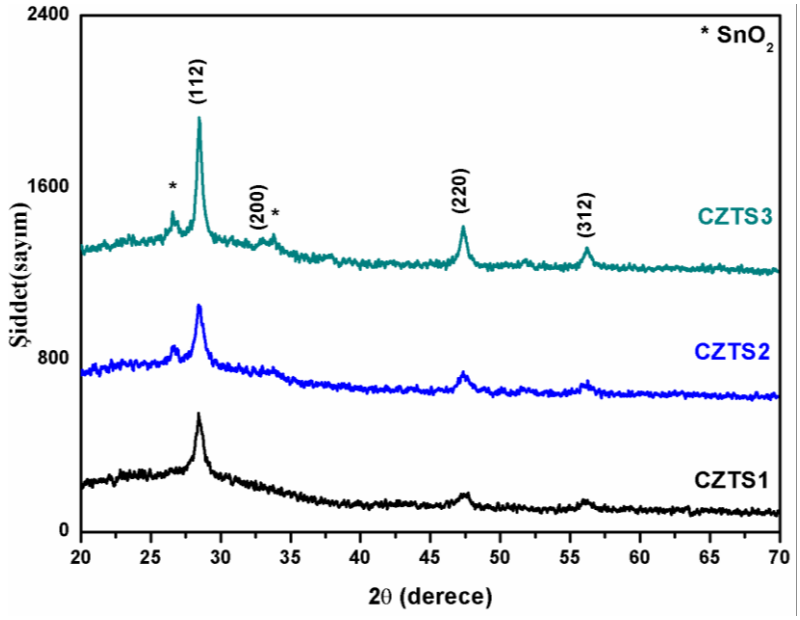
Şekil 4.2. Farklı pH değerlerindeki çözeltilerle elde edilen CZTS ince filmlerin XRD sonuçları

Çözelti tabanlı metodlarda çözeltinin bekleme süresi (aging)'de önemli bir parametredir. CZTS çözeltisi hazırlandıktan sonra bir hafta, bir ay ve iki ay zaman zarfında çözeltiye ait pH değerleri ölçülmüş ve ince filmler oluşturulmuştur. Şekil 4.3. ve şekil 4.4.'te sırasıyla çözeltinin renk değişimi ve XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 3.4.'te XRD spektrumu verilen ince filmler CZTS1, CZTS2, ve CZTS3 sırasıyla aynı çözeltinin ilk hafta, bir ay ve iki ay periyodik süre ile elde edilen ince filmlerine aittir. Bu çalışmada çözeltinin bekleme süresinin (aging) malzemenin kristal yapısına etkisi incelenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi (112), (200), (220) ve

(312) düzlemlerinde gerçekleşen yansımalar CZTS ince filmine ait kesterit fazını göstermektedir (JCPDS kart no 26-0575). CZTS1 ince filminin dışında diğer bütün ince filmlerde 2θ=26.38°, 33.68° ve 37.72° değerlerinde SnO_2 (JCPDS kart no 70-6153) safsızlık fazına rastlanmıştır. Aging süresi arttıkça ince filmlere ait XRD pikleri şiddetlenmiştir. Sonuç olarak çözeltinin bekleme süresine bağlı olarak pH değerinin artması ve bundan dolayı XRD pik şiddetlerindeki değişim literatür ile uyum içerisindedir.

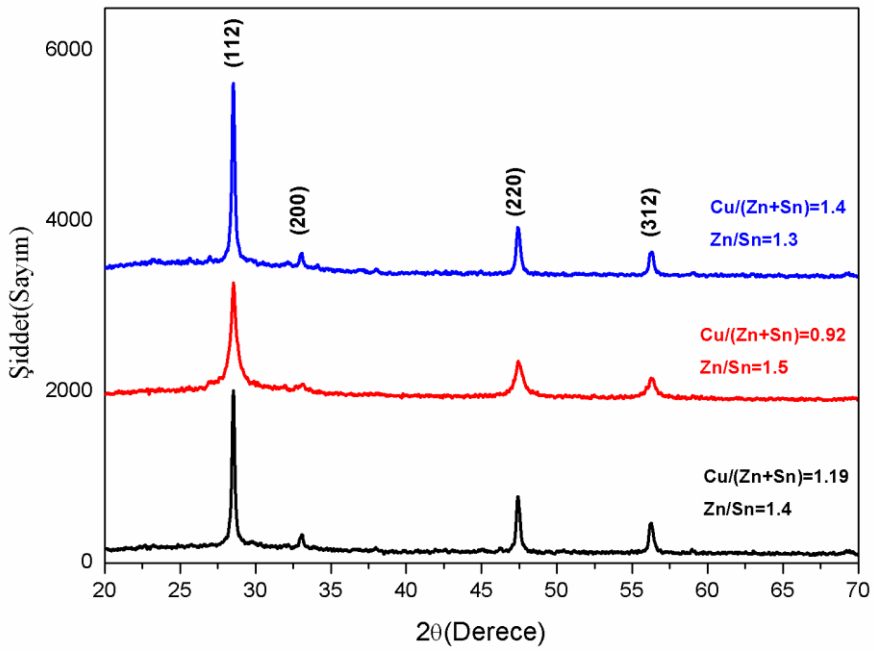


Şekil 4.3. Zamana göre CZTS çözeltisindeki değişim



Şekil 4.4. Farklı zamanlarda aynı çözeltiden elde edilen ince filmlerin XRD sonuçları

CZTS yarıiletken soğurucu malzeme içinde bulunan elementlerin molar oranları (stokiyometri) malzemenin fiziksel özelliklerinin önemli ölçüde değiştirmektedir. Katagiri ve ark. (1997), CZTS ince film tabanlı güneş hücresinde verimin Cu/(Zn+Sn)=0.99, Zn/Sn=1.01 olduğu zaman $\eta = 1.08\%$, Cu/(Zn+Sn) =0.73, Zn/Sn=1.70 olduğu zaman $\eta = 3.93\%$ ve Cu/(Zn+Sn)=0.87, Zn/Sn=1.15 olduğu zaman ise $\eta = 6.77\%$ olduğunu göstermiştir. Ayrıca Tanaka ve ark. (2011), Cu/(Zn+Sn)=0.80 olduğu zaman tanecik boyutunun büyüdüğünü göstermişlerdir. Literatürden anlaşılacağı üzere, malzemedeki bakır oranı azalıp, çinko oranı artıkça CZTS ince film güneş hücrelerinin verimi artmaktadır. Şekil 4.5.'te farklı molar oranlarda hazırlanmış CZTS ince filmlerine ait XRD spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı molar oranlarda hazırlanmış ince filmlerin XRD sonuçları

Literatüre göre CZTS ince film güneş hücreleri için en uygun stokiyometri Cu/(Zn+Sn)=0.87 ve Zn/Sn=1.15 tir (Katagiri ve ark., 1997). Yaptığımız çalışmada bu orana en yakın olan ince filmin molar oranları (EDX ölçümlerine göre) Cu/(Zn+Sn)=0.92 ve Zn/Sn=1.5'tir. Yukarıdaki grafikte pik şiddetleri bakır oranına bağlı olarak değişmektedir. Liu ve ark. (2016), farklı bakır oranlarına bağlı olarak yaptıkları çalışmada belirli bir orana kadar bakır miktarı arttırıldığında

kristallenmenin arttığını göstermiştir. Yine aynı çalışmada bakır oranı aşırı miktarda fazla ise malzemede safsızlık fazı gözlemlenebileceği gösterilmiştir.

XRD spektrumu elde edilen ince filmlerin kristalit boyutları Debye-Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır(Voight, 2010) (Denklem 4.1).

$$D = \frac{K\,\lambda}{\sqrt{\beta_o^2 - \beta_i^2}\cos\theta} \tag{4.1}$$

Burada D kristalin boyutu, λ kullanılan x-ışını dalga boyu (0.154 nm), θ bragg açısı, K scherrer sabiti, β_0 karakteristik pikin yarım maksimumu (FWHM) ve β_i kullanılan cihazın standart numune üzerinden alınmış pikin yarı maksimumudur. Çizelge 4.1.'de CZTS ince filmlerin kristalit boyutu verilmiştir.

Çizelge 4.1. CZTS ince filmlerine ait tavlama sıcaklığı, molar oranlar ve tanecik boyutu

Çözelti	Tavlama Sıcaklığı (^oC)	Cu/(Zn+Sn) oranı	Zn/Sn oranı	Tanecik Boyutu (nm)
CZTS(a)	515	0.67	1.15	25.7
CZTS(b)	515	0.82	1.43	20.5
CZTS(pH=5)	515	0.93	0.94	30
CZTS(pH=4.5)	515	0.70	0.74	21
CZTS(pH=4)	515	0.43	0.37	17
CZTS1(ilk hafta)	515	0.57	0.71	12.82
CZTS2(ilk ay)	515	0.53	0.54	15.26
CZTS3(ikinci ay)	515	0.60	0.67	19.30
CZTS(Fark. Mol. Or.)	515	0.92	1.5	19.2
CZTS(Fark. Mol. Or.)	515	1.4	1.3	38.9
CZTS(Fark. Mol. Or.)	515	1.19	1.4	39.5

CZTS ince filmlerine ait tavlama sıcaklığı, molar oranlar ve kristalit büyüklükleri verilmiştir. Farklı çinko tuzları kullanılarak elde edilen ince filmlerde asetat tuzuyla elde edilen çözeltiye ait ince filmin tanecik boyutu nitrat tuzuyla elde edilene göre daha büyüktür. Filmin molar oranlarına baktığımızda malzemede kalay oranı arttıkça, bakır oranı azaldıkça tanecik boyutu büyümektedir. Yine farklı pH değerlerinde hazırlanan ince filmlerin tanecik boyutuna bakıldığında pH artıkça

tanecik boyutunun arttığı gözlemlenmektedir. Ayrıca Cu/Zn+Sn oranı 0.92 olan ince filmin tanecik boyutu en büyüktür. Literatürde güneş hücresi yapımında kullanılan malzemenin molar oranı da bu orana yakındır (Katagiri ve ark., 1997). Farklı çözelti bekleme süreleri ile elde edilen ince filmlerin bekleme süresince pH değerleri artmıştır. Bu ince filmlerin artan pH değeriyle birlikte tanecik boyutu da pH değeriyle orantılı olarak artmıştır.

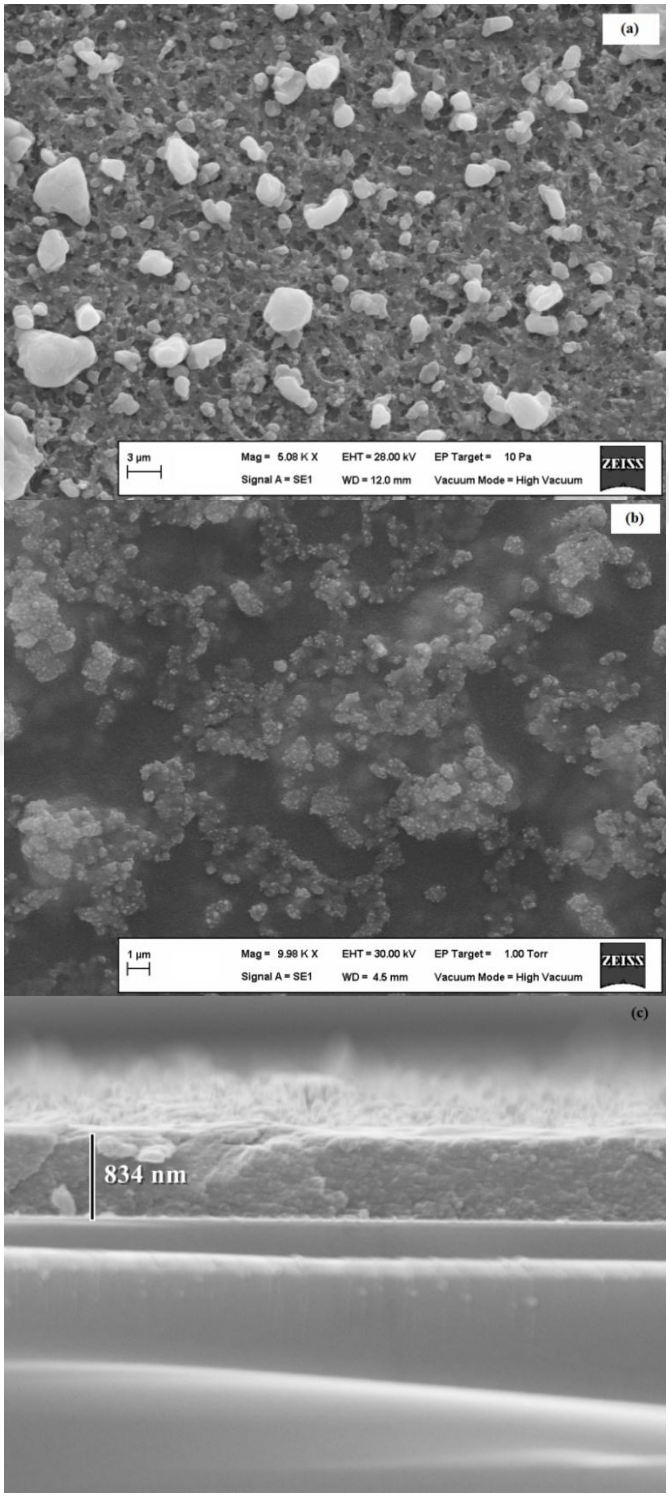
4.2.2. Cu_2ZnSnS_4(CZTS) ince filmlerin morfolojik özellikleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve bu cihaza takılı EDX_s dedektörü yardımıyla CZTS ince filmlerin farklı büyütmelerde yüzey morfolojisi,, kalınlığı ve kimyasal kompozisyon analizi yapılmıştır. X-ışınları analizinde olduğu gibi farklı özellikleri incelenen ince filmleri gruplandırıp SEM ve EDX_s sonuçları aşağıda verilecektir.

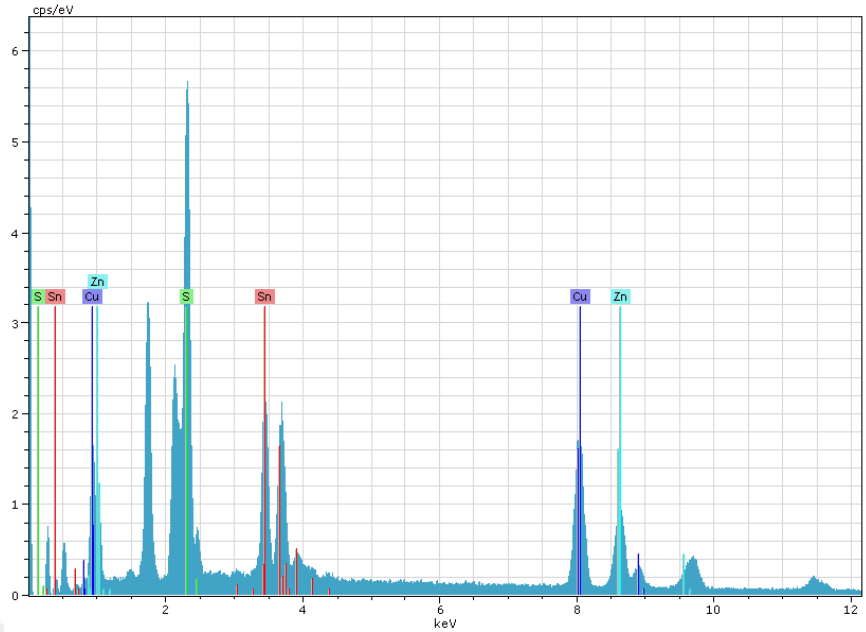
4.2.2.1. Farklı çinko tuzlarıyla elde edilen CZTS ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları

Çinko asetat (CZTS(a)) ve çinko nitrat (CZTS(b)) tuzlarıyla elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları şekil 4.6. (a), (b), (c) ve çizelge 4.2.'de verilmiştir. 10 kez kaplı CZTS(a) ve CZTS(b) ince filmlerinin SEM fotoğrafları aşağıdaki gibidir. Ayrıca ince filmlerin kalınlıkları da ölçülmüştür. Yüzey morfolojisine bakıldığında asetat tuzuyla elde edilen ince filmin yüzeyi nitrat tuzuyla elde edilen ince filme göre daha homojen ve yoğun bir yapıdadır. Her iki ince film yüzeyinde de çatlaklara rastlanmamıştır. EDX sonuçlarına bakıldığında, ince filmlerde Zn/Sn oranı CZTS(a)'da 1.15 iken CZTS(b)'de 1.43 tür. Zn/Sn arttığında Sn_2O safsızlık azalmaktadır. Bu sonuçları SEM görüntüleri ve XRD sonuçları desteklemektedir. CZTS çözeltileri oluşturulurken molar oranlar Cu/Zn/Sn/S için sırasıyla 2:1:1:8 olarak alınmıştır. EDX sonuçlarında ince filmlerdeki sülfür oranının azaldığı görülmektedir. Yeh ve ark. (2009), sol-jel yöntemi ile yaptıkları çalışmada CZTS ince filmlerinin tavlama sırasında sülfür oranında azalma görmüşlerdir. Elde

ettiğimiz CZTS ince filmleri yüksek sıcaklık ortamında tavlandığı için sülfür oranında azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.6. (a) CZTS(a), (b) CZTS(b) ince filmlerinin SEM görüntüleri ve (c) İnce film kalınlığı



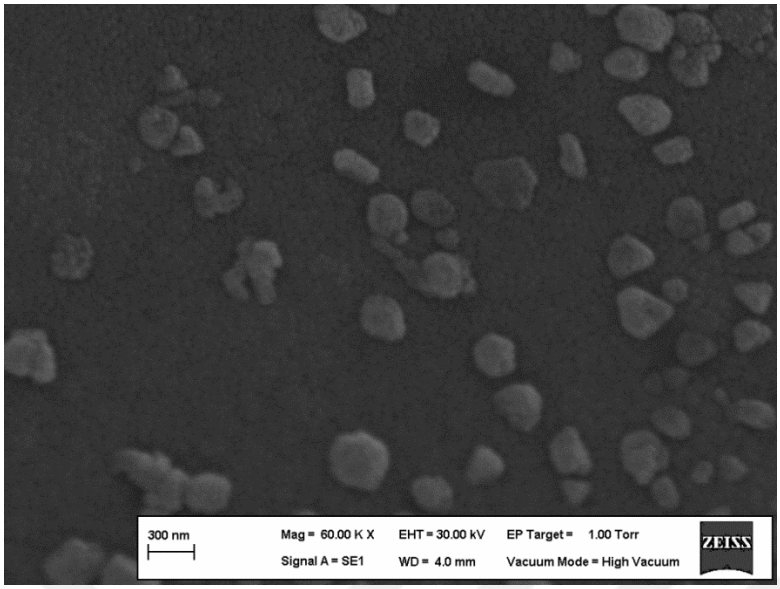
Şekil 4.7. CZTS(a) ince filmine ait EDX spektrumu

Çizelge 4.2. CZTS ince filmlerin EDX sonuçları

Çözelti	Tavlama Sıcaklığı (^{o}C)	Cu/(Zn+Sn) (Çözelti)	Zn/Sn (Çözelti)	Cu/(Zn+Sn) (İnce Film)	Zn/Sn (İnce Film)
CZTS(a)	515	1	1	0.67	1.15
CZTS(b)	515	1	1	0.8	1.43

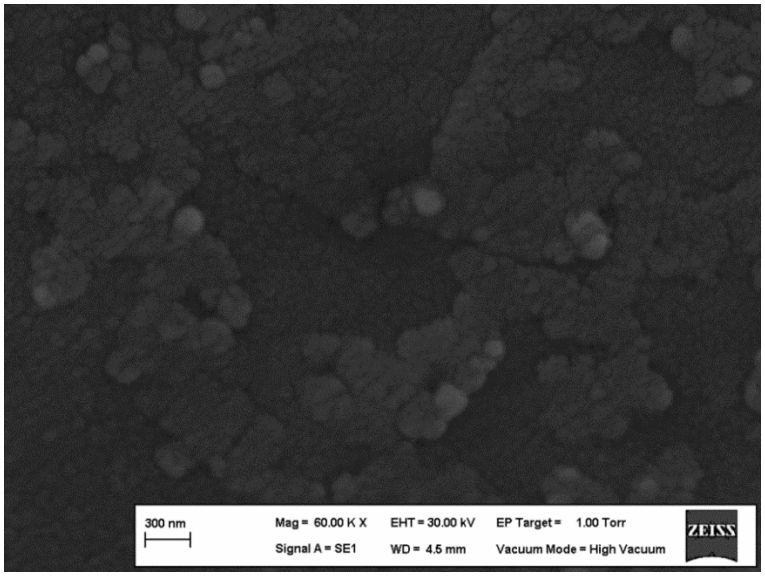
4.2.2.2. Farklı pH'larda hazırlanan CZTS ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları

Aşağıda üç farklı pH değerinde elde edilen CZTS ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir.

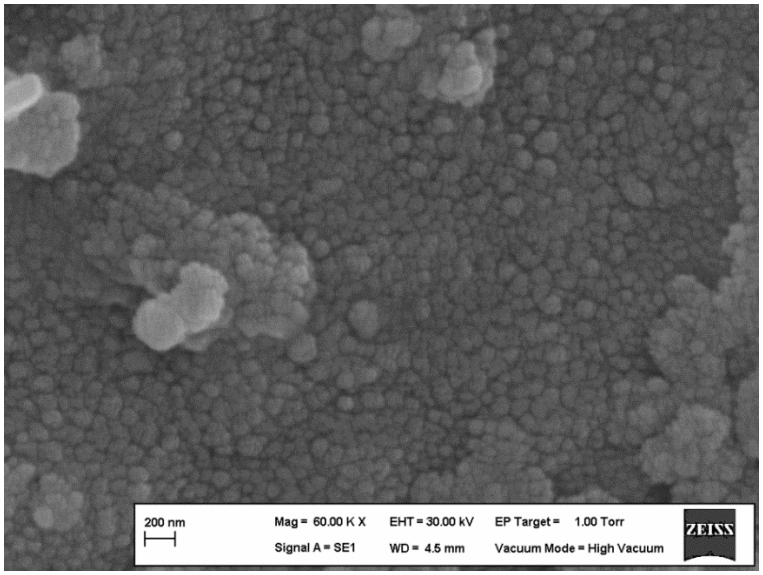


Şekil 4.8. pH'ı 4.0 olan CZTS ince filminin SEM görüntüsü

Şekil 4.8, 4.9. ve 4.10.'de farklı pH değerlerine sahip çözeltilerle elde edilen CZTS ince filmlerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.11.'te ise bu filmlere ait kalınlıklar görülmektedir. Yapısal, optik ve elektriksel olarak pH'ın etkisini gözlemlemek için ince filmlerin kalınlıkları sabit tutulmuştur. Tüm ince filmlerin yüzeyi CZTS tanecikleri ile kaplanmış herhangi bir boşluk ve çatlak bulunmamaktadır. Aynı zamanda tanecik boyutu (grain size) artan pH değeri ile artmakta ve daha yoğun bir yapı elde edilmektedir.

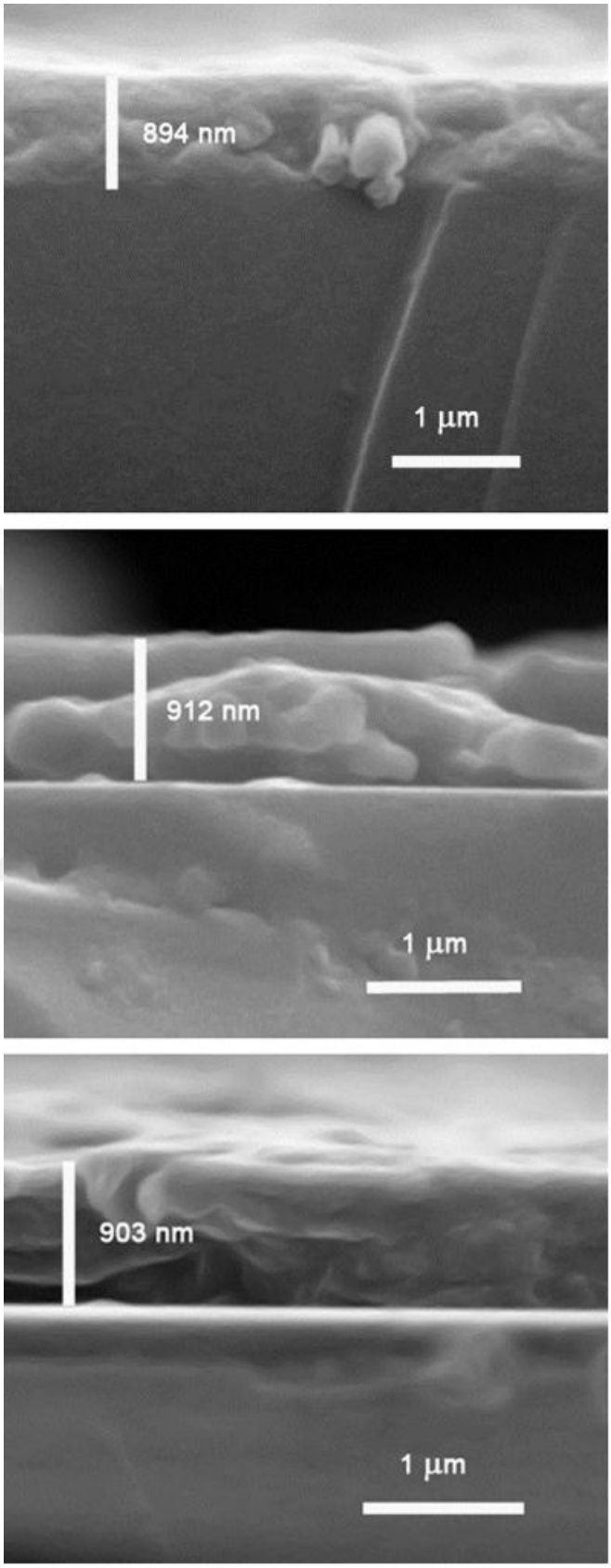


Şekil 4.9. pH'ı 4.5 olan CZTS ince filminin SEM görüntüsü

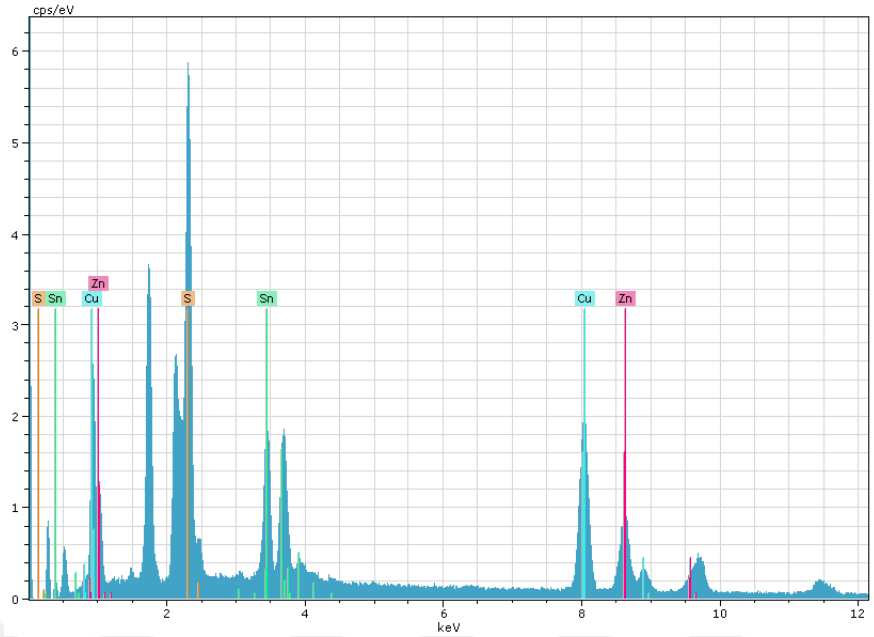


Şekil 4.10. pH'ı 5.0 olan CZTS ince filmin SEM görüntüsü

İnce filmlerdeki sülfür konsantrasyonu tanecik boyutunu doğrudan etkilemektedir. Chattarki ve ark. (2012) yaptığı çalışmada çözelti içindeki sülfür iyonlarının çözeltinin pH'ını arttırdığını göstermişlerdir. Molar oranında ki sülfür oranının değiştirilmesi tanecik boyutunu etkileyen bir parametredir. Sülfür ortamında ısıl işleme tabi tutulan ince filmlerin tanecik boyutu geleneksel tavlama işlemlerine(hava, argon ve azot) oranla daha büyük olmaktadır (Agawane ve ark., 2015). Bu çalışmada sülfürüzasyon yani sülfür ortamında tavlama işlemi yapmadan malzemenin tanecik boyutu büyütülmeye çalışılmıştır. Tanaka ve ark. (2010), tanecik boyutu büyüdüğü zaman tanecik sınırları (grain boundary) azaldığını göstermiştir. Tanecik sınırlarındaki elektron ve boşluk rekombinasyonu güneş hücresinde akım yoğunluğunu azaltmaktadır ve güneş hücresinin verimini düşürmektedir.



Şekil 4.11. Yukarıdan aşağıya doğru pH değerleri 4, 4.5 ve 5 olan CZTS ince filmlerinin kalınlıkları



Şekil 4.12. pH:4.0 olan CZTS ince filmine ait EDX spektrumu

Çizelge 4.3. Farklı pH değerlerinde CZTS ince filmlerin EDX sonuçları

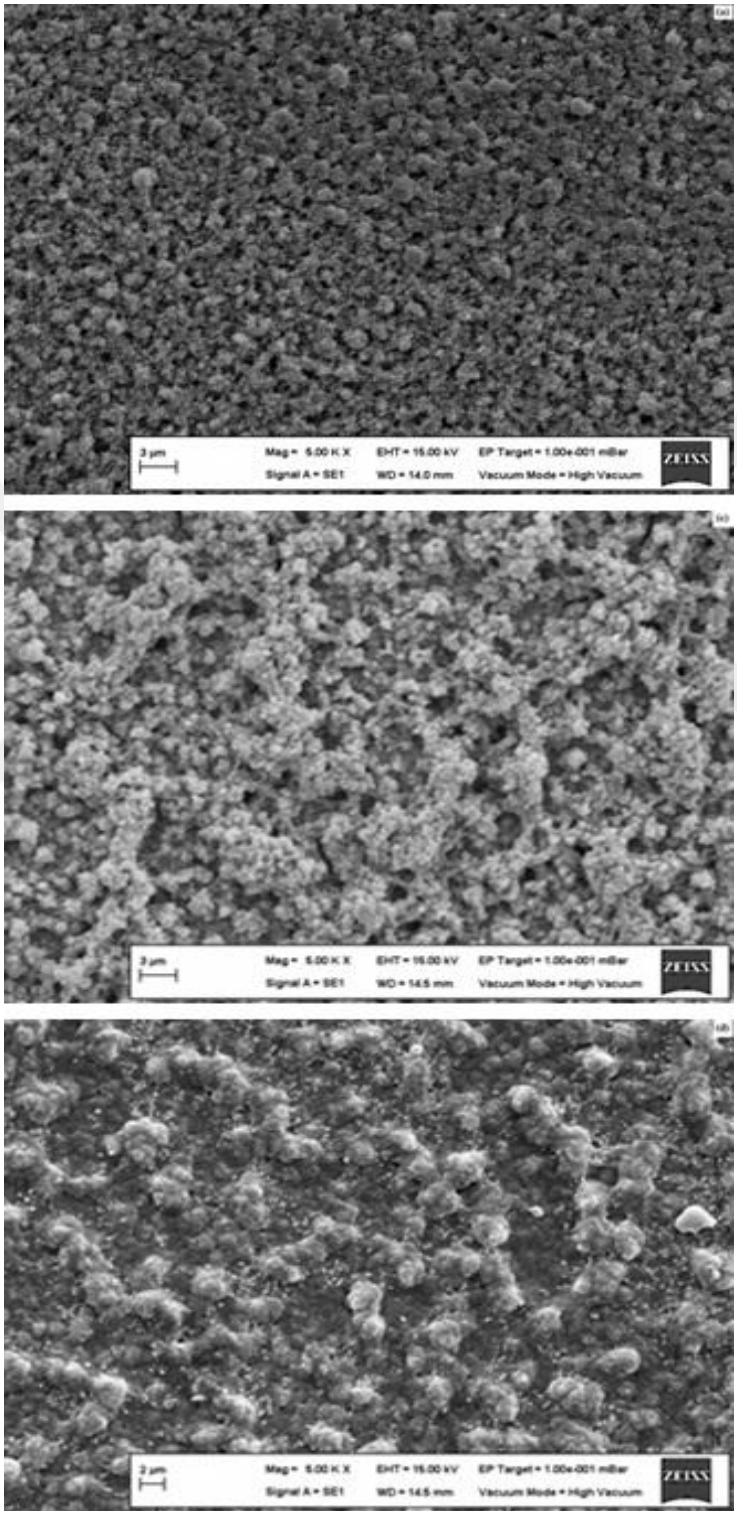
Çözelti	Tavlama Sıcaklığı (^{o}C)	Cu/(Zn+Sn) (Çözelti)	Zn/Sn (Çözelti)	Cu/(Zn+Sn) (İnce Film)	Zn/Sn (İnce Film)
CZTS(pH:4.0)	515	1	1	0.43	0.37
CZTS(pH:4.5)	515	1	1	0.70	0.74
CZTS(pH:5)	515	1	1	0.93	0.94

Çizelge 4.3.'te verilen EDX sonuçlarına göre pH değeri 5.0 olan CZTS ince filminin Cu/(Zn+Sn) oranı 0.93 tür. Güneş hücresinde kullanılacak CZTS ince filmlerin tanecik boyutunun büyük olması gerekir. Katagiri ve ark. (2011), CZTS ince film güneş hücreleri için en uygun Cu(Zn+Sn) ve Zn/Sn oranlarının sırasıyla 0.85 ve 1.1-1.3 olduğunu göstermiştir. pH değeri 5.0 olan CZTS ince filmin EDX sonuçları bu oranlara çok yakındır. SEM görüntüleri de bu sonuçlarla uyum içerisindedir. Yine Zn/Sn oranı artan pH değeriyle birlikte artmaktadır. XRD sonuçlarında SnO_2 fazının pH değeri arttıkça azaldığını göstermiştik. Görüldüğü gibi oranlardaki bu değişim XRD ölçümleri ile uyumludur.

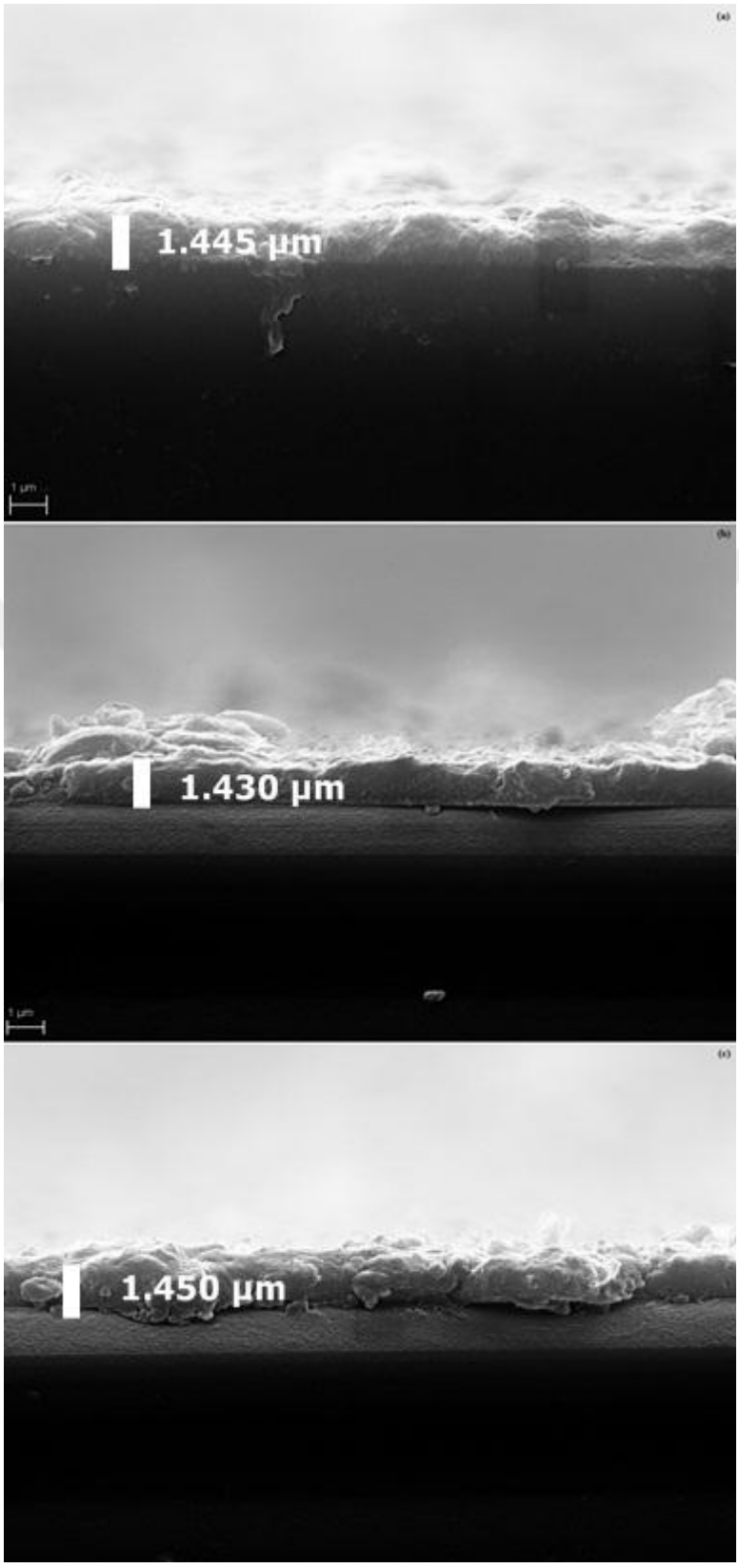
4.2.2.3. CZTS çözeltisinin farklı bekleme sürelerinde(Aging) elde edilen CZTS ince filmlerinin SEM ve EDX sonuçları

Şeffaf CZTS çözeltisi elde edildikten sonra çözeltinin bekleme süresine göre renk değişimi XRD ölçümleri kısmında verilmişti. Elde edilen çözelti ile farklı sürelerde aynı şartlarda elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri şekil 4.13. (a), (b) ve (c) 'de verilmiştir. Bekleme süresinin ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisini görmek için ince filmlerin kalınlıkları da sabit tutulmuştur. Çünkü ince film kalınlığı malzemenin elektriksel ve optik özelliklerinin etkileyen bir parametredir. Şekil 4.14.'da aynı çözeltinin farklı zamanlarda elde edilmiş ince film kalınlıkları verilmiştir. CZTS yarıiletken malzemesine ait yüzey görüntülerinden de anlaşılacağı üzere çözelti bekleme süresi arttıkça film yüzeyinde değişiklikler olmaktadır. Aging süresi arttıkça ince filmin tanecik boyutu büyümektedir. Aging süresi çözeltinin pH'ına etki etmektedir. Çünkü çözeltinin zamanla pH değişimi gözlemlenmiştir. İlk hafta çözeltinin pH değeri ~4.60 iken iki ay sonraki değer ~5.20 civarındadır. pH değerinin filmin tanecik boyutuna etkisi yukarıda verilmiştir (Aslan ve ark., 2016). Bu sonuçlar bizim pH çalışması ile uyum içerisindedir. EDX sonuçları artan pH değeri ile ince filmdeki sülfür oranının da arttığını göstermiştir. Sülfür ortamında tavlanan ince filmlerin tanecik boyutu daha büyük olmaktadır. Elde edilen ince filmlerin tanecik yapısına bakıldığında en yüksek tanecik boyutu 2 ay beklenen çözelti ile elde edilen ince filme aittir. EDX sonuçlarında ince filmlerdeki sülfür oranı CZTS1, CZTS2 ve CZTS3 için sırasıyla 39.32, 39.87 ve 41.28 dir. Şekil 4.16.'de bir örneğe ait EDX spektrumu ve çizelge 4.4.'te tüm örneklerin EDX sonuçları verilmiştir. Çözeltiye dayalı yöntemlerde çözeltinin kimyasal özelliklerine ve çözeltiden elde edilen ince filmin fiziksel özelliklerine birçok parametre etki etmektedir. Çözünen metal tuzlar, çözücüler ve bazlar her biri çözeltiyi etkilemektedir. Wang ve ark. (2013), çözelti metoduyla elde ettiği CZTS yarıiletkeninde etanol bazlı çözücüler kullanmıştır. Bu tür çözücüler hem az tehlikelidir hem de çözeltide fazla karbon atığı meydana getirmez. Etanolamin bazları ise çözünmeyi kolaylaştırır. Wang ve arkadaşlarının bu çalışmasına göre stabil CZTS çözeltisi elde etmek için etanol bazlı çözücüler ile etanolamin bazı kullanılmalıdır. Çünkü bu bazlar etanolde çözünen inorganik tuzların stabilitesini

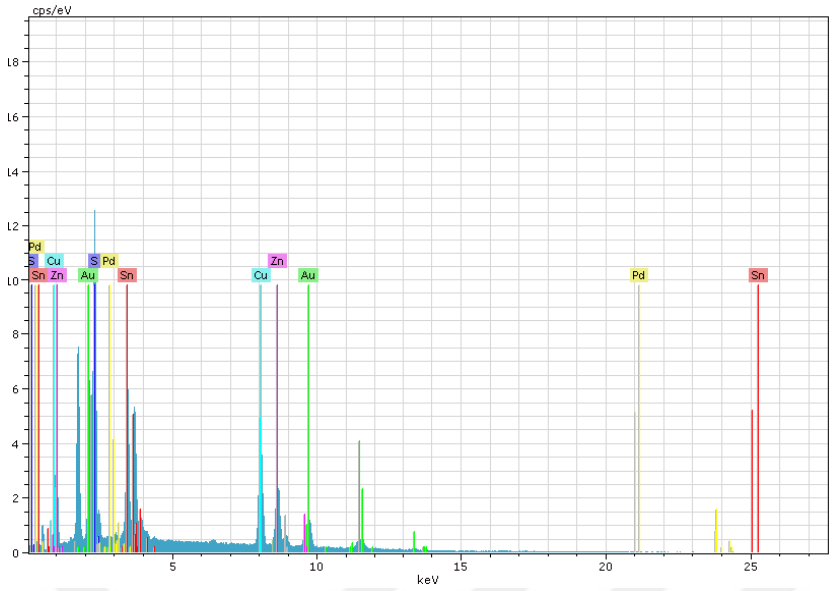
arttırmaktadır. Bu çalışmada elde edilen CZTS çözeltilerimizde etonol+trietanolamin tabanlı çözeltiler olması bakımından çok uzun süre bozulmadan kalmaktadırlar.



Şekil 4.13. (a) İlk hafta (b) Bir ay ve (c) İki ay süre ile elde edilen CZTS ince filmlerin SEM görüntüler



Şekil 4.14. (a) İlk hafta, (b) İlk ay ve (c) İki ay süre ile elde edilen CZTS ince filmlerin kalınlık ölçümleri



Şekil 4.15. CZTS(İkinci ay) ince filmine ait EDX spektrumu

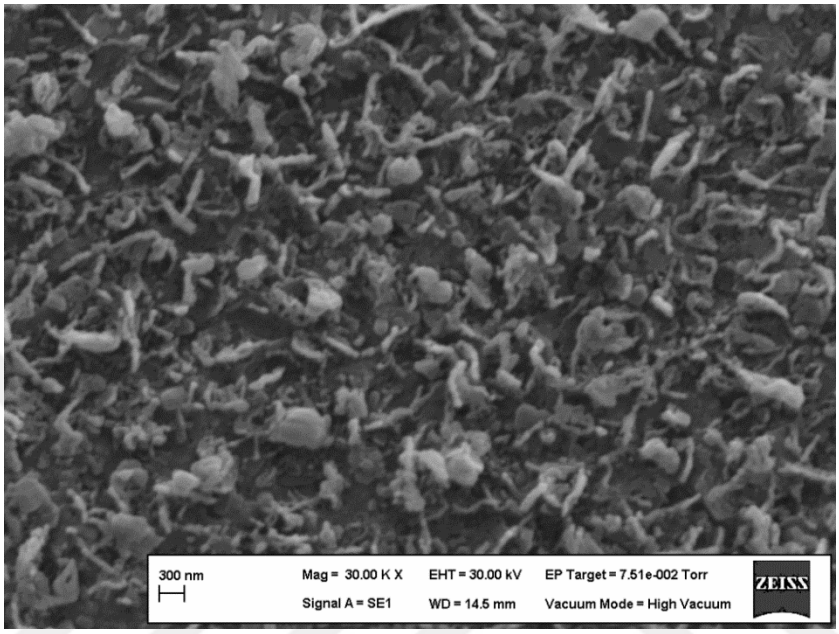
Çizelge 4.4. Farklı sürelerde elde edilen ince filmlerin EDX sonuçları

Çözelti	Tavlama Sıcaklığı (^{o}C)	Cu/(Zn+Sn) (Çözelti)	Zn/Sn (Çözelti)	Cu/(Zn+Sn) (İnce Film)	Zn/Sn (İnce Film)
CZTS1(İlk hafta)	515	1	1	0.57	0.71
CZTS2(Bir ay)	515	1	1	0.53	0.54
CZTS3(İki ay)	515	1	1	0.60	0.67

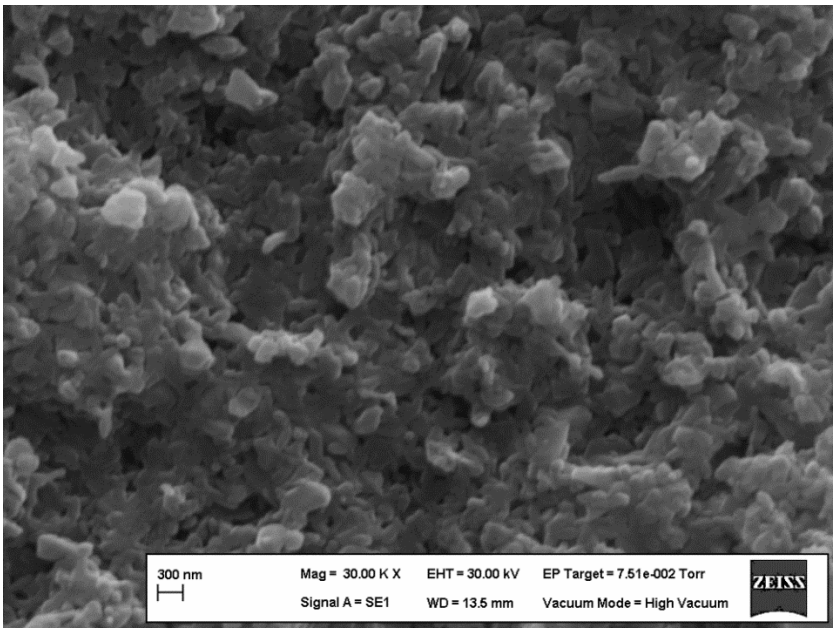
4.2.2.4. Farklı bakır oranları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları

Çözelti tabanlı yöntemlerde çözeltideki elementlerin molar oranları elde edilecek malzemenin yapısını önemli derecede değiştirmektedir. Şimdiye kadar elde ettiğimiz tüm CZTS çözeltilerinde molar oranlara bağlı kaldık (2:1:1:8). Sadece yüksek ısıl işlemlerde sülfür malzemeden çabuk buharlaştığı için sülfürün molar oranını 2 kat aldık. Çalışmamızın bu kısmında çözeltinin molar oranlarını değiştirerek farklı stokiyometrilerde (non-stoichiometric) CZTS yarıiletkenin fiziksel özelliklerini inceledik. Şekil 4.16., şekil 4.17. ve şekil 4.18.'de farklı stokiyometrilerde hazırlanan çözeltilerden elde edilen CZTS ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Tanaka ve ark. (2011), Cu/(Zn+Sn) oranı azaldığı zaman ince filmin tanecik boyutunun büyüdüğünü göstermişlerdir. Bizim çalışmamızda da ince

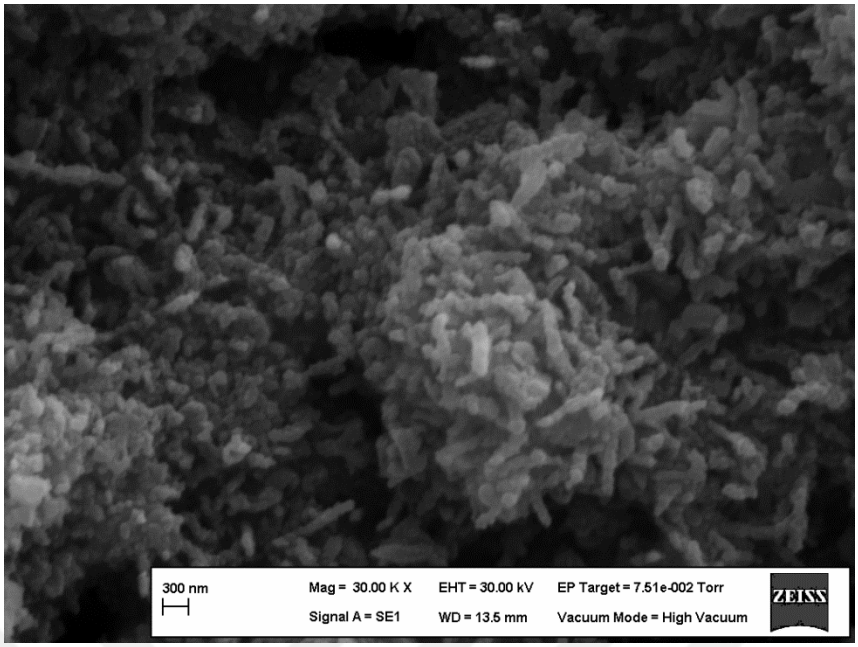
filmlerin Cu/(Zn+Sn) oranı azaldıkça yüzeyin daha homojen ve yoğun bir yapıya geçtiği ve tanecik boyutunun büyüdüğü görünmektedir. Ayrıca Cu/(Zn+Sn) değişimine bağlı olarak malzemelerin yüzeyi saçaklı yapıdan tanecikli yapıya doğru değişmektedir (Çizelge 4.5).



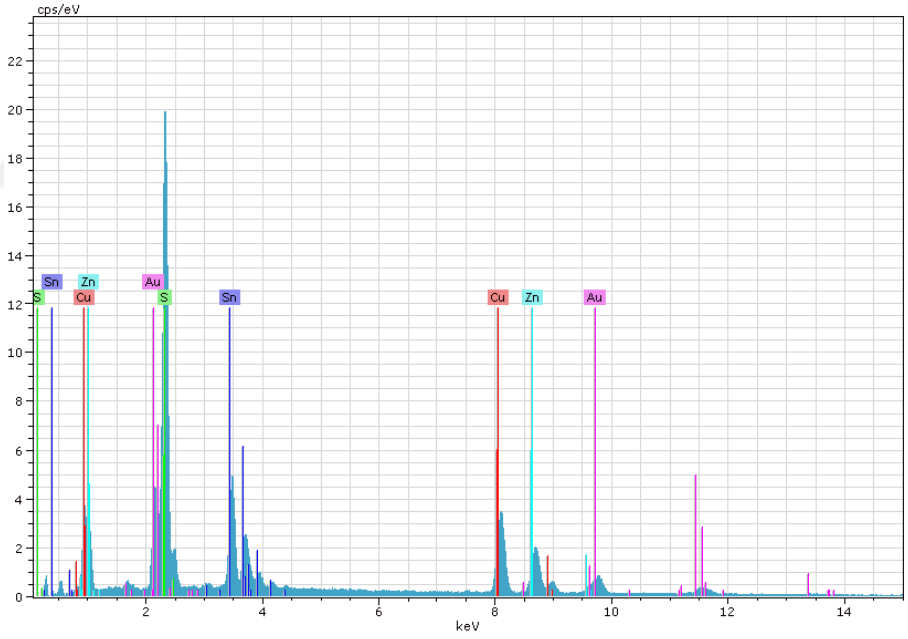
Şekil 4.16. Cu/(Zn+Sn) oranı 1.4 olan CZTS ince filminin SEM görüntüleri



Şekil 4.17. Cu/(Zn+Sn) oranı 0.92 olan CZTS ince filminin SEM görüntüleri



Şekil 4.18. Cu/(Zn+Sn) oranı 1.19 olan CZTS ince filminin SEM görüntüleri



Şekil 4.19. Cu/(Zn+Sn) oranı 0.92 olan CZTS ince filmine ait EDX Spektrumu

Çizelge 4.5. Farklı bakır oranlarında elde edilen CZTS ince filmlerin EDX sonuçları

Çözelti	Tavlama Sıcaklığı (^{o} C)	Cu/(Zn+Sn) (Çözelti)	Zn/Sn (Çözelti)	Cu/(Zn+Sn) (İnce Film)	Zn/Sn (İnce Film)
CZTS	515	1	1	1.4	1.3
CZTS	515	0.75	1	0.92	1.5
CZTS	515	0.625	1	1.19	1.4

CZTS yarıiletkeni farklı tuzlar, farklı pH değerleri ve farklı molar oranlar kullanılarak hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Cu/(Zn+Sn) oranı 0.92 olan ince filmin tanecik boyutu daha büyük, daha yoğun ve homojen bir yapıdadır. Literatüre göre de büyük tanecik boyutu bu molar oranlara yakın değerlerde elde edilmiştir (Katagiri ve ark., 1997). Ayrıca yüksek verimli CZTS güneş hücreleri de yine bu orana yakın stokiyometrilerde ve 550^{o}C tavlanan CZTS ince filmler kullanılarak elde edilmiştir (Emrani ve ark., 2013). Kalay elementi dörtlü CZTS yarıiletken malzemesinde en ağır element olmasına karşın yüksek sıcaklıklarda malzemede önemli derecede kalay kaybı da yaşanmaktadır(Friedlmeier ve ark. 1997). Sonuç olarak yapısal, morfolojik ve stokiyometrik çalışmalarımızın sonucunda CZTS ince film güneş hücresinde kullanılacak optimum özellikli CZTS ince filmi belirlenmiştir. Daha sonra bu malzemelerin optik ve elektrik özellikleri incelenmiştir.

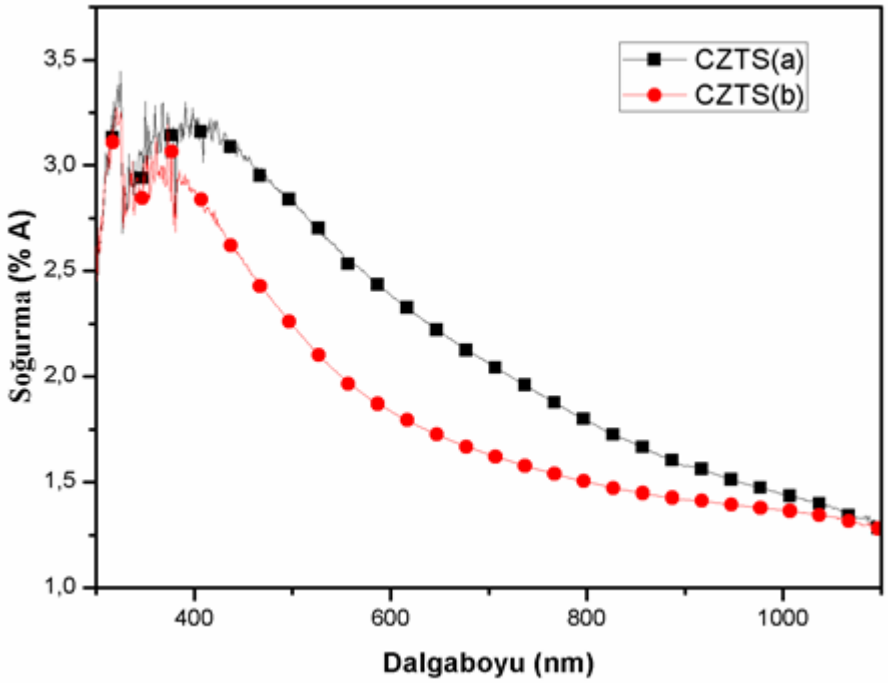
4.2.3. Cu_2ZnSnS_4(CZTS) ince filmlerin optik özellikleri

Görünür bölgede fotonlar ortalama 1eV-3eV enerjiye sahiptir. Güneş ışınları dönüştürme analizleri sonuncu bir malzemenin soğurucu olarak kullanılması için optimum band aralığının yaklaşık olarak 1.5 eV olması gerekmektedir (Serway,1986). Elde ettiğimiz CZTS ince filmlerin soğurma spektrumundan faydalanarak yasak band aralığı hesaplanmıştır.

CZTS ince filmlerin yasak band enerjileri soğurma spektrumu kullanılarak Tauc Metodu yardımıyla hesaplanmıştır (Tauc, 1974) (Denklem 4.2).

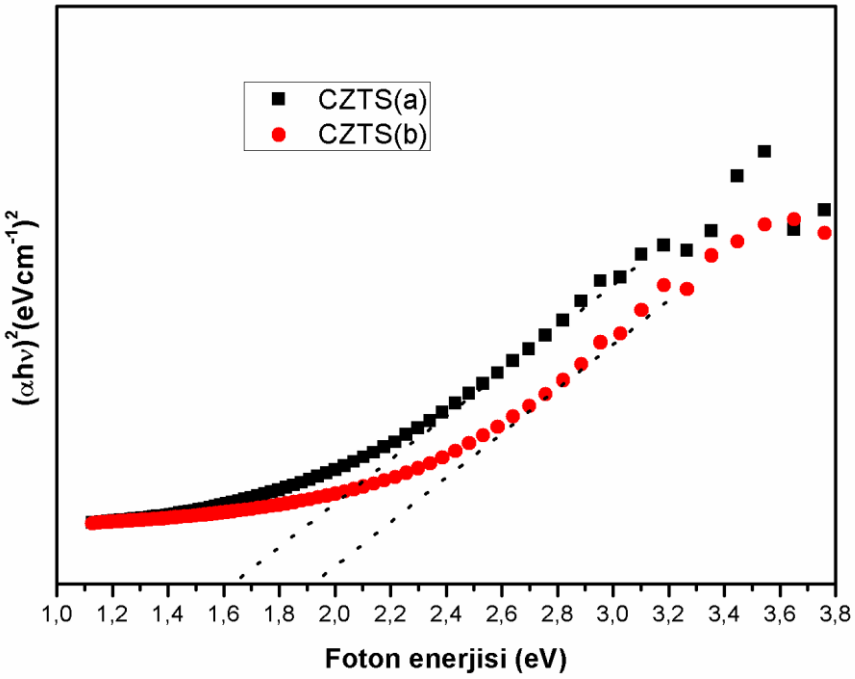
$$\alpha h\nu = A\left(\left(h\nu - E_g\right)\right)^{x} \tag{4.2}$$

Burada A bir sabit, α soğurma katsayısı ve x=1/2 doğrudan geçişli yarıiletkenler için kullanılan değerdir. Şekil 4.20. ve şekil 4.21.'de sırasıyla farklı çinko tuzları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmlere ait soğurma spektrumu ve yasak enerji aralığı grafikleridir.



Şekil 4.20. Farklı çinko tuzları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmlerin soğurma spektrumu

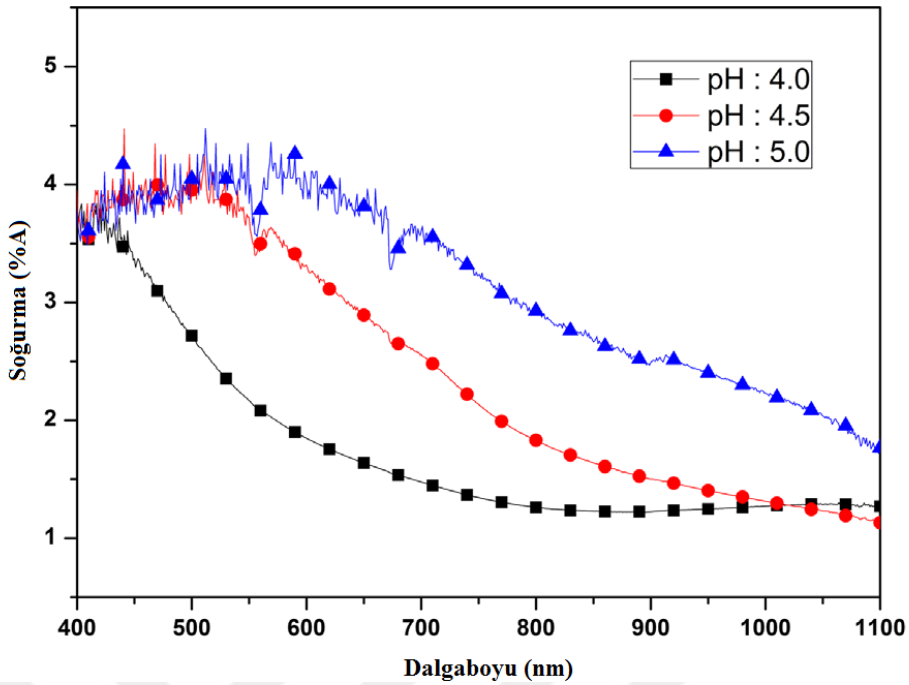
CZTS(a) ve CZTS(b) sırasıyla çinko asetat ve çinko nitrat tuzları kullanılarak elde edilen CZTS ince filmleri tanımlamaktadır. Görüldüğü gibi görünür bölgede (400 nm- 760 nm) maksimum soğurma olayı gözlenmektedir. Ayrıca CZTS(a) ince filminin ışığı soğurması CZTS(b) ince filmine göre daha fazladır. Çok az bir miktar CZTS(a) örneğinin soğurma spektrumunda yüksek dalga boylarına kayma görülmektedir. Soğurma spektrumu yardımıyla ince filmlerin yasak enerji aralığı da hesaplanmıştır.



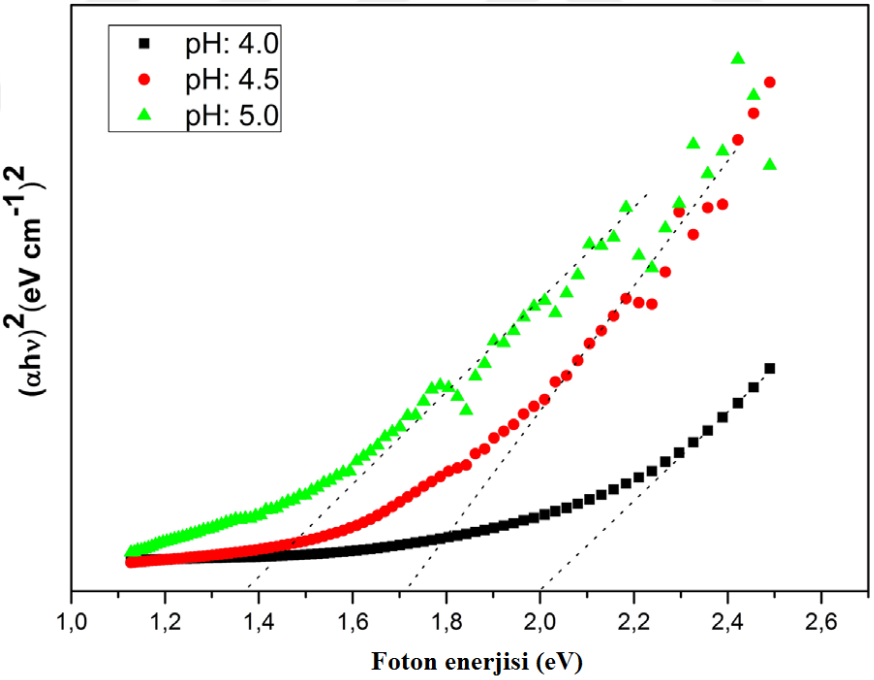
Şekil 4.21. Farklı çinko tuzlarının yasak band aralığına etkisi

Şekil 4.21.'de görüldüğü gibi yasak band aralıkları CZTS(a) ve CZTS(b) ince filmleri için sırasıyla ~1.64 eV ve 1.9 eV olarak bulunmuştur. Kristalde yasak enerji aralığının kaynağı kristal potansiyelidir (Kittel, 1996). İnce film yapısındaki kristal kusurları ve yarıiletkenin iletim bandının hemen altında meydana gelen safsızlık seviyeleri de yasak band aralığını değiştirmektedir. XRD sonuçlarında her iki ince filmde de safsızlık fazı olarak Sn_2O fazına rastlanmıştı. Kontrol edilemeyen bu tür fazlar Şekil 4.19.'da görüldüğü gibi malzemenin soğurma spektrumunda farklılıklara yol açmaktadır. Yasak enerji bandı arasındaki bu fark farklı soğurma kenarlarından kaynaklanmaktadır. Bu iki ince filmin optik özellikleri kıyaslandığında bir güneş hücresinde soğurucu katman olarak CZTS(a) ince filminin kullanılması daha isabetli olacaktır.

Farklı pH değerlerinde çözeltilerle elde edilen CZTS ince filmlerine ait soğurma spektrumları ve yasak enerji değerleri Şekil 4.22. ve Şekil 4.23.'de verilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı pH değerlerinde CZTS ince filmlerin soğurma spektrumu

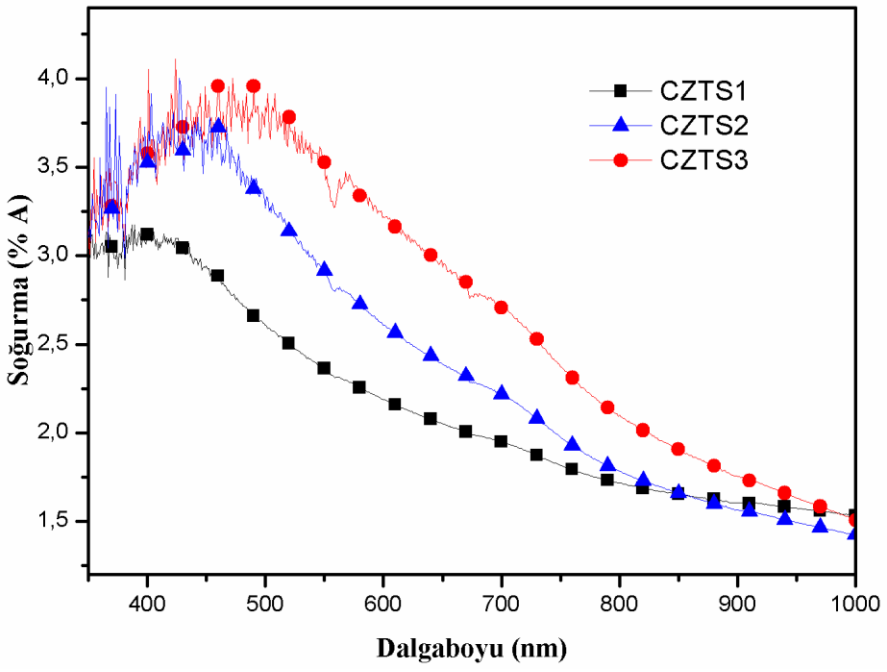


Şekil 4.23. Farklı pH değerlerinin CZTS ince filmlerin band aralığına etkisi

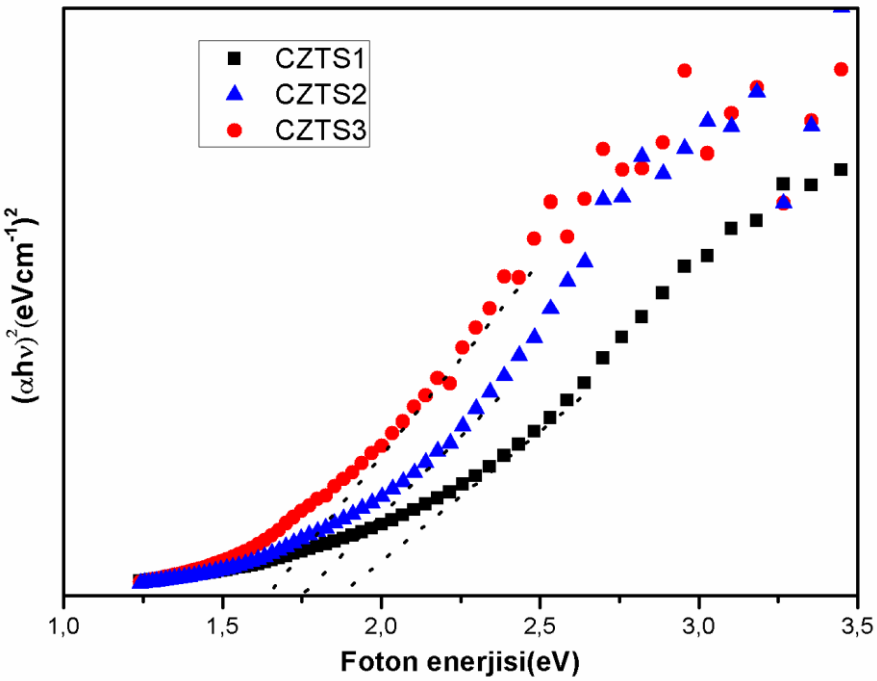
Yukarıdaki şekillerden görüldüğü gibi pH'ın malzemenin optik özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. CZTS ince filmlerin soğurma kenarı pH değeri arttıkça yüksek dalga boylarına kaymaktadır. Benzer sonuçlar çözelti yöntemleriyle

hazırlanmış ZnS ve CuS yarıiletken malzemeleri için de aynıdır (Nasr ve ark., 2006; Güneri ve ark., 2012). CZTS ince filmlerine ait yasak enerji aralığı pH=4.0, pH=4.5 ve pH=5.0 değerleri için sırasıyla 2.0 eV, 1.71 eV ve 1.38 eV tur. Görüldüğü gibi artan pH değeriyle yasak enerji yüksek dalga boylarına (red shifted) kaymaktadır. Malerba ve ark. (2014), CZTS ince filmlerinde yasak enerji aralığının kristal kalitesi ve çözeltinin molar oranlarıyla doğrudan ilgili olduğunu göstermiştir.

CZTS çözeltisinin farklı bekleme sürelerinde elde ettiğimiz ince filmlerle çözeltide aging yani bekleme süresinin etkisini gözlemledik. Şekil 4.24. ve şekil 4.25. sırasıyla farklı sürelerde elde edilmiş ince filmlerin soğurma spektrumunu ve yasak enerji aralığını göstermektedir. CZTS1, CZTS2, ve CZTS3 diye indislenen örnekler sırasıyla çözeltinin bir hafta, bir ay ve iki ay bekletildikten sonra elde edilen ince filmleri temsil etmektedir. Dhanasekar ve ark. (2016), stabil CZTS çözeltisiyle farklı zamanlarda hazırlamış oldukları ince filmlerin soğurma spektrumlarında çok önemli bir değişmenin olmadığını gözlemlemişlerdir. Sadece ilk hafta oluşturulan ince film ile diğer birinci ve ikinci ay süre ile oluşturulan ince filmlerin soğurma spektrumlarında biraz fark vardır. Yani stabil çözeltilerle elde edilen malzemelerin soğurma özelliği değişmemiş aging'in etkisiyle soğurma kenarı uzun dalga boylarına kaymıştır.



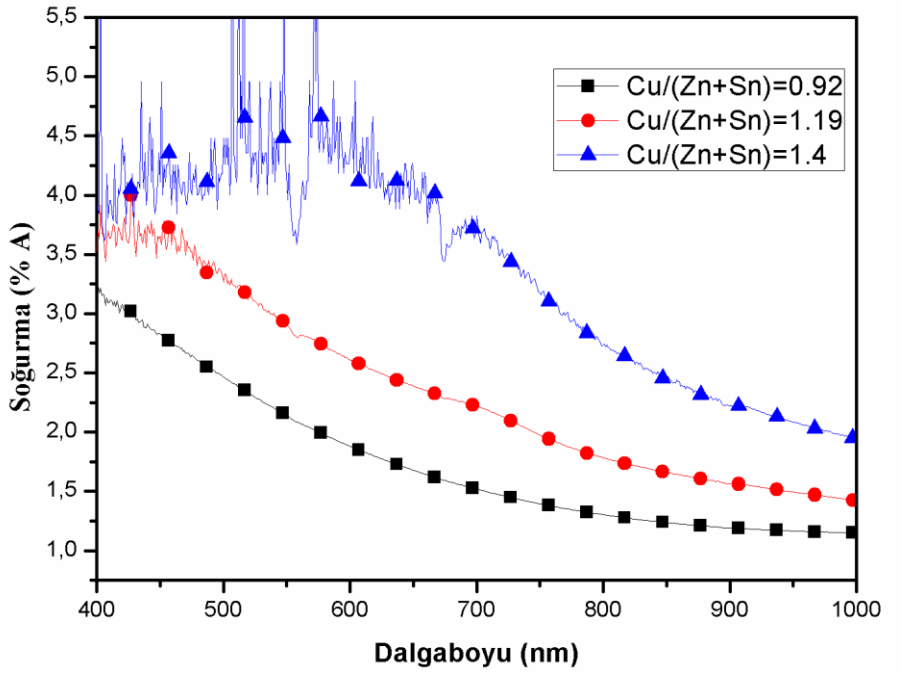
Şekil 4.24. CZTS ince filmlerine ait soğurma spektrumu



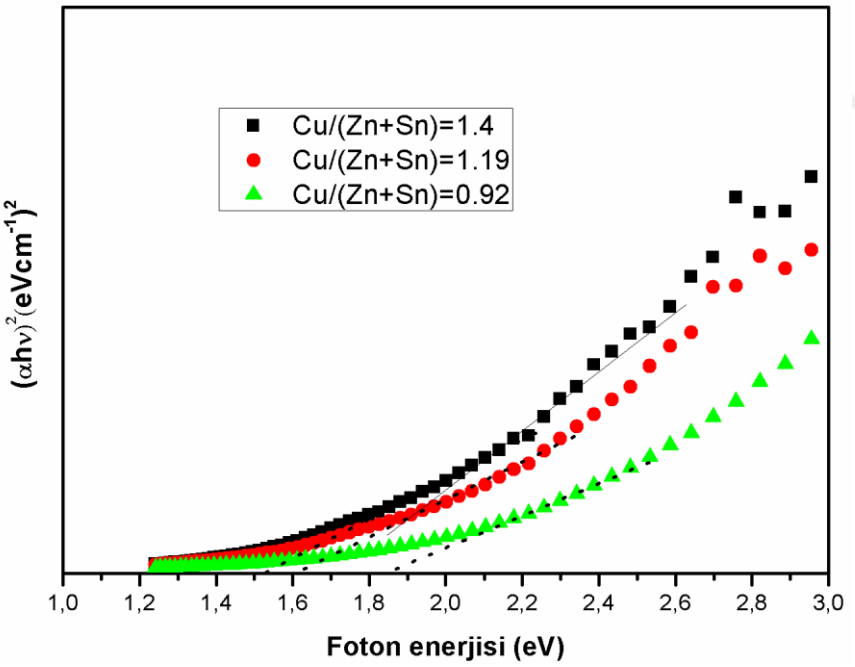
Şekil 4.25. Farklı bekleme sürelerinin CZTS ince filmlerin yasak enerji aralıklarına etkisi

Şekil 4.31.'da yasak enerji aralığı aging süresi arttıkça düşük enerji dalga boylarına kaymaktadır. Sülfürlü bileşiklerde (CZTS, In_2S_3, vb.) kristal yapı iyileştikçe ve malzemenin tanecik boyutu büyüdükçe yasak enerji aralıkları düşük enerji dalga boylarına kaymaktadır (Loredo ve ark., 2014). Yasak enerji aralıkları CZTS1, CZTS2 ve CZTS3 için sırasıyla 1.85, 1.74 ve 1.65 eV aralığına denk gelmektedir. CZTS3 yani çözeltinin iki ay bekledikten sonra elde edilen ince filmin yasak enerji aralığı güneş pillerinde kullanılan soğurucu katmanların yasak enerji aralığı değerleriyle örtüşmektedir.

Şekil 4.26. ve Şekil 4.27.'de farklı molar oranlarda hazırlanan CZTS ince filmlerine ait soğurma spektrumu ve yasak enerji aralıkları görülmektedir. İnce filmlerin soğurma spektrumu Cu/(Zn+Sn) oranı arttıkça yüksek dalga boylarına kaymaktadır. Şekil 4.27. 'de ince filmlere ait yasak enerji değerleri verilmiştir. Cu/(Zn+Sn) oranı azaldıkça yasak enerji değeri yüksek enerji değerine doğru kaymaktadır (Tanaka ve ark., 2011).



Şekil 4.26. Farklı molar oranlara sahip CZTS ince filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 4.27. Farklı molar oranlara sahip CZTS ince filmlerin yasak enerji aralıkları

Seo ve Lim (2013), sol-jel yöntemiyle hazırladıkları CZTS ince filmlerin farklı bakır ve sülfür oranlarına bağlı olarak değişen fiziksel özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmaya göre malzemede bakır oranı azaldıkça yasak enerji aralığı azalan dalga

boyuna (blue shift) doğru kaymaktadır. Bu çalışmamızda bakır oranı azaldıkça CZTS ince filmlerin yasak enerji aralığı yüksek enerji değerlerine doğru kaymaktadır. Dolayısıyla elde ettiğimiz bu sonuçlar literatür ile uyumludur.

İnce film güneş hücrelerinde kullanılan p- tipi soğurucu malzemenin optimum optik özellikleri görünür bölge aralığında (400nm-760nm) yüksek soğurma katsayısını ($\sim 10^4 <$ cm^{-1}) ve 1.0-1.8 eV civarında yasak enerji aralığına sahip olmalıdır (Haug, F.J., 2001). Çizelge 4.6.'de bu çalışmada ve farklı çalışmalarda elde edilen CZTS ince filminin band aralıkları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.6. CZTS ince filminin band aralıklarının kıyaslanması

İnce Film	Metod	Band Aralığı(eV)	Kaynak
CZTS	Sol-jel	1.38, 1.64, 1.51	Bu çalışma
CZTS	Sol-jel	1.49	Tanaka ve ark.(2007)
CZTS	SILAR	1.5-1.8	Shinde ve ark.(2013)
CZTS	Mıknatıssal Saç.	1.5	Katagiri ve ark.(2009)
CZTS	Sprey Püskürtme	1.51	Ramirez ve ar.(2017)
CZTS	Kimyasal Banyo	1.48	Cao ve ark.(2013)

4.2.4. CZTS ince filmlerinin elektriksel ölçüm sonuçları

Çizelge 4. 7.'de bütün CZTS ince film örneklerine ait oda sıcaklığında elde edilmiş elektriksel ölçüm sonuçları verilmiştir. Yarıiletkenin hangi tür taşıyıcı iletkenline sahip olduğu termoelektrik yöntemle belirlenmiştir. Tüm CZTS ince filmler yapısındaki baskın aseptör bakır atomu seviyelerinden dolayı p- tipi iletkenlik göstermektedir. Ayrıca CZTS ince filmlerin taşıyıcı yoğunluğu ince filmlerin farklı özelliklerine göre 10^{15} ile 10^{19} cm^{-3} arasında değişmektedir (Werner, 2016). Bakır katkılı ZnO yarıiletkenlerde bakır miktarı artırıldığında Cu^{+2} iyonları ile Zn^{+1} iyonları yer değiştirir. n- tipi ZnO elektronları düşük enerjili bakır seviyelerini işgal eder. Düşük iyonlaşma enerjili Cu_{Zn} seviyeleri p- tipi iletkenliğe katkı sağlar ve boşluk konsantrasyonunu arttırır (Pan ve ark., 2010). Farklı bakır oranları ile yapılan çalışmada da CZTS ince filmlerinde bakır miktarı arttıkça taşıyıcı yoğunluğu

artmaktadır. Elektriksel ölçümlerin diğer önemli bir sonucu Cu/Zn+Sn oranı değiştiği zaman yarıiletkenin mobilitesi de değişmektedir. Cu/Zn+Sn oranı azaldığı zaman tanecik boyutunun büyüdüğü bundan dolayı tanecik sınırlarının azaldığı rapor edilmiştir. Bundan dolayı yük taşıyıcılarının rekombinasyonu azalır ve taşıyıcı yoğunluğu artar (Prabhakar ve Jampana, 2011). Molar oranların değişimiyle ilgili yaptığımız çalışmalar da bu sonuçlarla uyum içerisindedir. Tanecik boyutuyla mobilite arasındaki doğru orantı bizim pH çalışmamızda da görülmektedir. Artan pH ile malzemenin tanecik boyutu büyümüştür ve dolayısıyla mobilite de artmıştır. Tanecik sınırlarındaki azalan elektron saçılmalarından ve düşük rekombinasyon oranından dolayı taşıyıcı yoğunluğu bu çalışmamızda da artmıştır.

Çizelge 4.7. CZTS ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları

İnce Film	Özellik	Özdirenç (Ωcm)	Mobilite (cm^2Vs^{-1})	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})	Taşıyıcı Tipi
CZTS	Zn-Asetat ile Haz.	$1.6x10^{-1}$	3.5	$1.5x10^{19}$	p
CZTS	Zn-Nitrat ile Haz.	$1.9x10^{-1}$	$8.7x10^{-1}$	$3.6x10^{19}$	p
CZTS	pH:4.0	$2.8x10^{-2}$	2.3	$9.7x10^{19}$	p
CZTS	pH:4.5	$5.6x10^{-1}$	2.8	$4.0x10^{18}$	p
CZTS	pH:5.0	3.1	3.3	$6.1x10^{17}$	p
CZTS	Aging(İlk Hafta)	$9.1x10^{-1}$	$0.3x10^{-1}$	$1.6x10^{17}$	p
CZTS	Aging(İlk ay)	$6.1x10^{-1}$	1.3	$8.9x10^{17}$	p
CZTS	Aging(İkinci ay)	1.9	3.1	$1.3x10^{18}$	p
CZTS	Cu/(Zn+Sn)=0.92	$2.42x10^{1}$	5.02	$5.18x10^{15}$	p
CZTS	Cu/(Zn+Sn)=1.19	$3.43x10^{1}$	4.96	$1.5x10^{16}$	p
CZTS	Cu/(Zn+Sn)=1.4	$6.95x10^{1}$	1.81	$1.02x10^{17}$	p

4.3. n-tipi Yarıiletken Malzemelerin Karakterizasyonu

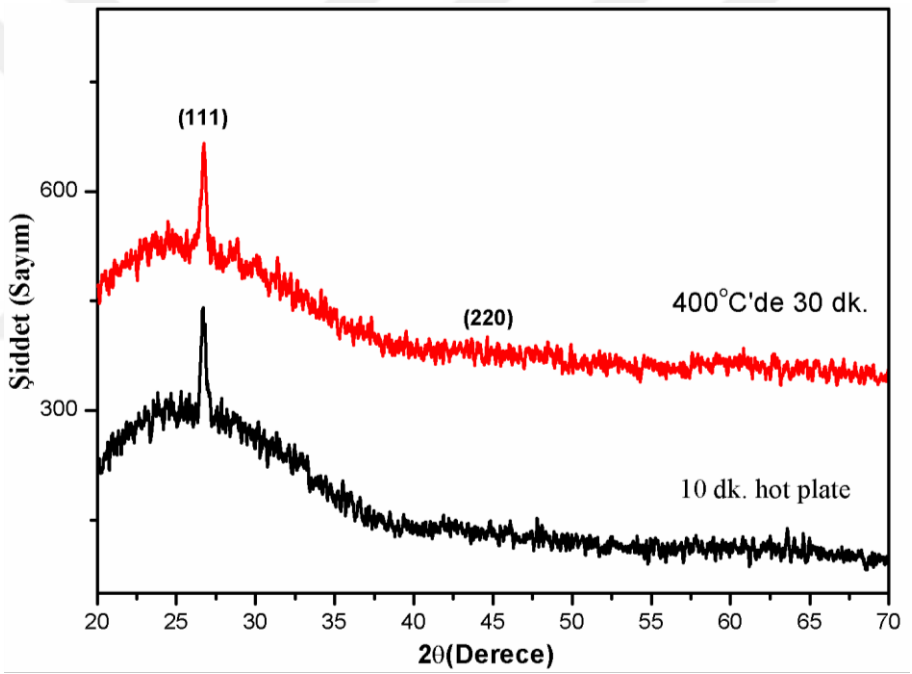
4.3.1. CdS ince filminin yapısal özellikleri

Altlık tipi güneş hücrelerinde en çok kullanılan n-tipi ara-katman kimyasal banyo yöntemiyle elde edilen CdS yarıiletkenidir. Hem CZTS tabanlı hem de CIGS

tabanlı ince film güneş hücrelerinde en yüksek verim CdS yarıiletkeni kullanılarak elde edilmiştir (Salome ve ark., 2017; Wang ve ark., 2013).

4.3.1.1. CdS ince filminin XRD sonuçları

Şekil 4.28.'te kimyasal banyo yöntemiyle hazırlanan CdS ince filmlerinin XRD grafigi verilmiştir. Karakteristik piki (111) miller düzleminde bulunan CdS kübik yapıda kristallenmektedir. Elde edilen iki farklı örnekten birine 10 dk *hotplate* üzerinde 300^{o}C ısıl işlem uygulanmıştır. Diğer örnek ise 400 ^{o}C'de yarım saat hava ortamında tavlanmıştır.

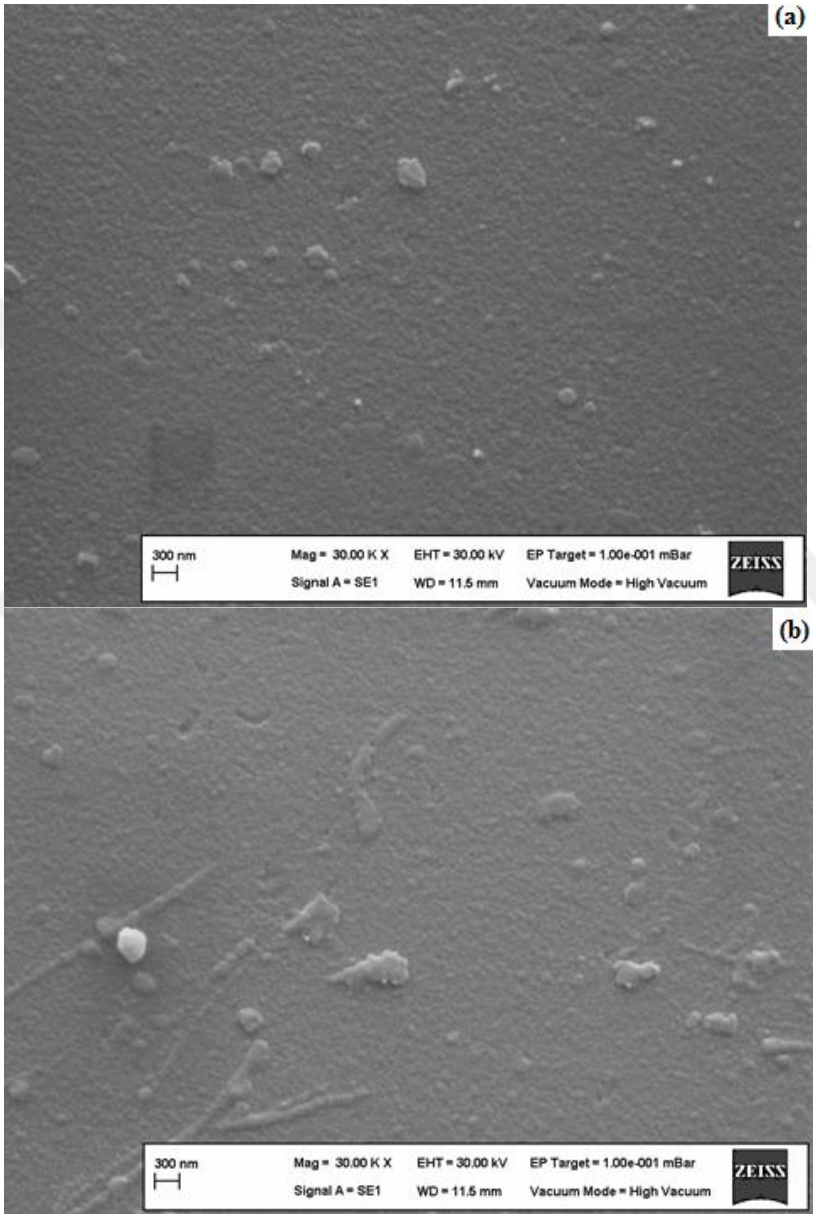


Şekil 4.28. Kimyasal banyo yöntemiyle elde edilmiş CdS ince filmlerine ait XRD sonucu

XRD sonuçlarından görüldüğü gibi ısıl işleme tabi tutulmuş CdS ile ısıl işleme tabi tutulmamış CdS ince filmlerinin pik şiddetleri arasında çok büyük bir farklılık görülmemektir. Buda p-n eklem cihazlar için çok önemlidir.

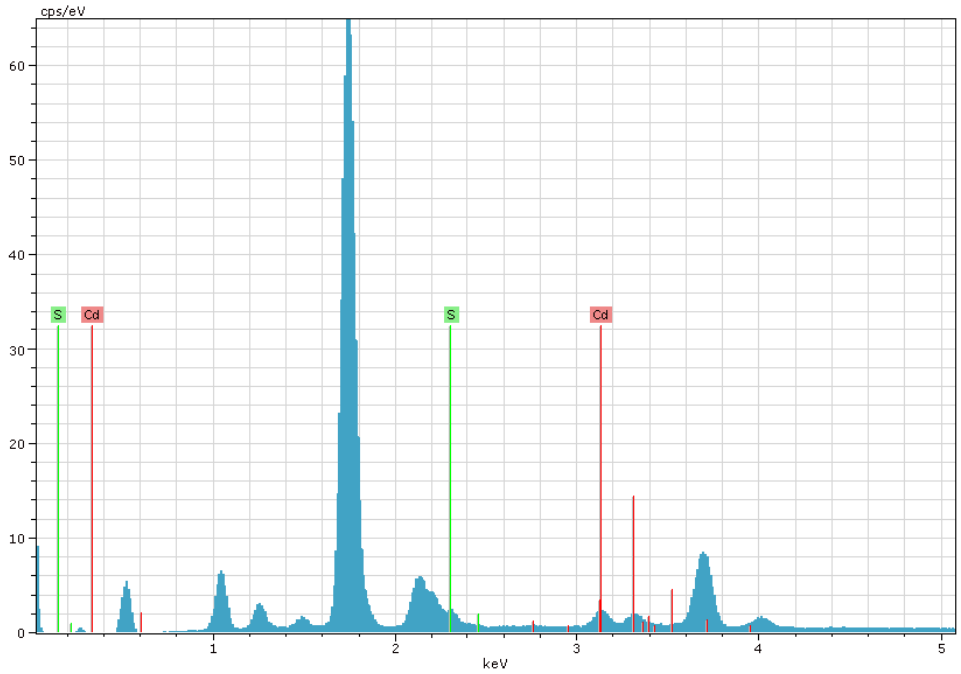
4.3.1.2. CdS ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları

Şekil 4.29. (a), (b)'de kimyasal banyo yöntemiyle elde edilmiş CdS ince filmlerinin Şekil 3.29 ve Çizelge 4.8.'de taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.29. (a) 400^{o}C tavlanmış ve (b) Tavlanmamış CdS ince filmlerin SEM görüntüleri

CdS ince filmlerine ait yüzey görüntüleri aşağıdaki gibidir. Her iki örneğin yüzeyi de homojen bir yapıda ve film yüzeyinde herhangi bir çatlak bulunmamaktadır. Isıl işlemin CdS ince filminin yüzeyinde çok önemli bir değişime neden olduğu söylenemez. Debye-Scherrer bağıntısı kullanılarak ince filmlerin kristalit boyutları hesaplanmıştır. 400^{o}C'de tavlanmış CdS ile ısıl işleme tabi tutulmamış CdS ince filmlerinin kristalit boyutları sırası ile 19.8 nm ve 23.1 nm dir.



Şekil 4.30. CdS ince filmine ait EDX spektrumu

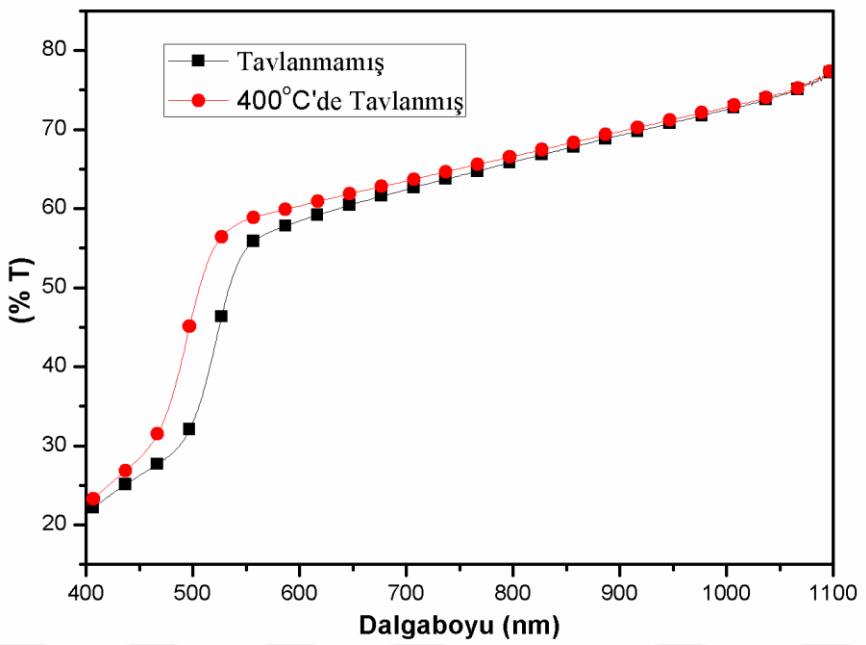
Çizelge 4.8. CdS ince filmlerinin EDX sonuçları

Örnek	Tavlama Sıcaklığı (^{o}C)	Cd/S
CdS	400	2.03
CdS	300 ^{o}C hotplate	1.08

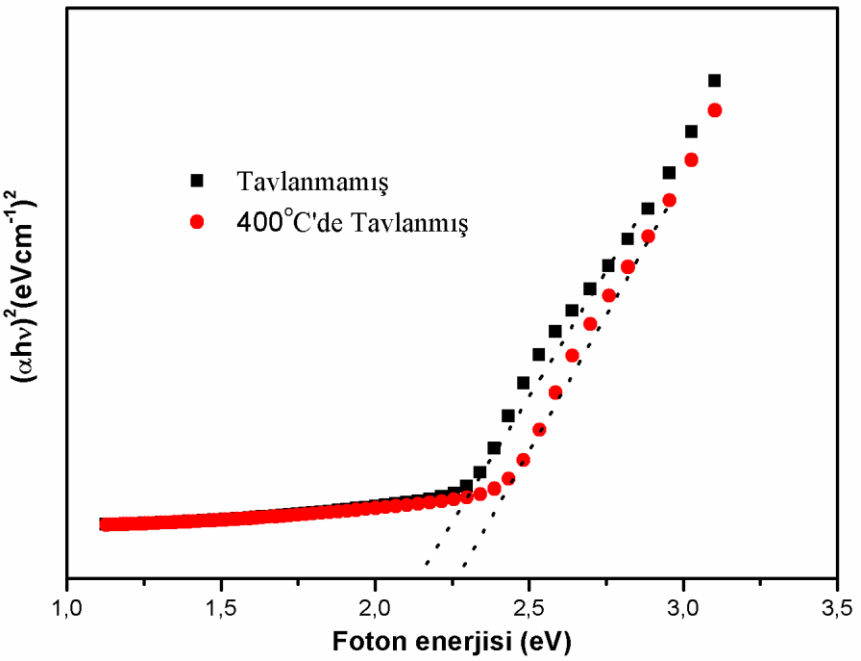
Yukarıda EDX sonuçlarından da anlaşılacağı gibi sıcaklık malzemedeki sülfür oranını etkilemektedir. Sıcaklıkla malzemeden sülfür eksilmesi CZTS ince filmlerinde de gözlemlenen bir durumdur.

4.3.1.3. CdS ince filmlerin optik özellikleri

Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.'da kimyasal banyo yöntemiyle elde edilen CdS ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumu ve yasak band aralığı grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.31. CdS ince filmlerinin geçirgenlik spektrumu



Şekil 4.32. CdS ince filmlerinin yasak band değerleri

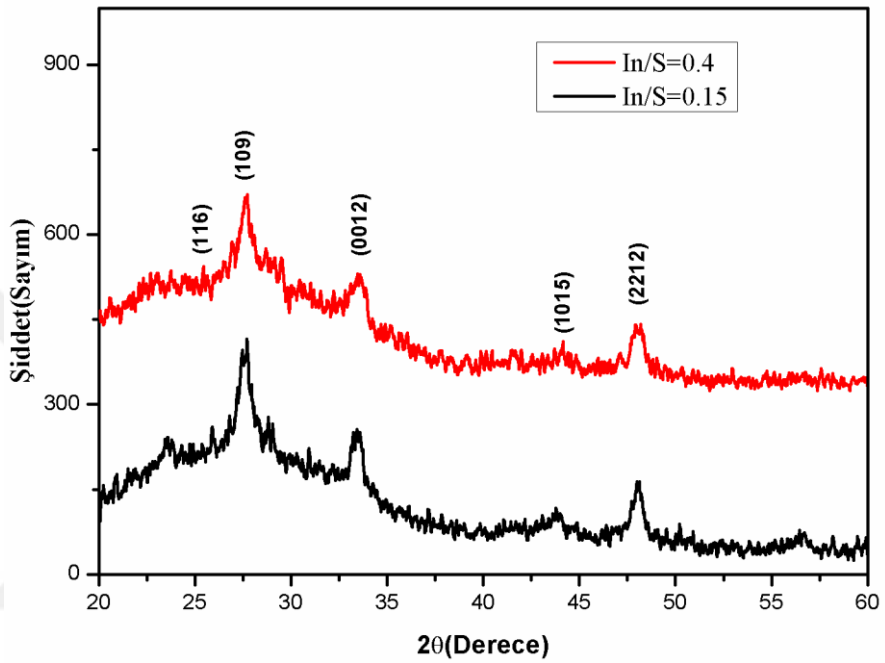
Geçirgenlik spektrumunda görüldüğü gibi tavlanmış örneğin ışığı geçirme eğilimi diğerine göre az da olsa biraz fazladır. Zhou ve ark. (2013), CdS üzerine yaptığı çalışmada ısıl işleme tabi tutulmuş örneğin geçirgenliğinin diğerine göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla bu çalışmamız literatür ile uyum içerisindedir. CdS n-tipi yarıiletken malzemenin yasak band aralığı ~2.42 eV'tur (Bulk CdS için). Fakat hazırladığımız ince filmlerin yasak band değeri 2.15 eV ve 2.30 eV civarındadır. Band aralığının düşük enerjiye doğru kayması CdS yarıiletkeninde nano-boyut etkisiyle soğurma kenarının yüksek dalga boylarına (red shift) kaymasıyla izah edilebilir (Kong ve ark., 2013). Kimyasal banyo yöntemiyle elde edilen CdS örnekleri çok ince olduğu için direnç değerleri çok yüksektir. Bundan dolayı Hall ölçümleri yapılamamıştır.

4.3.2. n-tipi indiyum sülfit (In_2S_3) ince filminin yapısal özellikleri

4.3.2.1. In_2S_3 ince filminin XRD sonuçları

İnce film güneş hücrelerinde her ne kadar yüksek verimli hücreler CdS n-tipi ara-katman olarak kullanılsa da kadmiyum sülfür malzemesinin bazı dezavantajları vardır. Bunlardan birincisi bu yarıiletken yapısında zehirli kadmiyum elementi içermesidir. Diğeri ise kadmiyum sülfür yarıiletkenin yasak enerji aralığıdır. Yaklaşık 2.4 eV civarında olan yasak enerji aralığı ince film güneş hücreleri için düşüktür. Buda daha fazla sayıda fotonun sorucu katmana ulaşmasını engellemektedir (Lokhande ve ark., 1999). Bundan dolayı daha geniş band aralığına sahip ve toksit element içermeyen alternatif ara-katman arayışları son zamanlarda hız kazanmıştır. In_2S_3 geniş band aralığına ve yüksek foto-iletkenliğe sahip olması bakımından son zamanlarda güneş hücrelerinde ara-katman olarak kullanılmaktadır (John ve ark., 2005). İndiyum sülfit (In_2S_3) III-VI grubuna bağlı bir bileşiktir. II. grubundaki metallerin III. gruptaki elementlerle yer değiştirmesi sonucu elde edilen bu bileşik üç farklı kristal fazda bulunabilmektedir. α, β ve γ olmak üzere tetragonal yapısında kristallenen bu bileşik 350^{o}C'de tavlanmıştır. Bu sıcaklıklarda tavlanan ince filmlerin β fazında tetragonal kristallendiği görülmektedir (JCPDS kart no 441012). Bu çalışmada indiyum sülfit yarıiletkeni iki farklı molar oranda

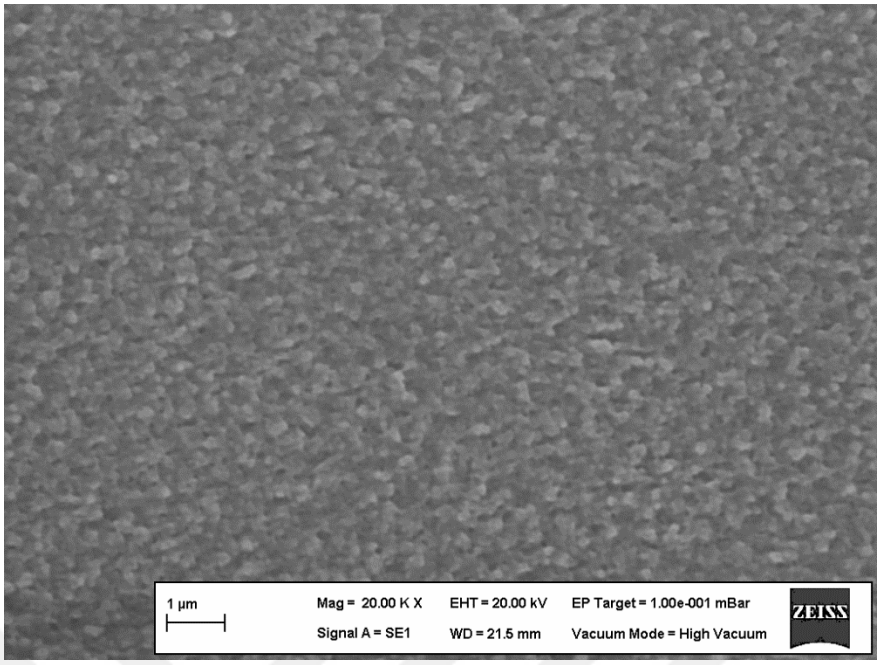
hazırlanmıştır. Sprey püskürtme yöntemiyle In/S=1.2/8 molar oranına sahip indiyum sülfit, CIS güneş hücrelerinde kullanılmış ve %9.5 verim elde edilmiştir (John ve ark., 2003; John ve ark., 2005). En yüksek foto-sensetivite bu orana sahip ara-katmanda elde edilmiştir(John ve ark., 2003). Zarbaliyev ve ark(2011), sol-jel yöntemiyle ilk defa In_2S_3 ince filmini oluşturmuşlardır (Şekil 4.33).



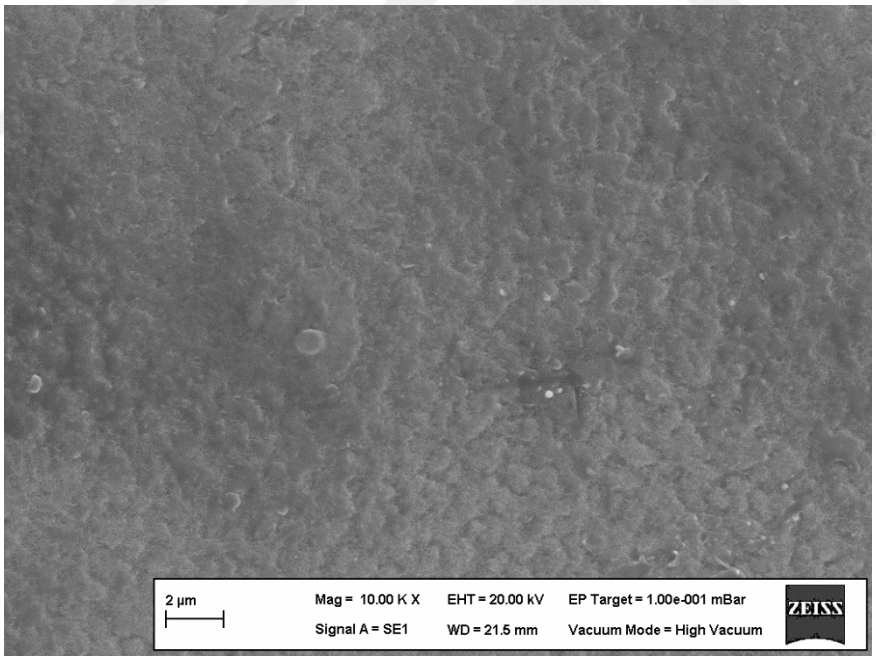
Şekil 4.33. Farklı molar oranlar ile hazırlanmış In_2S_3 ince filmlerine ait XRD sonuçları

4.3.2.2. In_2S_3 ince filmlerin SEM ve EDX sonuçları

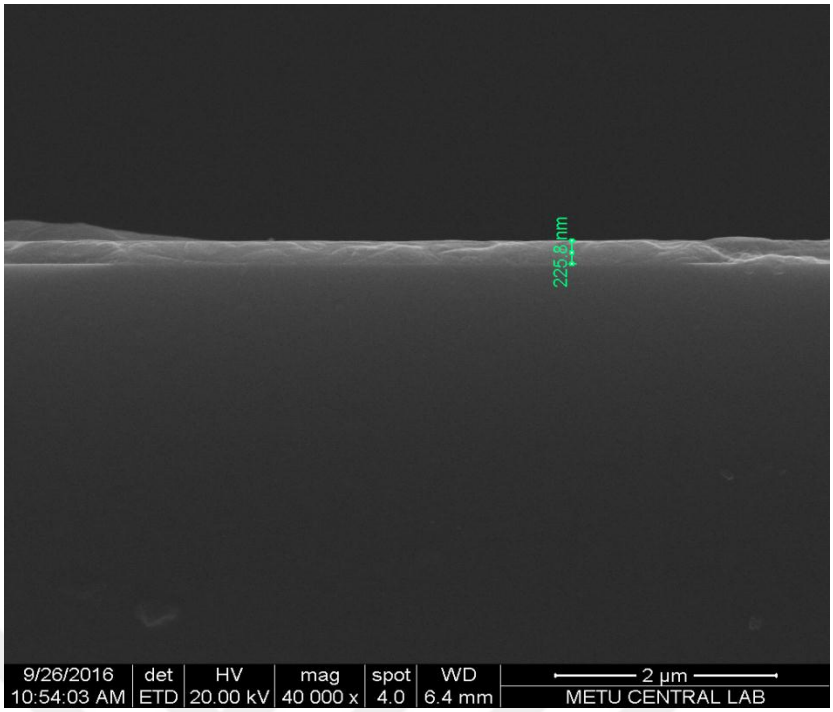
Şekil 4.34. ve Şekil 4.35.'de farklı molar oranlar kullanılarak elde edilmiş indiyum sülfit ince filmlerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden anlaşılacağı üzere In/S oranı 0.4'ten 0.15 değerine düştüğü zaman tanecik boyutları büyümektedir. Bu sonuç XRD sonuçları ile uyum içerisindedir. İndiyum sülfit ince filmlerin kalınlık ve EDX sonuçları Şekil 4.36 ve Çizelge 4.9.'da verilmiştir. ~226 nm kalınlığındaki ince filmlerin çözelti molar oranları ile ince film molar oranları birbirine çok yakındır. Bunun sebebi düşük sıcaklıkta tavlama işlemi gerçekleştiği için malzeme çok az miktarda sülfür kaybetmiştir.



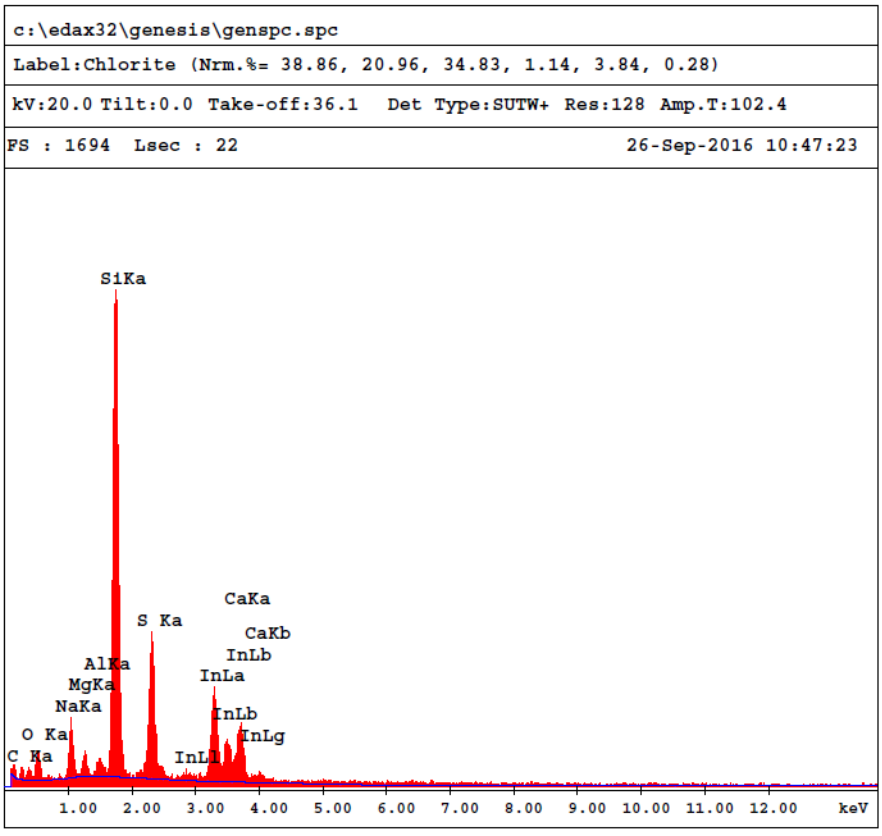
Şekil 4.34. In/S=0.4 olan In_2S_3 ince filmin SEM görüntüleri



Şekil 4.35. In/S=0.15 olan In_2S_3 ince filmin SEM görüntüleri



Şekil 4.36. In_2S_3 ince filminin kalınlığı



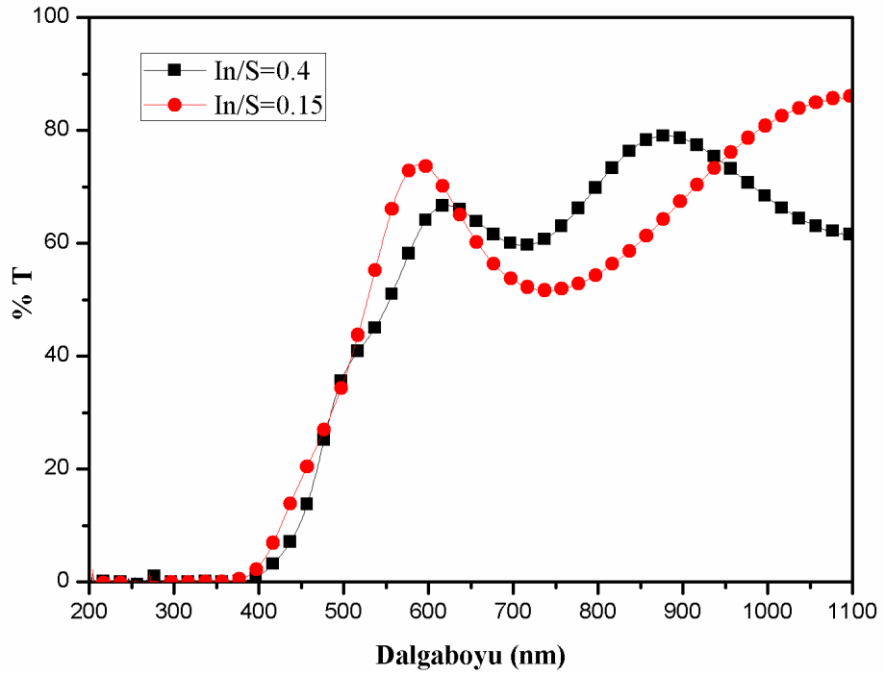
Şekil 4.37. In_2S_3 ince filmine ait EDX spektrumu

Çizelge 4.9. In_2S_3 ince filmlerin EDX sonuçları

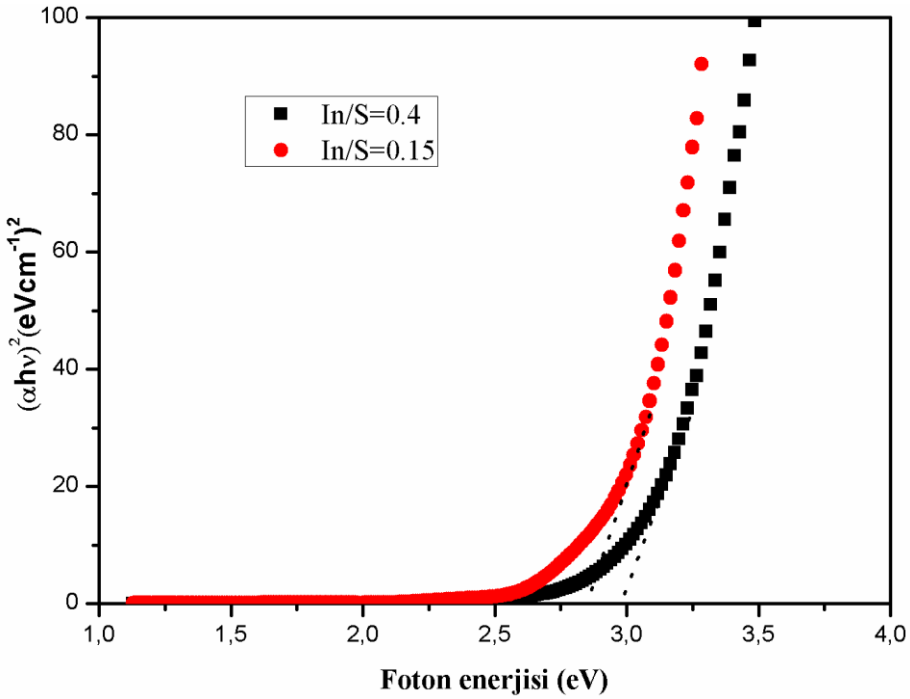
Örnek	Tavlama Sıcaklığı (^oC)	In/S
In_2S_3(In/S=0.4)	350	0.506
In_2S_3(In/S=0.15)	350	0.210

4.3.2.3. In_2S_3 ince filmlerin optik özellikleri

İki farklı molar oranda hazırlanmış indiyum sülfit ince filmlerin geçirgenlik spektrumu ve yasak enerji değerleri sırasıyla Şekil 4.38. ve Şekil 4.39.'da verilmiştir. In_2S_3 ince filmlerin aşağıdaki şekillerde görüldüğü gibi optik geçirgenlikleri görünür bölgede ~%65-70 civarındadır. Yasak enerji aralığı ise In/S oranı 0.15 ve 0.4 olan ince filmler için sırasıyla ~2.8 eV ve 2.9 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.38. In_2S_3 ince filmlerin geçirgenlik spektrumu



Şekil 4.39. In_2S_3 ince filmlerin yasak enerji aralıkları

İndiyum sülfit ince filmlerin bant aralığı değeri sülfür oranın artmasıyla az da olsa azalmaktadır. Loredo ve ark.(2014), indiyum sülfit ince filminin band aralığındaki azalmayı tanecik boyutunun büyümesiyle orantılı olarak gözlemlemiştir. Elektron mikroskobu görüntülerinde In/S=0.15 olan örneğin tanecik boyutu daha büyüktür ve yasak enerji aralığı daha küçüktür.

4.4. Saydam İletken Oksit (TCO) Tabakanın Üretilmesi

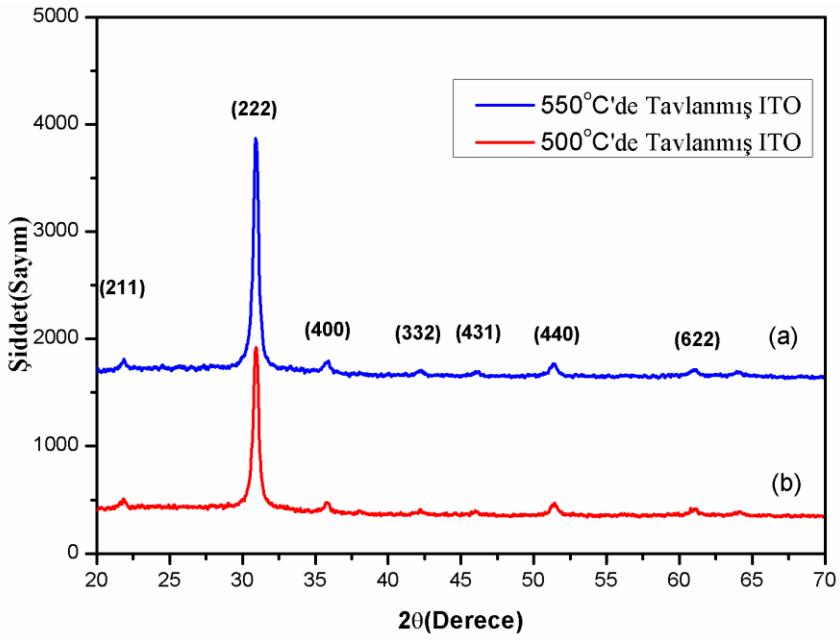
İnce film güneş hücrelerinde kullanılacak saydam iletken oksit tabakalar temel olarak iki özellikleriyle dikkat çekmektedirler. Bunlardan ilki görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip olmalıdır. Yalıtkanlara özgü olan yüksek optik geçirgenlik normal kullandığımız camlarda %90 civarındadır. Güneş hücresi yapımında kullanılan saydam iletken oksitler hücre yapısında pencere görevi görmelerinin yanında kontak materyali olarak ta kullanılmaktadır. Bu durumda bu tür malzemelerin iletkenlik özelliği göstermesini bekleriz. Yalıtkan malzemeler gibi yüksek optik geçirgenliğe aynı zamanda iletken malzemeler gibi elektriksel iletkenliğe sahip bir malzemenin varlığına olan ihtiyaç saydam iletken oksit

malzemelerin elde edilmesiyle çözülmüştür. Günümüzde ince film tabanlı güneş hücrelerinde en çok kullanılan saydam iletken oksit malzemeler kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ve aliminyum katkılı çinko oksit (AZO) tir. Literatürde bu alanda çalışmalar mevcuttur fakat saydam iletken oksit malzemeler güneş hücresinin tipine göre ya ticari olarak temin edilmektedir ya da vakuma dayalı mıknatıssal saçtırma yöntemiyle kaplanmaktadır. Grubumuzda gerçekleştirilen bir San-tez projesinde kazandığımız tecrübe ile bu malzemeleri de çözelti yöntemiyle elde edip güneş hücresi yapımında kullandık. Yüksek geçirgenliğe ve düşük yüzey direncine sahip ITO ve AZO ince filmler sırasıyla %1 Sn katkılı In_2O_3 ve %0,5 Al katkılı ZnO ince filmlerinde elde edilmiştir (Boz, 2016).

4.4.1. Kalay katkılı In_2O_3 (ITO) ince film

4.4.1.1. ITO ince filmlerin XRD sonuçları

Sol-jel yöntemiyle elde ettiğimiz ITO ince filmler 500°C ve 550°C sıcaklıkta argon ortamında 45 dk. ısıl işleme tabi tutulmuştur. Şekil 4.40.'ta sol-jel yöntemiyle elde edilmiş ITO ince filmlerin XRD sonuçları verilmiştir.

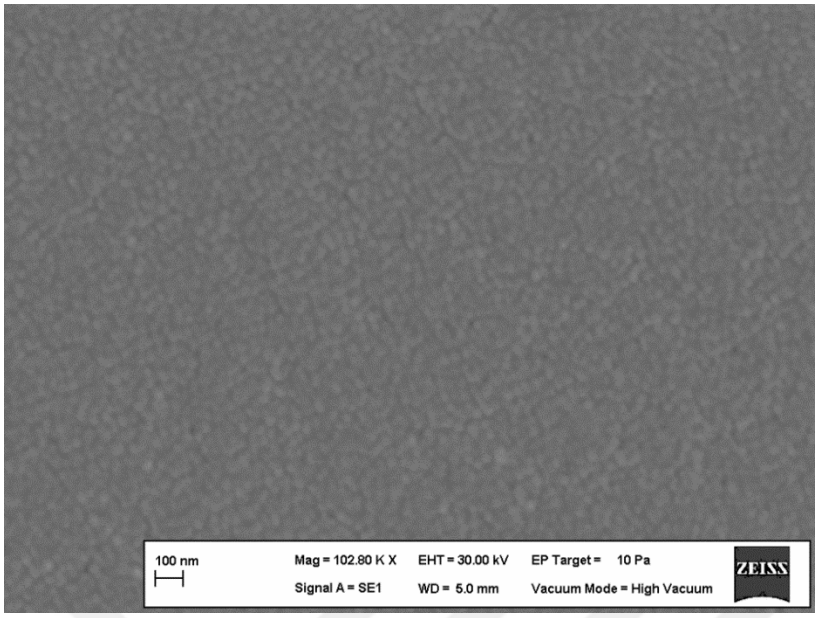


Şekil 4.40. (a) 550°C ve (b) 500°C sıcaklıkta elde edilen ITO ince filmlerin XRD sonuçları

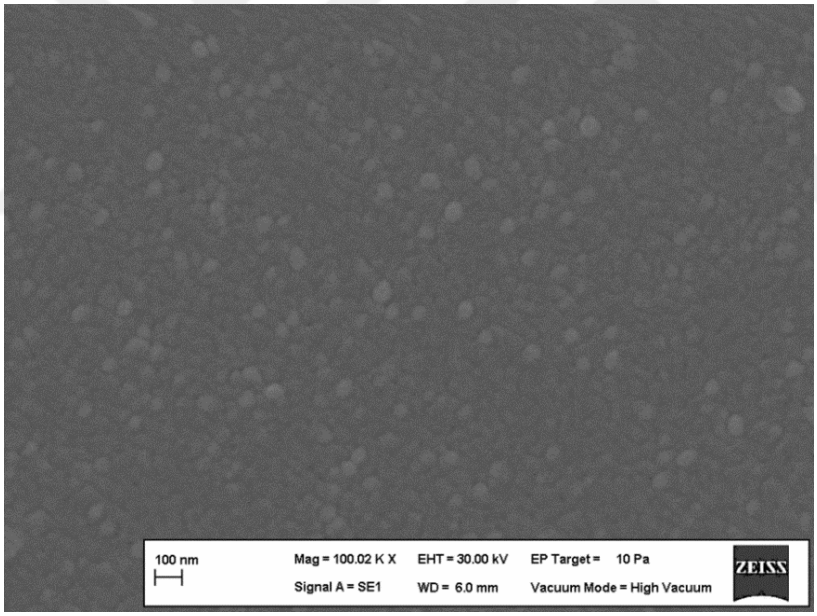
Sol-jel yöntemiyle üretilen ITO ince filmler poli-kristal özellik göstermektedir. (222) karakteristik piki ince filmin kübik yapıda kristallendiğini göstermektedir. Piklerin tamamı indiyum kalay oksit fazını temsil etmektedir (JCPDS kart no: 01-089-4597). Chan ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada sıcaklığa bağlı olarak ITO pik şiddetlerinin arttığını göstermiştir.

4.4.1.2. ITO ince filmlerin SEM sonuçları

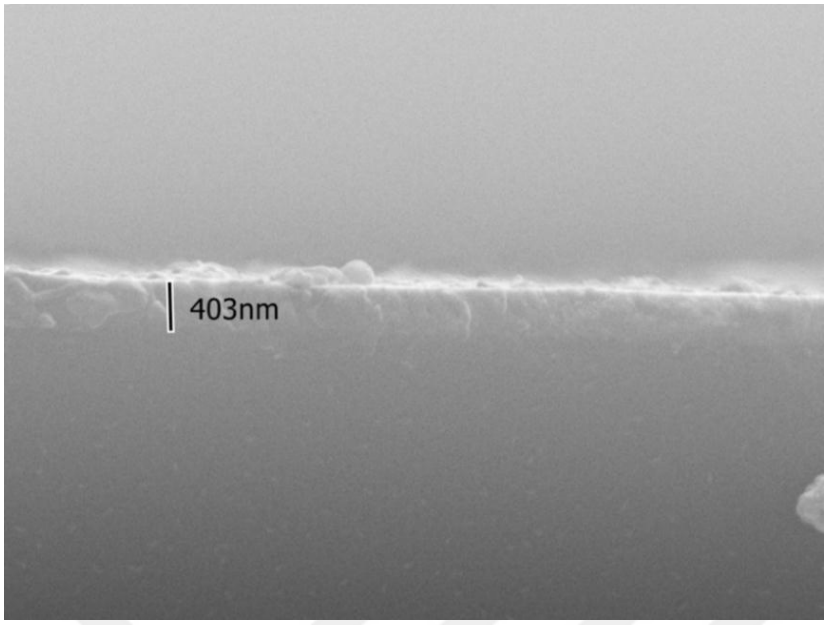
Şekil 4.41. ve 4.42.'de sırasıyla 500^{o}C ve 550^{o}C'de tavlanan ITO ince filmlerin yüzey morfolojisi şekil 4.43.'te ise kalınlığı verilmiştir. Her iki ince filmin yüzeyi de oldukça homojen yapıdadır. Ayrıca film yüzeylerinde herhangi bir çatlak bulunmamaktadır. İnce filmlerin yüzeyinin çatlaksız olması ve tanecik boyutunun büyük olması yük taşıyıcılarının mobilitesini arttırmaktadır (Rydzek ve ark., 2011). Aşağıdaki SEM görüntülerinde, ayrıca sıcaklığında tanecik boyutunu etkilediği görülmüştür. Aynı büyütmede elde edilen yüzey görüntülerinde 550^{o}C'de tavlanan ITO ince filmlerin tanecik boyutu, 500^{o}C'de tavlanan ince filme göre daha büyüktür. Beaurain ve ark.(2008) farklı sıcaklıkta elde edilen ITO ince filmlerin tanecik boyutunu karşılaştırmışlardır. Tanecik boyutunun artan sıcaklıkla orantılı olarak arttığını ve en büyük tanecik boyutunun 550^{o}C sıcaklıkta tavlanana ITO ince filmlere ait olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 4.41. 500^{o}C'de tavlanan ITO ince filmin SEM görüntüsü



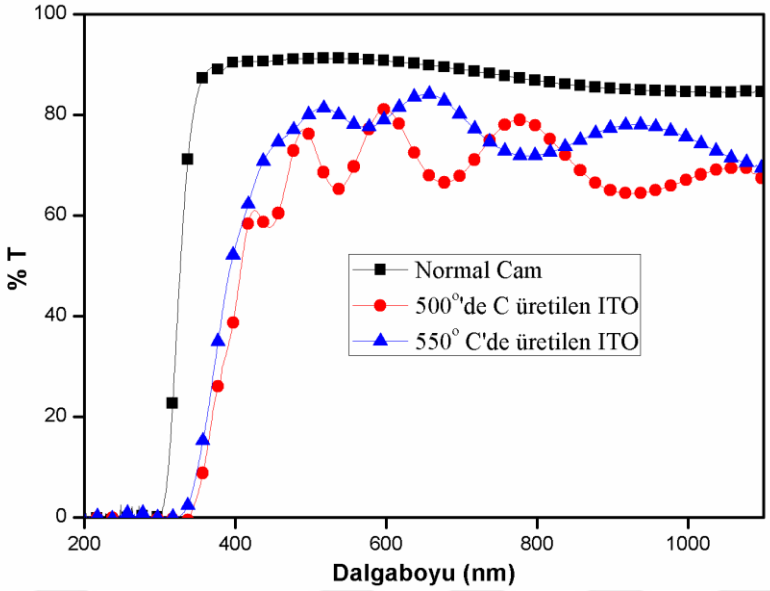
Şekil 4.42. 550^{o}C'de tavlanan ITO ince filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.43. ITO ince filminin kalınlığı

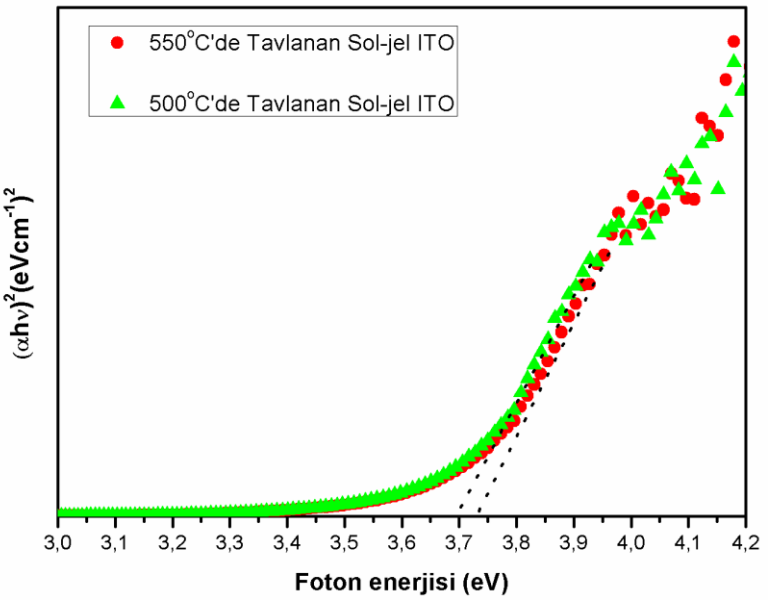
4.4.1.3. ITO ince filmlerin optik özellikleri

Şekil 4.44.'te normal cam ile sol-jel yöntemiyle üretilen ITO ince filmlerin geçirgenlik spektrumları karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi sol-jel yöntemiyle üretilen ince filmler görünür bölgede ~%80 üstünde optik geçirgenliğe sahiptir. Geçirgenlik spektrumunda meydana gelen dalgalanmalar ITO ince filminin katmanları arasında meydana gelen girişim olaylarından meydana gelmektedir. 400-760 nm arasında yani görünür bölge dalga boyları arasında geçirgenlik %85'lere yaklaşmaktadır.



Şekil 4.44. ITO ince filmlerin geçirgenlik spektrumu

Tauc metodu (Denklem 4.2) kullanılarak ITO ince filmlerin yasak band aralığı hesaplanmıştır. Şekil 4.45.'de sol-jel yöntemiyle elde edilen 500°C, 550°C tavlama sıcaklığındaki ITO ince filmlerin yasak band değerleri sırasıyla 3.7 eV, 3.74 eV değerindedir. Sol-jel yöntemiyle üretilen ince filmlerde yasak enerji aralığı sıcaklığın etkisiyle çok az bir miktar mavi dalga boylarına kaymıştır. Bu sonuç literatür ile uyum içerisindedir (Wang ve ark., 2005).

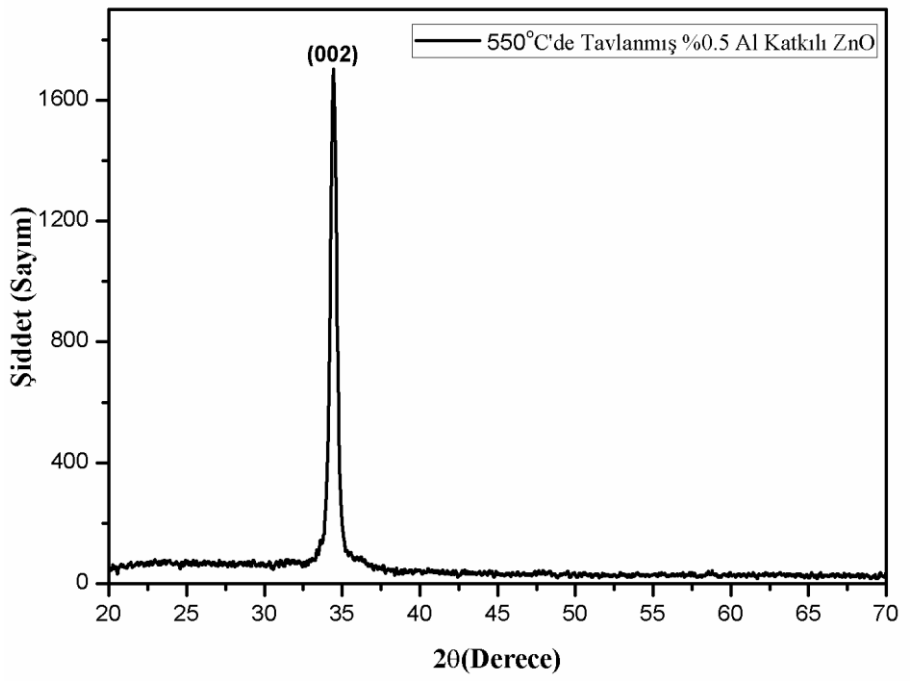


Şekil 4.45. ITO ince filmlerin yasak enerji aralıkları

4.4.2. Aliminyum katkılı çinko oksit (AZO) ince film

4.4.2.1. AZO ince filminin XRD sonucu

Çinko oksit (ZnO) hegzagonal wurtzite yapıda kristallenen ~3.3 eV değerinde direkt band geçişine sahip, yüksek eksiton enerjisine sahip (60 meV) II-VI tipi yarıiletken bir malzemedir (Sengupta ve ark., 2011). Yapısında zehirli ve pahalı elementlerin bulunmaması, kimyasal ve termal stabilitesi ve kolayca elde edilebilmesinden dolayı, çinko-oksit yarıiletkeni kısa dalga boylu ışık emisyon cihazları, güneş hücreleri, opto-elektronik, vb. gibi birçok alanda çok sık şekilde kullanılmaktadır (Majumder ve ark. 2003; Nakada, ve ark., 1998). İndiyum pahalı ve rezerv sorunu olan bir element olduğu için güneş hücrelerinde saydam iletken oksit materyal için alternatif malzeme arayışları yoğunlaşmıştır. Aliminyum, bor, vb. gibi elementler çinko oksit malzemesine katkılandırılarak görünür bölgede zaten yüksek optik geçirgenliğe sahip olan ZnO elektriksel olarak ta güneş hücresinde pencere katmanı olarak kullanılabilir hale getirilebilir (Kim ve Tai, 2007).

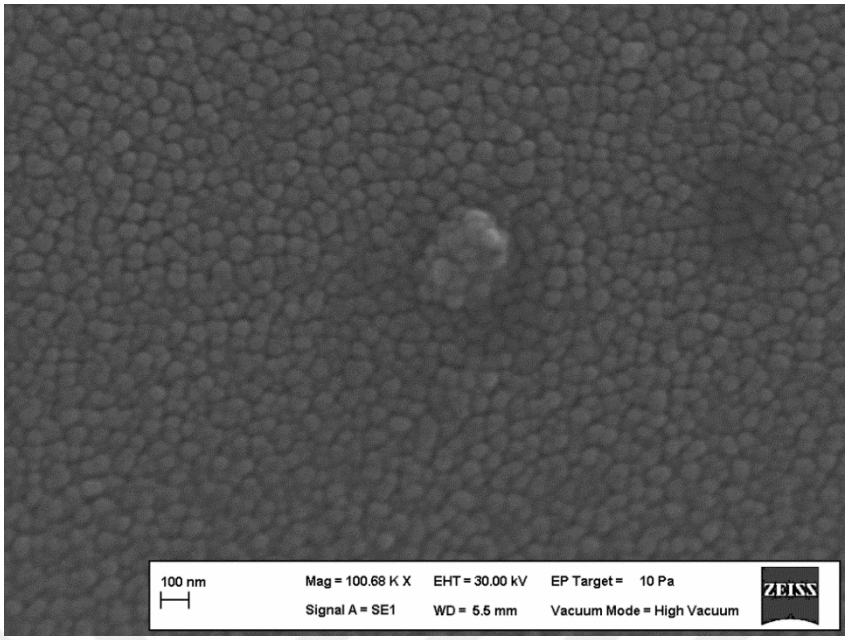


Şekil 4.46. %0.5 Al katkılı ZnO ince filmin XRD sonuçları

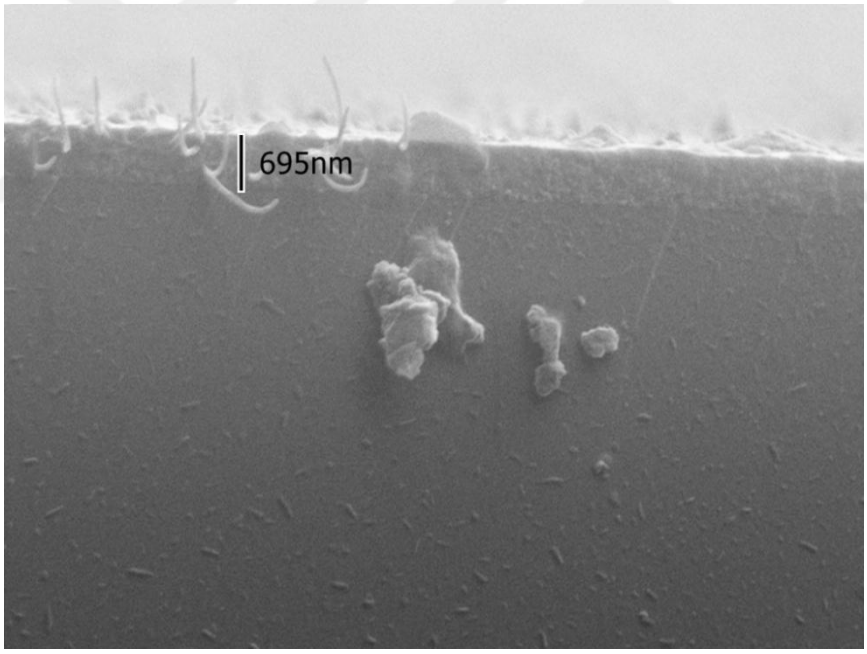
Şekil 4.46.'te %0.5 aliminyum katkılandırılmış 550^{o} C'de tavlanmış ZnO ince filminin XRD spektrumu verilmiştir. Aliminyum katkılı ZnO ince filmi (002) düzleminde hegzagonal kristal yapısında kristallenmektedir. 550^{o}C'de tavlanan AZO ince filminin tanecik boyutu Scherrer bağıntısı (Denklem 4.1) ile hesaplanmış ve ~29 nm bulunmuştur. Sengupta ve ark.(2011), yaptıkları sıcaklığa bağlı çalışmada 550^{0}C'de ısıl işleme tabi tutulan ZnO ince filmlerin tanecik boyutunu ~31 nm bulmuştur. Literatürde farklı Al katkı oranlarında AZO ince filmler üretilmiştir. Yüksek aliminyum konsantrasyonlarında XRD pik şiddetlerinde düşüş yaşanmakta ve tanecik boyutu küçülmektedir. Bunun sebebi aliminyum(r_{Al}=0.054nm) ve çinkonun($r_{Zn} = 0.074$ nm) atomik çapları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Yüksek oranlarda aliminyum katkısı filmin kristal yapısında deformasyona neden olmakta ve tanecik sınırlarında katkı atomlarının ayrışmasına neden olmaktadır(Lee ve ark., 2009). Tanecik sınırlarında oluşan Al_2O_3 gibi safsızlık fazı elektriksel direnci etkilemektedir. Bundan dolayı bu çalışmada düşük Al konsantrasyonu tercih edilmiştir. Görüldüğü gibi XRD spektrumunda herhangi bir ikincil faz görülmemiştir.

4.4.2.2. AZO ince filminin SEM sonuçları

Şekil 4.47.'te AZO ince filmine ait SEM görüntüsü verilmiştir. AZO ince filminin yüzeyi yoğun ve homojen bir yapıdadır. Malzeme yüzeyinde herhangi bir çatlak bulunmamaktadır. Elektriksel ön kontak olarak kullanılan malzemelerde yüzeyin homojen ve çatlaksız olması çok önemlidir. AZO ince filmin tanecik boyutu (grain size) büyüdükçe tanecik sınırları azalmaktadır. Düşük yüzey direnci tanecik büyüklüğü ve tanecik sınırları (grain boundary) ile doğrudan bağlantılıdır. Büyük tanecik boyutlu malzemelerde tanecik sınırları azaldığı için tanecik sınırlarında elektron saçılmalarını azalır ve taşıyıcı mobilitesi artar (Rydzek ve ark., 2011). AZO ince filminin kalınlığı (cross-section) şekil 4.48.'te verilmiştir. Film kalınlığı yaklaşık 695 nm civarındadır.



Şekil 4.47. %0.5 Al katkılı ZnO ince filmin SEM görüntüsü

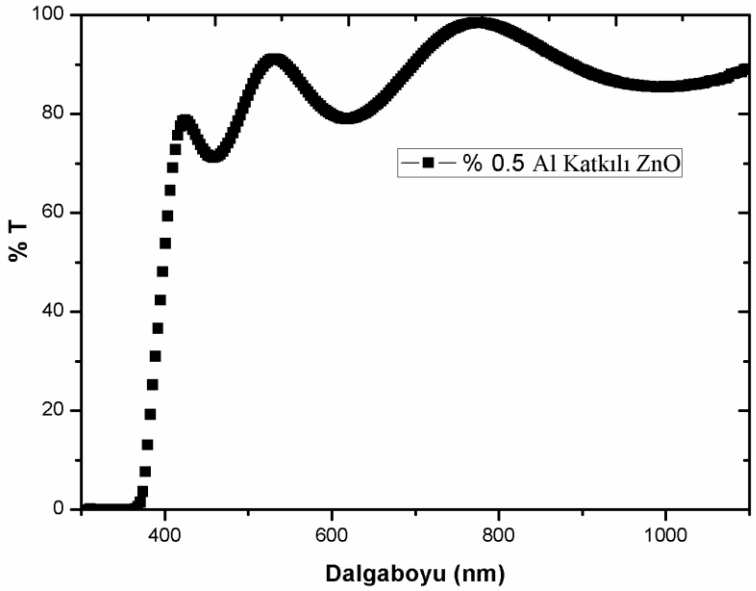


Şekil 4.48. %0.5 Al katkılı ZnO ince filmin kalınlığı

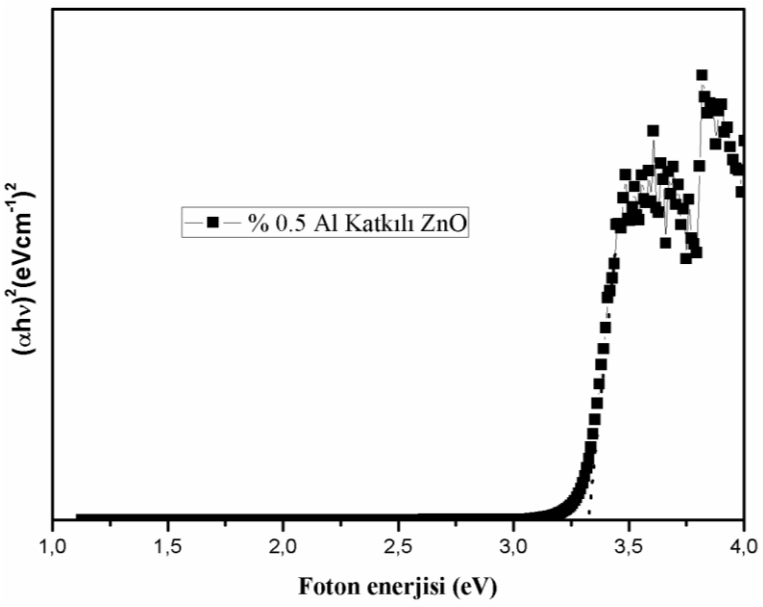
4.4.2.3. AZO ince filminin optik özellikleri

Şekil 4.49.'te sol-jel yöntemiyle elde edilen ve 550^{o}C tavlanan AZO ince filminin geçirgenlik spektrumu verilmiştir. Görünür bölge dalga boyu (400 nm-760 nm) aralığında malzeme yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Sol-jel daldırarak

kaplama yönteminde arzu edilen özelliğe ve kalınlığa ulaşmak için filmler birden fazla kere çözelti içine daldırılıp çıkarılır. Düşük elektriksel direnç ve yüksek geçirgenlik için AZO ince filmler 20 kere çözeltiye daldırılıp çıkarılmıştır. Geçirgenlik spektrumundaki bu dalgalanma AZO ince filminin katmanları arasındaki girişim olayından dolayı meydana gelmiştir (Ryzek ve ark., 2011). Şekil 4.50.'da görüldüğü gibi AZO ince filminin yasak band aralığı ~3.3 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.49. %0.5 Al katkılı ZnO ince filmin geçirgenlik spektrumu



Şekil 4.50. %0.5 Al katkılı ZnO ince filmin yasak enerji aralığı

4.4.3. ITO ve AZO ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları

Çizelge 4.10.'da saydam iletken oksit ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları verilmiştir. 500^{o}C ve 550^{o}C'de sol-jel yöntemiyle elde edilen ITO ince filmlerin kalınlıkları sırasıyla 400 nm ve 403 nm'dir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen ince filmlerin 500^{o}C ve 550^{o}C'de elde edilen yüzey dirençleri sırasıyla 118 Ω ve 78 Ω'dur. Özdirençleri ise $0.47x10^{-3}$ Ωcm ve $0.31x10^{-3}$ Ωcm'dir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen ve 550^{o}C'de tavlanan AZO ince filminin kalınlığı 695 nm, yüzey direnci 268 Ω ve özdirenci $1.8x10^{-3}$ tür.

Çizelge 4.10. Saydam iletken oksit ince filmlerin elektriksel ölçüm sonuçları

İnce Film	Özellik	Özdirenç (Ωcm)	Mobilite (cm^2Vs^{-1})	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})	Taşıyıcı Tipi
ITO	Sol-jel(500^{o}C)	$0.47x10^{-3}$	8.5	$1.34x10^{20}$	n
ITO	Sol-jel(550^{o}C)	$0.31x10^{-3}$	9.2	$3.37x10^{20}$	n
AZO	Sol-jel(550^{o}C)	$1.8x10^{-3}$	9.8	$8.14x10^{19}$	n

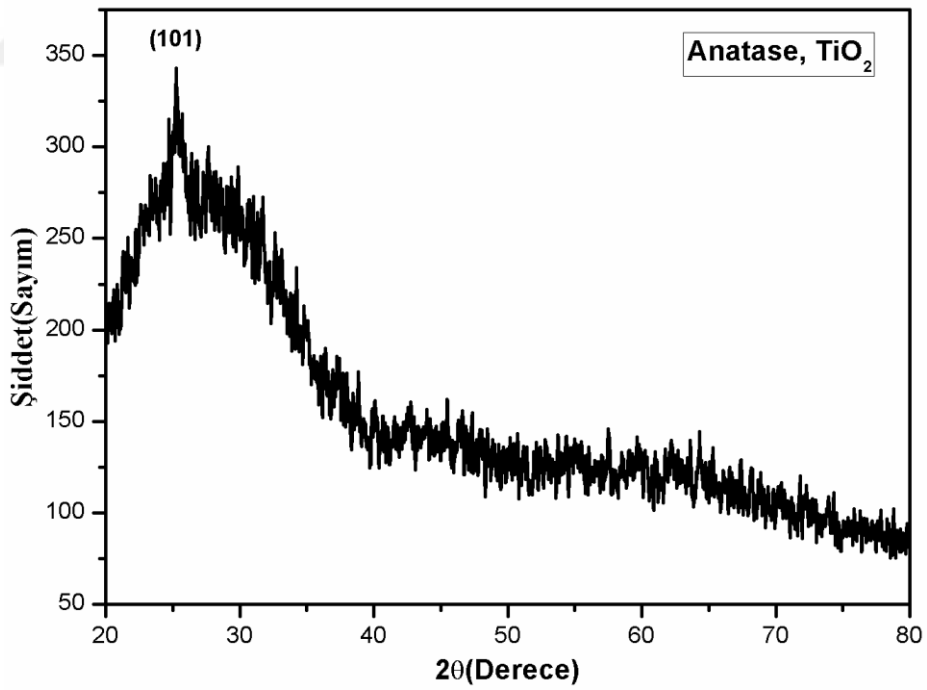
Beaurain ve ark.(2008), ITO ince filmleri farklı sıcaklıkta tavlayıp elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Sıcaklık değeri arttıkça ince filmin tanecik boyutunun büyüdüğü ve direncinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Tanecik boyutu büyüdüğü zaman tanecik sınırlarının azaldığı ve dolayısıyla sınırlarda meydana gelen saçılmaların azaldığı bundan dolayı elektron mobilitesi arttığı gözlemlenmiştir. Yaptığımız çalışmada da ITO ince filmlerin artan sıcaklıkla direncinin azaldığı ve mobilitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Güneş hücrelerinde kullanılan saydam iletken oksit malzemelerin yüksek optik geçirgenliğinin yanında kontak materyali olarak kullanılması için düşük elektriksel direncinin de olması gerekmektedir. Sol-jel yöntemiyle elde ettiğimiz ITO ve AZO ince filmler bu özellikleri bakımından ters tip güneş hücreleri için vakuma dayalı tekniklerle üretilen bu özellikteki malzemelere iyi bir alternatif olabileceğini gösterilmiştir.

4.5. Titanyum Dioksit (TiO_2) Yarıiletkeninin Karakterizasyonu

Titanyum dioksit yarıiletkeni geniş band aralığına ve yüksek optik geçirgenliğe sahip yarıiletken bir malzemedir. Anti-bakteriyel özellik gösteren bu malzeme kendi kendini temizleyen cam malzeme teknolojisinde de kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemiyle sıkça çalışılan titanyum dioksit son yıllarda foto-katalitik özelliğiyle güneş hücresi yapımında kullanılmaktadır. Foto-katalitik kimyasal reaksiyon yarıiletken malzemenin yüzeyinde gerçekleşmekte ve görünür bölge ışığın absorblanmasını kolaylaştırmakta ve bu sayede yüzeyde elektron-hole çifti oluşmasının kolaylaştırmaktadır (Yu ve ark., 2000).

4.5.1. Titanyum di oksit (TiO_2) ince filminin XRD sonucu

Şekil 4.51.'de sol-jel yöntemiyle elde edilmiş ve 500^oC'de hava ortamında tavlanmış titanyum dioksit ince filmin x-ışını spektrumu verilmiştir.

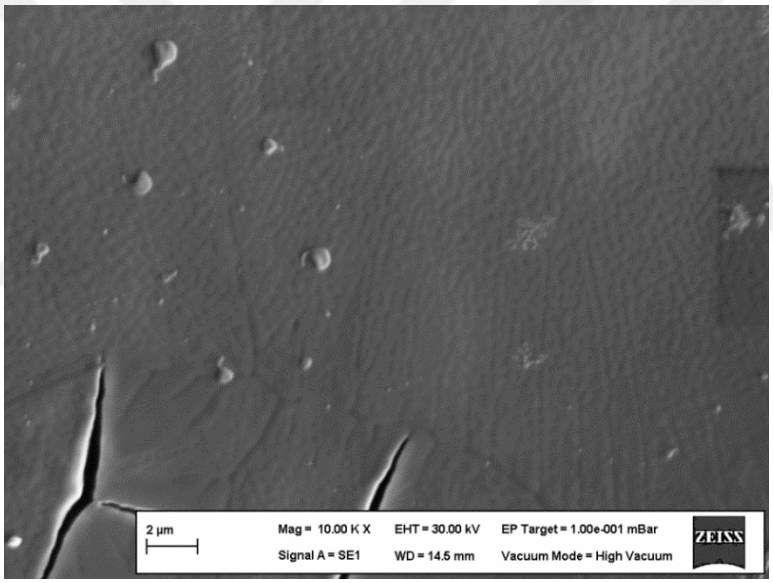


Şekil 4.51. TiO_2 ince filmin XRD sonucu

X-ışınları spekrumun analizinden görüldüğü gibi titanyum dioksit (101) düzleminde *anatase* fazında kristallenmektedir (Alam ve Cameron, 2000).

4.5.2. Titanyum di oksit (TiO_2) ince filminin SEM sonuçları

Titanyum dioksit ince filmine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü şekil 4.52.'de verilmiştir. Literatürde titanyum dioksit ince filmlerin yüzeyleri yoğun ve homojen bir yapıdadır (Yu ve ark., 2000). SEM görüntüsünde elde ettiğimiz ince filmin yapısı homojendir. Fakat film yüzeyinde çatlaklar bulunmaktadır. In_2S_3/TiO_2 yapısı güneş hücrelerinde kullanıldığı zaman band yapılarından dolayı bazı avantaj sağlamaktadırlar. Elektron-boşluk çiftinin oluşmasını kolaylaştırmak, taşıyıcı yarı-ömrünü uzatmak ve yüzey yük transferini iyileştirmek bu avantajlardan bazılarıdır (Gao ve ark., 2010). Bundan dolayı homojen ve yüzeyinde çatlak bulunmayan filmler üretmek gerekmektedir.

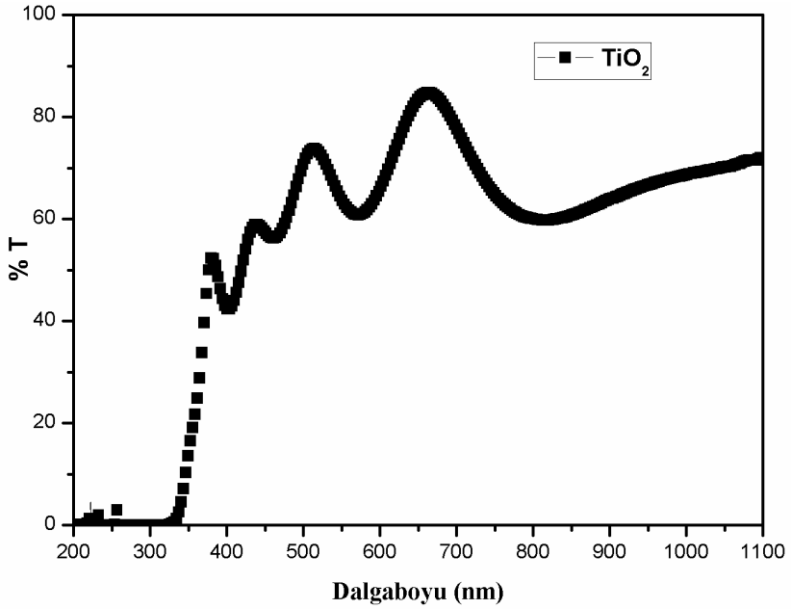


Şekil 4.52. TiO_2 ince filmin SEM görüntüsü

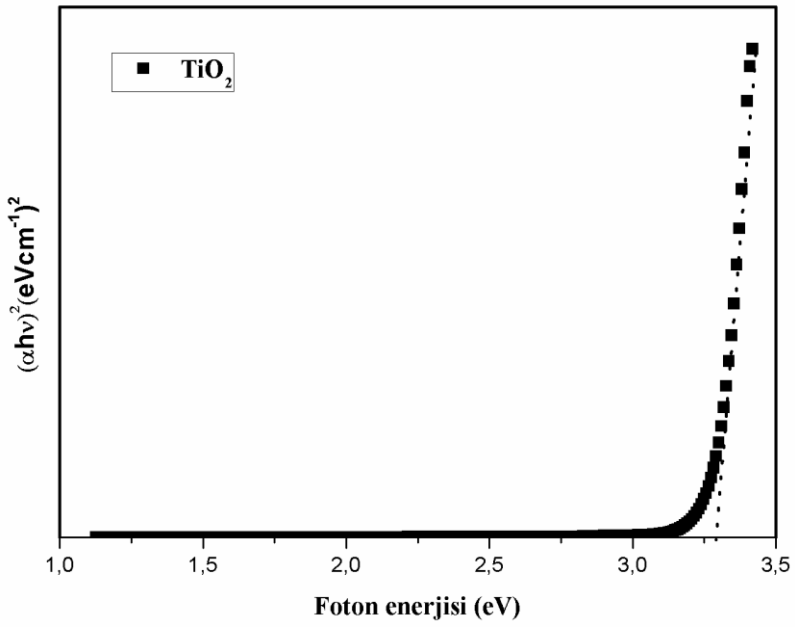
4.5.3. Titanyum di oksit (TiO_2) ince filminin optik özellikleri

Şekil 4.53. ve 4.54.'ta titanyum dioksit ince filmine ait geçirgenlik spektrumu ve yasak enerji aralığı verilmiştir. Titanyum dioksit ince filmin geçirgenliği %60-%82 arasında değişmektedir. Spektrumdaki osilasyonlar TiO_2 ve Cam yüzeyinden yansıyan ışığın girişiminden kaynaklanmaktadır(Alam ve Cameron, 2000). Anatase kristal formunda kristalleşen TiO_2 ince filmin yasan band aralığı yaklaşık 3.2 eV

olarak bulunmaktadır (Gao ve ark., 2010). Bu çalışmada TiO_2 yarıiletkenin yasak enerji aralığı literatüre yakın bir değerde (~3.3 eV) bulunmuştur.



Şekil 4.53. TiO_2 ince filmin geçirgenlik spektrumu

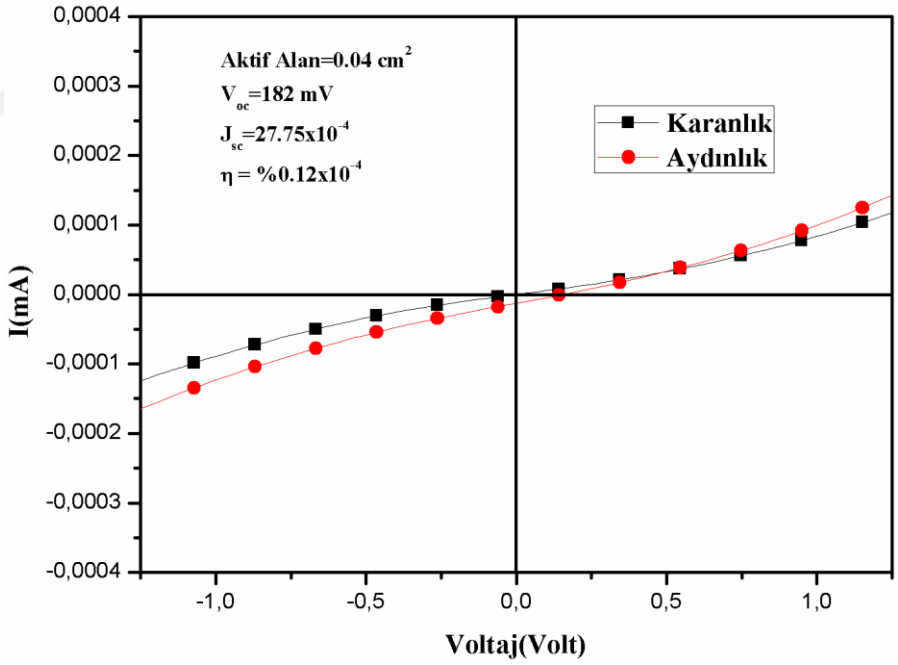


Şekil 4.54. TiO_2 ince filmin yasak enerji aralığı

4.6. Ters Tip (Superstrate) Güneş Hücreleri

4.6.1. AZO/TiO_2/CdS/CZTS ters tip güneş hücresi

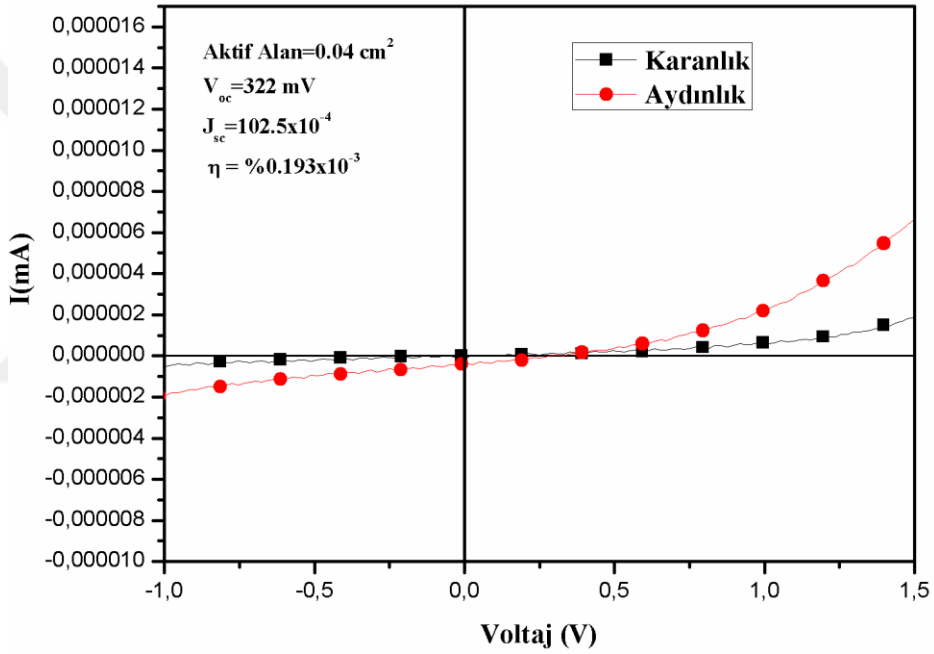
CZTS güneş hücrelerinde en çok kullanılan ara-katman (buffer) materyali CdS yarıiletkenidir. En yüksek verimli CZTS güneş hücreleri bu ara-katman kullanılarak elde edilmiştir (Wang ve ark., 2013). Bu tez çalışmasının amacı çözelti yöntemiyle ve vakum gerektirmeyen teknikler kullanılarak CZTS güneş hücresi hazırlamaktır. Kadmiyum elementi zehirli bir elementtir. Ayrıca son zamanlarda kadmiyum içermeyen ara-katman malzemeleri üzerine araştırmalar ivme kazanmıştır. Elde ettiğimiz CZTS malzemesinin p-n eklem oluşturup oluşturmadığını CdS ara-katmanını kullanarak test ettik. Şekil 4.55. ve şekil 4.56.'da verilen güneş hücreleri sırasıyla CdS yarıiletkenin 30 dk ve 20 dk boyunca 70°C'de kaplamasıyla elde edilmiş güneş hücreleridir.



Şekil 4.55. AZO kullanılarak ve n-tipi CdS yarıiletkeninin 30 dakika kaplanmasıyla elde edilen ters tip güneş hücresi

Şekillerde görüldüğü gibi CdS yarıiletkenin kaplama süresi azaldıkça yani kalınlığı azaldıkça V_{oc} ve J_{sc} değerleri artmaktadır. Verim 30 dk kaplanan CdS'lü

hücrede $0.12x10^{-4}$ iken 20 dk kaplanan CdS'lü hücrede $0.193x10^{-3}$'e yükselmiştir. Tanaka ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada CdS yarıiletkeninin depolama süresi arttıkça CZTS yarıiletkenine kadmiyum atomlarının difüz ettiğini göstermiştir. Fazla miktarda Cd atomlarının difüzyonu CZTS yüzeyinde n- tipi iletkenliğe yol açmaktadır. Bu durumda akım yoğunluğu azalmaktadır. Verimin bu kadar düşük olmasının önemli sebeplerinden biride saydam iletken oksit tabakanın direncinde kaynaklanan seri direnç etkisidir. Çünkü AZO ince filmlerin özdirenci ITO ince filmlerin özdirencinden daha büyüktür (Tanaka ve ark., 2009). Buda güneş hücresinin verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir.

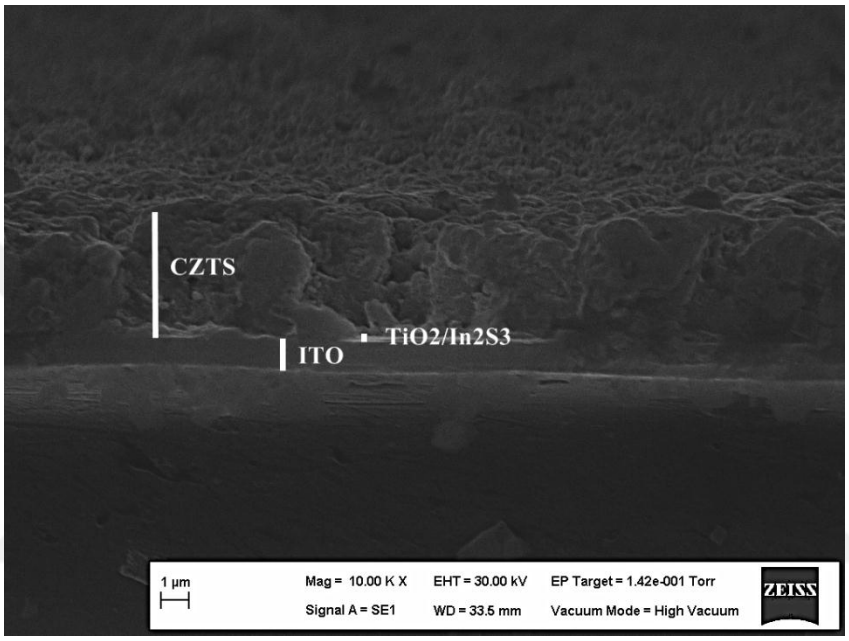


Şekil 4.56. AZO kullanılarak ve n-tipi CdS yarıiletkeninin 20 dakika kaplanmasıyla elde edilen ters tip güneş hücresi

4.6.2. ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS ters tip güneş hücresi

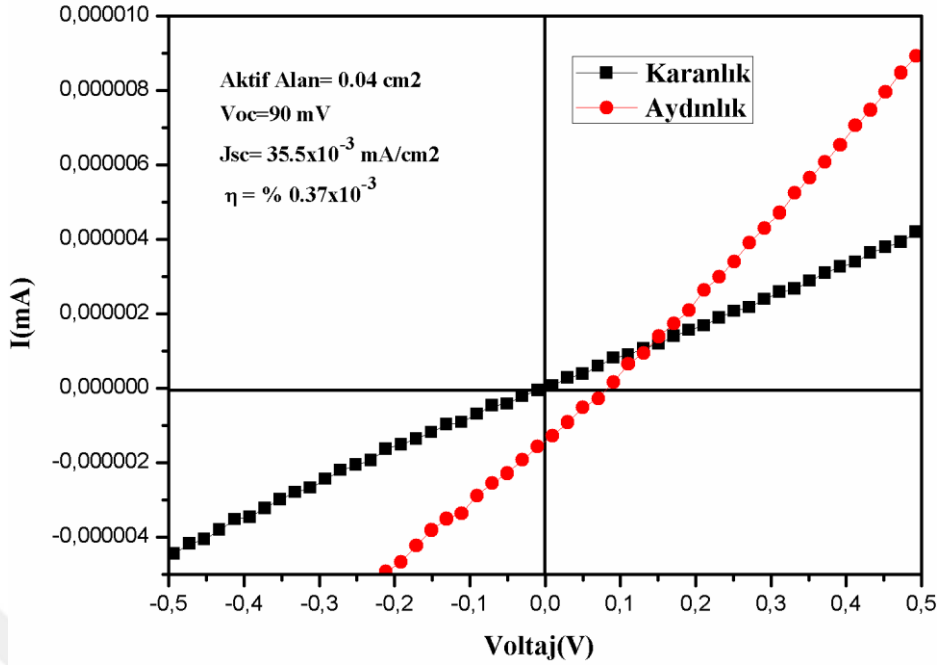
Plazma Cleaner cihazında temizlenen cam alttaşlar üzerine yüzey direnci 100 Ω altında, görünür bölge dalga boyu aralığında optik geçirgenliği %80'nin üzerinde olan saydam iletken oksit tabaka ITO sol-jel yöntemiyle kaplanmıştır. Daha sonra argon ortamında 550°C'de 45 dk. tavlama işlemi gerçekleşmiştir. Çok ince bir tabaka TiO_2 kaplandıktan sonra ara-katman olarak In_2S_3 n-tipi yarıiletkeni ITO/TiO_2 üzerine

kaplanmıştır. 350^{o}C'de tavlanan örneğe CZTS p-tipi soğurucu katman kaplanarak Cam/ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS ters güneş hücresi elde edilmiştir. Bu işlemden sonra CZTS katmanın kristallenmesi için tüm hücre 330^{o}C'de 15 dk. *hot plate* bekletilmiştir. Gümüş pasta kontak yapılmış ve tüm katmanları çözeltiye dayanan vakum gerektirmeyen teknikler kullanılarak ters tip güneş hücresi elde edilmiş ve I-V karakterizasyonu yapılmıştır.



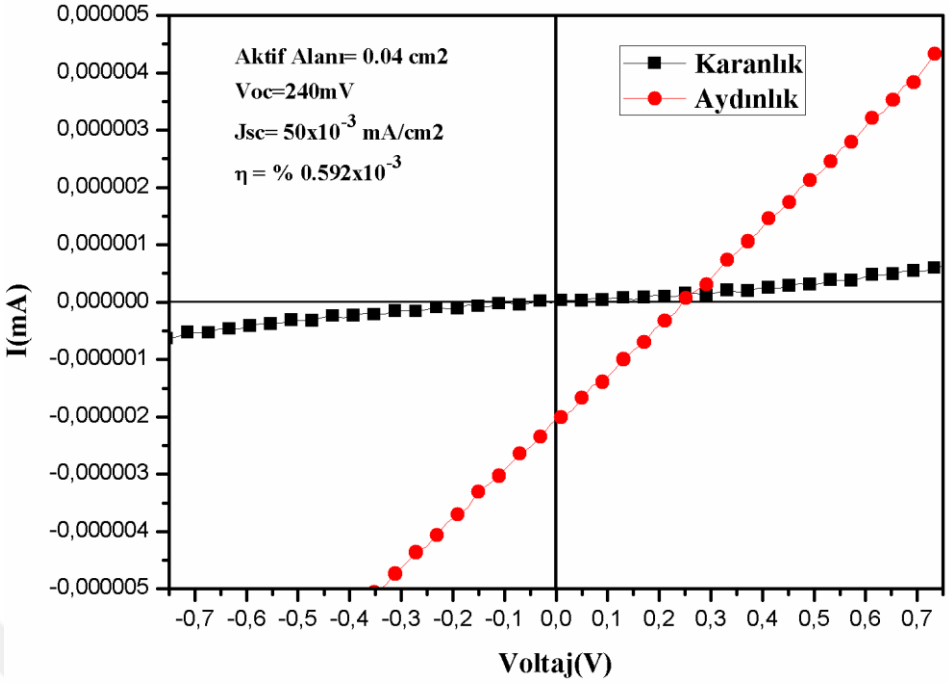
Şekil 4.57. Cam/ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS ters tip güneş hücresinin katmanlarının elektron mikroskobu yardımıyla yandan çekilmiş görüntüsü

Şekil 4.57. ve şekil 4.58.'te Cam/ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS güneş hücresinin sırasıyla yandan SEM görüntüsü ve aydınlık, karanlık ortamda akım-gerilim eğrisi ölçüm sonuçları verilmiştir. Giriş gücü (P_{in}) 80 mW/cm^2 ışık altında güneş hücresi parametreleri 0.04 cm^2'lik aktif hücre alanında V_{oc} = 90 mV, J_{sc}= 35.5x10^{-3} mA/cm^2 dir. Verimi etkileyen bu parametreleri iyileştirmek için Cu/(Zn+Sn) molar oranı 0.92 olan CZTS çözeltisini kullanılarak aynı konfigürasyonda güneş hücresi tekrar elde edilmiştir. Çünkü bu orana sahip CZTS güneş hücreleri yüksek verime sahiptir. Literatürde bakır oranı düşük (Cu-poor) ve çinko oranı fazla (Zn-rich) olan CZTS ince filmlerinde tuzak bölgelerde (trap centre) meydana gelen yüksek voltaj kayıpları azalmaktadır (Lee ve Ebong, 2017).



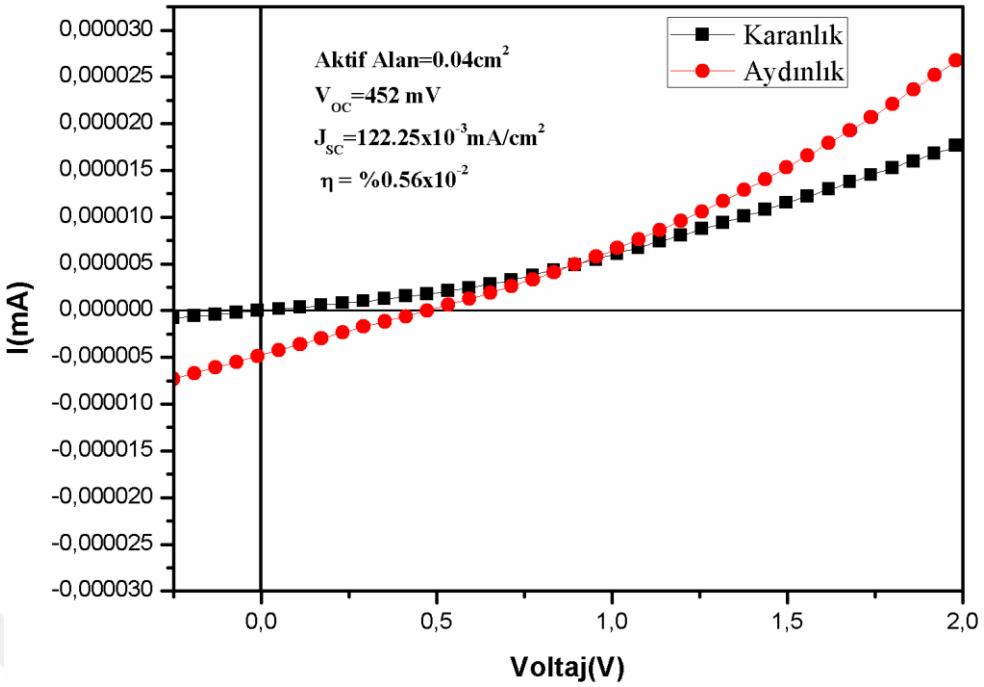
Şekil 4.58. Cam/ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS güneş hücresinin I-V karakteristiği

Şekil 4.58. ve şekil 4.59.'teki hücrelerde V_{oc} değeri sırasıyla 90 mV ve 240 mV değerindedir. Fakat her iki güneş hücresinde de I_{sc} çok düşüktür. Ters tip güneş hücrelerinin temel problemi düşük kısa devre akım yoğunluğudur. Bunun sebebi ise soğurucu katmanının iyi kristallenmemesidir. Çünkü güneş hücresinde kullanılan soğurucu katmanlar yüksek sıcaklıklarda (500-550 ^oC) ve farklı gaz ortamlarında (H_2S, Sülfür, vb.) ısıl işlem gördükleri zaman büyük tanecik boyutuna sahip olmaktadırlar. Tanecik sınırları azaldığından tuzak merkezleri azalacak ve rekombinasyon oranı azalacaktır. Ters tip güneş hücresinde soğurucu katman en fazla 350^oC'ye kadar ısıtılabilmektedir. Eklem bölgesindeki difüzyon daha yüksek sıcaklıklarda p-n ekleminin bozulmasına sebep olmaktadır (Nakada ve ark, 1996).



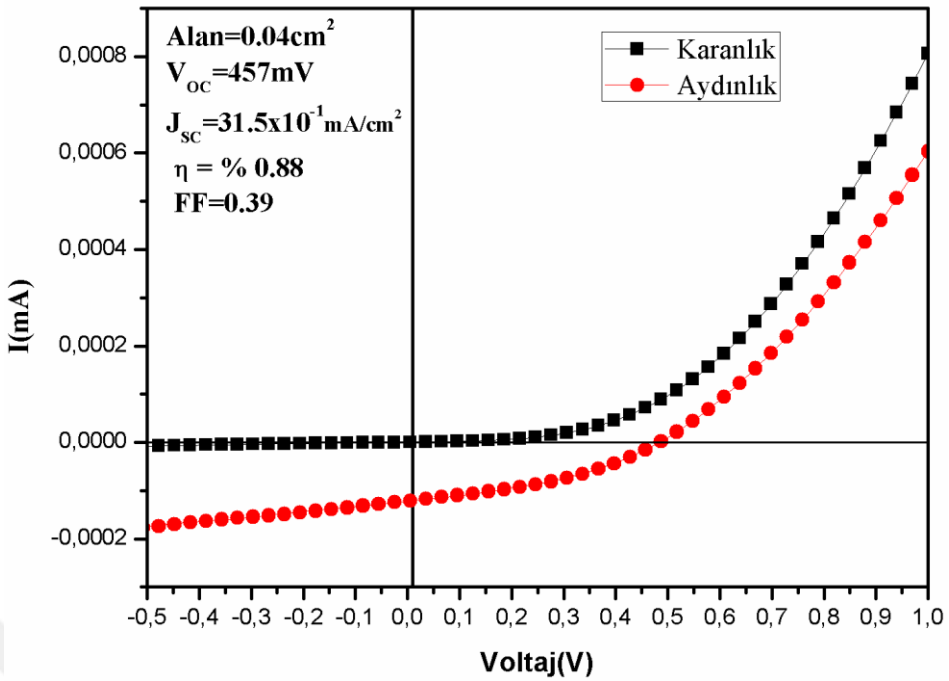
Şekil 4.59. Cu/(Zn+Sn)=0.92 olan CZTS ve 8 kez kaplı In_2S_3 ile hazırlanan ters tip güneş hücresinin I-V karakteristiği

Karakterizasyon kısmında n-tipi CdS ve In_2S_3 yarıiletken malzemelerin yüksek direnç değerlerinden dolayı elektriksel karakterizasyonu yapılamamıştı. Güneş hücrelerinde n-tipi malzemenin kalınlığı da verimi etkileyen bir parametredir. Bundan dolayı yukarıdaki güneş hücrelerinde 8 defa kapladığımız In_2S_3 n-tipi malzemeyi 5 defa kaplayıp fotovoltaik etkinin nasıl değiştiğini gözlemledik. Şekil 4.60.'de ara katmanın kalınlığı azaltılarak elde edilen CZTS güneş hücresinin I-V eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.60. Cu/(Zn+Sn)=0.92 olan CZTS ve 5 kez kaplı In_2S_3 hazırlanan ters tip güneş hücresinin I-V karakteristiği

Şekil 4.59.'te görüldüğü gibi V_{oc} değeri 8 defa In_2S_3 kaplı güneş hücresinde 240 mV iken 5 defa In_2S_3 kaplı güneş hücresinde 452 mV değerine ulaşmıştır. Ayrıca I_{sc} değerinde de az da olsa artma söz konusudur. Güneş hücresinde kullanılacak ara katmanın kalınlığı verimde kilit rol oynamaktadır. Yasak enerji aralığı, geçirgenlik spektrumu, foton etkisiyle oluşan taşıyıcıların minimum akım kaybıyla iletimi, taşıyıcı yarıömrü/mobilitesi/konsantrasyonu, recombinasyon oranı gibi parametreler güneş hücresinin kısa devre akım yoğunluğunu, açık devre voltajını, dolgu faktörünü yani kısaca verimini doğrudan etkilemektedir (Mughal ve ark., 2015). Tüm bu parametreler göz önünde bulundurularak güneş hücresi için uygun ara-katman kalınlığı 25nm-300nm arasında ve geniş yasak enerji aralığına sahip olması gerektiği gösterilmiştir. Sol-jel yönteminde 5 kaplı In_2S_3 ince filmler yaklaşık 200 nm denk gelmektedir. Buda ara-katman için uygun bir kalınlıktır. Şekil 4.61.'de Cu/(Zn+Sn)=0.92 olan CZTS çözeltisiyle 5 kez kaplanarak elde edilen güneş hücresinin karanlık ve aydınlık ortamda akım-gerilim eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.61. Cu/(Zn+Sn)=0.92 olan 5 kez kaplı CZTS ve 5 kez kaplı In_2S_3 hazırlanan ters tip güneş hücresinin I-V karakteristiği

Ters tip güneş hücresinde en büyük handikap düşük akım yoğunluğu (J_{sc}) değeridir. Bunun en büyük nedeni soğurucu tabakanın iyi kristallenmemesidir. Yüksek ısıl işlemler uygulanmayan soğurucu malzeme iyi kristallenmediği için düşük tanecik boyutlarına sahip olmaktadır. Tanecik sınırları arttığı için tuzak merkezleri (trap centre) artacaktır. Dolayısıyla akım taşıyıcılarının mobilitesi azalacaktır. Bu durum güneş hücresinin Jsc akım yoğunluğu değerini azaltmaktadır. Yukarıdaki güneş hücrelerinde CZTS soğurucu tabakanın kalınlığı 3 mikrondan fazladır. CZTS düşük taşıyıcı yoğunluğuna sahip bir malzemedir. Ayrıca yapısındaki farklı 4 atom grubundan dolayı ikincil fazlar gözlemlenmektedir. Dolayısıyla hem kalınlığın etkisiyle hemde safsızlık fazlarının etkisiyle taşıyıcıların elektron-boşluk çifti oluşumuna katkısı azalabilir. Bundan dolayı önceki örneklerde 10 kez kapladığımız CZTS yarıiletkenini 5 kez kaplayıp diğer bütün şartları aynı tutup ışığa hassasiyeti kontrol ettik. Gerçekten de soğurucu malzememizin kalınlığını yarı-yarıya azalttığımız zaman Jsc akım değeri yaklaşık 100 kat arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.61.). Seri ve paralel direnç değerleri dolgu faktörünü etkileyen önemli parametrelerdir. İdeal bir güneş hücresinde maksimum dolgu faktörü seri ve paralel

direnç değerlerinin sırasıyla sıfır ve sonsuz olduğu durumlarda elde edilir (Hosseini, 2016).

Çizelge 4.11. Ters tip ve altlık tipi güneş hücrelerinin verimlerinin kıyaslanması

Güneş Hücresi	**Voc (mV)**	**Jsc (mA/cm^2)**	**FF**	**η (%)**	**Yöntem**
ITO/TiO_2/In_2S_3/Cu_2ZnSnS_4	457	3.15	0.39	**0,88**	Sol-jel (Bu çalışma)
FTO/TiO_2/In_2S_3/CZTS/Karbon	250	8.76	0.27	**0,60**	Screen Printing (Dou ve ark., 2012)
Mo/CZTS//In_2S_3/TiO_2NP/**FTO**	240	7.82	0.29	**0,55**	Doktor Blade (Chen ve ark., 2012)
ITO/ZnONR/CdS/CZTS/Au	679	4.1	0.43	**1,2**	Sol-jel (Lee ve Yong 2014)
Mo/CZTS/CdS/AZO/Al	390	7.8	0.33	**1,01**	Sol-jel sülfürizasyon (Tanaka, 2009)

Çizelge 4.11.'de bu çalışmaya ait ve bu çalışmaya benzer çözelti yöntemiyle elde edilmiş ters tip ve altlık tipi güneş hücrelerinin verimleri kıyaslanmıştır. Çizelgede koyu olarak yazılmış yarıiletken ve elektriksel kontaklar vakuma dayalı teknikler kullanılarak elde edilmiştir. Bu çalışmada tüm katmanlar vakum gerektirmeyen yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Çizelgeden anlaşılacağı gibi ters tip güneş hücrelerinde kısa devre akımı çok düşüktür. Bu probleme çözüm bulunması durumunda yüksek verimli güneş hücreleri elde etmek mümkün olacaktır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

1. Bu tez çalışmasında ilk kez tüm katmanları (saydam iletken oksit tabaka dahil) sol-jel yöntemiyle elde edilmiş Cam/ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS yapısında ters tip güneş hücresi üretilmiştir.
2. Güneş hücresini oluşturan ITO, AZO, TiO_2, In_2S_3, CdS, CZTS yarıiletkenlerin tamamı vakum gerektirmeyen çözeltiye dayalı teknikler kullanılarak elde edilmiştir.
3. Güneş hücresinde kullanılacak olan CZTS soğurucu yarıiletken malzemesi farklı kimyasalların, sıcaklığın ve molar oranların etkisi incelenerek bu malzemeden güneş hücresi elde etmek için en uygun şartlar belirlenmiştir. Buna göre Cu/(Zn+Sn)=0.92, Zn/Sn=1.5 molar oranlarına sahip CZTS yarıiletkeni güneş hücresi yapımında kullanılmıştır.
4. Yapısal, elektriksel ve optik özelliklerin belirlenmesi için yarıiletken malzemeler cam alttaşlar üzerine kaplanmıştır. CZTS yarıiletkenin XRD analizleri sonucunda CZTS yarıiletkeninin kesterit kristal formunda oluştuğu, SEM ve EDX_s analizleri sonucunda Cu/(Zn+Sn)=0.92, Zn/Sn=1.5 molar oranına sahip CZTS yarıiletkenin yüzey morfolojisinin homojen ve çatlaksız olduğu ayrıca en büyük tanecik boyutunun (grain size) bu örneğe ait olduğu gösterilmiştir. İnce film yüzeyinde çatlak olmaması ve aynı zamanda büyük tanecik boyutu güneş hücresi için önemli parametrelerdir.
5. Bir yarıiletkenin güneş hücresinde soğurucu katman olarak kullanılabilmesi için yasak band aralığının 1-1.5 eV değerleri arasında olması ayrıca yüksek soğurma katsayısına (10^4-10^5 cm^{-1}) sahip olması gerekmektedir. Sol-jel yöntemiyle elde ettiğimiz CZTS yarıiletken malzemelerin yasak band değerleri kullanılan tuzların çeşidine, çözelti pH'ına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak 1.3 eV ile 1.8 eV arasında değişmiştir.
6. Elde edilen CZTS ince filmlerin elektriksel özellikleri Hall Effect sistemi kullanılarak incelenmiştir. CZTS ince filmlerin taşıyıcı yoğunlukları

malzemenin molar oranına göre pH'ına göre 10^{16} cm^{-3} ile 10^{19} cm^{-3} arasında değişmektedir. Özdirenç değerleri ise $1.6x10^{-1}$ ile $1.42x10^{2}$ Ω.cm arasında değişmektedir.

7. Yüksek verimli güneş hücrelerinde kullanılan CZTS yarıiletkeninin tanecik boyutu yüksektir. Yüksek tanecik boyutlarına farklı yöntemlerle ulaşılabilmektedir. Bunların başında CZTS yarıiletkenini farklı gaz ortamlarında (sülfür, H_2S+N_2, vb.) tavlanmaktadır. Ayrıca hidrazin gibi son derece zehirli olan çözelti de yüksek tanecik boyutlu CZTS materyali elde etmek için kullanılmaktadır. Biz bu çalışmamızda çözeltinin pH değeriyle oynayarak tanecik boyutunu iyileştirmeye çalıştık. pH değeri arttıkça CZTS ince filmlerin tanecik boyutunun büyüdüğü ve dolayısıyla mobilitenin artığını gördük. CZTS güneş hücresini sülfürizasyon işlemi uygulamadan ve zehirli çözücüler kullanmadan bu çalışmamızda elde ettik.
8. Güneş hücresi yapımında kullandığımız diğer yarıiletken malzemeler de tamamı sol-jel yöntemiyle elde edilip karakterize edilmiştir. Sol-jel yöntemi vakum gerektirmeyen, pahalı ve yüksek enerji ihtiyacı gerektirmeyen ve büyük yüzeyli kaplamalar için uygun bir yöntemdir.
9. In_2S_3 yarıiletkeni geniş band aralığına ve yüksek foto-iletkenliğe sahip olması bakımından son zamanlarda güneş hücrelerinde ara-katman olarak kullanılmaktadır. Bu tezde zehirli elementler içermeyen yarıiletkenler tercih edilmiştir.
10. Güneş hücrelerinde kullanılan pencere katmanı (ITO, AZO, FTO, vb.) malzemeler genelde ticari olarak temin edilmekte veya vakum gerektiren yöntemlerle elde edilmektedir. Bu çalışmada ITO ve AZO saydam iletken oksit kontaklar sol-jel yöntemiyle elde edilmiş ve güneş hücresinde kullanılmıştır.
11. Elde ettiğimiz ilk güneş hücresinin kısa devre akım yoğunluğu ve açık devre voltajı sırasıyla $J_{sc}=3.35x10^{-3}$ mA/cm^2 ve $V_{oc}=90$ mV'tur. CZTS ince filmin molar oranları Cu/(Zn+Sn)=0.92 ve Zn/Sn=1.5 şeklinde elde edilerek ve kalınlığı azaltılarak aynı zamanda In_2S_3 yarıiletkeninin uygun kalınlıkta elde ederek bu değerler önemli derecede iyileştirilmiş ve verimde gözle görülür

bir artışa neden olmuştur. J_{sc}=31.5x10^{-1} mA/cm^2, V_{oc}=457 mV değerindeki CZTS güneş hücresinin verimi η = % 0,88 olarak bulunmuştur.

5.2. Öneriler

Tüm katmanları çözelti yöntemiyle elde edilmiş Cam/ITO/TiO_2/In_2S_3/CZTS yapısındaki güneş hücresinin yapımı esasına dayanan bu tez çalışması sırasında karşılaştığımız sorunlar ve çözüm önerileri aşağıdaki gibidir.

1. Çözeltiye dayalı metodlarla elde edilen malzemenin özelliğini çözeltide kullanılan kimyasal tuzlar, çözücü olarak kullanılan asit ve bazlar önemli derecede etkilemektedir. Bundan dolayı malzeme seçimi çok önemlidir.
2. Çözeltini pH değeri malzemenin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Bundan dolayı üretilen ince filmlerin uygun pH değerinin saptanması gerekmektedir.
3. CZTS yarıiletkeni yüksek sıcaklıklarda kristallenen bir malzemedir. Yüksek verimli hücre elde etmek için yüksek sıcaklık prosesleri gerekmektedir. In_2S_3/CZTS p-n eklem bölgesi yüksek sıcaklıklarda taşıyıcı difüzyonundan dolayı bozulmaktadır. Bundan dolayı ters tip güneş hücrelerinde soğurucu malzeme en fazla 360 ^oC'de kristallendirilmektedir. Bu da güneş hücresi verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Ters tip güneş hücrelerinde düşük sıcaklıkta yüksek tanecik boyutuna sahip soğurucu malzemeler üzerine yoğunlaşılmalıdır. Bu tür bir malzemenin keşfi ters tip güneş hücresinin geleceği bakımından çok önemlidir.
4. Bu tez çalışmasında zehirli ve pahalı (Ga, Se) elementlerden yararlanılmamıştır. İndiyum elementinin dünyada rezerv sorunu bulunmaktadır ve pahalı bir malzemedir. Sonraki çalışmalarda indiyum içermeyen tamamı doğada bol bulunan elementlerden elde edilen güneş hücreleri üretilebilir.

KAYNAKLAR

ABERMANN, S., 2013. Non-vacuum Processed Next Generation Thin Film Photovoltaics: Toward Marketable Efficiency and Production of CZTS Based Solar Cells. Solar Energy, 94:37-70.

AGAWANE, G.L., SHIN, S.W., VANALAKAR, S.A., SURYAWANSHI, M.P., MOHOLKAR, A.V., YUN, J.H., GWAK, J., KIM, J.H., 2015. Synthesis of Simple, Low-cost and Benign Sol-gel Cu_2ZnSnS_4 Thin Films: Influence of Different Annealing Atmospheres. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26:1900-1907.

ALAM, M.J., CAMERON, D.C., 2002. Preparation and Characterization of TiO_2 Thin Films by Sol-gel Method. Journaol of Sol-gel Sciences and Technology, 25:137-145.

ASLAN, A., TUMBUL, A., F., GÖKTAŞ, BUDAKOĞLU, R., MUTLU, İ.H., 2016. Growth of ZnO Nanorod Arrays by One Step-Sol-gel Process. Journaol of Sol-gel Sciences and Technology, 80:389-395.

ASLAN, F., 2011. Sol-Jel Metodu ile Polikristal Heteroeklem Güneş Pili Üretilmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Şanlıurfa, 118s.

ASLAN, F., GÖKTAŞ, A., TUMBUL, A., 2016. Influence of pH on Structural, Optical and Electrical Properties of Solution Processed Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Absorbers. Materials Science in Semiconductor Processing, 43:139-143.

ASLAN, F., TUMBUL, A., 2014. Non-vacumm Processed Cu_2ZnSnS_4 Films: Influence of Copper Precursor on Structure, Optical Morphological Properties. Journal of Alloys and Compounds, 612:1-4.

ASLAN, F., ZARBALİ, M. Z., YEŞİLATA, B., MUTLU, İ. H., 2013. Effect of Cu/In Ratio and annealing Temperature on Physical Properties of dip-coted $CuInS_2$ Thin Fiims. Materials Science in Semiconductors Processing, 16:138-142.

AYDOĞDU, Ş., 2014. Katıhal Fiziği, Nobel Yayın Dağıtım, 632s.

BEAURAIN, A., LUXEMBOURG, D., DUFOUR, C., KONCAR, V., CAPOEN, B., BOUAZAOUI, M., 2008. Effect of Annealing Temperature and Heat-treatment Duration on Electrical Properties of Sol-gel Derived Indium Tin Oxide Thin Films. Thin Solid Films, 516:4102-4106.

BIZARRO, M., RODIL, S., E., 2015. Physicochemical Characterization of Photocatalytic Materials. Photocatalytic Semiconductor, Springer, 289s.

BOZ, İ., 2016. Fotovoltaik Uygulamalar İçin Saydam İletken Oksit Film Üretimi ve Karakterizasyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 55s.

CAO, M., LI, L., ZHANG, B.L., HUANG, J., WANG, L.J., SHEN, Y., SUN, Y., JIANG, J.C., HU, G.J., 2013. One-step Deposition of Cu_2ZnSnS_4 Thin Film for Solar Cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 117:81-86.

CHATTARKI, A.N., KAMBLE, S.S., DESMUKH, L.P., 2012. Role of pH in Aqueous Alkalin Chemical Bath Deposition of Lead Sulfide Thin Film. Materials Letter, 67:39-41.

CHEN, Q., CHENG, S., ZHUANG, S., DOU, X., 2012. Cu_2ZnSnS_4 Solar Cell Prepared Entirely by Non-vacuum Process. Thin Solid Films, 520:6256-6261.

CMSM: Research Centre for Magnetic and Spintronic Materials, 305:0047, JAPAN.

COUTTS, T. J., PERKINS, J. D., GINLEY, D. S., 1999. Transparent Conducting Oxides: Status and Oppurtunities in Basic Research. National Renewable Energy Laboratory, Washington, ABD.

DAS, S., MANDAL, K.C., BHATTACHARYA, R.N., 2016. Earth-Abundant $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTSSe) Solar Cells. Semiconductors Materials for Solar Photovoltaic Cells, Springer Series in Materials Science 218.

DHANASEKAR, M., BHAT, S.V., 2017. Facile Synthesis of Cu_2ZnSnS_4 Absorber Layer For Thin Film Solar Cells Using A Highly Stable Precursor Solution. Applied Surface Science, 418:194-198.

EMRANI, A., VASEKAR, P., WESTGATE, C.R., 2013. Effect of Sulfurization Temperature on CZTS Thin Film Solar Cell Performances. Solar Energy, 98:335-340.

EROL, A., BALKAN, N., 2013. Yarıiletkenler ve Optoelektronik Uygulamaları, Seçkin Yayıncılık, 1:355s.

FOX, M., 2010. Optical properties of Solids. Oxford University Press, 389s.

FRIEDLMEIER, T.M., DITTRICH, H., SCHOCK, H.W., 1997. Proceedings of the 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds(ICTMC), Salford, (Unpublished), 345.s

GAO, C., LI, J., SHAN, Z., HUANG, F., SHEN, H., 2010. Preparation and Visible-light Photocatalytic Activity of In_2S_3/TiO_2 Composite. Materials Chemistry and Physics, 122:183-187.

GÖKTAŞ, A., 2013. II-IV Tabanlı Seyreltilmiş Magnetik Yarıiletken İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şanlıurfa, 191s.

GUO, Q., FORD, G.M., YANG, W.C., WALKER, B.C., STACH, E.A., HILLHOUSE, H.W., AGRAWAL, R., 2010. Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cell Using CZTS Nanocrystals. Journal of American Chem. Soc., 15;132(49):17834-6.

GÜNERİ, E., KARİPER, A., 2012. Optical Properties of Amorphous CuS Thin Films Deposited Chemically at Different pH Values. Journal of Alloys and Compounds, 516:20-26.

HAUG, F.J., 2001. Development of $Cu(In,Ga)Se_2$ Superstrate Thin Film Solar Cell. İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsü, Doktora Tezi, 99s.

HOSSEINI, A., 2016. Fabrication and İnvestigation of Extremely Thin CdTe Absorber Layer Solar Cell. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, Doktora Tezi, Ankara, 130s.

JOHN, T.T., BINI, S., KASHIWABA, Y., ABE, T., YASUHIRO, Y., KARTHA, C.S., VIJAYAKUMAR, K.P., 2003. Characterization of Spray Pyrolysed Indium Sulfide Thin Films. Semiconductor Science and Technology, 18:491-500

JOHN, T.T., MATHEW, M., KARTHA, C.S., VIJAYAKUMAR, K.P., ABE, T., KASHIWABA, Y., 2005. $CuInS_2/In_2S_3$ Thin Film Solar Cell Using Spray Pyrolysis Technique Having 9.5% Efficiency. Solar Energy Materials & Solar Cells, 89:27-36.

KATAGIRI , H., SASAGUCHI, N., HOSHINO, S., OHASHI, J., YOKOTA, T., 1997. Preparation and evaluation of Cu2ZnSnS4 thin films by sulfurization of E–B evaporated precursors. Solar Energy Materials & Solar Cells, 49:407–414.

KATAGIRI, H., JIMBO, K., 2011. Development of Rare Metal-free CZTS-based Thin Film solar Cells. IEEE Photovolt. Spec. Conference, 003516–003521.

KATAGIRI, H., JIMBO, K., MAW, W. S., OISHI, K., YAMAZAKI, M., ARAKI, H., TAKEUCHI, A., 2009. Development of CZTS-based Thin Film Solar Cells. Thin Solid Films, 517:2455-2460.

KIM, Y.S., TAI, W.P., 2007. Electrical and Optical Properties of Al-doped ZnO Thin Films by Sol-gel Process. Applied Surface Sciences, 253:4911-4916.

KITTEL, C., 1996. Introduction to Solid State Physics. Wiley & Sons, 646s.

KONG, L., LI, J., CHEN, G., ZHU, C., LIU, W., 2013. A Comparative Study of Thermal Annealing Effects Under Various Atmospheres on Nano-structured CdS Thin Films Prepared by CBD. Journal of Alloys and Compounds, 573:112-117.

LEE, D., YONG, K., 2014. Solution-Processed Cu_2ZnSnS_4 Superstrate Solar Cell Using Vertically Aligned ZnO Nanorods. Nanotechnology, 25:065401:8pp.

LEE, K.E., WANG, M., KIM, E.J., HAHN, S.H., 2009. Structural, Electrical and Optical Properties of Sol-gel AZO Thin Films. Current Applied Physics, 9:683-687.

LEE, T. D., EBONG, A.U., 2017. A Rewiev of Thin Film Solar Cell Technologies and Challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 70:1286-1297.

LIU, Y., XU, J., YANG, Y., XIE, Z., 2016. Effect of Copper Content on Properties of CZTS Thin Films Grown on Flexible Substrate. Superlattices and Microstructures, 100:1283-1290.

LOKHANDE, C.D., ENNAOUI, A., PATIL, P.S., GIERSIG, M., DIESNER, K., MULLER, M., TRIBUTSCH, H., 1999. Chemical Bath Deposition of Indium Sulphide Thin Films: Preparation and Characterization. Thin Solid Films, 340:18-23.

LONG, B., CHENG, S., LAI, Y., ZHOU, H., YU, J., ZHENG, Q., 2014. Effect of Sulfurization Temperature on Phases and Opto-Electrical Properties of Cu_2ZnSnS_4 Films Prepared by Sol-Gel Deposition. Thin Solid Films, 573:117-121.

LOREDO, S.L., MENDEZ, Y.P., RODRIGUEZ, M.C., FERNANDEZ, S.M., GALLEGOS, A.A., DIMAS, A.V., GARCIA, T.H., 2014. Indium Sulfide Thin Films as Window Layer in Chemically Deposited Solar Cells. Thin Solid Films, 550:110-113.

LUQUE, A., HEGEDUS, S., 2003. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, USA, 1179s.

MAEDA, K., TANAKA, K., FUKUI, Y., UCHIKI, H., 2011. Influence of H_2S Concentration on the Properties of Cu_2ZnSnS_4 Thin Films and Solar Cells

Prepared by Sol-Gel Sulfurization. Solar Energy Materials & Solar Cells, 95:2855-2860.

MAJUMDER, S.B., JAIN, M., DOBAL, P.S., KATIYAR, R.S., 2003. Investigation on Solution Derived Aluminium doped Zinc Oxide Thin Films. Materials Science & Engineering, 103:16-25.

MALERBA, C., BICCARI, F., RICARDO, C.L.A., VALENTINI, M., CHIERCHIA, R., MULLER, M., SANTONI, A., ESPOSITO, E., MANGIAPANE, P., SCARDI, P., MITTIGA, A., 2014. CZTS Stoichiometry Effect on the Band Gap Energy. Journal of Alloys and Compounds, 582:

MARQUES, A.C., 2007. Sol-gel Process: An Owerview. Lehigh University.

MUGHAL, M.A., ENGELKEN, R., SHARMA, R., 2015 Progress in Indium(III) Sulfide(In_2S_3) Buffer Layer Deposition Techniques for CIS, CIGS and CdTe-based Thin Film Solar Cells. Solar Energy, 120:131-146.

NAKADA T. KUME, T., MISE, T., KUNIOKA, A., 1998. Superstrate Type Cu(In,Ga)Se2 Thin Film Solar Cell with ZnO Buffer Layers. Japan J. Appl. Phys, 37:499-501.

NAKADA, T., KUME, T., KUNIOKA, A., 1996. Superstrate-type $CuInSe_2$ Thin Film Solar Cells With Selenide Buffer Layers. IEEE, 25th PVSC, Washington, D.C.

NASR, T.B., KAMOUN, N., KANZARI, M., BENNACEUR, R., 2006. Effect of pH on the Properties of ZnS Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition. Thin Solid Films, 500:4-8.

PAN, H.L., YAO, B., YANG, T., XU, Y., ZHANG, B.Y., LIU, W.W., SHEN, D.Z., 2010. Electrical Properties and Stability of p-type ZnO Film Enhanced by Alloying with S and Heavy Doping of Cu. Applied Physics Letters, 79:142101.

POORTMANS, J., ARKHIPOV, V., 2007. Thin Film Solar Cells. Wiley, 471s.

PRABHAKAR, T., JAMPANA, N., 2011. Effet of Sodium Diffusion on the Structural and Electrical Properties of Cu_2ZnSnS_4 Thin Films. Energy Materials & Solar Cells, 95:1001-1004.

PRAMOD, N.G., PANDEY, S.N., 2014. Influence of Sb Doping on Structural, Optical, Electrical and Acetone Sensing Properties of In_2O_3 Thin Films. Ceramics International, 40:3661-3468.

RAMIREZ, E.A., RAMIREZ, A., GORDILLO, G., 2017. Cu_2ZnSnS_4 Films Grown in One-step Process by Spray pyrolysis with Improved Properties. Materials Science in Semiconductor Processing, 67:110-117.

RYDZEK, M., REIDINGER, M., SCHUSTER, M.A., MANARA, J., 2011. Comparative Study of Sol-gel Derived Tin Doped Indium and Aluminum Doped Zinc-oxide Coatings for Electrical Conducting and Low-emitting Surface. Progress in Organic Coatings, 70:396-375.

SAGLAM, M., GÜZELDİR, B., 2016. Time-dependent of Characteristics of Cu/CuS/n-GaAs/In Structure Produced by SILAR Method. Materials Research Bullettin, 81:55-62.

SAKAI, N., HIRIO, H., SUGIMOTO, H., 2011. Development of Cd-Free Buffer Layer For Cu_2ZnSnS_4 Thin-Film Solar Cells. IEEE, 978-1-4244-9965-6/11.

SALOME, P.M.P., KELLER, J., TORNDAHL, T., TEIXEIRA, J., NICOARA, N., ANDRADE, R.R., STROPPA, D.G., GONZALEZ, J.C., EDOFF, M., LEITAO, J.P., SADEWASSER, W., 2017. CdS and $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ Buffer

Layers for CIGS Solar Cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 159:272-281.

SCHOKLEY, W., QUEISSER, H. J., 1961. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics, 32:510-519.

SCHURR, R., HOLZING, A., JOST, S., HOCK, R., VOB, T., SCHULZE, J., KIRBS, A., ENNAOUI, A., LUX-STEINER, M., WEBER, A., KOTSCHAU, I., SCHOCK, H.W., 2009. The Crysallisation of Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Solar Cell Absorbers from Co-Electroplated Cu-Zn-Sn Precursors. Thin Solid Films, 517:2465-2468.

SENGUPTA, J., SAHOO, R.K., BARDHAN, K.K., MUKERJEE, C.D., 2011. Influence of Annealing Temperature on the Structural, Topographical and Optical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films. Materials Letters, 65:2572-2574.

SEO, D., LIM, S., 2013. Effect of Sulfur and Copper Amounts in Sol-Gel Precursor Solution on the Growth, Crystal Properties and Optical Properties of Cu_2ZnSnS_4 Thin Films, J. Mater Sci: Mater Electron, 24:3756-3763.

SERWAY, R.A. 1986. Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics. Saunders Golden Sunburst Series, 1444s.

SUBHASH C., DHAKA M.S., 2016. Influence of Thickness on Physical Properties of Vacuum Evaporated polly-Crystalline CdTe Thin Fims for Solar Cell Applications. Physica, 76:52-59.

SUN, Y., ZHANG, Y., WANG, H., XİE, M., ZONG, K., ZHENG, H., SHU, Y., LIU, J., YAN, H., ZHU, M., LAU, W., 2013. Novel Non-hydrazine Solution Processing of Earth-abundant $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Absorbers for Thin Film Solar Cells. Journal of Materials Chemistry, 1:6880-6887.

SURYAWANSHI, M.P., AGAWANE, G.L., BHOSALE, S.M., SHIN, S.W., PATIL, P.S., KIM, J.H., MOHOLKAR, A.V., 2013. CZTS Based Thin Film Solar Cells: A Status Rewiev. Materials Technology: Advanced Performance Materials, 28:1-2, 98-109.

SZE, S. M., 2001. Semiconductor Devices: Physics and Technology, Wiley & Sons, 564s.

TANAKA, K., FUKUI, Y., MORITAKE, N., UCHIKI, H., 2011. Chemical Composition Dependence of Morphological and Optical Properties of Cu_2ZnSnS_4 Thin Films Deposited by Sol-Gel Sulfurization and Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Solar Cell Efficiency. Solar Energy Materials & Solar Cells, 95:838-842.

TANAKA, K., MORITAKE, N., UCHIKI, H., 2007. Preparation of Cu_2ZnSnS_4 Thin Films by Sulfurizing Sol-Gel Deposited Precursors. Solar Energy Materials & Solar Cells, 91:1199-1201.

TANAKA, K., OONUKI, M., MORITAKE, N., UCHIKI, H., 2009. Cu_2ZnSnS_4 Film Solar Cells Prepared by Non-vacuum Processing. Solar Energy Materials & Solar Cells, 93:583-587.

TANAKA, T., YOSHIDA, A., SAIKI, D., SAITO, K., GUO, Q., NISHIO, M., YAMAGUCHI, T., 2010. Influence of Composition Ratio on Properties of Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Fabricated by Co-evaporation. Thin Solid Films, 518:29-33.

TANG, C. L., 2005. Fundamentals of Quantum Mechanics for Solid State electronics and optics. Cambridge University press, 208s.

TAUC, J., 1974. Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenium Press, New York.
UMNUAY, P.V., CHANG, C.H., 2013. Growth Kinetics of Copper Sulfide Thin Films by Chemical Bath Deposition. ESC Journal of Solid State Science and Technology, 2:120-129.
URL-1, www.utdallas.edu (Erişim Tarihi: 01.12.2017)
URL-2, www.nanokon.yildiz.edu.tr (Erişim Tarihi: 01.06.2017)
URL-3, http://www.houstonem.com/eds.html (Erişim Tarihi: 12.11.2017)
URL-4, http://www.four-point-probes.com/ (Erişim Tarihi: 22.10.2017)
VOIGT, M., KLAUMUNZER, M., THIEM, H., PEUKERT, W., 2010. Detailed Analysis of the Growth Kinetics ZnO Nanorods in Methanol. The Journal of Physical Chemistry, 114:6243-6249.
WANG, C.L., WANG, C.C., REEJA-JAYAN, B., MANTHİRAM, A., 2013. Low-cost $Mo(S,Se)_2$-free Superstrate-type Solar Cell Fabricated with Tunable Band Gap $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)_4$ Nanocrytal-based Ink and the Effect of Sulfurization. RSC Advanced 3:19946.
WANG, K., 2013. Laser based fabrication of graphene. Institute for Nanotechnology University of Twente, Enschede, The Netherlan.
WANG, R.X., BELING, C.D., FUNG, S., DJURISIC, A.B., LING, C.C., KWONG, C., LI, S., 2005. Influence of Annealing Temperature and Environment on the Properties of Indium Tin Oxide Thin Films. Journal of Physics D: Applied Physics, 38:200-2005.
WANG, W., WINKLER, M. T., GUNAWAN, O., GÖKMEN, T., TODOROV, T. K., ZHU, Y., MITZI, D. B., 2013. Advanced Energy Materials, 1-5.
WERNER, M., 2016. Solution-Processed $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Absorbers for Thin Film Solar Cells. Zurih Üniversitesi, Doktora Tezi, 107s.
YACOBI, B. G., 2003. Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles. Secaucus, NJ, Kluwer Academic Publishers, USA, 119s.
YEH, M.Y., LEE, C.C., WUU, D.S., 2009. Influences of synthesizing temperatures on the properties of Cu_2ZnSnS_4 prepared by sol-gel spin-coated deposition. Journal of Sol-gel Science and Technology, 52:65-68.
YU, J., ZHAO, X., ZHAO, Q., 2000. Effect of Surface Structure on Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-gel Method. Thin Solid Films, 379:7-14.
ZAGHI, A. E., BUFFIERE, M., BRAMMERTZ, G., LENAERS N., MEURIS M., POORTMANS J., VLEUG ELS J., 2014. Selenization of Printed Cu-In-Se Alloy Nanopowder. Thin Solid Films, 582:18-22.
ZARBALIYEV, M.Z., MUTLU, I.H., ASLAN, F., 2011. Preparation and Characterization of In_2S_3 Semiconductor Thin Film Using the Sol-gel Method. Journaol of Sol-gel Sciences and Technology, 59:153-157.
ZHANG, Y., SUN, Y., WANG, H., YAN, H., 2016. A Facile Non-vacuum Based $Cu_2ZnSnSe_4$ Superstrate Solar Cell with 2.44% Device Efficiency. Physica Status Solidi, 213:1324-1328.
ZHOU, H., HSU, W.C., DUAN, H.S., BOB, B., YANG, W., SONG, T.B., HSU, C.J., YANG, Y., 2013. CZTS Nanocrystals: A Promising Approach For Next Generation Thin Film Photovoltaics. Energy & Environmental Science, 6-2822.

ZHOU, L., HU, X., WU, S., 2013. Effects of Deposition Temperature on the Performance of CdS Films with Chemical Bath Deposition. Surface & Coatings Technology, 228:171-174.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:** Ahmet TUMBUL
Uyruğu	**:** Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi	**:** 02.08.1986
Telefon	**:** 0544 689 11 52
Fax	**:**
E-mail	**:** atumbul@harran.edu.tr

EĞİTİM

Derece	**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	**:** Şanlıurfa Lisesi Haliliye Şanlıurfa	2005
Üniversite	**:** İnönü Üniversitesi Fen-Edeb. Fak. Fizik Böl. Malatya	2009
Yüksek Lisans	**:** Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Fizik ABD	2012

İŞ DENEYİMİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2011-2012	Harran Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2014-……	Harran Üniversitesi	Uzman

UZMANLIK ALANI Katıhal Fiziği

YABANCI DİLLER İngilizce

YAYINLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

Doktora tezinden üretilen yayınlar

ASLAN, F. TUMBUL, A., 2014. Non-vacuum processed Cu_2ZnSnS_4 thin films: Influence of copper precursor on structural, optical and morphological properties. Journal of Alloys and Compounds, 612:1-4

ASLAN, F., GOKTAS, A., TUMBUL, A., Influence of pH on structural, optical and electrical properties of solution processed Cu_2ZnSnS_4 thin film absorbers. Materials Science in Semiconductor Processing, 43:139-143

Diğer yayınlar

GOKTAS, A., ASLAN, F., TUMBUL, A., 2015. Nanostructured Cu-doped ZnS polycrystalline thin films produced by a wet chemical route: The influence of Cu doping and film thickness on the structural, optical and electrical properties. Journal of Sol-Gel Science and Technology, DOI 10.1007/s10971-015-3674-8

GOKTAS, A., TUMBUL, A., ASLAN, F., 2016. Grain size-induced structural, magnetic and magnetoresistance properties of $Nd_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ nanocrystalline thin films. Journal of Sol-Gel Science and Technology, DOI 10.1007/s10971-016-3960-0

ASLAN, F., TUMBUL, A., GOKTAS, A., BUDAKOGLU, R., MUTLU, I.H., Growth of ZnO nanorod arrays by one-step sol-gel process. Journal of Sol-Gel Science and Technology, DOI 10.1007/s10971-016-4131-z

GOKTAS, A., ASLAN, F., TUMBUL, A., GUNDUZ, S.H., Tuning of structural, optical and dielectrics constants by various transition metal doping in ZnO:TM (TM: Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study. Creamics International, 43:704-713.