T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SnS TABANLI HETEROEKLEM YAPILARIN HAZIRLANMASI, GÜNEŞ HÜCRESİ VE FOTOSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hamit ÖZTÜRK

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
1. GİRİŞ 1
1.1. SnS Tabanlı İnce Film Güneş Pilleri ve Literatür Taraması 3
2. KURAMSAL TEMELLER 8
2.1. Bir Kristaldeki Enerji Bandları 9
2.2. Katkısız Yarıiletkenler 11
2.3. Katkılı Yarıiletkenler 12
2.4. Bir Kristalde Elektronun Etkin Kütlesi ve Mobilite 15
2.5. Sürüklenme Akımı 17
2.6. Hall Olayı 18
2.7. Difüzyon Akımı 20
2.8. p-n Eklemi 22
2.9. Ters ve Doğru Besleme 24
2.10. Heteroeklem Yapılar ve Band Hizalaması 26
2.11. Yarıiletken Malzemenin Işık ile Etkileşimi 27
2.12. Güneş Pilinde Verim 30
2.13. Verimi Etkileyen Kayıplar 33
2.14. İnce Film Güneş Pilleri 34
2.15. SnS Tabanlı İnce Film Güneş Pilleri 35
3. MATERYAL ve YÖNTEM 39
3.1. Güneş hücresi katmanlarının üretimi 39
3.1.1. SnS tozunun üretimi 39
3.1.2. Saydam iletken oksit (ITO) katmanı üretimi 40
3.1.3. Molibden ince filminin üretimi 43
3.1.4. CdS katmanının üretimi 45
3.1.5. SnS ince film katmanı üretimi 46
3.1.6. İnce film güneş hücresi ve fotosensör üretimi 47
3.2. Karakterizasyon 49
3.2.1. Termal analizler (TGA-DTG) 49
3.2.2. X-Işını kırınım analizi (XRD) 50
3.2.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ölçümleri 51
3.2.4. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) 52
3.2.5. Raman spektroskopisi 52
3.2.6. İnce filmlerin optik özellikleri 54
3.2.7. İnce filmlerin elektriksel özellikleri 55
3.2.8. Akım gerilim karakteristiği 56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 57
4.1. Giriş 57
4.2. SnS Tozunun Yapısal Özellikleri 57
4.2.1. SnS tozunun XRD sonucu 57
4.2.2. Üretilen SnS tozunun termal analizleri 58
4.3. Saydam iletken oksit ITO ince filminin üretim ve analizleri 59

4.3.1. ITO ince filmlerin optik ölçümleri 60
4.3.2. ITO ince filmlerin Hall ölçüm sonuçları 62
4.4. n-tipi CdS katmanının karakterizasyonu 63
4.4.1. n-tipi CdS katmanının XRD analizi 63
4.4.2. n-tipi CdS katmanının Hall ölçümü 64
4.4.3. n-tipi CdS katmanının optik ölçümleri 65
4.5. p-SnS İnce Filmlerin Analizleri 66
4.5.1. p-SnS ince filmlerin XRD analizleri 67
4.5.2. p-SnS ince filmlerin Raman spektroskopi analizleri 75
4.5.3. p-SnS ince filmlerin SEM görüntü analizleri 78
4.5.4. p-SnS ince filmlerin EDX analizleri 81
4.5.5. p-SnS ince filmlerin optiksel analizleri 83
4.5.6. p-SnS ince filmlerin elektriksel özellikleri 85
4.6. SnS Filmlerin Güneş Hücresi ve Fotosensör Özellikleri 86
4.6.1. Ters tip (superstrate) güneş hücreleri 86
4.6.2. Fotosensör özellikler 89
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 93
5.1. Sonuçlar 93
5.2. Öneriler 94
KAYNAKLAR 96
ÖZGEÇMİŞ ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

ÖZET

Doktora Tezi

SnS TABANLI HETEROEKLEM YAPILARIN HAZIRLANMASI, GÜNEŞ HÜCRESİ VE FOTOSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hamit ÖZTÜRK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat ASLAN
Yıl: 2022, Sayfa: 106

Bu tez çalışmasında, p tipi yarıiletken özellik gösteren SnS tozunun, literatürde yer alan üretim tekniklerine göre nispeten daha düşük sıcaklıklarda farklı bir toz hazırlama yöntemiyle elde edilebileceği gösterildi. Laboratuvar ortamında sentezlenen SnS tozundan, termal buharlaştırma ile molibden kaplı ve kaplanmamış cam altlıklar üzerine büyütülerek SnS ince filmler üretildi. Molibden kaplı altlık üzerinde hazırlanan filmlerin kristalleşmelerinin amorf yapıdaki cam altlığa göre daha iyi olduğu görüldü. XRD ve Raman ölçümlerine göre her iki altlık üzerinde büyütülen ince filmler SnS_2 ve Sn_2S_3 gibi yabancı fazları içermediği görüldü. Numunelerin optik analizleri sonucunda, 700 nm dalga boyunda ~ 8 x 10^4 cm^{-1}'i aşan yüksek bir soğurma katsayısına sahip olduğu görüldü. Ayrıca, optik ve elektriksel ölçümler, SnS ince filmlerinin p-tipi yarıiletkenlik sergilediğini ve heteroeklem güneş pillerinde ve ~ 1.5 eV' lik istenen bir yasak bant aralığına sahip kendi gücüyle çalışan fotodedektörlerde kullanılabileceğini göstermektedir. Ag/SnS/CdS/ITO/cam yapılı güneş pili için 1.5 mA/cm^2 kısa devre akım yoğunluğu, 113 mV açık devre voltajı ve % 0.05 verim elde edildi. Hazırlanan kendinden beslemeli Ag/SnS/CdS/ITO/cam yapılı fotodedektörün açık/kapalı akım oranı, besleme olmaksızın ~ 28316 kadar yüksek olduğu ölçüldü. Öte yandan, kendinden beslemeli fotodetektör cihazının spesifik tespit (*D*) değerinin, substrat sıcaklığı ayarlanarak 1.2 x 10^8 ve 1.2 x 10^{11} Jones arasında ayarlanabileceği gösterildi. Besleme olmaksızın 15 mA/W kadar yüksek bir foto yanıt (*R*) elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: SnS, İnce film güneş pili, Termal buharlaşma, Magnetron saçtırma, Kendinden beslemeli fotosensör

ABSTRACT

PhD Thesis

PREPARATION OF SnS BASED HETEROJUNCTION STRUCTURES, INVESTIGATION OF SOLAR CELL AND PHOTOSENSOR PROPERTIES

Hamit ÖZTÜRK

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

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat ASLAN
Year: 2022, Pages: 106

In this thesis, it has been shown that SnS powder, which has p-type semiconductor properties, can be prepared with a different powder preparation method at relatively low temperatures compared to the production techniques in the literature. SnS thin films were produced from SnS powder synthesized in the laboratory, by thermal evaporation, by growing on molybdenum-coated and uncoated glass substrates. It was observed that the crystallization of the films prepared on the molybdenum-coated substrate was better than the amorphous glass substrate. According to XRD and Raman measurements, thin films grown on both substrates did not contain foreign phases such as SnS_2 and Sn_2S_3. Optical examination of the samples showed it to have a high absorption coefficient exceeding ~8 x 10^4 cm^{-1} at a wavelength of 700 nm. Furthermore, optical and electrical measurements show that SnS thin films exhibit p-type conductivity and can be used in heterojunction solar cells and self-powered photodetectors with a desired band gap of ~1.5 eV. 1.5 mA/cm2 short circuit current density, 113 mV open circuit voltage and 0.05% efficiency were obtained for Ag/SnS/CdS/ITO/glass structured solar cell. The on/off current ratio of the prepared self-powered Ag/SnS/CdS/ITO/glass-structured photodetector is as high as ~28316 at zero bias. On the other hand, it has been shown that the dedectivity of the self-powered photodetector device can be adjusted between 1.2 x 10^8 and 1.2 x 10^{11} Jones by adjusting the substrate temperature. A responsivity value as high as 15 mA/W was obtained at zero bias.

KEY WORDS: SnS, Thin film solar cell, Thermal evaporation, Magnetron sputter, Self-powered photosensor

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımda desteğini her an hissetiğim, bilgi ve tecrübeleriyle her an yanımda olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ferhat ASLAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında beni yönlendiren ve tecrübe paylaşımı yapan HÜBTAM müdürü sayın Prof. Dr. Ahmet KILIÇ' a ve Harran Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Abdullah GÖKTAŞ' a teşekkür ederim.

Harran Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi hocalarıma ve Prof. Dr. Maharram Zarbali' ye teşekkür ederim.

Harran Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Laboratuvarı' nda tecrübeleriyle destek olan sayın Doç. Dr. Ahmet TUMBUL ve öğretim görevlisi Ferit ARSLAN' a teşekkür ederim.

Harran Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına verdikleri analiz hizmetlerinden dolayı teşekkür ederim.

Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına ilgi ve alakalarından dolayı teşekkür ederim.

Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Haluk KORALAY hocama termal ölçümler ile ilgili verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarımda sabır ve anlayışla her an yanımda olan babam ve eşim başta olmak üzere tüm aileme teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. (a), (b) metal, (c) yalıtkan ve (d) yarıiletken enerji bant diyagramı 10
Şekil 2. 2. Silisyumun fosfor atomu ile katkılanması şematik gösterimi 13
Şekil 2. 3. Silisyumun bor atomu ile katkılanması şematik gösterimi 14
Şekil 2. 4. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde Hall olayı şematik gösterimi 18
Şekil 2. 5. Termal dengedeki bir p-n eklemin enerji band diyagramı 22
Şekil 2. 6. p-n eklem, elektrik alan ve yüklü taşıyıcılara etkiyen kuvvetler 23
Şekil 2. 7. Bir p-n eklem bölgesi ve enerji-band diyagramı, (a) dış voltaj uygulanmaksızın, (b) ters besleme, (c) doğru besleme 25
Şekil 2. 8. İki farklı yarıiletkenin enerji band diyagramları 26
Şekil 2. 9. Bir heteroeklemin enerji band diyagramı 27
Şekil 2. 10. Soğurma katsayısı α ve kalınlığı l olan yarıiletken malzemenin ışık ile etkileşimi sonucu gelen ve geçen ışık şiddetleri şematikgösterimi 28
Şekil 2. 11. Doğrudan geçişli (a) ve dolaylı geçişli (b) yarıiletken malzemeler 30
Şekil 2. 12. Güneş hücresine ait güç parametrelerinin şematik gösterimi ile karanlıkta (a) ve ışık altında (b) akım gerilim grafikleri 32
Şekil 2.13. Güneş hücresi eşdeğer devresi (a), seri direnç (b) ve şönt direcinin (c) değişimine bağlı olarak güneş hücresinin I-V grafiğine etkileri 33
Şekil 2. 14. Kalay ve kükürt elementlerinin oluşturduğu farklı Sn_xS_y bileşiklerinin ve SnS' ye ait farklı fazların oluşumuna Sıcaklık ve Sn/S birleşim miktarlarının etkisi 36
Şekil 2. 15. α-SnS (a) ve β-SnS (b) fazlarının kristal yapıları 37
Şekil 3. 1. SnS tozunun üretim aşamaları şematik gösterimi 39
Şekil 3. 2. (a) İçinde kalay ve kükürt bulunan cam tüpün vakum altında oksijen kaynağı ile ucunun kapatılması ve (b) ısıl işlem sonrası oluşmuş SnS tozu 40
Şekil 3. 3. (a) Oksijen plazma temizleme cihazı (b) cihazın iç kısmında numunelerin plazma ile temizlenme anı 41
Şekil 3. 4. ITO ve Molibden ince filmlerinin üretildiği magnetron sputter cihazı 42
Şekil 3. 5. Magnetron sputter cihaz yazılımının arayüzü 42
Şekil 3. 6. (a) Magnetron sputter cihazında ITO kaplama esnasındaki plazma (b) DC, RF ve puls-DC güç uygulanarak farklı sıcaklıklarda üretilen ITO kaplı camlar 43
Şekil 3. 7. (a) Magnetron sputter cihazında Molibden kaplama esnasındaki plazma (b) magnetron sputter cihazı ile cam altlık üzerine kaplanan molibden filmler 44
Şekil 3. 8. ITO üzerine CdS ince film kaplama süreci. (a) CdS çözeltisi, (b) hotplate ve (c) n-tipi CdS ince filmler 46
Şekil 3. 9. (a) Termal buharlaştırma cihazı (b) termal buharlaştırma cihazı ile kaplanmış SnS ince filmler 46
Şekil 3. 10. SnS tozu üretiminden SnS ince film üretimine kadar olan sürecin şematik gösterimi 48
Şekil 3. 11. (a) Bu çalışmada üretimi gerçekleştirilecek cihazın şematik gösterimi (b) üretilen cihazın kesit SEM görüntüsü 48
Şekil 3. 12. Rigaku Ultima III X-ışını difraktometre cihazı 51
Şekil 3. 13. Zeiss Evo50 SEM cihazı 52
Şekil 3. 14. Optik ölçümlerin yapıldığı Perkin Elmer 45 uV-Vis spektro-fotometre cihazı 55
Şekil 4. 1. Üretilen SnS tozunun XRD grafiği 58
Şekil 4. 2. SnS tozunun termogravimetrik TGA ve DTG analizleri 59
Şekil 4. 3. Farklı gaz karışım oranları ile üretilmiş ITO kaplanan cam numuneler 60
Şekil 4. 4. ITO ince filmlerin geçirgenlik grafikleri 61
Şekil 4. 5. ITO ince filmlerin yasak band enerji değerleri 61

Şekil 4. 6. CdS ince filmine ait ısıl işlemin etkisini gösteren XRD grafiği 64
Şekil 4. 7. CdS ince filminin geçirgenlik grafiği 65
Şekil 4. 8. CdS ince filmlerin soğurma ve yasak band enerji aralığı grafikleri 66
Şekil 4. 9. (a) cam/SnS ince filmlerin XRD grafikleri (b) dar aralık XRD grafikleri 68
Şekil 4. 10. (a) cam/Mo/SnS numunelerinin XRD grafikleri (b) dar aralık XRD grafikleri 1 saat ısıl işlem görmüş SnS ince filmlerine aittir 69
Şekil 4. 11. Molibden üzerine kaplanan SnS ince filmlere ait 350 ^{o}C sabit sıcaklıkta farklı ısıl işlem sürelerinin etkisini gösteren XRD grafiği 70
Şekil 4. 12. SnS ince film yöneliminin şematik sunumu. (a) (040) piki nedeni ile b ekseni alttaşa dik yönelimli ve (b) (101) piki nedeniyle alttaş yüzeyine b ekseni paralel 72
Şekil 4. 13. (a) cam altlık üzerine kaplanan SnS ince filmlere ait Raman spektroskopisi ile (b) Molibden altlık üzerine kaplanan SnS ince filmlere ait Raman spektroskopisi 77
Şekil 4. 14. Cam altlık üzerine kaplanan SnS ince filmlerin SEM görüntüleri (a) 200-SnS, (b) 230-SnS, (c) 270-SnS, (d) 310-SnS, (e) 350-SnS 79
Şekil 4. 15. Molibden altlık üzerine kaplanan SnS ince filmlerin SEM görüntüleri (a) 200-Mo-SnS, (b) 230-Mo-SnS, (c) 270-Mo-SnS, (d) 310-Mo-SnS, (e) 350-Mo-SnS, (f) cam/Mo/SnS konfigürasyonunun kasitine ait SEM görüntüsü 80
Şekil 4. 16. 310-SnS numunesine ait EDX analizi grafiği 82
Şekil 4. 17. 350-Mo-SnS numunesine ait EDX analizi grafiği 82
Şekil 4. 18. Cam/SnS ince filmlerin dalgaboyu ile soğurma katsayısının değişimi grafiği 83
Şekil 4. 19. Cam/SnS ince filmlerin hesaplanan yasak enerji bant aralıkları 84
Şekil 4. 20. Güneş pillerinin aydınlık ve karanlık koşullar altında akım gerilim (I-V) karakteristikleri 88
Şekil 4. 21. Fotosensör cihazlarının akım-zaman grafikleri. Farklı alttaş sıcaklıklarına göre: (a) 200-SnS, (b) 230-SnS, (c) 270-SnS, (d) 310-SnS, (e) 350-SnS ve (f) fotosensörlerin foto yanıt ile spesifik tespit özelliklerinin sıcaklıkla değişimi 91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. 75 W güç uygulanarak üretilen ITO ince filmlerin yasak band enerji aralıkları 62
Çizelge 4.2. ITO ince filmlerinin Hall ölçüm sonuçları 62
Çizelge 4.3. CdS' ye ait oda sıcaklığında gerçekleştirilen Hall ölçüm sonuçları 65
Çizelge 4.4. SnS ince filmlerin örgü parametreleri, birim hücre hacimleri ve yönelim dereceleri 73
Çizelge 4.5. SnS ince filmlerin tanecik boyutları ve ilgili XRD parametreleri 74
Çizelge 4.6. SnS ince filmlerin EDX sonuçları 81
Çizelge 4.7. Cam/SnS ince filmlerin bazı elektriksel ve optik ölçüm sonuçları 85
Çizelge 4.8. Fotosensöre ait karaktersitik bazı ölçüm değerleri ve literatür kıyaslaması 92

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

B	Manyetik Alan Şiddeti
D	Spesifik Tespit
E	Elektrik Alan
E_c	İletkenlik Bandı Enerji Seviyesi
E_F	Fermi Enerji Seviyesi
E_g	Band Aralığı
E_i	Katkısız Yarıiletkenin Fermi Seviyesi
E_v	Değerlik Bandı Enerji Seviyesi
FF	Doluluk Faktörü
F_n	Elektron Akısı
F_p	Hol Akısı
IL	Güneş Pili Akımı
I_m	Maksimum Akım
I_{ph}	Fotoakım
I_s	Diyot Doyma Akımı
I_{sc}	Kısa Devre Akımı
J_n	Elektron Sürüklenme Akım Yoğunluğu
J_p	Hol Sürüklenme Akım Yoğunluğu
k_B	Bolztman Sabiti
m^*	Etkin Kütle
n	Elektron Yoğunluğu
N_A	Alıcıların yoğunluğu
N_c	İletkenlik Bandındaki Durum Yoğunluğu
N_D	Verici Yoğunluğu
n_i	Saf Taşıyıcı Yoğunluğu
N_v	Değerlik Bandındaki Durum Yoğunluğu
p	Boşluk Yoğunluğu
P_m	Maksimum Güç
R	Foto Yanıt
R_H	Hall Katsayısı
R_s	Seri Direnç
S	Foto Hassasiyet
U_T	Termal Voltaj
V_a	Doğru Besleme Voltajı
V_{bi}	Built-in Potansiyeli
V_{dn}	Elektronların Ortalama Sürüklenme Hızı
V_{dp}	Hollerin Ortalama Sürüklenme Hızı
V_H	Hall Voltajı
V_m	Maksimum Voltaj
V_n	Sürüklenme Hızı
V_{oc}	Açık Devre Voltajı
V_R	Ters Besleme Voltajı
W	Tüketim Bölgesi Genişliği
α	Soğurma Katsayısı
η	Verimlilik
μ_n	Elektron Mobilitesi
μ_p	Boşlukların Mobilitesi
ρ	Özdirenç

σ	İletkenlik
χ	Afinite
Ψ_n	n-Tipi Bölgesindeki Elektrostatik Potansiyel
Ψ_p	p-Tipi Bölgesindeki Elektrostatik Potansiyel
τ_n	Durulma Zamanı

1. GİRİŞ

Dünyada ihtiyaç duyulan enerjinin çoğu kömür, doğal gaz ve petrol dahil olmak üzere fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu kaynaklar, ne kadar bol olursa olsun, sınırsız değildir. Yakın gelecekte fosil yakıtlar tükenecektir. Çeşitli akademik çalışma ve raporlar 2035 yılına kadar enerji talebinin %30' un üzerinde artacağını (Sorrel ve ark., 2010) ve yine benzer şekilde ABD Enerji Bilgi İdaresi (EIA)' nin raporunda da, küresel enerji kullanımının hızla arttığı ve küresel enerji tüketiminin yaklaşık 19,2 TW-yıldan 2040' ta 24,6 TW-yıla çıkacağı belirtilmiştir (ITRPV 2018). Bununla beraber fosil yakıtların ekosisteme, iklim değişikliğine ve dolayısıyla küresel ısınmaya sebep olan olumsuz etkileri vardır. Fosil yakıtların kullanımıyla ilgili bu gibi doğal sorunlar, insanlığı gelecekteki enerji arzını sağlamak için yeni, daha sürdürülebilir, uzun vadeli ve çevre dostu enerji çözümleri aramaya zorlamaktadır (Kemell ve ark., 2005).

Çevre açısından bir tehdit olan atmosferdeki sürekli artan karbondioksit miktarını azaltma, iklim değişikliğinden kaçınma, canlı ekosistemi ve biyoçeşitliliği tehdit eden unsurları ortadan kaldırmak adına en ideal çözüm, tüm insanlığın ihtiyaç duyduğu enerjinin temiz enerji kaynakları ile sağlanabilir hale getirilmesi bu noktada hayati öneme sahiptir. Kömür madenciliği, gaz sondajı ve hidroelektrik gibi enerji üretim yöntemlerinin tümü, özellikle çok çeşitli bitki ve hayvan türleri için doğal yaşam alanları olarak kalmış bölgeleri tehdit eder. Bu tür enerji üretiminin istilacı doğası, arazi üzerinde büyük ve kalıcı bir etkiye sahiptir. Bazen bu tehdit, insanlığın ortak mirası olan tarihi yerlere ve halihazırdaki mevcut yerleşim yerlerine kadar uzanabilir.

Güneş panelleri ise bahsi geçen tüm olumsuzluklara karşı ideal bir çözüm sunmaktadır. Güneş panellerinin birçok farklı yere kurulumu kolaydır. Çatılar, çok fazla güneş ışığı alma eğiliminde olduklarından ve panellerin herhangi bir engel olma durumu

olmadığından iyi bir alternatif kurulum alanlardır. Bununla birlikte, tarıma elverişsiz, çorak ve çöl gibi âtıl araziler de güneş panelleri için alternatif bir diğer kurulum alanlarıdır. Güneş panelleri üretim süreçlerinin bir kısmında karbon ayak izine sahip olmalarına rağmen, bu değer yine de diğer fosil kaynaklı enerji üretim yöntemlerinden düşüktür. Üretimi tamamlanıp güneşten gelen enerjiyi yakaladıklarında ve kullanılabilir enerjiye çevirdiklerinde ise hem karbon emisyonu üretmezler hem de bu süreç temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak hizmet etmeye devam eder (Perry ve ark., 2008).

Güneş panelleri fotovoltaik etki prensibine göre çalışan yarıiletken malzemelerdir ve güneşten gelen ışığı doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek doğru akım elde edilmesini sağlarlar. Günümüzde fotovoltaik pazarını domine eden silikon bazlı (birinci nesil güneş pilleri olarak adlandırılır) güneş panelleri bu pazarın yaklaşık %90' ını oluşturur (Fraunhofer, I. S. E. 2015). Ancak silikon bazlı güneş panelleri dolaylı geçiş band yapısına sahip olması ve üretimi esnasında yüksek enerji sarfiyatına ihtiyaç duyması gibi olumsuz yönleri bulunmaktadır. Bununla beraber, silikon bazlı fotovoltaiklerde, üretim aşamasında watt başına maliyeti düşürme amacı, verimlilik için yüksek saflıkta malzeme gerektirmesi gibi nedenlerden dolayı da kristal silikondan ince film teknolojisine geçişi tetiklemiştir. İnce film teknolojisinde daha az malzeme kullanılır ve büyük ölçekli üretim için uygun olan düşük işleme maliyeti ve hızlı üretim sunar. Bu nedenlerle ikinci nesil olarak sınıflandırılan ince film güneş pilleri yaklaşık son 20 yıldır önemli gelişmeler kaydetmiştir. İnce film güneş pilleri çok daha yüksek soğurma katsayısı sayesinde, silikon bazlı güneş pillerinde kullanılan malzemenin yalnızca %1' ini kullanarak ışığı verimli bir şekilde emebilir. Bu durum güneş pillerinin üretimi söz konusu olduğunda, Si tabanlı fotovoltaiklere göre bir maliyet avantajı sağlar (Aslan, 2011).

İnce film güneş pillerine bakıldığında ise; özellikle bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) ve kadmiyum tellür (CdTe) gibi kalkojenit bazlı ince filmler, In ve Te gibi maliyeti artıran nadir elementleri içerirler. Ayrıca, Cd ve Se' nin toksik olması da ayrı bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla dünyanın enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılamak için bu malzemelerin gelecekleri, bileşimlerindeki toksik

veya nadir elementlerle sınırlı görünmektedir. Bu nedenle, düşük maliyetli, bol miktarda bulunan ve toksik olmayan alternatif ince film fotovoltaik malzemeleri aramak önemlidir. İnce film güneş pillerinde, tedarik ve toksisite sorunları göz önüne alındığında, kalay-monosülfid (SnS), uygun bant aralığı, yüksek absorpsiyon katsayısı ve yalnızca bol ve toksik olmayan elementlerin (kalay ve kükürt) ikili bileşimi nedeniyle özellikle güneş pili uygulamaları için umut verici alternatif bir yarı iletken malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca SnS' nin ikili yapısı, CZTS gibi bazı diğer yaygın üçlü veya dörtlü ince film malzemelere kıyasla faz karmaşıklığını da önemli ölçüde azaltır.

Kalay sülfür' ün de aralarında yer aldığı yarı iletken metal kalkojenitler (metal = Ge, Sn, Pb; kalkojen = S, Se), güneş pili uygulamalarının yanı sıra yeni nesil optoelektronik, sistemlerindeki potansiyel uygulamaları sayesinde günümüzde büyük ilgi görmektedir. Bu malzemeler süper kapasitörler, organik-inorganik hibrit fotodetektör, Li-iyon pillerin anot kısımları ve esnek heteroeklem cihazlarındaki çeşitli uygulamaları literatürde yer almaktadır (Barman ve ark., 2019; Cai ve ark., 2012; Patel ve ark., 2017)

Bu tez çalışmasında SnS' nin p-tipi soğurucu katman olarak kullanımı ile hem güneş pili hem de foto sensör cihazlarının üretim ve optimizasyon süreçlerine bağlı karakterizasyonu da ayrıca çalışılmıştır. Literatürde kendinden beslemeli görünür bölge fotosensör veya foton dedektörü (self-powered photodedector) olarak geçen cihaz özellikle hava kirliliği izleme ve tespit sistemlerinde kullanım alanına sahiptir (Raadik ve ark., 2013).

1.1. SnS Tabanlı İnce Film Güneş Pilleri ve Literatür Taraması

SnS ile ilgili ilk çalışmalar, kurşun sülfür (PbS) veya kalay tellür (SnTe) gibi malzemelerin termodinamik (Orr ve Christensen, 1958; Colin ve Drowart, 1962) ve optoelektrik (Albers ve ark., 1960) özellikleri üzerine yapıldı. Temel olarak kalay ve kükürt başlangıç kimyasalları olarak kullanıldıklarında termodinamik olarak kararlı SnS'

ye ait; SnS, SnS_2, Sn_2S_3 ve Sn_3S_4 gibi 4 farklı faz oluşumuna sahip ikili bileşikleri vardır (Albers ve ark., 1961).

SnS' nin fotovoltaik özelliği ise ilk olarak 1994 yılında, ticari olarak elde edilen SnS tozunun termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak kaplanmasıyla Cam/ITO/n-CdS/p-SnS/Ag güneş hücresi konfigürasyonuyla % 0.29' luk bir verimlilikle Noguchi ve arkadaşları tarafından keşfedildi (Noguchi ve ark., 1994).

1997 yılına gelindiğinde Al/n-CdS/p-SnS/Ag konfigürasyonunda CSP yöntemi kullanarak % 0.5 verime sahip güneş hücresi üretilmiştir. Bu çalışmada güneş hücresine ait elde edilen veriler; V_{oc} = 0.14 V, J_{sc} = 8.4 mA/cm^2 ve doluluk faktörü %38 olarak kaydedilmiştir (Reddy ve Reddy, 1997).

2006 yılında ise Reddy' nin güneş hücresi için, termal buharlaştırma yöntemi ile p-tipi SnS katmanını ve sprey piroliz yöntemi ile de % 2 In-katkılı n-CdS katmanını oluşturarak ve genel güneş hücresi konfigürasyonu için: cam/SnO_2/SnS (600 nm)/CdS (600 nm)/In (400 nm) kullanıldığı belirtilerek verim % 1.3 olarak bildirilmiştir (V_{oc} = 0.26 V, J_{sc} = 9.6 mA/cm^2 FF = % 53) (Reddy ve ark., 2006). Bu makale aynı zamanda SnS filmlerinin 60 dakika boyunca 300 °C' de bir kükürt atmosferinde tavlandığını ve bu işlemin fiziksel özellikleri iyileştirdiğini, filmin (111) yönelimini daha da arttırdığı ancak taşıyıcı konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğunu da belirtmektedir.

2013 yılında, o dönem için bir rekor olan (Sinsermsuksakul ve ark., 2013), Cam/Mo/SnS/Zn(O,S)/ZnO/ITO konfigürasyonlu hücrenin p-SnS katmanını ticari SnS tozu kullanılarak kimyasal biriktirme (*chemical deposition*) tekniği ile üretip, n-tipi Zn(O,S)' nin de oksijen-kükürt oranını değiştirerek ve optimum S/Zn oranını 0.37 olarak belirleyerek güneş piline ait verilerin, kısa devre akım yoğunluğunun: 19.4 mA/cm^2, açık devre voltajının: 0.244 V, doluluk faktörünün % 42.97 olduğu ve bu değerler doğrultusunda verimliliğin de % 2.04 olarak hesaplandığını bildirmişlerdir.

2014 yılında, Cam/Mo/SnS/SnO_2/Zn(O,S)/ZnO/ITO konfigürasyonunda ALD tekniği ile üretilen SnS filmleri, 500 ^oC' de 1 saat H_2S ortamında tavlanmış böylelikle SnS tanecik boyutunda büyüme görülmüş dolayısıyla tanecikler arası rekombinasyonun azalması sağlanmıştır. Ayrıca p-SnS ve n-Zn(O,S) katmanlarının arasında muhtemel rekombinasyonu azaltmak amacıyla yine ALD tekniği ile SnO_2 katmanı oluşturulmuştur. Bu çalışmalar ışığında % 4.36' lık bir verime ulaşılmıştır (Sinsermsuksakul ve ark., 2014). Bu çalışma SnS ile elde edilen güneş pilleri açısından halen daha rekor verimi temsil etmektedir. Literatürün bu kısmına kadar zaman içerisinde kaydedilmiş verim açısından önemli çalışmalar sırasıyla sunulmuşken, bundan sonraki literatür çalışmaları açıklanırken, artan verim olarak değil zamana göre bir akış halinde SnS ile ilgili yapılmış çalışmalar sunulacaktır.

2015 yılında, Cam/Mo/SnS/SnO_2/Zn(O,S)/ZnO/ITO konfigürasyonunda termal buharlaştırma yöntemi ile boat sıcaklığı 540 ^oC ve alttaş sıcaklığı 240 ^oC derece olacak şekilde p-tipi SnS ince filmler üretilmiş sonrasında 400 ^oC' de 1 saat H_2S ortamında tavlanarak elde edilen verim % 3.88 olarak belirtilmiştir (Jaramillo ve ark., 2015).

2015 yılındaki bir diğer çalışmada ise; cam/ITO/CdS/SnS/In/Ag ters tip güneş hücresi konfigürasyonu çalışılmıştır. CdS katmanı kimyasal banyo yöntemi ile ve SnS katmanı da termal buharlaştırma ile üretilmiştir. CdS katmanı kaplandıktan sonra vakum ortamında 350 ^oC' de 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. SnS katmanı ise alttaş ısıtılmadan oda sıcaklığında ve 1.5 μm kalınlığında üretilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada verim ise % 0.0025 olarak kaydedilmiştir (Li ve ark., 2015).

Yine 2015 yılında, cam/TCE15/CdS/SnS/Au ters tip güneş hücresi konfigürasyonunda kimyasal banyo yöntemi ile CdS katmanı ve kapalı alan sübnimleşme tekniği (CSS-*close space sublimination*) ile SnS katmanı oluşturulmuştur. SnS kaplaması için alttaş sıcaklığı 580 ^oC derece olarak çalışılmıştır. SnS filmleri kaplandıktan sonra hava ortamında 20 dakika süre ile 390 ^oC derece sıcaklıkta sülfürizasyon işlemine tabi tutulmuş ve verimlilik % 0.1 olarak kaydedilmiştir (Paudel ve ark., 2015).

2017 yılında cam/ITO/CdS/SnS/Sn ters tip konfigürasyonunda CdS ve SnS katmanları CSS yöntemi ile sırasıyla 450 ^{o}C derece ve 250 ^{o}C derece alttaş sıcaklığında kaplanmış, verim ise % 0.092 olarak bildirilmiştir (Voznyi ve ark., 2017).

2018 yılında cam/FTO/CdS/SnS ters tip güneş hücresi konfigürasyonunda NSP tekniği (*nebulizer spray prolysis*) ile % 0.01 verim bildirilmiştir (Arulanantham ve ark., 2018).

2019 yılında cam/Mo/SnS/CdS/i-ZnO/AZO/Ni/Ag konfigürasyonunda kimyasal banyo yöntemi ile farklı sürelerde ve 30 nm ile 80 nm aralığında değişen farklı kalınlıklarda n-tipi CdS katmanının elde edilmesi sağlanmış ve sonrasında buhar taşınımı ile biriktirme (*vapor transport deposition*) tekniği ile 530 ^{o}C derecede 1 saat argon gaz akışı ile 0.3 gram ticari SnS tozu kullanılarak film kalınlığı 1.5 µm olan p-tipi SnS katmanı üretilmiştir. Maksimum verim ise; 1.5 µm kalınlığındaki SnS katmanı ile 42 nm kalınlığa sahip 18 dakikada kaplanmış CdS katmanı ile elde edilmiş ve verimlilik % 3.05 olarak bildirilmiştir (Cho ve ark., 2019).

2019 yılında 3 farklı ters tip (1: TCO/CdS/SnS-CUB/C; 2: TCO/CdS/SnS-ORT/C ve 3: TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C) hücre konfigürasyonu çalışılmıştır. Sırasıyla 1., 2. ve 3. Konfigürasyonlarda verim sırasıyla; % 0.33, % 0,96 ve % 1.38 olarak bildirilmiştir. Bu çalışmada CdS ve SnS katmanları kimyasal banyo yöntemi ile üretilmiştir. Bu numunelere üst kontaklar yapıldıktan sonra argon gazı ortamında 30 dakika boyunca 250 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuşlardır (González ve ark., 2019).

2020 yılında RF magnetron saçtırma yöntemi ile SnS katmanı oluşturulan cam/Mo/SnS/CdS/i-ZnO/ITO/Al konfigürasyonuna sahip güneş hücresinde ise % 0.58 verim elde edilmiştir. Bu çalışmada tek SnS hedef malzemesi kullanılmış, 20 dakika boyunca 60 Watt güç uygulanarak 20 sccm Argon gazı ortamında 300 ^{o}C derece alttaş sıcaklığında SnS ince filmi üretilmiştir. CdS katmanı ise kimyasal banyo yöntemi ile oluşturulmuştur (Son ve ark., 2020).

2020 yılında ters tip güneş hücresi konfigürasyona sahip bir diğer çalışmada magnetron saçtırma tekniği ile SnS katmanı oluşturulan 2 farklı güneş hücresi (1: cam/ITO/ZnO/CdS/SnS/Ag ve 2: cam/ITO/ZnO/Cd(S,O)/SnS/Ag) üzerinde çalışılmıştır. 1. hücreye ait CdS katmanı kimyasal banyo yöntemi ile üretilmiş ancak ikinci hücrenin CdS katmanı üretilirken kimyasal banyo yönteminde % 4.5 Triton X-100 (TX-100 Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. SnS katmanı oluşturulduktan sonra 350 ^{o}C derecede farklı sürelerde (150, 180, 210 ve 240 dakika) sülfürizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak 1. hücre konfigürasyonunda % 0.55 ve 2. hücre konfigürasyonunda da % 1.12 verim elde edilmiştir (Ballıpınar, 2020).

2021 yılında ters tip güneş hücresi olarak adlandırılan ve bu çalışmada cam/FTO/CdS/SnS/Au şeklinde konfigüre edilen güneş hücresinde SnS katmanı, ticari SnS tozu kullanılarak (5N) CSS tekniği ile 300 ^{o}C derece alttaş sıcaklığında 8 dakikada kalınlığı yaklaşık 1.5 µm olarak üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada verim % 1.49 olarak ve belirtilmiştir (Raadik ve ark., 2021).

2022 yılında cam/Mo/SnS/CdS/ZnO/ITO/Ag konfigürasyonu için SnS ince filmine ait (111) ve (040) XRD piklerinin verime etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada SnS filmi buhar biriktirme tekniği ile Mo kaplı alttaşın bulunduğu yerin sıcaklığı 500 ^{o}C ve 600 ^{o}C derece aralıklarında ve alttaşın yatay fırın içerisinde 3 farklı açıda (0^{o}, 30^{o}, 60^{o}) konumlandırılmasıyla SnS katmanında XRD piklerindeki değişim ve buna bağlı olarak verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. 3 farklı alttaş ısıtma hızı belirlenmiş (13 ^{o}C/dk, 29 ^{o}C/dk, 50 ^{o}C/dk) bunlar arasında (040) pikinin artışının, ısıtma hızının artışıyla doğru orantılı olduğu görülmüştür. (040) pikinin ise açının artmasıyla azaldığı görülmüştür. Açıya bağlı olarak elde edilen verimler; 0^{o}’ de % 1.11; 30^{o}’ de % 1.14 ve 60^{o}’ de % 1.19 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak en iyi verim ise; 60°’ lik bir eğim açısı ve 50 °C/dk’ lık ısıtma hızında, verimlilik % 2’ ye kadar artırılmıştır (Ho ve ark., 2022).

2. KURAMSAL TEMELLER

Katı maddeler elektriksel iletkenlik özeliklerine göre sınıflandırılırken özel bir durum olan süperiletkenliği saymazsak; iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak sınıflandırabilir. Bu sınıflandırmada iyi bir iletken ile iyi bir yalıtkan arasında elektriksel özdirenç olarak ciddi farklar olduğu gerçeği ile karşılaşırız. Elektriksel özdirenç 1 K sıcaklıkta iyi bir iletken için 10^{-10} Ωcm iken, iyi bir yalıtkan için 10^{22} Ωcm olabilmektedir. Burada görünen 10^{32} derecelik bir farkın oluşma sebebi belki de malzemelerin en önemli ayırt edici özelliklerden birisi olarak karşımıza çıkan elektriksel özdirençtir.

Her katı madde elektron içermesine rağmen maddenin elektriksel iletkenlik özelliğini etkileyen temel şey, yapıdaki elektronların dış bir elektrik alan altında nasıl davrandıkları ile ilgilidir.

Yasak bant aralığı veya yasak enerji aralığı olarak ifade edilen bölgeler, kristaldeki periyodik örgü yapısını oluşturan atomik çekirdekler ile iletim elektronlarının etkileşmesi sonucu oluşur. Bir kristalin periyodikliği sebebiyle kazandığı yasak band aralığı yapısına ek olarak, kristaldeki elektronun uygulanan bir elektrik veya manyetik alanda kendi serbest kütlesinden farklı bir kütleye sahipmiş gibi davranabileceği durumudur. Buna etkin kütle (m^*) denilir.

Yine kristal yapıdaki elektronlar, uygulanan bir elektrik veya manyetik alan altında Hall sayısının işaretinin pozitif veya negatif olması durumunu da izah eden (+) veya (-) yük gibi davranabilmesidir.

2.1. Bir Kristaldeki Enerji Bandları

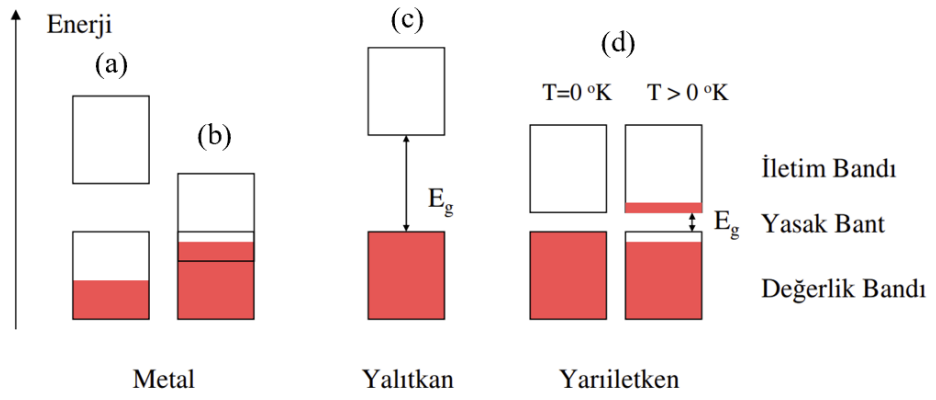
Bir atomun yapısı düşünüldüğünde, elektronlar çekirdek etrafında kesikli (kuantumlu) enerji seviyelerini işgal ederler. Aynı atomlardan oluşan bir kristalin yapısı ise birçok aynı türden atomun bir araya gelmesi ile oluşur. Bu durumu 3 elektronu bulunan Lityum atomu üzerinde düşünelim. Lityum atomundaki 2 elektron spinleri zıt olmak şartıyla (pauli dışarlama ilkesi gereği) atoma en yakın olan 1s yörüngesini işgal ederler. Geriye kalan son 1 elektron ise 2s yörüngesini işgal eder. Şimdi her biri $1s^2\ 2s^1$ elektronik konfigürasyonuna sahip 2 Lityum atomunu yanyana getirdiğimizi düşünürsek, oluşması beklenen yeni Lityum molekülünde, yeterince yaklaştırılıp yan yana getirilen 1. ve 2. Lityum atomlarının 1s seviyesindeki toplam 4 elektron aynı 1s seviyesine yerleşmek isteyeceklerdir. Ancak Pauli Dışarlama İlkesi gereği 1s elektronlarının sadece 2 tanesi (zıt spinli) bu seviyeyi işgal edebilir. Bu durum yeni oluşacak olan Lityum molekülü için bir problem teşkil eder. Bu durumun bir sonucu olarak 1s seviyesi birbirine çok yakın olsa da aynı olmayan 2 ayrı enerji seviyesine bölünür.

Şimdi de bu durumu N adet Li atomundan oluşan periyodik bir kristal yapı için düşünürsek, bu durumda N adet 1s enerji seviyesi karşımıza çıkacaktır ve her bir 1s seviyesi 2 elektron tarafından işgal edilecektir. Bir kristalin 1 cm^3 hacminde $5x10^{22}$ adet atom olduğunu düşünürsek 1s seviyesi $5x10^{22}$ adet enerji seviyesine ayrılır. Bu enerji seviyelerinin ayrılması sonucu oluşan banttaki en düşük ve en yüksek enerji farkı birkaç eV mertebesindedir. Bu durumda da en yakın iki komşu enerji seviyesi farkı 10^{-22} eV mertebesinde olur. Bu enerji bandları birbirine çok yakın olduklarından süreklilik arz eden ve ayrık olmayan bir yapıda oldukları kabul edilir. Burada bahsedilen 1s seviyesi için geçerli olan enerji seviyelerinin ayrılması 2s seviyesi için de geçerlidir. Bu durum 1s ve 2s enerji seviyeleri arasında net bir yasak enerji aralığı oluşmasına sebep olur ve E_g ile gösterilir. Enerji bandlarının üstte olanına; iletkenlik bandı (E_c) ve alt kısımda olanına da değerlik bandı veya valans bant (E_v) denir.

Buradaki bant yapısı metal, yarıiletken ve yalıtkanlar açısından düşünüldüğünde enerji bandları tamamen dolu veya tamamen boş olması durumunda kristal yalıtkan gibi davranır çünkü dış bir elektrik alan uygulandığında elektronların hareket edebileceği boş yer bulunmamaktadır.

Metallerde oda sıcaklığında iletim ve valans bandları iç içe geçmiş vaziyettedir.

Yarıiletkenlerde ise oda sıcaklığında termal titreşim sonucu elektron serbest elektron gibi davranır ve geride bir boşluk bırakarak iletim bandına çıkabilir. Oda sıcaklığında silisyumun yasak enerji aralığı 1.12 eV değerindedir. Dış bir elektrik alan uygulandığında da bu elektronlar iletimi sağlayabilir durumdadır.



Şekil 2.1. (a), (b) metal, (c) yalıtkan ve (d) yarıiletken enerji bant diyagramı (TÜBA, 2022)

Metallerdeki yarı dolu bant durumu (a), atom başına sadece bir değerlik elektronu içeren atomlardan oluşan malzemelerde ortaya çıkar. ‘s’ bandına her atomdan 1 elektron geldiği için N atomdan N yer işgal edilir ve diğer yarı seviyeler boş kalmış olur. 2p seviyesinde de hiç elektron olmadığı için tamamen boş kalmış olur. Bakır, altın ve gümüş dahil olmak üzere çoğu yüksek iletken metal bu koşulu sağlar. Bu tür metalik malzemelerde elektron aynı bantta kalmasına rağmen oda sıcaklığında fermi seviyesinin üstü termal uyarılmış elektronlarla dolu olacağı için malzeme oda sıcaklığında iletken halde bulunur. Metallerdeki diğer durum ise; (b), içiçe geçmiş örtüşen bant yapısıdır

(*overlapping bands*). Yalıtkanlarda ise dolu ve boş bantların arası büyük bir bant aralığı ile ayrılmış vaziyettedir.

Yarıiletkenlerde, 0 K sıcaklıkta iletim bandında hiçbir elektron bulunmaz ancak sıcaklığın artmasıyla beraber termal uyarılma sonucu iletim bandına elektron geçişi olur ve yarıiletkenlerde (E_g~2 eV) yasak band aralığı yalıtkanlara (E_g~9 eV) göre çok daha düşük bir değere sahiptir

2.2. Katkısız Yarıiletkenler

Katkısız (saf) bir yarıiletkende elektron ve hol konsantrasyonları eşittir. Çünkü değerlik bandındaki bir hol, ancak iletim bandına çıkan bir elektron sonrasında oluşabilir. Bu tür yarıiletkenlerde elektron ve hollerin sayısı istatistiksel olarak Fermi-Dirac dağılımı ile ve bantlarda bulunanlar ise durum yoğunluğu fonksiyonları ile bulunabilir. Katkısız yarıiletkenlerde elektronlar,

değerlik bandından iletim bandına sadece termal uyarılma sonucu da geçebilirler. İletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu;

$$n = N_c exp\left[-\frac{E_c - E_F}{kT}\right] \quad 2.1$$

ile verilir. Burada E_c iletkenlik bandının en alt kısmındaki enerji seviyesini, k Boltzman sabitini, E_F fermi enerji seviyesini, T sıcaklığı ve N_c iletkenlik bandındaki durum yoğunluğunu temsil eder. Benzer şekilde değerlik bandındaki hol yoğunluğu ise;

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

şeklinde verilir. Burada değerlik bandının en üst enerji seviyesi E_v ile ve yine değerlik bandındaki durum yoğunluğu ise N_v ile gösterilmiştir.

Katkısız yarıiletkenlerde n ve p sırasıyla elektron ve boşlukların yoğunluğu ve n_i saf taşıyıcı yoğunluğu olmak üzere;

$$n = p = n_i \tag{2.3}$$

yazılabilir. Oda sıcaklığında silisyum ve germanyum için $n = p = n_i$ değerleri sırasıyla $2x10^{16}$ m^{-3} ve $2x10^{19}$ m^{-3} dür. Katkısız yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi denklem 2.1 ve 2.2 kullanılarak;

$$E_F = E_i = \frac{E_c - E_V}{2} + \frac{kT}{2} ln\left[\frac{N_v}{N_c}\right] \tag{2.4}$$

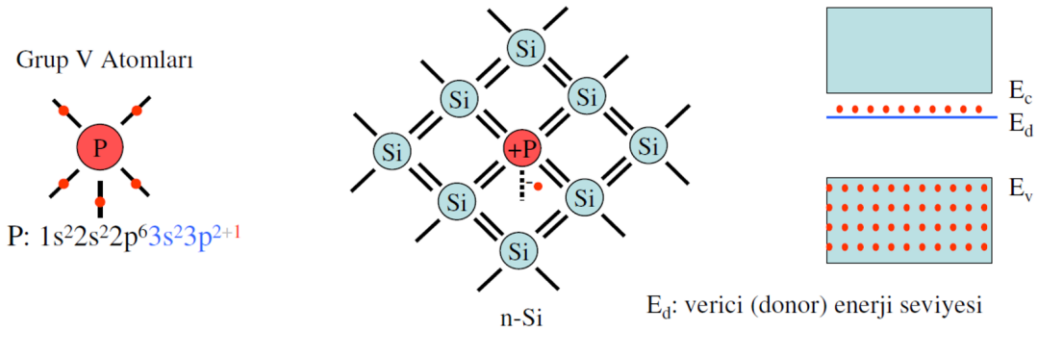
şeklinde yazılabilir. Burada E_i katkısız yarıiletkenin Fermi enerji seviyesidir (Aydoğan, 2011).

2.3. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletken malzemelerde örgü bozuklukları, katkı maddeleri veya bileşik yarıiletkenlerde bileşiklerden birinin eksik olması gibi durumlar yarıiletken malzemenin elektriksel özelliklerinde ciddi oranda değişime sebep olur. Örneğin silisyuma $1/10^5$ oranında bor ile katkılama yapıldığında, saf silisyumun oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği 10^3 kat artar (Kittel, 1996).

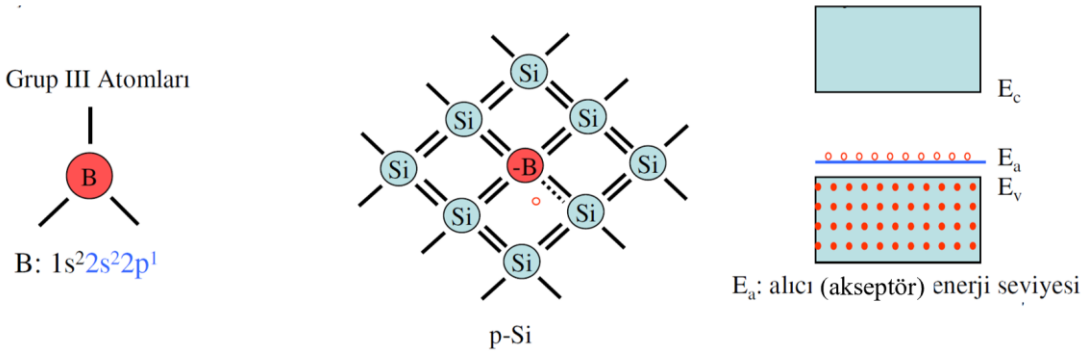
Katkı atomlarının yarıiletken malzeme içerisinde nasıl bir rol üstlendiğini incelemek adına elmas kristal yapıda olan silisyum yarıiletkenini ele alalım. Silisyumun değerliği 4 olduğu için, bu değerlik elektronları sayesinde her silisyum atomu kendisine komşu diğer 4 silisyum atomu ile 4 ayrı kovalent bağ yaparak yapıyı oluşturur. Bu yapı içerisine değerliği 5 olan fosfor, arsenik veya antimon gibi elementler katkılanırsa, yapıdaki silisyum atomu ile yer değiştirip onun yerine geçer. Katkı atomu, değerlik elektronlarının 4' ü ile etrafındaki 4 silisyum atomuyla bağ kurar ve sonra geriye artakalan

1 değerlik elektronunu örgüye kazandırmış olur. Oda sıcaklığının sağladığı termal enerji ise (k_BT~25.6 meV) yapıdaki fazla elektronun iletkenlik bandına çıkması için yeterlidir. Burada olduğu gibi yapıya fazladan elektron kazandıran atomlara verici manasında donör atomları denir. Bu durumda yeni oluşturulan katkılı yarıiletken ise n-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. n-tipi malzemede çoğunluk taşıyıcı elektronlardır. Silisyuma donör atomlarının katkılanması ile iletkenlik bandının birkaç meV kadar hemen altında yeni bir izinli bant ortaya çıkması sağlanır. Bu enerji seviyesinde düşük sıcaklıklarda katkı atomlarından gelen elektronlar bulunur.



Şekil 2.2. Silisyumun fosfor atomu ile katkılanması şematik gösterimi (TÜBA, 2022)

Yine silisyuma benzer bir katkılama işlemi değerlik elektronları 3 olan bor, alüminyum veya indiyum gibi elementlerin katkılanması ile yapılırsa, bu katkı atomları örgüdeki asıl silisyum atomları ile 4 bağ yapabilmek için örgüden 1 elektron alırlar. Bu durum kristalin valans bandında genel anlamda bir elektron eksikliği oluşturur. Oluşan bu elektron eksikliğine hol (deşik) denilir ve hareket etme özeliği bulunur. Kristal yapıya katkılama yapıldığında kristal yapıdan elektron alan atomlara alıcı anlamında akseptör atomları denir. Bu tür malzemelere p-tipi yarıiletken denilir ve çoğunluk taşıyıcıları hollerdir. Akseptör atomları ile silisyumun katkılanması sonucu, silisyumun yasak enerji aralığında ve valans bandının birkaç meV üzerinde yer alan yeni bir izinli bant oluşur.



Şekil 2.3. Silisyumun bor atomu ile katkılanması şematik gösterimi (TÜBA, 2022)

Oda sıcaklığında donör atomlarının hepsinin iyonlaşması sonucu elektron yoğunluğu;

$$n = N_D \tag{2.5}$$

yazılabilir. Burada N_D verici yoğunluğudur. İletkenlik bandında etkin durum yoğunluğu (N_C) ve verici konsantrasyonu (N_D) cinsinden fermi seviyesini (E_F) yazmak istersek;

$$E_c - E_F = kT\ln\left[-\frac{N_c}{N_D}\right] \tag{2.6}$$

şeklinde yazabiliriz. Aynı şekilde N_A alıcı konsantrasyonu iken boşluk konsantrasyonu için;

$$p = N_A \tag{2.7}$$

yazılabilir. Fermi seviyesini alıcı konsantrasyonuna bağlı olarak;

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

şeklinde yazılabilir.

Denklem 2.6 ve 2.8 de belirtildiği üzere; yüksek verici konsantrasyonu Fermi seviyesini iletkenlik bandına yakınlaştırırken, yüksek alıcı konsantrasyonu da Fermi seviyesini değerlik bandına yaklaştıracaktır (Aslan, 2011).

2.4. Bir Kristalde Elektronun Etkin Kütlesi ve Mobilite

Kristal yapılarda yer alan elektronun kütlesi, serbest elektronun kütlesine göre farklı olabileceği dolayısıyla bu durumun malzemeye ait optik, elektriksel ve termal özelliklerini etkileyebildiği yapılan deneysel çalışmalarla gösterilmiştir (Aydoğan, 2011). Deneysel olarak elde edilen ve serbest elektronunkinden farklı olan elektron kütlesine *etkin kütle* denir ve *m** ile gösterilir.

Serbest elektronun kütlesi m_0 iken m^*/m_0 oranı 1' den büyük veya küçük olabilir. Elektrik alan altında hızlandırılan elektron yapı içerisindeki çarpışmalar sonucu yavaşlar ise bu durumda bu oran 1'den büyük olur. Elektronun enerjisi için;

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{2.9}$$

yazılabilir ve etkin kütle bu ifade yardımıyla

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \tag{2.10}$$

şeklinde hesaplanabilir (Nelson, 2003).

İletkenlik bandında $t = t_0$ anında $n(t_0)$ tane elektron çarpışmaya uğrar. Çarpışmaya uğrayan elektronların zamana göre değişimini incelemek istersek, $t > t_0$ anında çarpışmaya maruz kalmamış elektron sayısı $n(t)$ iken; bu elektronların sayısı t ile $t + dt$ zaman aralığında dn kadar azalır. Bu durumu formülize edersek;

$$dn = -\frac{1}{\tau_n} n(t) dt \qquad 2.11$$

şeklinde yazılabilir. Burada geçen τ_n iki çarpışma arasındaki ortalama zamandır ve relaksasyon (durulma) zamanı olarak geçer. Oda sıcaklığındaki bir yarıiletken için bu zaman dilimi bir elektronun yaklaşık 10 nm kadarlık bir mesafede yol alabileceği zaman dilimine karşılık gelen pikosaniye mertebesinde bir değer alır (Aydoğan, 2011). 2.11 denklemi t_0 ile t zaman aralığında integral alınırsa, t_0 anından beri çarpışmaya maruz kalmamış elektron değişimi için;

$$n(t) = n(t_0) exp\left[-\frac{(t-t_0}{\tau_n}\right] \qquad 2.12$$

ifadesi elde edilir. Bu denklem (2.12) kullanılarak t_0 anından beri çarpışma yapmamış elektronun hızı için $v(t)$ hız vektörü olmak üzere;

$$v(t) = -\frac{1}{m_e^*} q(t - t_0) E \qquad 2.13$$

yazılabilir. 2.13 denkleminde zamana göre (t) integral alınırsa (t_0 ile ∞ aralığında) elektronların ortalama sürüklenme hızı (V_{dn}) elde edilebilir;

$$V_{dn} = \frac{1}{n(t_0)} \int_{n(t_0)}^{0} \frac{-1}{m_e^*} q(t - t_0) E(-dn) \qquad 2.14$$

olarak bulunur. (2.12) eşitliği kullanılarak ve (2.14) denklemi zamana göre integrali alınırsa;

$$V_{dn} = \frac{-q}{m_e^*} E \int_{t_0}^{\infty} \frac{1}{\tau_n} (t - t_0) exp\left[\frac{-(t-t_0)}{\tau_n}\right] dt \qquad 2.15$$

$$V_{dn} = -\frac{q\tau_n}{m_e^*}E = -\mu_n E \quad (2.16)$$

$$\mu_n = \frac{q\tau_n}{m_e^*} \quad (2.17)$$

Denklemlerde geçen μ_n ifadesi, iletkenlik bandındaki elektronların mobilitesini ifade eder ve birimi denklem (2.16) dikkate alınarak $cm^2\ (V)^{-1}\ s^{-1}$ olduğu görülür. Mobilite temelde hızın elektrik alana oranıdır ve *birim elektrik alan başına taşıyıcıların sürüklenme hızı* olarak ifade edilebilir (Aydoğan, 2011).

2.5. Sürüklenme Akımı

Elektrik alan altında elektrona etkiyen kuvvet;

$$F = -qE \quad (2.18)$$

ile verilir. Bu kuvvet vasıtasıyla elektronun kazandığı hıza sürüklenme hızı denir. Bu durumda elektron ve hol sürüklenme akım yoğunlukları;

$$J_n = -qnv_{dn} = q\mu_n nE \quad (2.19)$$

$$J_p = -qpv_{dp} = q\mu_p pE \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilir.

Homojen olarak katkılanmış bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) ve özdirenç ρ (Ωcm);

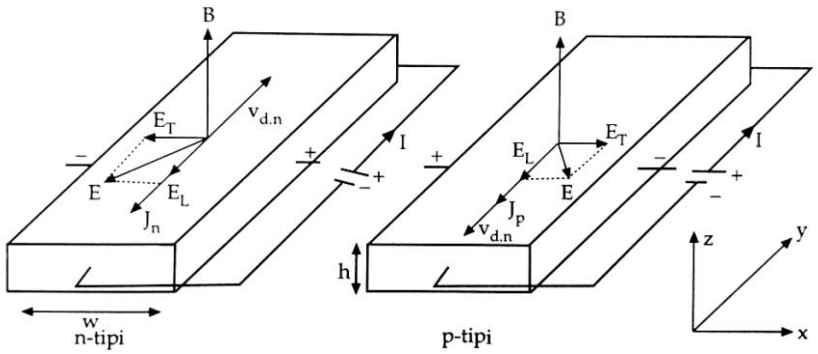
$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.21)$$

$$\rho = 1/\sigma \qquad 2.22$$

şeklinde verilir (Aslan, 2011).

2.6. Hall Olayı

Yarıilekenin elektriksel iletkenliği denklem (2.21)' de gösterildiği üzere taşıyıcı konsantrasyonu ile mobilitenin çarpımı şeklinde hesaplanır. Taşıyıcı konsantrasyonu ve taşıyıcı türünün belirlenirlenmesinde Hall etkisi yöntemi kullanılır. Hall olayı temelde: akım geçen yarıiletken bir numunenin, taşıyıcı akış doğrultusuna dik bir dış B manyetik alanına koyulması sonucu, numunede taşıyıcı akış doğrultusuna ve manyetik alana dik doğrultuda bir potansiyel fark gözlenmesi durumudur.



Şekil 2.4. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde Hall olayı şematik gösterimi (Aydoğan, 2011)

Şekil 2.4. de gösterildiği gibi z doğrultusundaki dış bir B manyetik alanına y doğrultusunda J_n akım yoğunluğuna sahip n-tipi bir yarıiletkenin konulması durumunda elektronun hareketini incelersek bu durumda J_n akım yoğunluğu;

$$J_n = q\mu_n nE \qquad 2.23$$

Burada *n* elektron konsantrasyonunu temsil eder. Yapı içerisinde V_{dn} hızıyla hareket eden her elektrona J_n ve B ye dik olacak şekilde x doğrultusunda ve büyüklüğü -q(V_{dn}xB) olan bir *Lorentz kuvveti* etki eder. Lorentz kuvvetinin etkisiyle x doğrultsunda farklı uçlara hareket etmesi sağlanan yükler nedeni ile Lorentz kuvvetinin etkisine eşdeğer büyüklükte yapı içerisinde net bir E_T elektrik alanı oluşur. Bu durumda Lorentz kuvveti ve elektrik alan kuvveti için;

$$qE_T = -q(V_{dn}xB) \tag{2.24}$$

şeklinde bir eşitlik söz konusu olur. Bu durumda;

$$E_T = -(V_{dn}xB) = -\frac{1}{qn}(BxJ_n) = -\mu_n(BxE_L) \tag{2.25}$$

şeklinde Hall alanı mobilite cinsinden yazılmış olur. Numune genişliği için *w* dersek Hall voltajı (V_H);

$$V_H = w|E_T| \tag{2.26}$$

şeklinde olur. Numunenin kalınlığı *h* iken y doğrultusunda akan akım için;

$$I = hw|J_n| \tag{2.27}$$

yazılabilir.

Elektronlar üzerine etki eden elektrik alan ve manyetik alanı içeren R_H ifadesine Hall katsayısı denir. R_H Hall katsayısı;

$$R_{H,n} = \frac{hV_H}{|I|.|B|} = \frac{|E_T|}{|J_n|.|B|} = \frac{-1}{qn} \tag{2.28}$$

şeklinde verilebilir. Aynı şekilde p-tipi yarıiletken için ise R_H Hall katsayısı;

$$R_{H,p} = \frac{1}{qp} \tag{2.29}$$

şeklinde olur (Aydoğan, 2011).

2.7. Difüzyon Akımı

Yarıiletken malzemede akım taşıyıcılarının konsantrasyon farkı sonucu oluşan akıma *difüzyon akımı* denir. Yarıiletken içerisinde elektron konsantrasyonunun gradyenti sonucu oluşan difüzyon akımı için; elektronların yüksek konsantrasyon bölgesinden düşük konsantrasyon bölgesine akışı yani elektron akısı (F_n), elektron konsantrasyon gradyenti (d_n/d_x) ile doğru orantılıdır. Burada geçen akı, $-q$ ile çarpıldığında elektronların difüzyon akım yoğunluğuna eşit olur.

$$F_n = -D_n \frac{d_n}{d_x} \tag{2.30}$$

$$J_n = -qF_n = qD_n \frac{d_n}{d_x} \tag{2.31}$$

Holler pozitif yük taşıyıcıları oldukları için bu durumda holler için akı ve akım yoğunluğu denklemlerini yazarsak;

$$F_p = -D_p \frac{d_p}{d_x} \tag{2.32}$$

$$J_p = +qF_p = -qD_p \frac{d_p}{d_x} \tag{2.33}$$

şeklinde olur. Burada geçen D_p ve D_n terimlerine difüzyon katsayıları denir.

Bir yarıiletkende toplam akım yoğunluğu hem holler ve hem de elektronlar için difüzyon ve sürüklenme akım yoğunluklarının toplamından oluşur. Holler ve elektronlar için toplam akım yoğunlukları (2.19), (2.20), (2.31) ve (2,33) denklemleri kullanılarak;

$$J_n = q\mu_n nE = qD_n \frac{d_n}{d_x} \quad 2.34$$

$$J_p = q\mu_p pE = -qD_p \frac{d_p}{d_x} \quad 2.35$$

Yarıiletkenin herhangi bir noktasında akan akım yoğunluğu ise hol ve elektron akım yoğunluklarının toplamı şeklinde verilir. Bu durumda toplam akım yoğunluğu;

$$J = J_n + J_p \quad 2.36$$

şeklinde olur.

Difüzyon katsayıları ile mobilitenin aslında aralarında bir kT/q çarpanı olması durumunda birbirlerine eşit olduğunu ifade eden *Einstein denklemleri* ise;

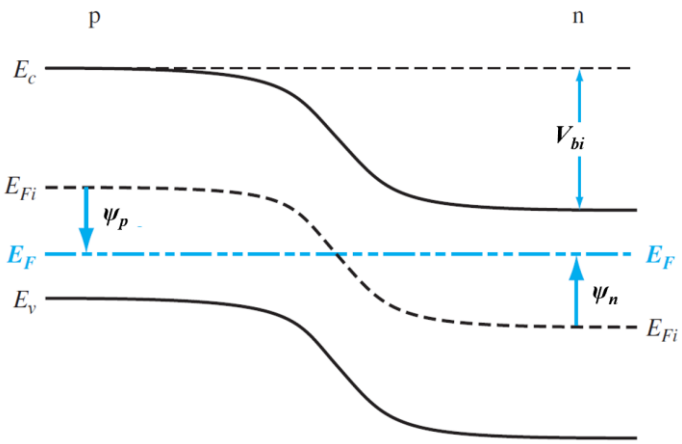
$$D_n = \frac{kT}{q}\mu_n \quad 2.37$$

$$D_p = \frac{kT}{q}\mu_p \quad 2.38$$

şeklinde verilir. Buradaki Einstein denklemlerinden de anlaşılacağı üzere mobilite veya difüzyon katsayılarından herhangi birinin bilinmesi durumunda diğer ifadenin bulunabileceği açıktır. Buradaki kT/q çarpan ifadesinin birimi volttur. Değeri 25.9 mV olan bu çarpan ifadesine *termal voltaj* denir ve genel olarak U_T veya V_T ile gösterilir (Aydoğan, 2011).

2.8. p-n Eklemi

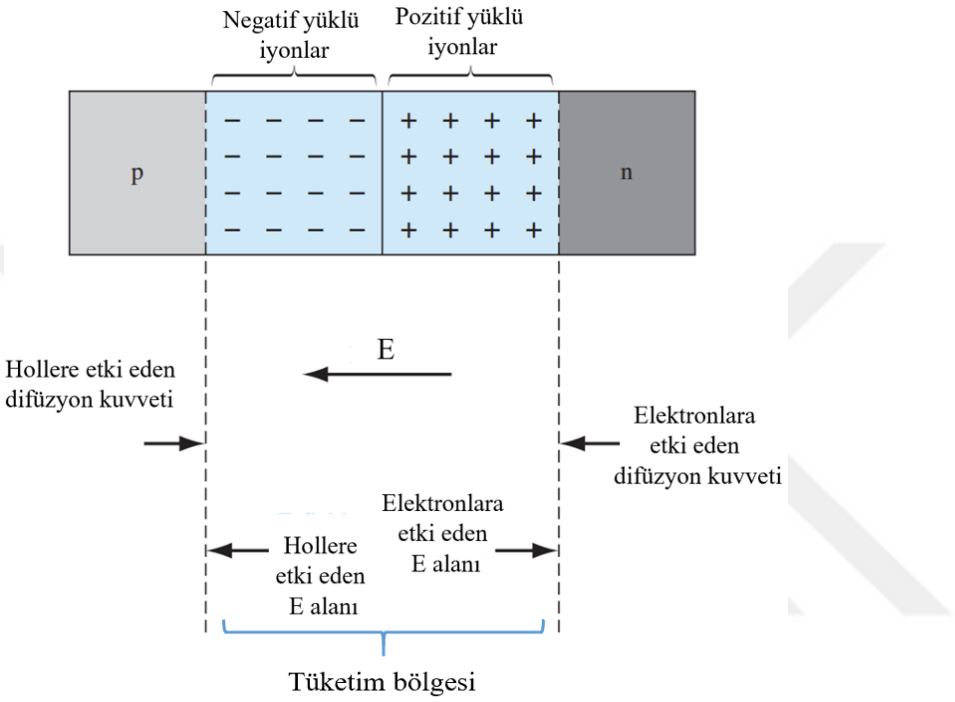
p-tipi yarıiletken ile n-tipi yarıiletkenin birbirleri ile kontak yaptırılması ile oluşturulur. Temelde bir doğrultucu görevi üstlenen p-n eklem yapıları bir yönde akım geçirirken diğer yönde geçirmez. p tarafında yoğunlaşmış ve aynı zamanda yük taşıyıcı olan boşluklar difüzyon yoluyla diğer tarafa sızma eğilimindedir. Aynı şekilde n tarafının yük taşıyıcıları olan elektronlar da p tarafına geçmek isterler. Bu durum kristal içinde yerel yük dengesinde düzensizliğe sebep olur. Bunun sonucunda p tipi bölgenin değerlik bandına daha yakın olan Fermi seviyesi ile, n tipi bölgenin iletim bandına daha yakın olan Fermi seviyeleri eşitleninceye kadar karşılıklı yük geçişleri devam eder (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Termal dengedeki bir p-n eklemin enerji band diyagramı (Neamen, 2003)

Difüzyon yoluyla karşılıklı yük geçişleri p bölgesinde (-) yüklü iyon fazlalığı ve n bölgesinde de fazladan (+) yüklü iyon fazlalığı oluşturur. Bunun sonucunda n bölgesinden p bölgesine doğru bir elektrik alan oluşur ve bu elektrik alan belli bir noktada taşıyıcıların geçişini engeller. Elektrik alandan dolayı oluşan *sürüklenme akımı* ile yük yoğunluğu farkından dolayı oluşan *difüzyon akımı* birbirini sıfırlar ve p-n eklem bölgesindeki net akım sıfır olur (Kittel, 1996).

Şekil 2.6. da tüketim bölgesi (*depletion region*) ve yük taşıyıcılarına etki eden kuvvetler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. p-n eklem, elektrik alan ve yüklü taşıyıcılara etkiyen kuvvetler (Neamen, 2003)

p-n eklem bölgesinde yük taşıyıcılarının geçişinin sıfır olması dolayısıyla elektron ve hol akımlarının net değerinin sıfır olması için Fermi enerji seviyesinin x-ekseni boyunca sabit olması gerekir. Bu durumda p tipi bölgede elektrostatik potansiyel ψ_p ve n tipi bölgede elektrostatik potansiyel ψ_n olmak üzere sırasıyla;

$$\psi_p = -\frac{kT}{q} ln \frac{N_A}{n_i} \quad 2.39$$

$$\psi_n = -\frac{kT}{q} ln \frac{N_D}{n_i} \quad 2.40$$

şeklinde verilebilir.

p-tipi ve n-tipi bölgeleri arasındaki toplam yapısal elektrostatik potansiyel farkı ($V_{built\text{-}in}$: V_{bi});

$$V_{bi} = |\psi_n| + |\psi_p| = \frac{kT}{q} ln \frac{N_D N_A}{n_i^2} \quad 2.41$$

şeklinde olur (Neamen, 2003).

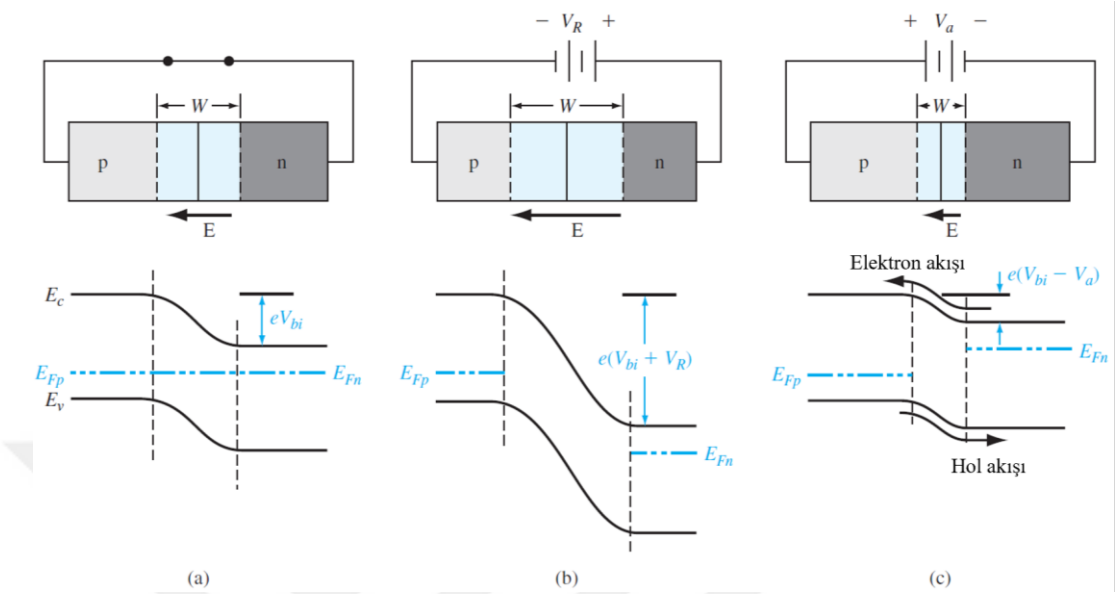
2.9. Ters ve Doğru Besleme

p-n eklemine dışarıdan bir voltaj uygulayarak tüketim bölgesinin genişliği dolayısıyla bu bölgedeki yapısal iç elektrik alan şiddeti değiştirilebilir. Eğer n bölgesine Şekil 2.7.b. de gösterildiği gibi bir V_R pozitif voltajı uygulanırsa, bu durumda p-n eklemi ters beslenmiş olur ve toplam elektrostatik potansiyel enerji eklem boyunca uygulanan V_R potansiyeli kadar artmış olur (V_{bi} + V_R) ve tüketim bölgesi genişler. Toplam potansiyelin artması tüketim bölgesindeki elektrik alanın da artması anlamına gelir. Dolayısıyla her iki tarafın yük taşıyıcıları için potansiyel engel artmış olur. Bunun sonucunda difüzyon akımları azalır.

Diğer taraftan, p bölgesine V_a pozitif potansiyeli uygulanırsa Şekil 2.7.c. de gösterildiği gibi, bu durumda p-n eklemi doğru beslenmiş olur. Bu durumda tüketim bölgesi daralır ve toplam potansiyel (V_{bi} - V_a) olur. tüketim bölgesindeki elektrik alan değeri azalır dolayısıyla daha düşük potansiyel bariyerin bir sonucu olarak p-n eklemin her iki tarafından diğer tarafa karşılıklı yük geçişleri olur. Tüketim bölgesinin genişliği;

$$W = \left[\frac{2\epsilon V_o}{q}\left[\frac{N_D + N_A}{N_D N_A}\right]\right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.42$$

şeklinde verilebilir (Neamen, 2003).



Şekil 2.7. Bir p-n eklem bölgesi ve enerji-band diyagramı, (a) dış voltaj uygulanmaksızın, (b) ters besleme, (c) doğru besleme (Neamen, 2003)

Bir p-n ekleminin ideal akım-gerilim ilişkisi, dört varsayım temelinde türetilir;

1. Ani tükenme katmanı yaklaşımı geçerlidir. Tüketim bölgelerinin (*depletion region*) keskin sınırları vardır ve yarı iletken, tükenme bölgesinin dışında nötrdür.

2. Maxwell - Boltzmann yaklaşımı, taşıyıcı istatistikleri için geçerlidir.

3. Düşük enjeksiyon ve tam iyonizasyon kavramları geçerlidir.

4a. Toplam akım, tüm p-n eklemi boyunca bir sabittir.

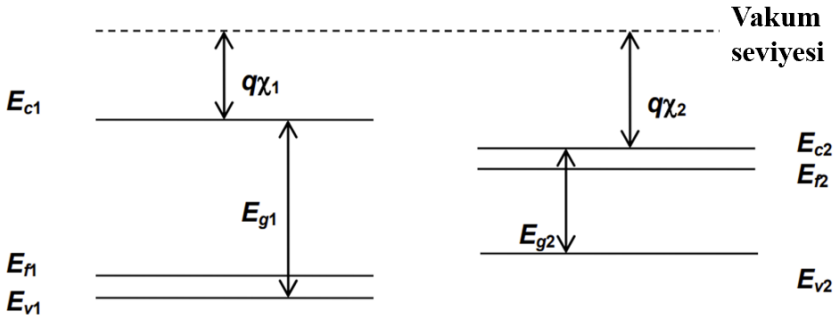
4b. Bireysel elektron ve hol (deşik) akımları, p-n eklemi boyunca sürekli fonksiyonlardır.

4c. Bireysel elektron ve hol (deşik) akımları, tükenme bölgesi boyunca sabittir (Neamen, 2003).

2.10. Heteroeklem Yapılar ve Band Hizalaması

Farklı iki yarıiletken ile oluşturulan ekleme heteroeklem denir. Bu iki farklı yarıiletken malzemenin her biri farklı enerji band diyagramlarına, farklı dielektrik sabitlerine, farklı iş fonksiyonlarına ve farklı elektron ilgilerine (afinite) sahiptir.

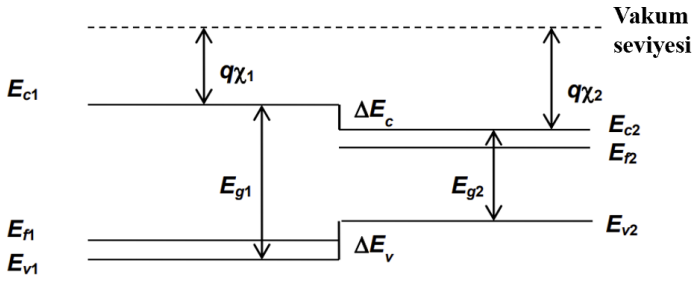
Örneğin, Şekil 2.8. de gösterildiği gibi, yarıiletken-2' nin iletim bandı kenarının, yarıiletken-1' in iletim bandı kenarına göre üstte mi yoksa altta mı olduğu, bant enerjilerinin vakum seviyesine göre olan enerji değerleri ile belirlenebilir. *Vakum seviyesi*; yarı iletkene göre hareketsiz durumda olan bir serbest elektronun (yarı iletkenin dışındaki bir elektron) enerjisidir.



Şekil 2.8. İki farklı yarıiletkenin enerji band diyagramları (Cornell, 2022)

Bir yarı iletkenin χ ile gösterilen *elektron ilgisi* (birimi: eV); bir elektronu iletim bandının tabanından vakum seviyesine taşımak için gereken enerjidir ve bir malzeme sabitidir.

Bant hizalaması için elektron afinite kuralı, farklı yarı iletkenler arasındaki bir heteroeklemde, bantların hizalanmasının, yukarıdaki Şekil 2.8. de gösterildiği gibi malzemelerin elektron ilgileri (afiniteleri) tarafından belirlendiğini söyler.



Şekil 2.9. Bir heteroeklemin enerji band diyagramı (Cornell, 2022)

Elektron afinite kuralına göre Şekil 2.9. da gösterildiği gibi, iletim bandı ofseti *ΔEc* ve değerlik bantları arasındaki fark *ΔEv* sırasıyla şu şekilde verilir (https://courses.cit.cornell.edu/ece533/Lectures/handout2.pdf);

$$\Delta E_c = q(\chi_2 - \chi_1) \qquad 2.43$$

$$\Delta E_v = \left(E_{g1} - E_{g2}\right) - \Delta E_c \qquad 2.44$$

2.11. Yarıiletken Malzemenin Işık ile Etkileşimi

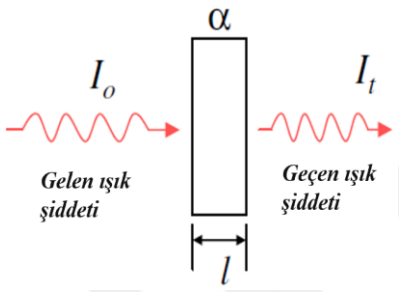
Termal dengede bulunan bir yarıiletkenin iletim ve değerlik bandındaki taşıyıcı yoğunlukları sıcaklık ve yasak band aralığının bir fonksiyonu olarak;

$$n \propto \exp\left[\frac{-E_g}{2kT}\right] \qquad 2.45$$

şeklinde verilir.

Yarıiletken malzemenin iletkenlik ve değerlik bandındaki taşıyıcı konsantrasyonları, üzerine gelen foton ile değişir. Bunun nedeni, gelen fotonun enerjisini değerlik bandındaki elektrona aktarması ve onu iletkenlik bandına taşımasıdır. Bunun sonucunda değerlik bandından iletim bandına çıkan elektron arkasında bir hol bırakır. Bu

durum gelen fotonun enerjisinin, yarıiletken malzemenin yasak band aralığına eşit veya daha fazla olması durumunda gerçekleşir. Bu olay *temel soğurma olayıdır*. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletken malzemenin yasak band aralığından daha düşük ise gelen foton soğurulmadan geçer.



Şekil 2.10. Soğurma katsayısı α ve kalınlığı *l* olan yarıiletken malzemenin ışık ile etkileşimi sonucu gelen ve geçen ışık şiddetleri şematik gösterimi

Gelen ışığın yarıiletken malzeme içerisinde ne kadar soğurulacağı malzemeye has soğurma katsayısına (α) ve malzemenin kalınlığına (l) denklem 2.46' da gösterilen *Beer yasası* gereği bağlıdır. Soğurma katsayısı da gelen ışığın frekansına göre değişir.

$$I_t = I_o e^{-\alpha l} \qquad 2.46$$

Güneş pilleri için soğurma olayını ele alırsak, gelen fotonun enerjisinin soğurucu katmanın (p-tipi) yasak band aralığına eşit veya daha büyük olması durumunda gerçekleşir. Gelen fotonun soğurulması sonucu oluşan elektron-hol çiftinin yeniden birleşmesinin engellenmesi p-n eklemin karakteristik elektrik alanı ile sağlanır. Güneş pilleri için yüzeye gelen fotonun geri yansıması veya soğurulamadan geçmesi kayıp olarak nitelendirilir (Nelson, 2003).

Yarıiletken malzemelerde optik geçiş sürecinde *doğrudan geçiş* ve *dolaylı geçiş* olmak üzere iki farklı geçiş söz konusudur.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad 2.47$$

burada α soğurma katsayısı, $h\nu$ gelen fotonun enerjisi, A bir sabit, E_g yasak band enerji aralığı iken n optiksel uyarılmada geçişin türüne bağlı bir parametre iken doğrudan izinli geçişler için 2 değerini alır. Tauc denklemi olarak bilinen bu denklem, 3. bölümde Denklem 3.1' de ayrıntılı olarak ele alınacaktır (Tauc, 1974).

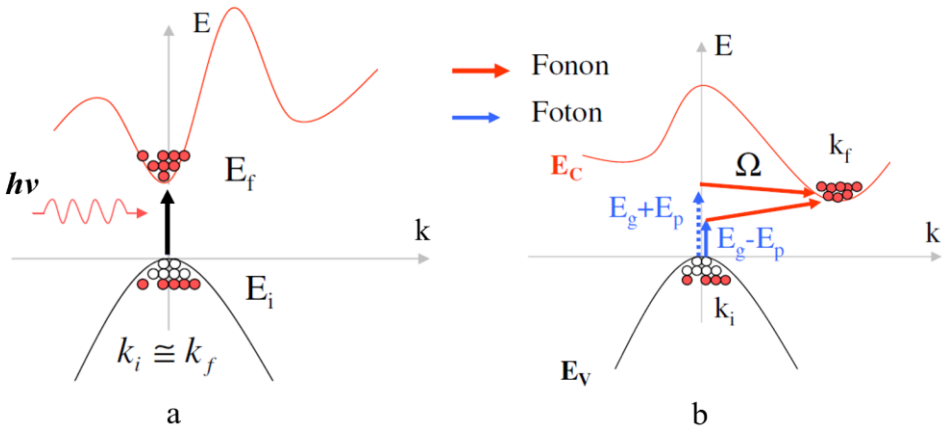
İletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu aynı k dalga vektörüne sahip ise bu tür malzemeler *doğrudan geçişli* malzemeler (GaAs, InP) olarak adlandırılır (Şekil 2.11.a).

Optik geçişlerde enerji ve momentum korunur. Doğrudan geçişli malzemelerde q: foton dalga vektörü, k: elektronun dalga vektörü ve ν: fotonun frekansı iken enerjinin korunumu ve momentumun korunumu sırasıyla şu şekilde ifade edilebilir;

$$E_i + h\nu = E_f \quad 2.48$$

$$\hbar k_i + \hbar q = \hbar k_f \quad 2.49$$

İletim badının minimumu ile değerlik bandının maksimumu farklı k dalga vektörüne eşit ise bu tür malzemelere de *dolaylı geçişli* yarıiletken malzeme (Si ve Ge gibi) denilir. Bu tür malzemeler optik uyarılma sonucu momentumun korunması için fonona ihtiyaç duyarlar. Bu durum geçiş olasılığını düşürdüğü için bu tür malzemelerde optik geçişler verimli değildir (Şekil 2.11.b).



Şekil 2.11. Doğrudan geçişli (a) ve dolaylı geçişli (b) yarıiletken malzemeler (TÜBA, 2022)

Dolaylı geçişli yarıiletkenlerde enerji ve momentum korunumu yine *q*: foton dalga vektörü, *k*: elektronun dalga vektörü, *v*: fotonun frekansı ve Ω: fonon dalga vektörü iken;

$$E_i + hv = E_f \tag{2.50}$$

$$\hbar k_i + \hbar q \pm \hbar\Omega = \hbar k_f \tag{2.51}$$

$$k_i \pm \Omega = k_f \tag{2.52}$$

şeklinde verilebilir (Yacobi, 2003);

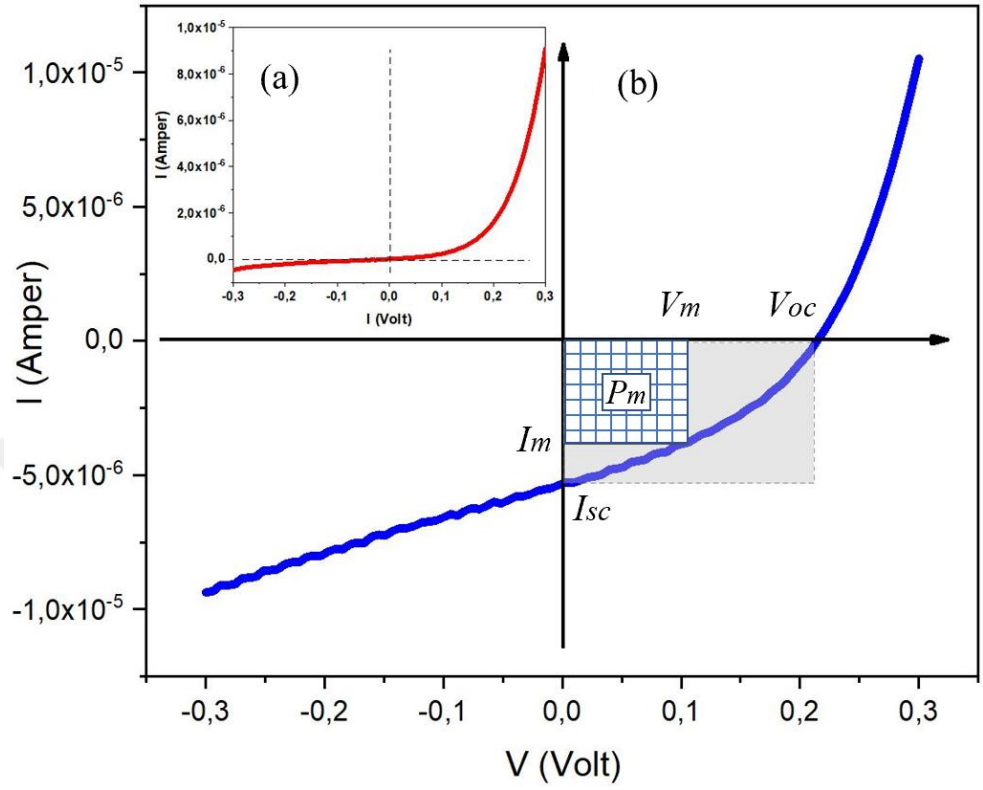
2.12. Güneş Pilinde Verim

Karanlıkta ve ışık altında güneş pilinin karakteristik akım gerilim grafiği Şekil 2.12. de verilmiştir. Verilen grafikte açıkça görüldüğü üzere; I_{sc} ve V_{oc} değerleri sırasıyla *kısa devre akımını* ve *açık devre voltajını* göstermektedir.

Kısa devre akımı (I_{sc}*: short-circuit current*), güneş pilinin kısa devre olması durumunda yani cihaza uygulanan voltajın sıfır olması ($V = 0$) halinde cihazdan geçen akım değeridir.

V_{oc} değeri ise açık devre voltajı (*open circuit voltage*) yani güneş hücresinin en yüksek voltaj değeridir. Bir diğer deyişle devredeki akımın sıfır olduğu durumda ölçülen terminal voltaj değeridir.

Maksimum güç dikörtgeninin eksenleri kestiği kenarları ise maksimum akım (I_m) ve maksimum voltaj (V_m) değerleridir. Güneş hücresinin aktif bölgesinin yüzey alanına gelen ışık şiddeti ise P_L (W/cm^2) ile gösterilmiştir. Tüm bu veriler üzerinden güneş hücresinin verimi (η) ve doluluk faktörü (FF) denklem 2.53 ve denklem 2.54' de verilmiştir.



Şekil 2.12. Güneş hücresine ait güç parametrelerinin şematik gösterimi ile karanlıkta (a) ve ışık altında (b) akım gerilim grafikleri

$$\eta = \frac{I_{sc}V_{oc}}{P_L}\frac{FF}{A} \qquad 2.53$$

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc}V_{oc}} \qquad 2.54$$

Güneş hücresinde I_{sc} değeri; gelen ışık şiddeti, soğurucu katmanın kalınlığı ve yasak band aralığı, p-n eklemin band uyumu, azınlık taşıyıcılarının yaşam ömrü ve hücrenin yüzey pasivasyonu gibi parametrelerden etkilenmektedir. V_{oc} değeri ise, denklem 2.55' de de gösterildiği gibi E_g: soğurucu katman (p-tipi) yasak band aralığı, I_o: diyot doyma akımı olmak üzere V_{oc} değeri;

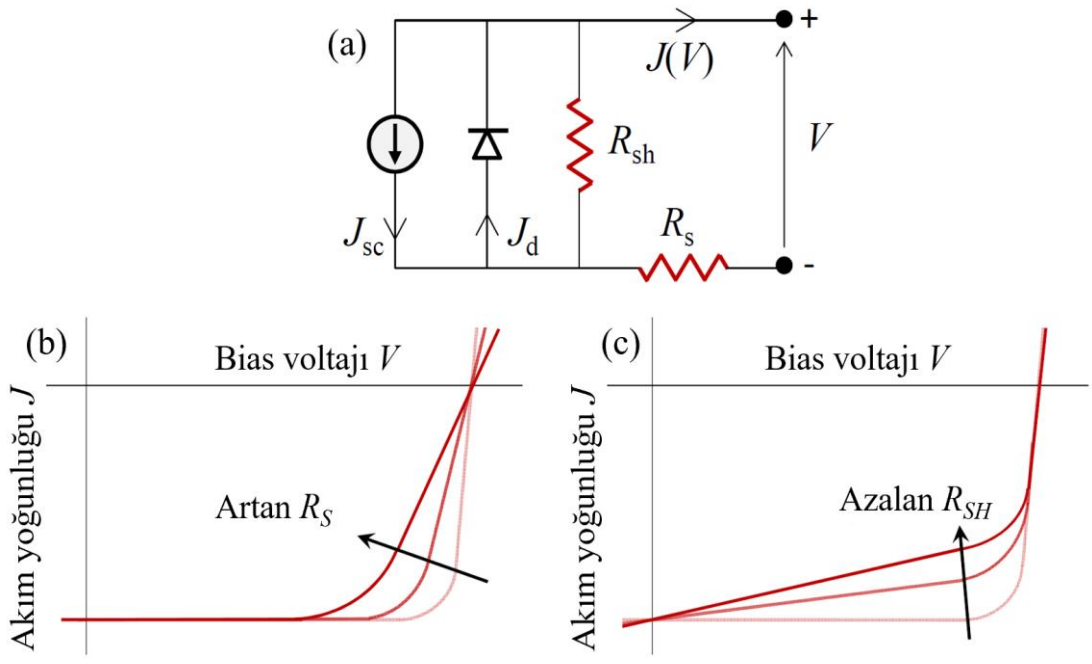
$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{nkT}{q} ln\left[\frac{I_{sc}}{I_o}\right] \qquad 2.55$$

şeklinde hesaplanır ve soğurucu katmanın yasak band aralığına doğrudan bağlıdır (Aslan, 2011; Bisquert, 2017).

2.13. Verimi Etkileyen Kayıplar

Güneş hücrelerinin verimliliği, iç dirençler nedeniyle azalır. Bu dirençler, Şekil 2.13. de gösterildiği gibi şönt direnci (R_{SH}) ve seri direnç (R_S) durumlarıdır. İdeal bir hücre için, R_{SH} sonsuz olmalıdır. Bu durum akımın akması için alternatif bir yolun hücrede bulunmaması demektir. R_S ise sıfır olmalıdır.

İdealin tersine olarak, R_{SH} değerini azaltırıp R_S değerini artırmak, Şekil 2.12. de gösterildiği gibi FF ve P_m' yi azaltacaktır. R_{SH} çok fazla düşürülürse V_{OC} düşerken R_S' yi aşırı artırmak I_{SC}' nin düşmesine neden olabilir. Şekil 2.13.a. da güneş hücresi eşdeğer devresi gösterilmiş ve karanlık akım yoğunluğu J_d ve kısa devre akım yoğunluğu da J_{sc} olarak belirtilmiştir.



Şekil 2.13. Güneş hücresi eşdeğer devresi (a), seri direnç (b) ve şönt direcinin (c) değişimine bağlı olarak güneş hücresinin I-V grafiğine etkileri (Prasert, 2013)

Güneş hücresinde seri direnç farklı katmanlar arasında ohmik olmayan kontaklardan ortaya çıkar. Seri direnci azaltmanın bir diğer yolu da arka kontak için kullanılan malzemenin oldukça iletken olması gerekir bu noktada metaller en iyi arka kontak adaylarıdır. Şönt direnci ise p-n eklem yapısının ara yüzey kusurlarından ve yine bu bölgedeki safsızlıklardan kaynaklanan taşıyıcı sızıntıları ile doğrudan ilgilidir (Gezgin, 2019).

2.14. İnce Film Güneş Pilleri

İnce film güneş pili teknolojisi, daha az malzeme kullanımı, daha az işlem adımı, üretimi esnasında daha düşük enerji sarfiyatı gibi maliyet düşürücü nedenlerden dolayı üretim teknolojisi açısından geleneksel silikon bazlı güneş pillerine göre bazı avantajlara sahiptir.

İnce film teknolojisinde kullanılan p-tipi soğurucu katman, kristal silisyuma (c-Si) göre çok daha güçlü soğurmalar sağlayan doğrudan band geçişli bir malzemedir. Bu nedenle, bu malzemeler, c-Si (~ 200 μm) ile karşılaştırıldığında, güneş ışığını soğurabilmek için çok daha ince kalınlık (~ 1-2 μm) gerektirir. Kristal silisyum ise 1.1 eV dolaylı band geçişine sahip bir malzemedir.

Ayrıca, daha ince bir soğurucu katman sayesinde, yük taşıyıcılarının çift oluşumundan sonra yeniden birleşimlerine kadar olan ortalama mesafenin bir ölçüsü olan *azınlık taşıyıcı difüzyon uzunluğunu* da azaltılabilir, bu durum ise p-n eklemi oluşturan yarıiletken katmanlar açısından daha iyi bir kusur ve kirlilik toleransı ve dolayısıyla daha kolay üretim süreci sunar (Scheer ve ark., 2011).

Cihaz verimini arttırmak için, her katmandaki malzemeleri uygun optik, elektriksel ve taşıma özelliklerine ve p-n ekleminin oluşturulmasında uygun band hizalamasına sahip olması gerekir. Örneğin soğurucu katman göz önüne alındığında, soğurucu katmanın uygun bir optik bant aralığına, yüksek bir soğurma katsayısına, uyarılmış taşıyıcılar için

yüksek bir kuantum verimine, uzun bir taşıyıcı difüzyon uzunluğuna ve düşük bir yeniden birleştirme hızına sahip olması beklenir.

Bununla birlikte, ışığın hücrenin alt kısmındaki soğurucu tabakaya geçmesine izin vermek için, üst kontak katmanında metal kullanılamaz. Gelen ışığı alt tabakalara geçişini sağlayabilmesi için yüksek yasak band aralığına sahip TCO - saydam iletken oksit bir malzeme seçilmelidir (Hamakawa, 2003).

İnce film güneş hücreleri için ideal alternatiflerden olan ve genellikle doğrudan band geçişli özellik sunan III-V grubu elementleriyle oluşturulan GaAs ve InP gibi alaşım ve bileşikler, üretim süreçlerinin ve yüksek başlangıç maliyetleri dolayısıyla geniş uygulamalar açısından bir dezavantaja sahiptir. Bu malzemelerin üretimi için kimyasal buhar biriktirme (CVD) veya moleküler demet epitaksi (MBE) gibi yöntemler gereklidir.

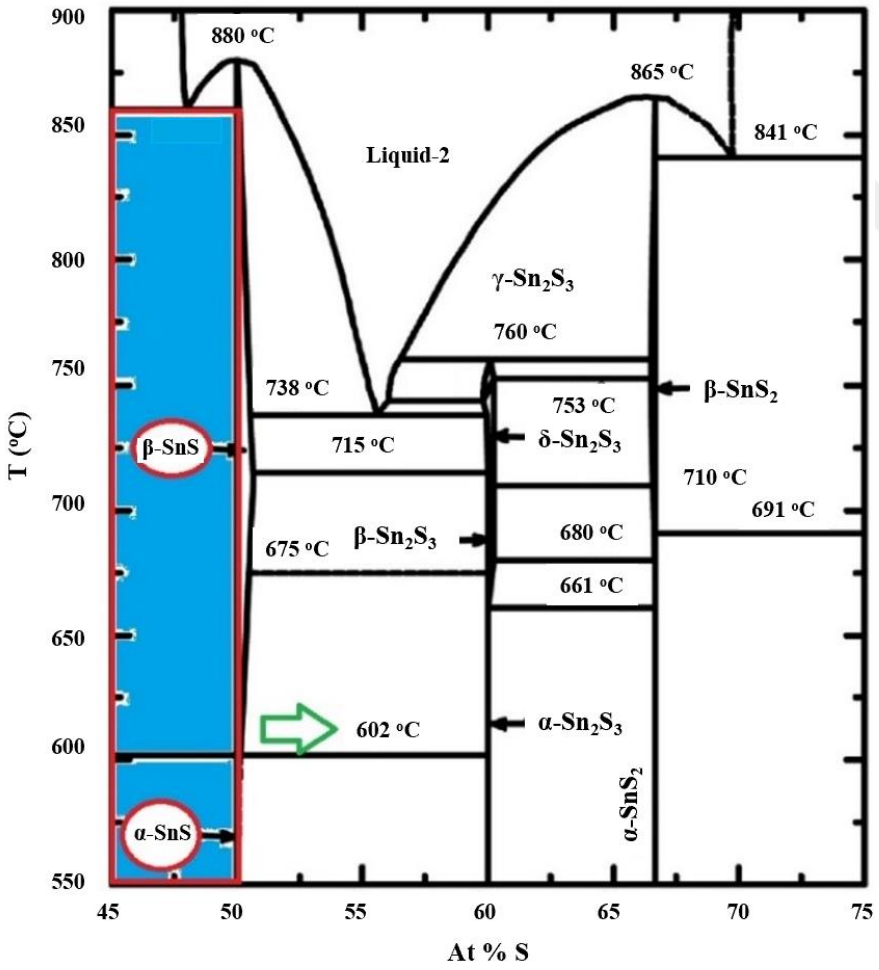
Maliyet, üretim sürecinin kolaylığı ve 1.0 eV ile 1.5 eV aralığında istenilen değerde ayarlanabilen yasak band aralıklarıyla bir diğer alternatif ise II-VI grubu CdTe ve $CuInSe_2$ gibi yarıiletken bileşiklerdir.

Buraya kadar bahsettiğimiz inorganik p-tipi soğurucu katman malzemelere bir diğer alternatif ise organik yarıiletken malzemelerdir. Bu malzemeler üretim esnasında, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklık gereksinimi ve ucuz başlangıç malzemeleri ile hali hazırda gelen ışığın % 30' unu soğurabilme kabiliyetleri dolayısıyla düşük verime sahip bir diğer ince film güneş hücresi alternatifi olarak karşımıza çıkmaktadır (Aslan, 2011).

2.15. SnS Tabanlı İnce Film Güneş Pilleri

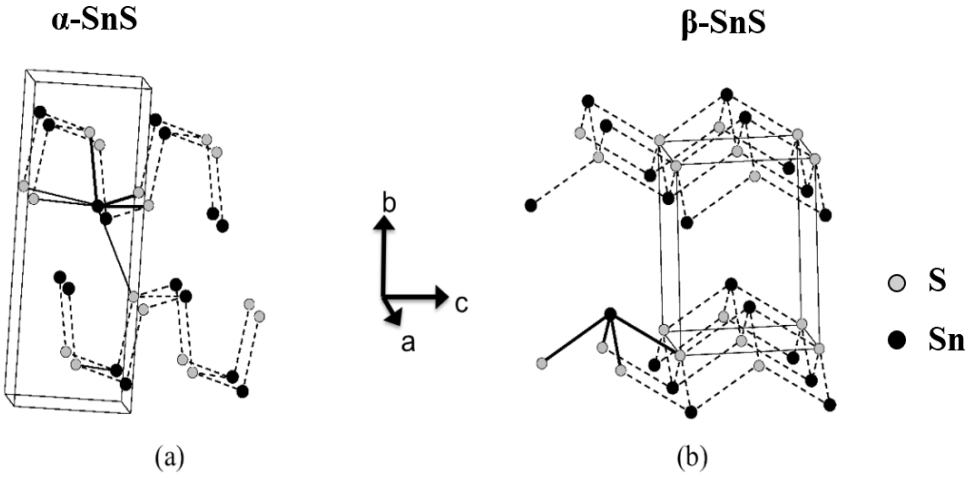
SnS (Tin mono sülfid) bileşiğini oluşturan kalay ve sülfür, yerkabuğunda bol bulunur ve toksik değildir. Bu durum, yapısında In ve Ga gibi nadir elementler bulunduran $CuInSe_2$, $CuInS_2$, $CuGaSe_2$ gibi malzemelere ve Cd-Te gibi yapısında toksik bileşen barındıran alternatiflerine karşı avantaj sağlar.

Diğer bir açıdan, SnS' nin ikili bileşik yapısı CZTS ve CIGS gibi 3'lü ve 4' lü bileşik yapısına sahip diğer alternatif malzemelerle karşılaştırıldığında faz karmaşıklığının önlenmesi ve diğer katmanların üretimi aşamasında ayrı ayrı optimizasyonlarının kolaylığı açısından da ayrıca bir avantaj sağlamaktadır. Ancak yine de SnS malzemesi her ne kadar ikili bir bileşik olsa da yeterince karmaşıklığa sebep olabilecek ve ayrıca optimizasyonuna ihtiyaç duyulmasını zorunlu kılan, Sn ve S elementlerinden oluşan farklı ikili bileşikleri bulunmaktadır. Bu ikili bileşikler: SnS, SnS_2, Sn_2S_3 ve Sn_3S_4 formundaki yapılardır. Bu bileşiklere ait faz diyagramı Şekil 2.14. de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Kalay ve kükürt elementlerinin oluşturduğu farklı Sn_xS_y bileşiklerinin ve SnS' ye ait farklı fazların oluşumuna sıcaklık ve Sn/S birleşim miktarlarının etkisi (Banai ve ark., 2016)

SnS' nin termodinamik olarak kararlı fazları α-SnS ve β-SnS fazlarıdır. Literatürde 602 ^{o}C derece altında oluşan α-SnS fazına düşük sıcaklık fazı ve 602 ^{o}C derece üstünde oluşan β-SnS fazına da yüksek sıcaklık fazı denilmektedir. β-SnS fazı, α-SnS fazına benzerdir, çünkü her ikisi de çift katmanlı bir yapıya dayanır, aralarındaki fark ise Sn-S bağ uzunluklarıdır. β-SnS katman düzleminde, dört S atomu eşit atomik mesafelerde bir Sn atomuna bağlanır, bir S atomu daha büyük bir atomik mesafede düzleme dik olarak bağlanır. α-SnS için, bu dört S atomu, β-SnS' ye göre iki uzun bağ ve iki daha kısa bağ olacak şekilde hafifçe kaymış durumdadır (Ettema ve ark., 1992).



Şekil 2.15. α-SnS (a) ve β-SnS (b) fazlarının kristal yapıları (Banai 2015)

SnS' nin güneş pili uygulamaları yönündeki çalışmaların hız kazanmasının da bir sonucu olarak bazı teorik çalışmalar da yapılmıştır. Yapılan bu teorik çalışmalar sonucunda SnS' nin güneş pili uygulamaları için en iyi fazın; Van der Waals kuvvetleriyle birbirine bağlı, 600 ^{o}C altında yapılan ısıl işlem ile elde edilen ve ortorombik birim hücreye sahip α-SnS fazına ait olduğu hesaplanmış ve bu sonuç, tüm teorik çalışmalarda ortak fikir olarak bildirilmiştir (Banai ve ark., 2014; Burton ve ark., 2013; Stevanović ve ark., 2013).

Normal tip güneş pilleri için; α-SnS yarıiletkeni ALD yöntemi ile üretilip p-tipi soğurucu katman olarak kullanıldığında ve n-tipi katman olarak da Zn(O,S)' nin kullanılması durumunda literatürdeki en yüksek verim olan % 4.36' ya ulaşmıştır. En yüksek verimin elde edildiği bu çalışmada SnS ince filmi 1 saat süreyle 400 ^{o}C' de zehirli H_2S (hidrazin) gazı ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur. (Sinsermsuksakul ve ark., 2014).

Termal olarak buharlaştırılan p-tipi SnS için normal tip güneş hücresi konfigürasyonunda ise en yüksek verim % 3.9 olarak literatürde yer almaktadır (Jaramillo ve ark., 2015).

CBD tekniği ile üretilen ince film kübik-SnS güneş pilinde ise verim % 1.28 olarak bildirilmiştir (Garcia-Angelmo ve ark., 2015).

Yine normal tip güneş hücresi için SnS/CdS heteroeklem güneş hücresinde ise verim 2018 yılında % 3 olarak bildirilirken (Lim ve ark., 2018), 2020 yılı itibariyle CdS/SnS güneş hücresinde şimdiye kadarki en yüksek verim % 4 olarak literatürde yer almıştır (Cho ve ark., 2020).

p-tipi SnS' nin yer aldığı ters tip güneş hücresi konfigürasyonunda ise (superstrate-type solar cell) en yüksek verim % 1.49 ile CSS yöntemi kullanılarak cam/FTO/CdS/SnS/Au şeklindeki güneş hücresi konfigürasyonunda elde edilmiştir (Raadik ve ark., 2021).

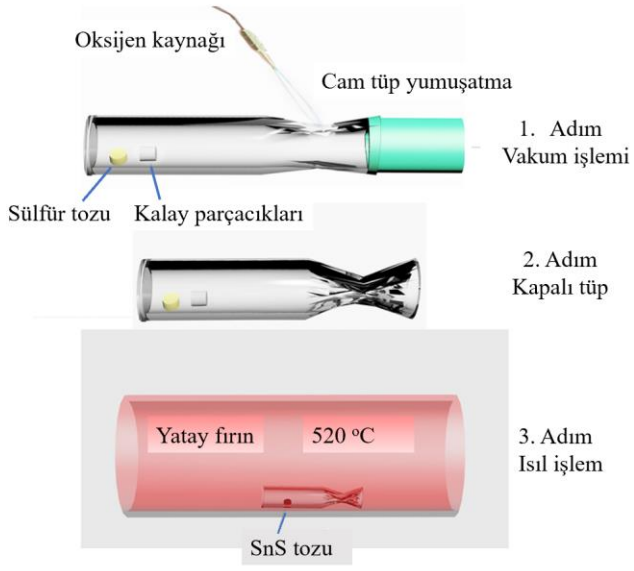
3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu kısımda, üretimi gerçekleştirilecek ince film katmanlarına ait üretim süreçleri, başlangıç kimyasalları, kullanılan altlıklar ve filmlere etkisi, ısıl işlem uygulamaları ve etkilerini de içerecek şekilde ayrıntılı anlatılacaktır. Her bir katmana ait uygun cihazlar kullanılarak karakterizasyonlarının nasıl yapıldığı da ayrıca belirtilecektir.

3.1. Güneş hücresi katmanlarının üretimi

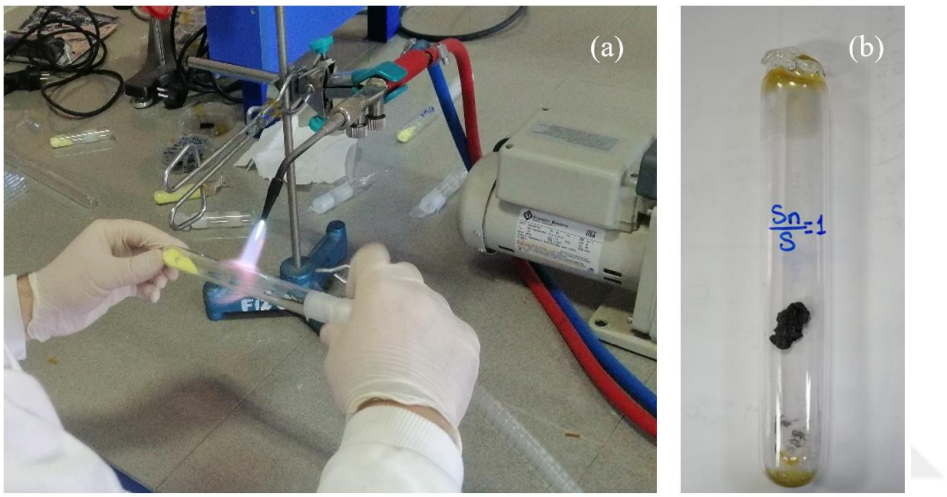
3.1.1. SnS tozunun üretimi

Güneş hücresinin p-tipi soğurucu katmanı olan SnS tozlarının üretiminde %99.9 saflıkta kalay çubuklar ve kükürt tozu kullanılmıştır. Bu amaçla başlangıç malzemeleri Sn/S' nin molar oranı 1 olacak şekilde, Sn (0.75 g) ve S (2.0197 g) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. SnS tozunun üretim aşamaları şematik gösterimi

Son olarak vakum altındaki cam tüpün diğer ucu oksijen kaynak makinesi ile kapatıldı. Saf SnS tozu elde etmek ve ikincil faz olarak yapıda yer alması istenmeyen SnO_2 fazından kaçınmak amacıyla bu vakum işlemi yapılmıştır. Vakum yapılan ve içinde Sn ve S başlangıç elementleri bulunan cam tüp, yatay fırında 520 ^oC derece sıcaklıkta 3 saat ısıl işleme tabi tutuldu.



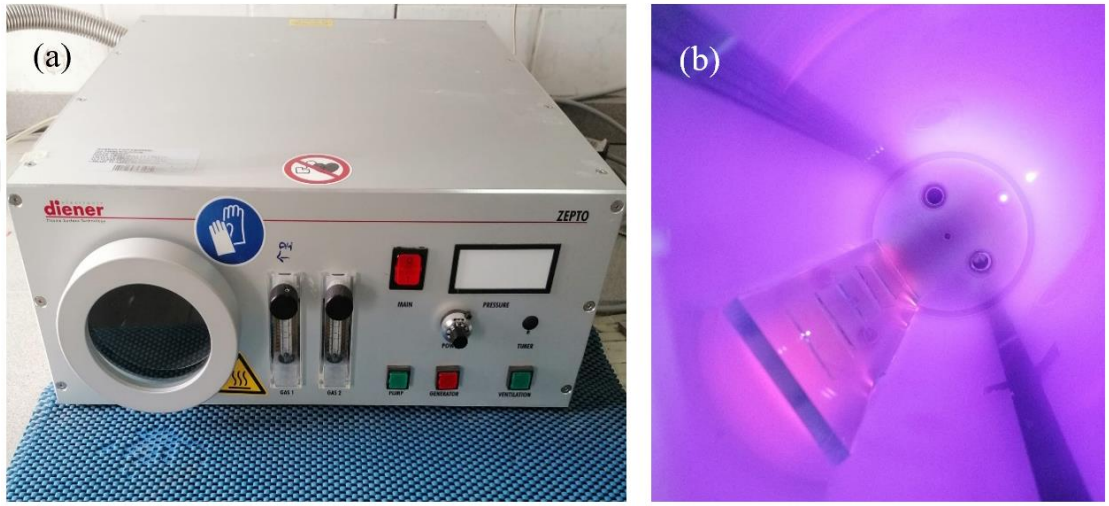
Şekil 3.2. (a) İçinde kalay ve kükürt bulunan cam tüpün vakum altında oksijen kaynağı ile ucunun kapatılması ve (b) ısıl işlem sonrası oluşmuş SnS tozu

3.1.2. Saydam iletken oksit (ITO) katmanı üretimi

Hem normal tip hem de ters tip (superstrate-type) güneş hücresi üretimde en önemli katmanlardan birisi saydam iletken oksit tabakalardır (transparent conducting oxide - TCO). TCO katmanı cam altlık üzerinde oluşturulur ve güneş hücresinin elektriksel kontaklarından birisi olarak konfigürasyonda yerini alır.

Bu tez çalışmasında da ters tip güneş hücrelerinin üretimi için saydam iletken oksit tabakası olarak magnetron sputter cihazı ile cam altlık üzerine argon ve oksijen gazı ortamında indiyum kalay oksit (ITO - In_2O_3/SnO_2 90/10 wt%) malzemesi kaplanmıştır.

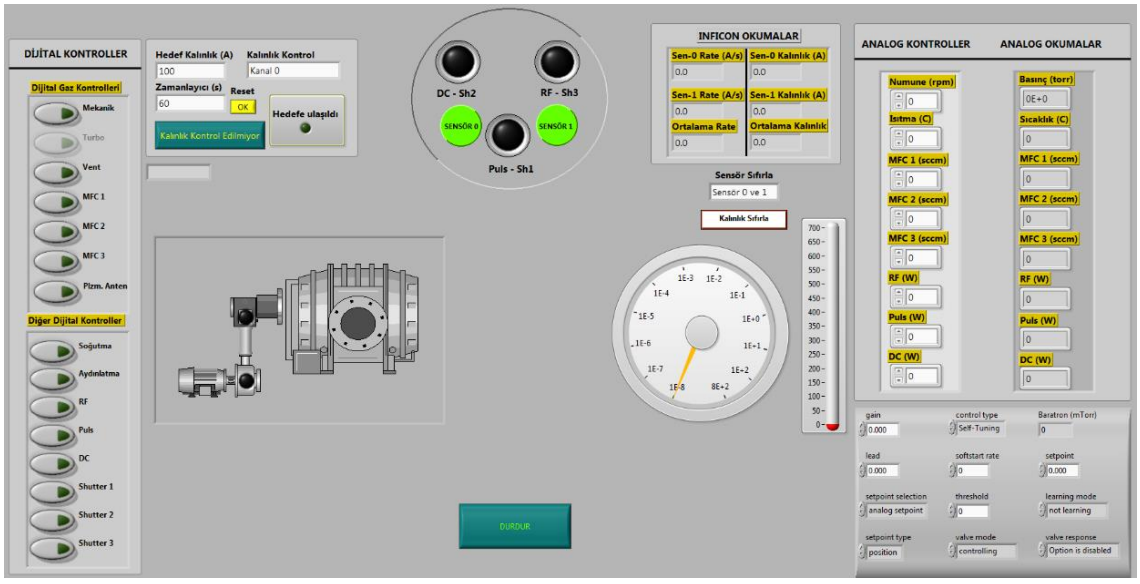
Cam yüzeyler kaplanacak ITO katmanının yüzeye daha iyi yapışması ve kirliliklerden arındırılması amacıyla sırasıyla aseton ve etil alkol ile ultrasonik banyoda 5 dakika süreyle temizlendi. Sonrasında numuneler 5 dakika süreyle 50 W' da oksijen plazmasına maruz bırakıldı (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. (a) Oksijen plazma cihazı (b) cihazın iç kısmında numunelerin plazma ile temizlenme anı



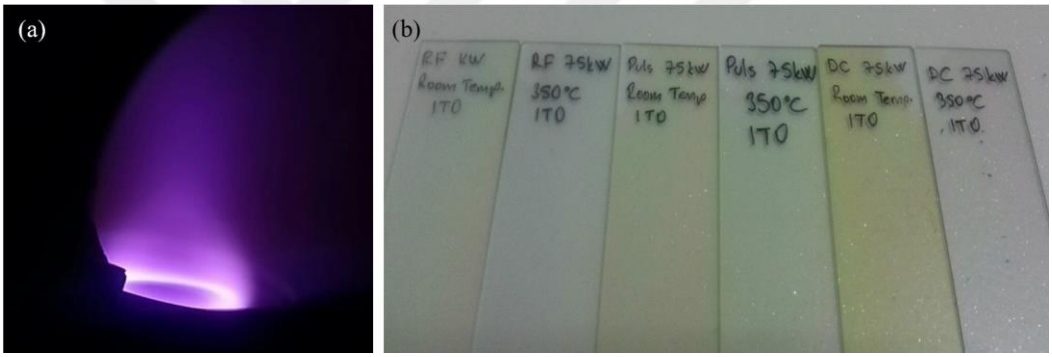
Şekil 3.4. ITO ve Molibden ince filmlerinin üretildiği magnetron sputter cihazı



Şekil 3.5. Magnetron sputter cihaz yazılımının arayüzü

ITO malzemesi için istenen optimum fiziksel özellikler; güneş hücresinin verimini doğrudan etkileyen faktörlerden olan düşük elektriksel direnç ve yüksek geçirgenlik oranıdır.

Laboratuvarımızda bulunan magnetron sputter cihazı ile DC, AC ve Puls-DC olmak üzere hedef materyale 3 farklı güç uygulayabilme ve alttaş sıcaklığı başta olmak üzere ters yönlü uygulanan dış manyetik alan (BIAS), kullanılan gaz türleri ve karışım oranları, numune dönüş hızı ve vakum gibi fiziksel parametreler değiştirilerek optimum seviye olan maksimum geçirgenlik ve minimum direnç değerleri elde edilmeye çalışıldı.



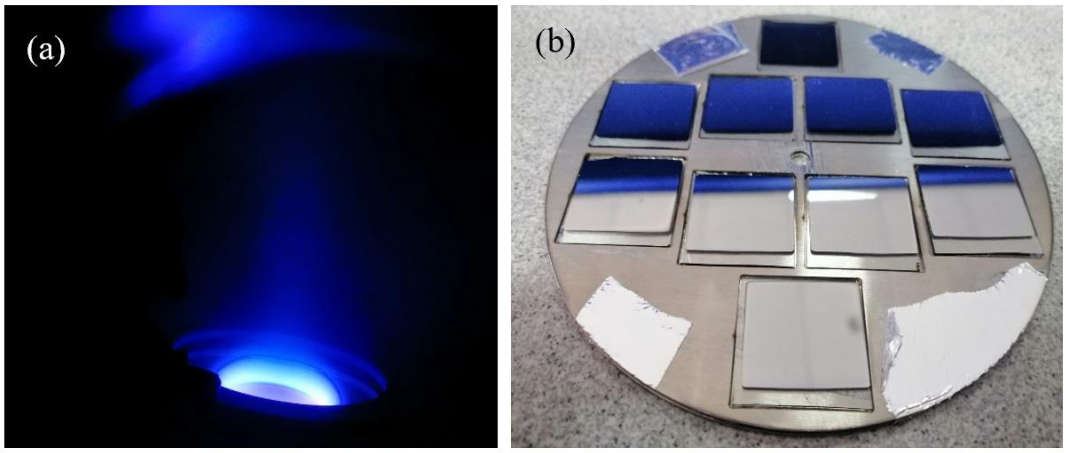
Şekil 3.6. (a) Magnetron sputter cihazında ITO kaplama esnasındaki plazma (b) DC, RF ve puls-DC güç uygulanarak farklı sıcaklıklarda üretilen ITO kaplı camlar

Cam altlıklar üzerinde ITO ince filmler oluşturmak için 10 rpm dönüş hızı, 15 sccm O_2 ve 185 sccm Ar gaz akışı ile 75 W hedefe uygulanan saçtırma gücü uygulandı. Çalışma basıncı 5.6 mTorr olarak belirlendi. Oda sıcaklığı ve 350 ^oC olmak üzere iki farklı alttaş sıcaklığında kalınlıkları yaklaşık 250 nm olacak şekilde numunelerin üretimi gerçekleştirildi (Şekil 3.6.).

3.1.3. Molibden ince filminin üretimi

Bu tez çalışmasında farklı alttaş malzemelerinin kullanımının SnS ince filmlerinin üzerine etkisini incelemek amacıyla hem cam altlık hem de SnS ile ohmik kontak yapan molibden kaplı cam altlık üzerine SnS ince filminin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Cam üzerine molibden kaplama işlemi için cam altlıklar saf su, aseton ve etil alkol ile ultrasonik banyoda 5 dakika süreyle temizlendi ve sonrasında numuneler 5 dakika süreyle 50 W' da oksijen plazmasına maruz bırakıldı. Daha sonra temizlik işlemi tamamlanan cam altlıklar 2.5x2.5 cm^2 boyutlarındaki maskeler aracılığıyla magnetron sputter cihazına yerleştirildi.



Şekil 3.7. (a) Magnetron sputter cihazında molibden kaplama esnasındaki plazma (b) magnetron sputter cihazı ile cam altlık üzerine kaplanan molibden filmler

Cam altlık üzerine kaplanan Molibden ince filminin üretimi için Kurt J. Lesker Company marka 2.00" çap x 0.125" kalınlığında ve % 99.95 saflıkta bir molibden hedef kullanıldı.

Molibden (Mo) ince filmlerin kaplanması DC güç ünitesi kullanılarak iki farklı aşama ile üretildi;

İlk aşamada, molibden ince filminin cam altlığa daha iyi yapışması sağlayıp, pul pul dökülmesini (*exfoliation, flaking*) engellemek amacıyla gerekli bir süreçtir (Kashyout ve ark., 2011). Bu aşamada molibden kaplama parametreleri 200 sccm argon gaz akışı ile 40 watt DC güç uygulanarak $6x10^{-3}$ Torr basınç şeklinde belirlenmiştir.

İkinci aşama ise, molibden metalik ince filminin direncini azaltmak için gereklidir. İkinci aşama için hazne basıncı, Ar gazı akışı ve molibden hedefe uygulanan DC güç sırasıyla $9x10^{-4}$ Torr, 20 sccm ve 80 Watt olarak çalışılmıştır.

Son olarak yaklaşık 400 nm kalınlığında filmler yaklaşık $4x10^{-3}$ Ωcm özdirece sahip olarak üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7.b)

3.1.4. CdS katmanının üretimi

Güneş hücresinde n-tipi katman olarak yer alan CdS ince filmleri ITO katmanı üzerine kimyasal banyo yöntemi (CBD) ile kaplanmıştır. CdS katmanının kaplanması öncesi ITO kaplı camlar oksijen plazmasından geçirilmiştir. Bu işlem CdS' nin ITO yüzeyine daha homojen kaplanmasını sağlamaktadır. CdS katmanının üretimi için başlangıç malzemeleri; kadmiyum klorür susuz ($CdCI_2$), tiyoüre (CH_4N_2S), amonyum hidroksit çözeltisi (NH_4OH) ve amonyum klorür (NH_4Cl) kullanılmıştır.

Saf su içindeki 0.013 M kadmiyum klorür ve 0.044 M amonyum klorür çözeltileri 30 dakika boyunda manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında bu çözeltiye 240 µl amonyak çözeltisi (NH_4OH: %25) eklenerek 30 dakika daha karıştırma işlemine devam edildi. Öte yandan, 0.3 M' lık tiyoüre bazlı bir çözelti de başka bir beher içinde hazırlandı ve 30 dakika karıştırıldı.

Son olarak, tiyoüre bazlı solüsyon kademeli olarak kadmiyum klorür bazlı solüsyona eklendi ve 78 santigrat derecede 30 dakika karıştırıldı.

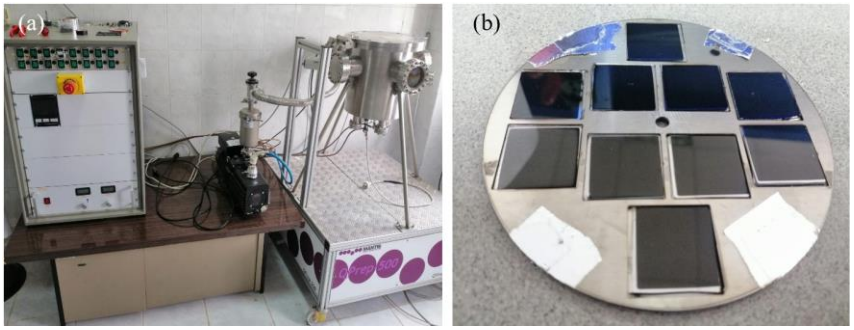
30 dakika içinde, ITO kaplı cam üzerinde yüksek kaliteli koyu sarı renkli CdS ince filmler yaklaşık 80 nm kalınlığa sahip olarak üretimi gerçekleştirildi. Kaplama işlemi tamamlanan filmler portatif ısıtıcı (*hotplate*) üzerinde 30 dakika süreyle 250 ^{o}C sıcaklıkta açık hava ortamında ısıl işleme tabi tutuldu.



Şekil 3.8. ITO üzerine CdS ince film kaplama süreci (a) CdS çözeltisi, (b) hotplate ve (c) n-tipi CdS ince filmler

3.1.5. SnS ince film katmanı üretimi

Bu çalışmada laboratuvar ortamında üretilen SnS tozu ile cam/ITO/n-CdS/p-SnS/Ag konfigürasyonunda güneş hücresinin üretilmesi, optimizasyonu ve optoelektronik özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra, aynı zamanda SnS' nin farklı altlıklar (cam ve cam/Mo) üzerine kaplanması ve karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir. Tüm bu çalışmalarda (cam/SnS, cam/Mo/SnS ve cam/ITO/CdS/SnS) SnS katmanı termal buharlaştırıcı cihazında 200 ^{o}C, 230 ^{o}C, 270 ^{o}C, 310 ^{o}C ve 350 ^{o}C derecelik farklı sıcaklıklarda buharlaştırma sonrası vakum altında (8.2 mTorr) 1 saat süren ısıl işlem sonucu üretilmiştir. Boata konulan SnS toz miktarı 0.3 gram ve boat ile alttaş arasındaki mesafe 25 cm dir. Boata 10 dk boyunca 2 Amper akım verilerek buharlaştırma işlemi tamamlanmıştır. SnS tozu yüzey alan ölçüleri 2.5x2.5 cm^2 olan altlıklara kaplanmıştır.



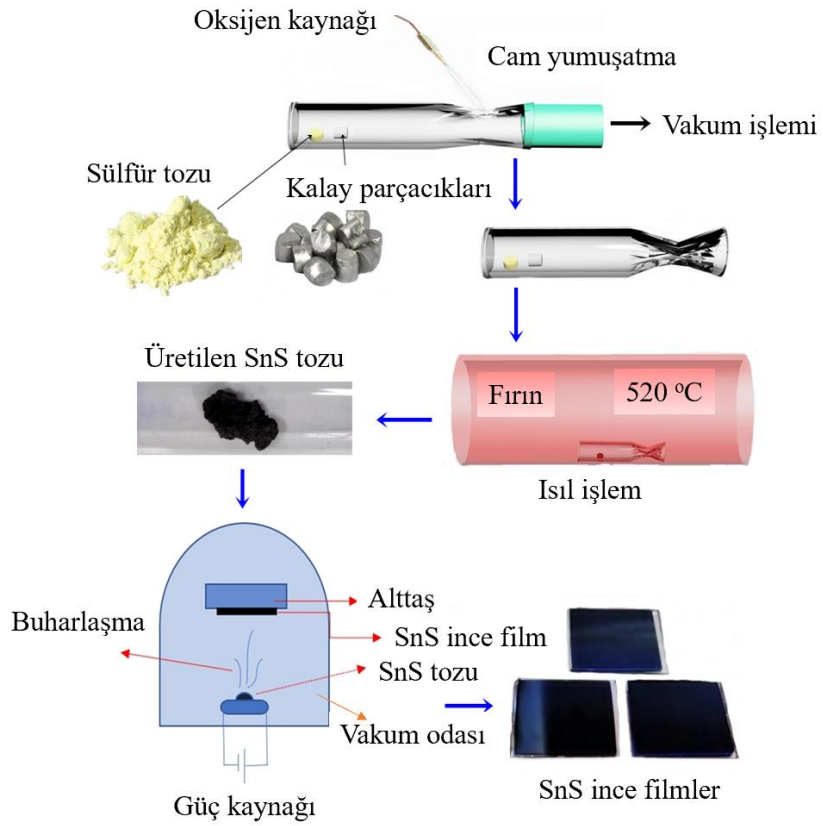
Şekil 3.9. (a) Termal buharlaştırma cihazı (b) termal buharlaştırma cihazı ile kaplanmış SnS ince filmler

3.1.6. İnce film güneş hücresi ve fotosensör üretimi

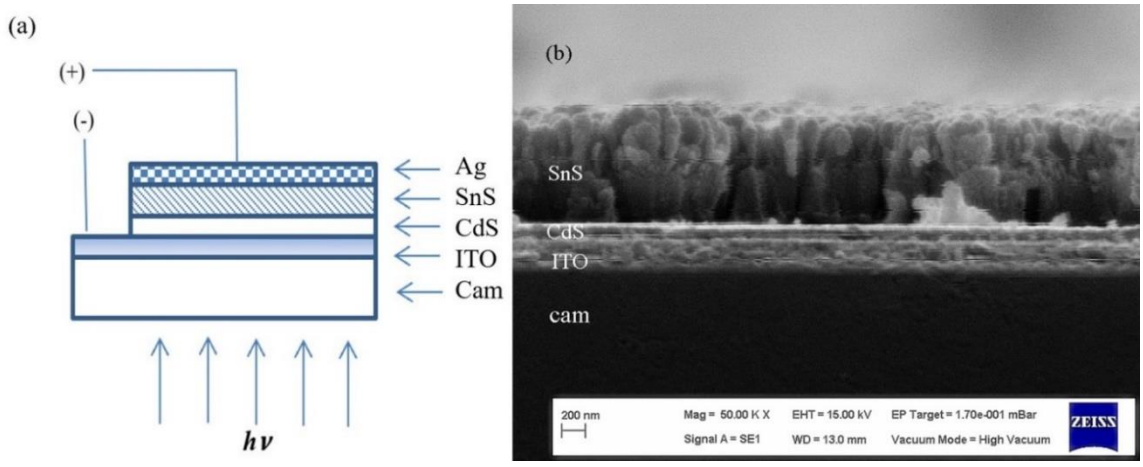
Bu tez çalışmasında SnS tozu ticari olarak satın alınmayarak başlangıç mol oranı Sn/S=1 olacak şekilde 520 ºC derece sıcaklıkta 3 saat süreyle vakumlu cam tüp içerisinde laboratuvar ortamında üretimi gerçekleştirildi. Elde edilen SnS tozunun X-ışını difraktometre ölçümü ve termogravimetrik analizleri yapıldı.

Üretilen SnS tozunun ortorombik α-SnS fazına sahip olduğu gözlemlendi. Üretilen SnS tozu cam ve molibden kaplı cam olmak üzere iki farklı alttaş üzerine farklı sıcaklıklarda termal buharlaştırma yöntemi ile kaplandı ve analizleri yapıldı.

Son olarak elde edilen SnS tozu cam/ITO/CdS/SnS/Ag ters tip güneş hücresi konfigürasyonunda daha önce belirtilen farklı sıcaklıklarda üretimi gerçekleştirildi. Üst kontak için SnS yüzeyine gümüş pasta kullanıldı. Bu örneklerin hem güneş hücresi hem de fotosensör özellikleri incelendi.



Şekil 3. 10. SnS tozu üretiminden SnS ince film üretimine kadar olan sürecin şematik gösterimi



Şekil 3.11. (a) Bu çalışmada üretimi gerçekleştirilecek cihazın şematik gösterimi (b) üretilen cihazın kesit SEM görüntüsü

3.2. Karakterizasyon

3.2.1. Termal analizler (TGA-DTG)

Bu tez çalışmasında üretimi gerçekleştirilen SnS tozu, termo gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel gravimetrik analizler (DTG) ile incelenmiştir. Bu analizler temelde malzemenin kütlesinin sıcaklıkla değişimi hakkında bilgiler sunar.

TGA analizi; numunenin kontrollü bir şekilde artırılan sıcaklıkla ağırlığındaki değişimi, cihaza entegre hassas bir terazi yardımı ile incelenerek numunenin saflığı ve bozunma karakteristiği hakkında bilgiler verirken, DTG analizi; sıcaklığa bağlı olarak malzemenin kütle değişim hızını ve kütle kaybının en yüksek hızda gerçekleştiği sıcaklığı gösterir.

DTG ölçümü ile numunede meydana gelen erime, kaynama, kristalleşme ve faz geçişinin olduğu sıcaklıklar hakkında bilgiler sunarken, TGA ölçümü ise incelenen numunede meydana gelen su kaybı, numuneden organik bileşenlerin uzaklaşması veya oksitlenme gibi numunenin ağırlığını değiştirecek olaylar yüksek hassasiyette belirlenmiş olur.

TGA ve DTG grafikleri termal bozulmanın başladığı sıcaklık değerini göstermekle beraber DTG grafiği malzemenin sıcaklıkla bozulma aralığını, bozulmanın maksimum hızda gerçekleştiği sıcaklığı ve tutuşma sıcaklık değerlerini sunar. DTG grafiğinde gözlemlenecek birkaç farklı pik aslında sentezlenen malzemenin içinde birkaç farklı ayrışma (bozulma) sıcaklığının varlığını dolayısıyla incelenen malzemenin - eğer tek bir ayrışma sıcaklığı varsa - saf olmadığını belirtir. Saf olamayan materyaller incelenirken gözlemlenen birkaç farklı DTG pikleri, malzemeyi oluşturan bileşenlerin konsantrasyonu hakkında da ayrıca bilgiler sunar (Sciencedirect, 2012).

DTG grafiği aslında TGA grafini elde edildikten sonra TGA' nın türevi alınarak da elde edilebilir. Ancak bu çalışmada DTG analizi cihaz kullanarak elde edilmiş, TGA grafiğinin türevi alınarak sunulmamıştır.

Bu çalışmada SnS tozu 30 ^{o}C' den başlayıp 1000 ^{o}C' ye kadar kontrollü bir şekilde azot gazı ortamında sıcaklığı artırılmış ve malzemenin sıcaklık değişimine göre bozunma karakteristiği incelenmiştir.

Bu çalışmada üretimi gerçekleştirilen SnS tozunun termal analizler için, Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü' nde bulunan HITACHI Exstar 7300 STD marka termal analiz cihazı kullanılmıştır. Analiz 10.553 mg SnS tozu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. X-Işını kırınım analizi (XRD)

Üretilen ince filmlerin karakteristik piklerinin oluşup oluşmadığının kontrolü, piklerin şiddet, yansıma açıları ve bu açılara karşılık gelen düzlemleri gibi verilere ulaşarak malzemenin kristal yapı tayininde X-ışını kırınım yöntemi kullanılmaktadır. Bu çalışmada da üretimi gerçekleştirilen hem SnS tozu hem de güneş hücresine ait ince film katmanları Harran Üniversitesi bünyesinde bulunan HÜBTAM' da Rigaku Ultima III X-ışını difraktometre cihazı ile incelenmiştir.

Ölçümler oda sıcaklığında 2θ yansıma açısı 10^{o} ile 70^{o} aralığında ve 0.02^{o} derecelik adımlarla ve 40 kV-30mA güç ile elde edilen CuK_{α} (λ=1.5418 Å) ışınları kullanılarak alınmıştır.



Şekil 3.12. Rigaku Ultima III X-ışını difraktometre cihazı (HÜBTAM)

3.2.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ölçümleri

SEM ölçümü, üretilen ince filmlerin morfolojik yapılanının incelenmesinde ve yapıya ait mikrografların alınmasında yaygın olarak kullanılır. Yüksek çözünürlükte görüntü alabilmek amacıyla incelenmek istenen yüzey elektron bombardımanına tabi tutulur. Yüzeyden saçılan elektronların dedekte edilmesiyle incelenen yüzey hakkında bilgi sahibi olunur. Elektron tabancası aracılığı ile üretilen elektronlar 0.5 keV ile 40 keV aralığında enerjilendirilip hızlandırılarak yüzeye gönderilir ve manyetik yoğunlaştırıcı lensler yardımıyla 0.4 nm ile 0.5 nm çapına kadar odaklama yapabilirler. Numune ile etkileşip geri saçılan elektronlar aracılığı ile odaklanan bölgenin SEM görüntüsü elde edilmiş olur.

Bu çalışmada HÜBTAM' da bulunan ZEISS EVO50 model taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır.



Şekil 3.13. Zeiss Evo50 SEM cihazı (HÜBTAM)

3.2.4. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX)

Üretilen ince filmlerin stokiyometrik oranlarının belirlenmesi için SEM cihazına bağlı Bruker AXS Microanalysis GmbH marka EDX dedektörü kullanılmıştır. EDX ölçümü ile yapılan

elementel analiz, incelenen yüzeye SEM cihazı ile gönderilen elektronların numunenin elektronları ile etkileşmesi, uyarılmaları ve tekrar eski haline gelmeleri esnasında ortaya çıkan X-ışınlarının dedekte edilmesine dayanır. Her elementin uyarılması sonucu yayımladığı X-ışını karakteristik ve o elemente özgü olduğu için ayırt edici bu özellikten yararlanılarak incelenen yapıyı oluşturan elemetlerin miktarları hakkında oransal olarak bilgi sunar.

3.2.5. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi bileşik formdaki malzemelerin analizinde çok hassas sonuçlar verdiği için yaygın olarak kullanılmaktadır. İncelenecek numunenin ön hazırlık

gerektirmemesi, numuneye temas gerektirmeden, hızlı ve incelenecek numune için çok az miktarların yeterli olması Raman spektroskopisinin avantajları arasında yer almaktadır.

Bir malzemeyi oluşturan atomların aynı faz ve frekansta yapmış oldukları temel titreşime normal mod adı verilir. Kristal yapılarda örgü titreşimlerinin enerjisi kuantumludur. Bu durum kristale sadece belirli değerlerde enerji aktarımının yapılabileceğini ifade eder. Bu durum, elektromanyetik dalga için kullanılan foton ifadesine benzer şekilde kristallerdeki elastik dalgalar için de fonon olarak adlandırılır ve kristal titreşiminin kuantum birimini temsil eder (Kittel, 1994).

Kristalde belirli bir yönde titreşim kipleri optik ve akustik olmak üzere iki dala ayrılır. Optik fonon modunda kütle merkezi sabit kalır hareket etmez ve birim hücredeki komşu her iki atom zıt fazda salınım yapar. Akustik modda ise, örgü bir bütün olarak titreşim yapar ve kütle merkezi hareketlidir. Birim hücredeki komşu her iki atom aynı faz ve genliğe sahiptir.

Optik ve akustik kipler de: boyuna optik (LO), enine optik (TO), boyuna akustik (LA) ve enine akustik (TA) şeklinde sınıflandırılır. İlkel hücresinde n adet atoma sahip kristalde 3 adet akustik ve n-3 tane de optik kip olmak üzere 3n adet kola ayrılır.

Raman spektrumunda her bir malzeme için karakteristik olan ve fononik modlara atfedilen pikler yer alır. Eğer incelenen malzeme saf değilse malzemenin karakteristik piklerinin haricinde başka pikler de spektrumda görünecektir. Bu durum Raman spektroskopisiyle malzemenin kalitatif analizini mümkün kılmaktadır.

Raman spektrumunda tek dalga boylu (monokramatik) bir lazer ile numunenin ışınlanması sonucu şaçılan ışınlar belirli açıda dedekte edilir. Malzemeye gönderilen ışık malzeme ile etkileşmeden esnek saçılmaya uğruyorsa buna Rayleigh saçılması denir. Rayleigh saçılmasında gelen ışığın dalga boyu ile saçılan ışığın dalga boyu eşittir. Rayleigh saçılmasının yanında gelen ışının az bir kısmı da dalga boyu gelen ışığın dalga

boyundan farklı olacak şekilde (elastik olmayan bir saçılma ile) saçılır. Bu tür saçılmaya da Raman saçılması denir. Rayleigh saçılması Raman saçılmasına göre yaklaşık 100 kat daha şiddetlidir ancak Rayleihg saçılması molekül titreşimleri hakkında bilgi vermez sadece bir pik olarak karşımıza çıkar.

Raman spektroskopisinde; molekül üzerine gönderilen ışığın dalga boyu ile malzemenin moleküllerinin etkileşimi sonucu enerjisi yani dalga boyu değişerek saçılan ışığın dalga boyundaki fark ölçülür ve Raman kayması (Raman shift) olarak adlandırılır (Ersöz ve ark., 2018).

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda cam ve molibden kaplı cam olmak üzere farklı altlıklar üzerine kaplanan SnS ince filmlerine ait Raman ölçümleri, Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM laboratuvarlarında 732 nm dalga boylu lazer ışını kullanılarak Renishaw InVia Reflex Confocal Raman spektroskopi cihazı ile alınmıştır.

3.2.6. İnce filmlerin optik özellikleri

Üretilen ince filmlerin geçirgenlik, soğurma spektrumları ile soğurma spektrumuna bağlı yasak band enerji aralıkları 450 nm ile 1100 nm dalga boyu aralığında Perkin Elmer 45 uV-Vis spektro-fotometre kullanılarak elde edilmiştir. Yasak band enerji aralığı *Tauc metodu* (Tauc, 1974) kullanılarak;

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \qquad 3.1$$

formülü aracılığı ile hesaplandı. Burada α soğurma katsayısı, $h\nu$ fotonun enerjisi, A bir sabit, E_g yasak band enerji aralığı iken n optiksel uyarılmada geçişin türüne bağlı bir parametre iken doğrudan izinli geçişler için 2 değerini alır. Yasak band enerji aralığını belirlemek için $(\alpha h\nu)^2$ değerinin $(\alpha h\nu)^2$- $h\nu$' ye göre çizilen grafiğin eğimi yasak band enerji aralığını verir.



Şekil 3.14. Optik ölçümlerin yapıldığı Perkin Elmer 45 UV-Vis spektroskopi cihazı

Cam altlık üzerine büyütülen SnS ince filmler için kristalin düzensizliği veya kusurları hakkında fikir veren Urbach enerjileri Denklem 3.2 ile hesaplandı;

$$\alpha = \alpha_0 exp \frac{hv}{E_u} \quad 3.2$$

burada, α soğurma katsayısı, α_0 sabit, hv gelen fotonun enerjisi ve E_u Urbach enerjisidir. Urbach enerjisi (E_u), foton enerjisine karşı ln(α)' nın eğiminden belirlenir (Amer ve ark., 1984.) İdeal bir yarı iletken için Urbach enerjisi sıfırdır, dolayısıyla eğim sonsuzdur. Yarı iletken malzemelerde, E_u düzensizlik derecesini temsil eder. Başka bir deyişle, bir malzemenin Urbach enerjisi kalite göstergesi olarak kullanılır. Daha düşük bir Urbach enerjisi, daha yüksek kalitede bir filmi gösterir (Gotoh, 2012).

3.2.7. İnce filmlerin elektriksel özellikleri

Üretilen ince filmlerin taşıyıcı yoğunluğu, mobilite, iletkenlik, hall katsayısı ve yarıiltekenin türü gibi elektriksel özellikleri Ecopia HMS-3000 Hall ölçüm cihazı ile incelendi. Cihazın sahip olduğu numune tutucu prop sayesinde Van der Pauw tekniği ile kontaklar arası mesafe 5 mm uzaklıkta olacak şekilde oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

3.2.8. Akım gerilim karakteristiği

Üretimi gerçekleştirilen güneş pili numunelerine ait diyot karakteristiğini incelemek amacıyla karanlık ortamda ve güneş hücresinin verimini (η) hesaplamak amacıyla sabit aktif yüzeye düşürülen 100 mW/cm^2 şiddetinde ışık sağlayan solar simülatör (Newport-69907) yardımıyla aydınlık ortamdaki akım-gerilim (I-V) karakteristikleri incelendi. Bu veriler *LabTracer* yazılımı ve Keithley-2400 cihazı kullanılarak elde edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu tezde, SnS tozlarının üretimi, düşük sıcaklıkta (520 ^{o}C) ve herhangi toksik bir aşama içermeden sentezlendi. Sentezlenen tozlardan SnS ince filmler üretmek için termal buharlaştırma cihazı kullanıldı.

Alttaşın SnS ince filmlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için molibden kaplı ve kaplamasız cam olmak üzere iki farklı altlık kullanıldı. Üretilen ince filmler karakterize edildi ve kullanılan alttaşın üretilen ince filmin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi kapsamlı bir şekilde incelendi.

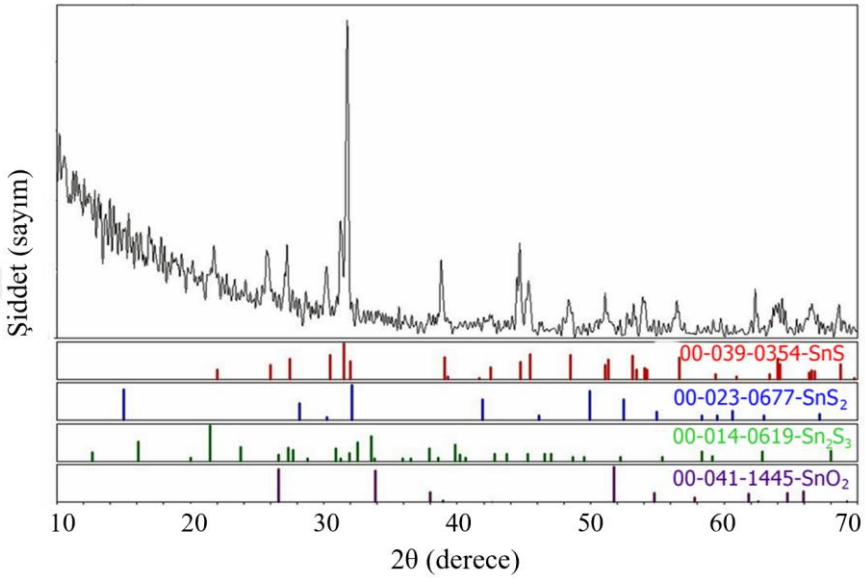
Ayrıca hem güneş pili hem de kendinden enerjili fotodetektör özelliklerinin incelenmesi amacıyla Ag/p-SnS/n-CdS/ITO/cam heteroeklem cihazları farklı altlık sıcaklıklarında hazırlandı. Alttaş sıcaklığının üretilen cihazların ve ince filmlerin performansı üzerindeki etkisi de araştırıldı.

4.2. SnS Tozunun Yapısal Özellikleri

4.2.1. SnS tozunun XRD sonucu

Hazırlanan SnS tozunun XRD ölçümü, üretilen toz içerisinde SnS_2 (JCPDS # 023-0677), Sn_2S_3 (JCPDS # 014-0619) ve SnO_2 (JCPDS # 041-1445) gibi SnS türevlerinin farklı veya ikincil fazların olup olmadığını anlamak için alınmıştır. XRD sonuçları Şekil 4.1. de verilmiştir.

XRD sonuçlarına göre, toz yapısı sadece JCPDS # 039-0354 (Jeganath ve ark., 2020; BABY ve ark., 2019) ile uyumlu olan herzenbergite SnS fazını içerir.



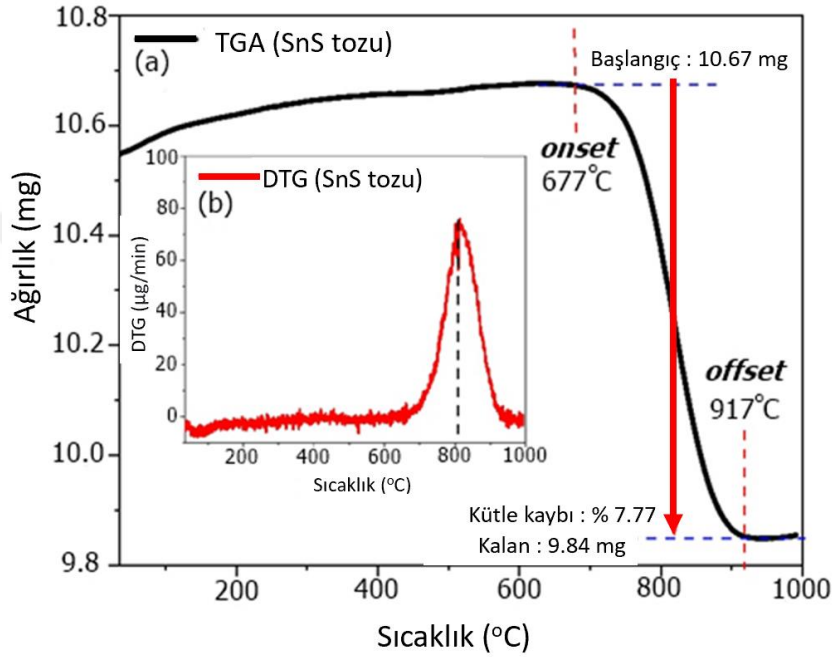
Şekil 4.1. Üretilen SnS tozunun XRD grafiği

4.2.2. Üretilen SnS tozunun termal analizleri

SnS tozunun termal gravimetrik analizi (TGA) ve diferansiyel termogravimetri (DTG) analizleri nitrojen gazı ortamında 30 ^{o}C derece ile 1000 ^{o}C derece aralığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.2. de gösterilen TGA spektrumu, hazırlanan tozun analizi için, toza uygulanan tüm sıcaklık aralığında % 7.77’ lik bir kütle kaybıyla termal olarak kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Öte yandan, DTG’ ye göre, saf SnS yarı iletkeninin termal davranışına karşılık gelen 810 ^{o}C’ de maksimum yanma (bozulma) sıcaklığına denk gelen bir pik gözlemlenmiştir (Paul ve ark., 2012).

Bu sonuç hazırlanan tozun 800 ^{o}C dereceye kadar stabil olduğunu göstermektedir. TGA ve DTG' ye göre, SnS tozunun ayrışması, yalnızca bir aşamada gerçekleşerek hazırlanan tozun yüksek saflığını gösterir.



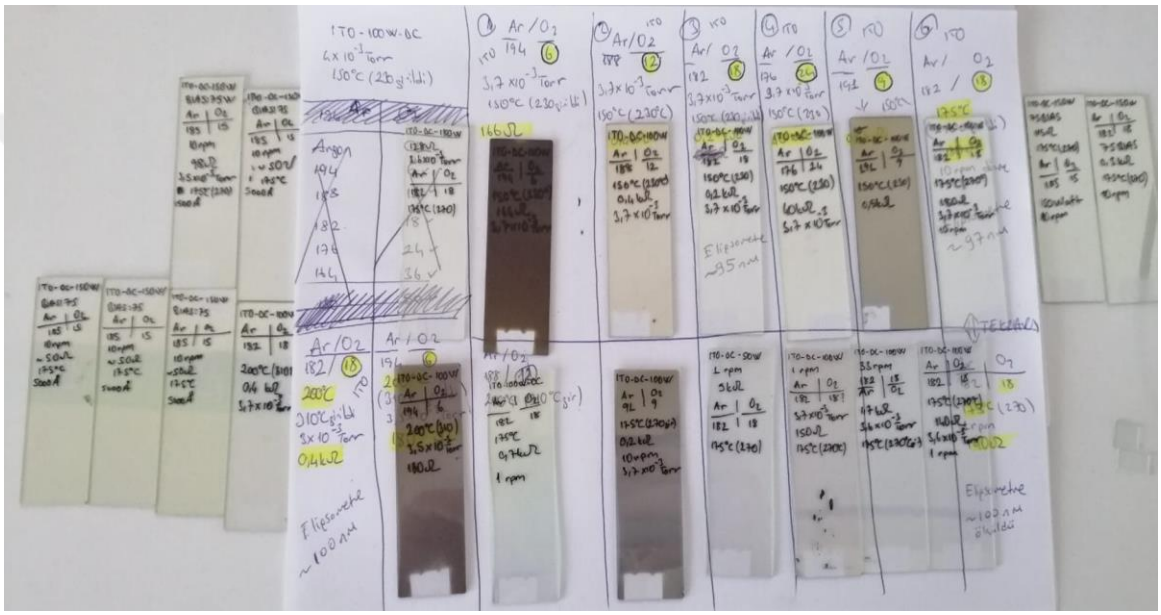
Şekil 4.2. SnS tozunun termogravimetrik TGA ve DTG analizleri

4.3. Saydam iletken oksit ITO ince filminin üretim ve analizleri

Güneş hücresi numunelerinde ilk katman olarak hem gelen ışığı minimum soğurma ile geçirmek hem de elektriksel kontak görevini üstleneceği için minimum elektriksel dirence sahip olarak güneş hücresinin verimini negatif yönde etkilememesi gibi önemli işleve sahip ITO saydam iletken oksit katmanı magnetron sputter cihazında oda sıcaklığında (RT) ve 350 ^{o}C derecede olmak üzere iki farklı sıcaklıkta ve 15 sccm O_2 gazı ile 185 sccm Ar gazı ortamında 5.6 mTorr basınç altında üretimleri gerçekleştirildi.

ITO ince filmi üretimi esnasında vakum odasında toplam gaz girişi 200 sccm olacak şekilde farklı oranlarda oksijen ve argon gaz karışımları denendi. Optimum

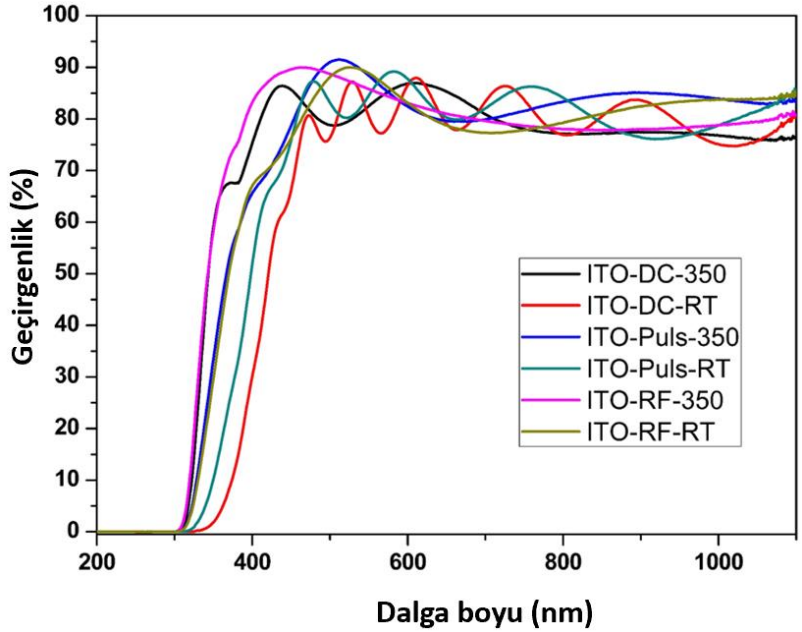
parametreler olan 15 sccm oksijen ve 185 sccm argon gaz karışımı haricinde, oksijen gaz miktarının azalması durumunda numuneler koyu renk olarak elde edildi (Şekil 4.3). Bu durum numunelerin maksimum geçirgenlik sağlayabilme koşuluna karşılık bir engel olarak karşımıza çıkmıştır. Şekil 4.3. de gösterildiği gibi en koyu renk 6 sccm oksijen ve 194 sccm argon gazı ortamında ITO kaplaması gerçekleştirilen numuneye aittir.



Şekil 4.3. Farklı gaz karışım oranları ile üretilmiş ITO kaplanan cam numuneler

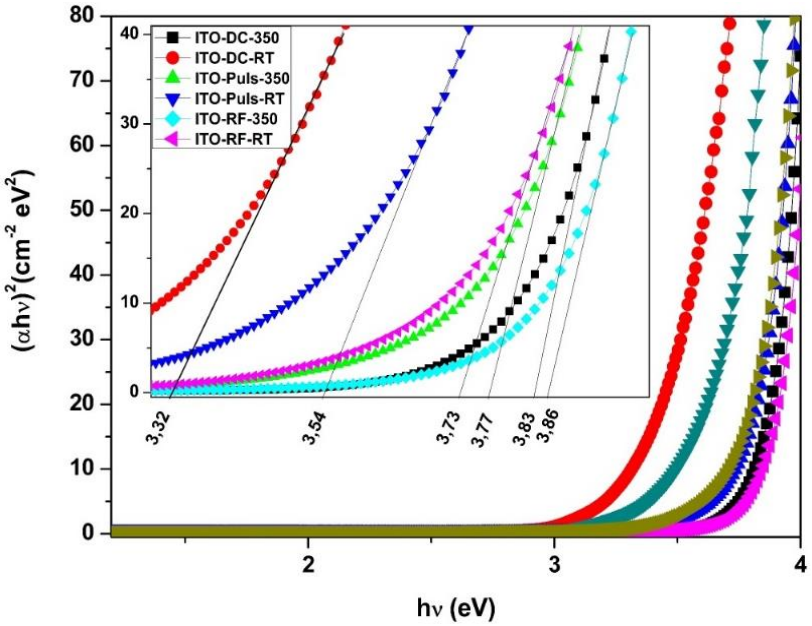
4.3.1. ITO ince filmlerin optik ölçümleri

ITO malzemesinin kaplanması esnasında ITO hedef malzemesi (*target*) RF, DC ve Puls-DC güç uygulama ünitesi ile oda sıcaklığında (RT) ve 350 ºC' de üretimi gerçekleştirilmiş ve bu numunelerin geçirgenlik grafikleri ve soğurma grafiği üzerinden elde edilen yasak band enerji aralıkları elde edilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen tüm numunelerde yaklaşık % 90 oranında geçirgenlik oranı gözlemlenmiştir. Şekil 4.4. de sunulan geçirgenlik grafiğindeki 400 nm dalga boyu ve sonrasındaki daha büyük dalga boyları bölgesinde gözlemlenen grafikteki osilasyonlar, cam yüzeye ITO' nun kaplanması sonrası yüzeydeki dalgalanmalardan (*yüzey pürüzlülüğü - roughness*) kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.4. ITO ince filmlerin optik geçirgenlik grafikleri

ITO hedef malzemesine 3 farklı güç uygulanarak üretilen ince filmlerin hepsinde 350 ^{o}C' de üretilen filmlerin oda sıcaklığında üretilen filmlere göre yasak band enerji aralığında artış gözlemlenmiş bu durum Şekil 4.5. de ve Çizelge 4.1. de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. ITO ince filmlerin yasak band enerji değerleri

Çizelge 4.1. 75 W güç uygulanarak üretilen ITO ince filmlerin yasak band enerji aralıkları

	Yasak band enerji aralığı (eV)	
	Oda sıcaklığı (RT)	350 °C
RF	3.73	3.86
DC	3.32	3.83
Puls-DC	3.54	3.77

4.3.2. ITO ince filmlerin Hall ölçüm sonuçları

Üretimi gerçekleştirilen ITO ince filmlere ait elektriksel özellikler Hall ölçümü ile oda sıcaklığında incelenmiş ve taşıyıcı yoğunluğu, elektriksel direnç ve mobilite değerleri karşılaştırılmış ve Çizelge 4.2. de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. ITO ince filmlerinin Hall ölçüm sonuçları

Güç türü	RF		DC		Puls - DC	
Sıcaklık	25 °C	350 °C	25 °C	350 °C	25 °C	350 °C
Özdirenç (Ωcm)	$1.4x10^{-2}$	$3x10^{-3}$	$2.7x10^{-3}$	$2.3x10^{-4}$	2.2	$1.3x10^{-2}$
Mobilite (cm^2/Vs)	$1.49x10^{3}$	$1.64x10^{1}$	$3.97x10^{-1}$	$1.05x10^{1}$	$0.51x10^{1}$	$4.69x10^{1}$
Taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-3})	$1.20x10^{13}$	$1.95x10^{20}$	$6.36x10^{19}$	$2.88x10^{20}$	$7.85x10^{10}$	$1.22x10^{15}$

Elektriksel ölçüm sonuçları şu şekilde değerlendirilmiştir;

- Üretilen tüm numunelerde alttaş sıcaklığının artmasıyla özdirenç düşmüştür.
- DC ve Puls-DC kaplamasında alttaş sıcaklığının artmasıyla mobilite artmıştır.
- Üretilen tüm numunelerde alttaş sıcaklığının artmasıyla taşıyıcı yoğunluğu artmıştır.
- ITO ince film üretimi için minimum özdirenç ve maksimum taşıyıcı yoğunluğu optimizasyonu DC – 350 °C numunesine ait olduğu görülmüştür.
- 25 °C sıcaklıkta üretilen numuneler arasında en düşük özdirenç yine DC' ye aittir.

4.4. n-tipi CdS katmanının karakterizasyonu

Bu tez çalışmasıyla da benzer şekilde ters tip güneş hücresi konfigürasyonu olarak n-Cds/p-SnS ile 2021 yılında literatürdeki en yüksek verim % 1.49 olarak elde edilmiştir (Raadik ve ark., 2021).

Yine normal tip güneş hücresi konfigürasyonunda da 2014 yılında Sinsermsuksakul ve arkadaşları tarafından üretilen n-Zn(O,S)/p-SnS ve normal tip konfürasyonunda literatürdeki en yüksek rekor verim olan % 4.36' ya en yakın verim, normal tip n-Cds/p-SnS ile % 4 olarak elde edilmiştir (Cho ve ark., 2020).

SnS malzemesi ile CdS' ye ait umut vadeden bu çalışmalar ışığında bu tez çalışması için n tipi olarak CdS malzemesi seçilmiş üretimi gerçekleştirilerek analizleri yapılmıştır.

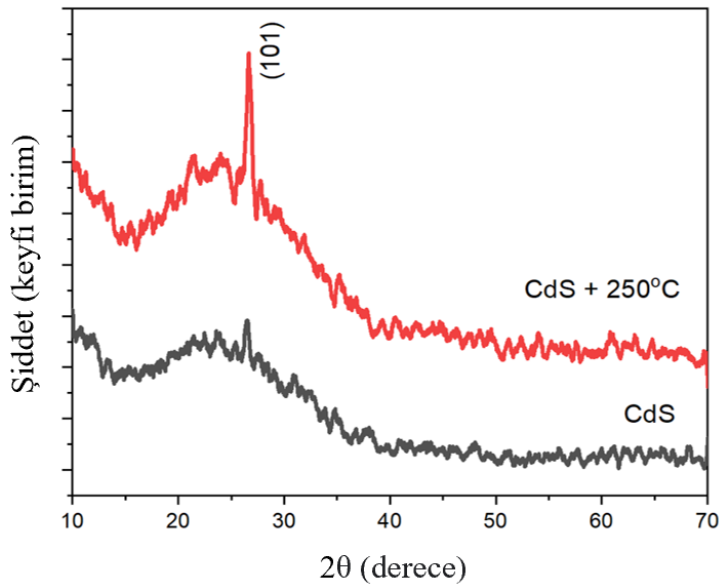
Kimyasal banyo yöntemi (*chemical bath deposition - CBD*) ile üretimi gerçekleştirilen ve cihazda n-tipi katmanı oluşturan CdS yarıiletkenine ait yasak band aralığının belirlenmesi amacıyla optiksel ölçüm yapılmış, XRD ve Hall ölçümleri incelenmiş, cam üzerine kaplan CdS filmine açık hava ortamında portatif ısıtıcı (*hotplate*) üzerinde 30 dakikalık 250 ^{o}C' de gerçekleştirilen ısıl işlemin CdS filmine etkisi XRD analizi ile ayrıca incelenmiştir.

4.4.1. n-tipi CdS katmanının XRD analizi

CdS filmi 2.5 cm x 7.5 cm boyutlarındaki cam üzerine kimyasal banyo yöntemi ile (pH: 8.05) kaplandıktan sonra uzun kenar boyunca yukarıdan aşağıya yeni ölçüleri 1.25 cm x 7.5 cm olacak şekilde elmas ile kesilmiş sonrasında bu parçalardan 1 tanesi açık hava ortamında portatif ısıtıcı (*hotplate*) üzerinde 30 dakikalık 250 ^{o}C' de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Her iki örneğin XRD grafiği Şekil 4.6. da gösterilmiştir. CdS' nin (101) düzlemine ait ana piki $2\theta = 26.54$ derecede literatür ile de uyumlu bir şekilde (Barote ve

ark., 2011) her iki örnekte de gözlemlenmiş ancak 250 ºC' de ısıl işleme tabi tutulan örneğin pik şiddeti önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Bu durum, CdS malzemesinin ısıl işlem ile kristalleşmesini arttırdığı yönünde yorumlanmıştır.

Bu nedenle güneş hücresi ve foto sensör cihazlarının üretim ve optimizasyonlarında CdS katmanının üretimi sonrası bahsi geçen ısıl işlem prosedürü sabit olarak uygulanmıştır. CdS' ye ait analizleri gösteren grafik ve datalar, 250 ºC derecede ısıl işlem uygulanıp sonrasında alınan ölçümler şeklinde sunulmuştur. Bu nedenle CdS+250 ºC şeklindeki gösterim sadece XRD grafiğinde kullanılmıştır.



Şekil 4.6. CdS ince filmine ait ısıl işlemin etkisini gösteren XRD grafiği

4.4.2. n-tipi CdS katmanının Hall ölçümü

Cam üzerine kaplanan CdS filmlerinin hall ölçümleri oda sıcaklığında 0.55 Tesla sabit dış manyetik alan altında 1 nA akım uygulayarak 1000 defa tekrarlanan ölçümlerin ortalaması alınacak şekilde gerçekleştirildi.

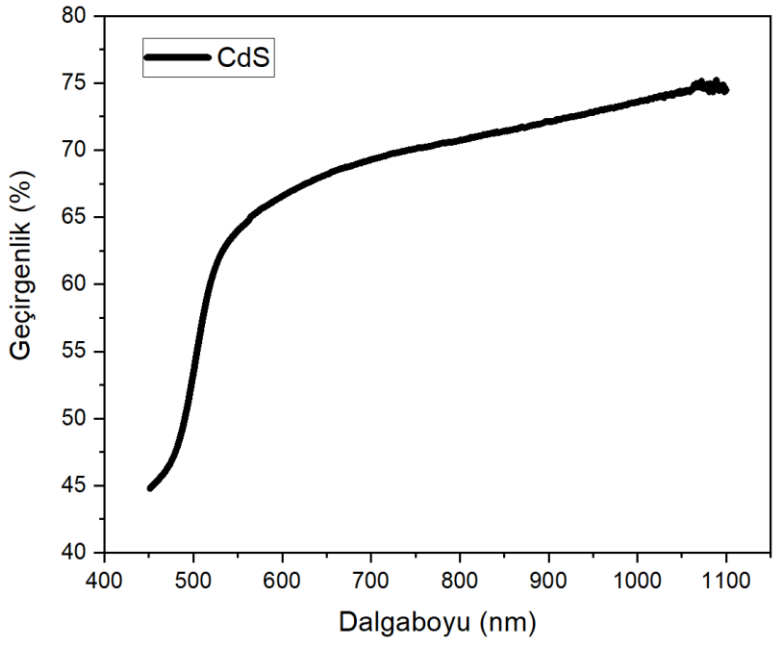
Çizelge 4.3. CdS' ye ait oda sıcaklığında gerçekleştirilen Hall ölçüm sonuçları

	Taşıyıcı konsantrasyonu (cm^{-3})	Mobilite Cm^2/Vs	Özdirenç Ωm	İletkenlik 1/ Ωm	Hall katsayısı Cm^3/C
CdS	1.253 x10^{13}	5.555	8.968x10^{4}	1.115 x10^{-5}	- 4.982x10^{6}

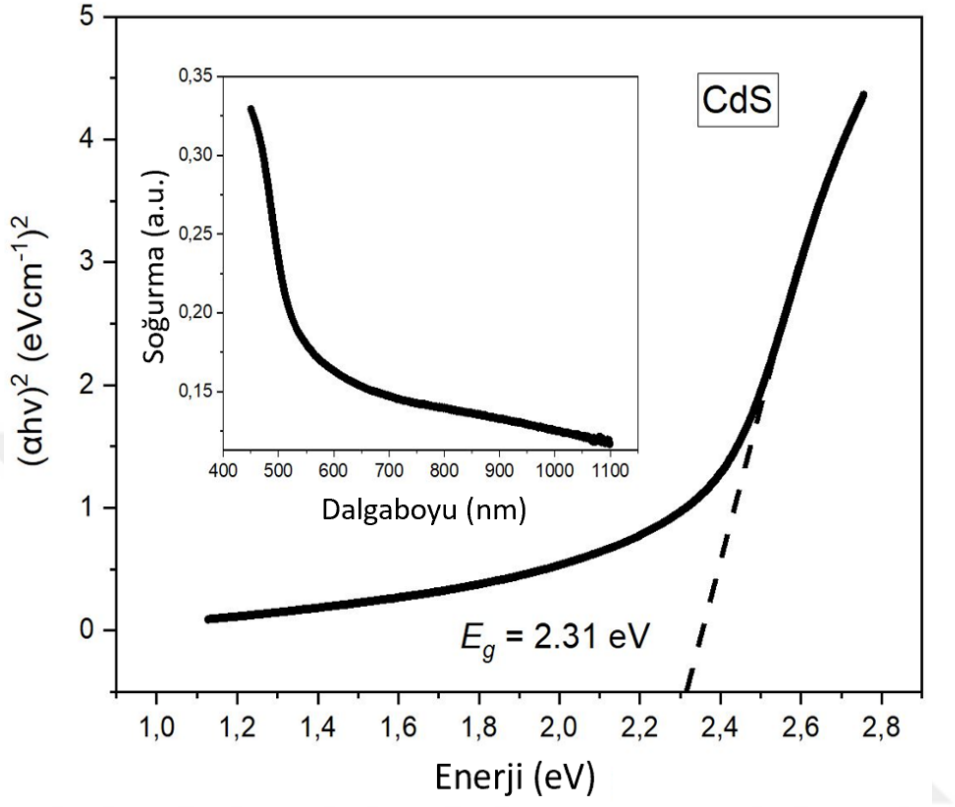
4.4.3. n-tipi CdS katmanının optik ölçümleri

Cam üzerine kaplanan CdS numunelerinin optik ölçümlerinin sonuçları 450 nm ile 1100 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik ve soğurma grafikleri ile beraber soğurma dataları ve Tauc yasası kullanılarak elde edilen yasak band enerji aralığı (E_g), Şekil 4.7. ve Şekil 4.8. de sunulmuştur.

Geçirgenlik ölçümü ile CdS kaplı camlarının yaklaşık %75 oranında geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.7). Soğurma dataları kullanılarak elde edilen sonuca göre de yasak band enerji aralığı E_g = 2.31 eV olarak belirlenmiş ve Şekil 4.8. de soğurma grafiği ile beraber iç içe grafik şeklinde sunulmuştur.



Şekil 4.7. CdS ince filminin optik geçirgenlik grafiği



Şekil 4.8. CdS ince filmlerin soğurma ve yasak band enerji aralığı grafikleri

4.5. p-SnS İnce Filmlerin Analizleri

SnS ince filmler cam ve molibden kaplı cam altlıklar üzerine termal buharlaştırıcı ile üretildi. Toplamda 10 adet 2.5 cm x 2.5 cm boyutlarında numune alabilen maskeye 5 adet cam ve 5 adet molibden kaplı cam koyuldu ve termal buharlaştırıcıya yerleştirildi. Tüm numuneler SnS tozu ile aynı fiziksel koşullar altında üretimi gerçekleştirildi.

SnS kaplanan numuneler termal buharlaştırıcı cihazından alınarak cam/SnS ve cam/Mo/SnS numunelerinden 1 er adet alınıp tekrar aynı maskeye yerleştirildi ve bu şekildeki her ikili numuneye yine termal buharlaştırıcı cihazında vakum altında 1 saat süre ile 200 ^{o}C, 230 ^{o}C, 270 ^{o}C, 310 ^{o}C ve 350 ^{o}C derecelik farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulandı. Isıl işlem sonrası numunelerin oda sıcaklığına düşmesi özel bir kontrol süreci içermeksizin beklendi.

Ek olarak XRD sonucunda (111) piki dikkate alındığında en yüksek pik şiddetinin gözlemlendiği 350-Mo-SnS numunesi üzerinden sabit sıcaklıkta farklı ısıl işlem sürelerinin etkisi de XRD analizleriyle ayrıca incelendi.

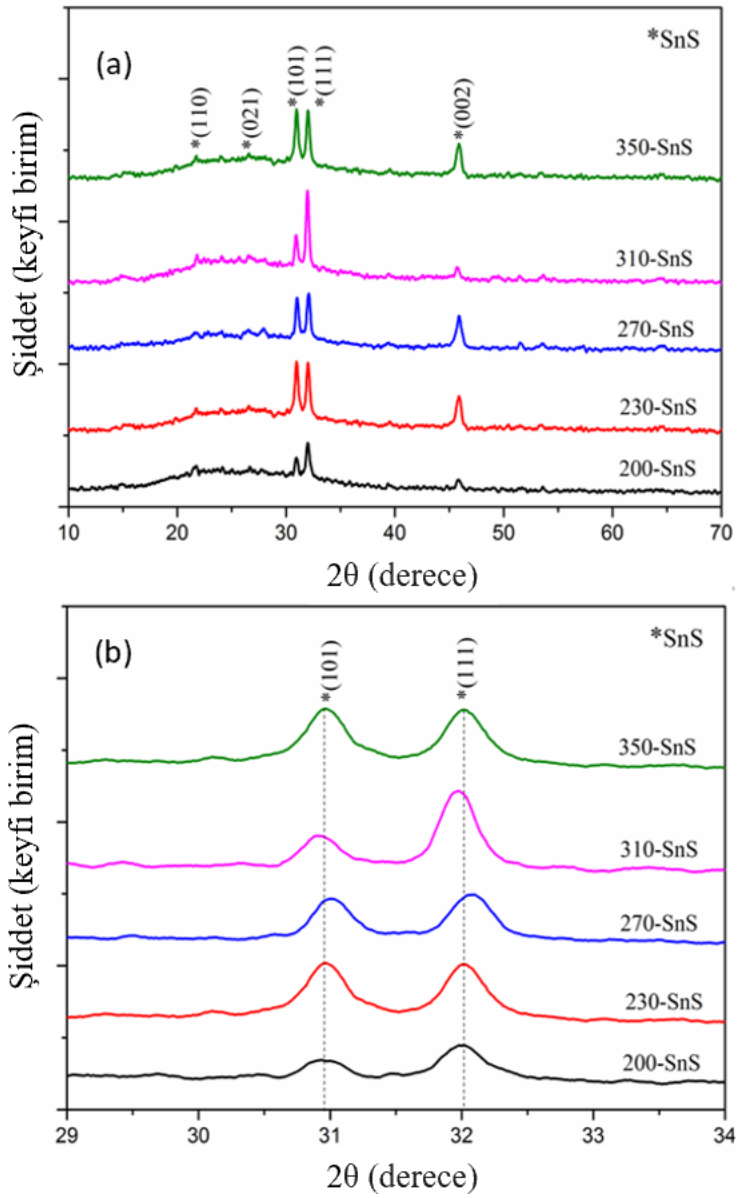
Üretilen tüm SnS ince filmleri XRD, SEM, EDX, Raman, Hall ve Optik ölçümleriyle analiz edildi.

4.5.1. p-SnS ince filmlerin XRD analizleri

Bu kısımda XRD analizi ile farklı altlık sıcaklıklarının ve altlık türlerinin SnS ince filmler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Cam ve molibden altlıklar üzerine kaplanmış SnS ince filmlerin XRD özelliklerine farklı altlık sıcaklıklarının etkisi Şekil 4.9 ve Şekil 4.10. da verilmiştir.

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10. da verildiği gibi cam ve molibden altlıklar üzerine kaplanan SnS ince filmleri, ortorombik kristal yapılı SnS' nin (JCPDS PDF kartı 39-0354) standart modeliyle eşleşir (Jeganath ve ark., 2020; Baby ve ark., 2019).

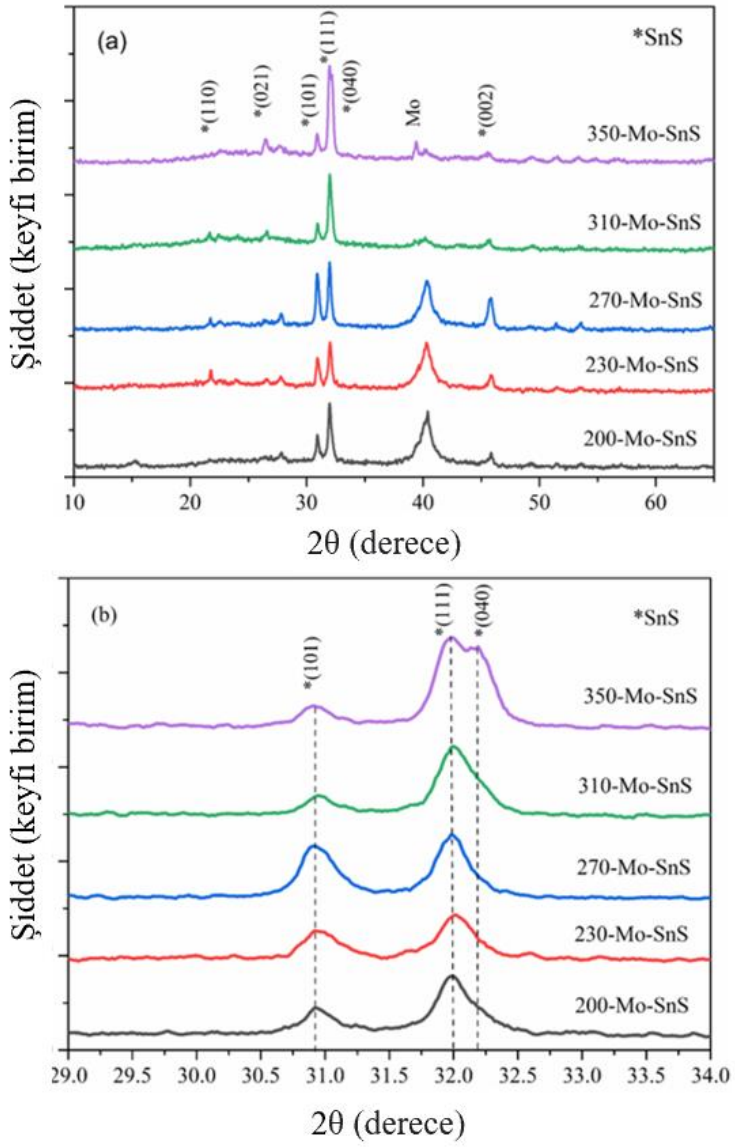
Şekil 4.9. da görüldüğü gibi, (111) Miller indisli 310 ^{o}C' de cam altlık üzerinde büyütülen SnS ince filmin XRD tepe noktası diğer numunelerden daha yüksektir. Sıcaklık arttıkça bu pikin şiddeti de artar. Ancak bu sıcaklıktan sonra tepe şiddeti tekrar azalır. Öte yandan, 200 ^{o}C, 230 ^{o}C ve 270 ^{o}C derecelik altlık sıcaklıkları için $2\theta = 31^{o}$'' de (101) Miller indisli pikin şiddeti artar. Ancak bu XRD piki, 310 ^{o}C' lik alttaş sıcaklığı için tekrar azalır. Bundan, belirli bir sıcaklıktan sonra (111) pikinin baskın hale geldiği sonucuna varılabilir. Bu nedenle, 310 ^{o}C' de hazırlanan filmlerin kristal yönelimi (111) Miller indisleri yönünde daha baskındır.



Şekil 4.9. (a) cam/SnS ince filmlerin XRD grafikleri (b) dar aralık XRD grafikleri

Öte yandan, 350-Mo-SnS numunesi için (111) kristal düzleminin XRD tepe şiddeti, Şekil 4.10. da gösterildiği gibi diğer tüm numunelerden daha yüksektir. Bu numuneye ait ısıl işlem, alttaş sıcaklığı 350 ^{o}C derece olarak gerçekleştirilmiştir.

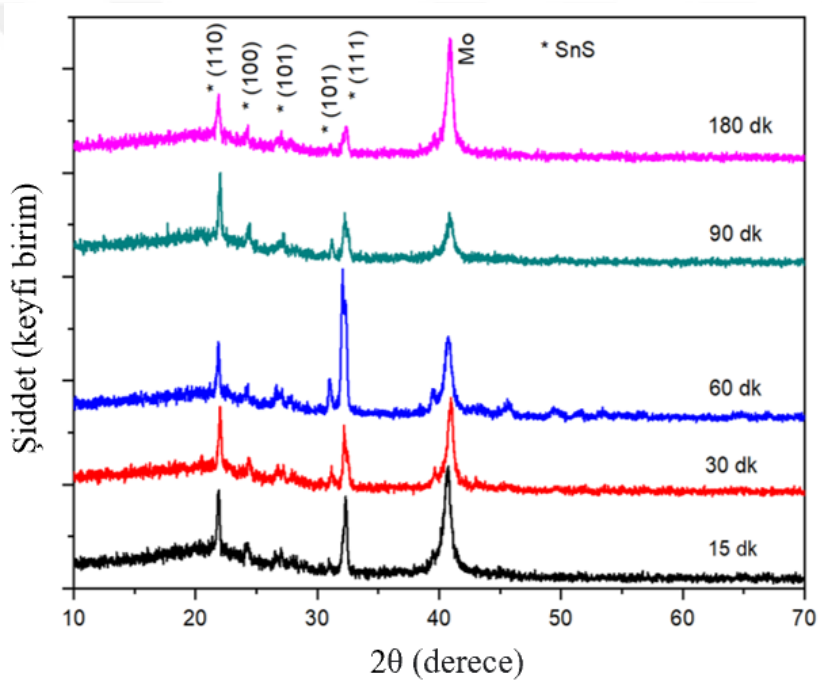
XRD sonuçlarına göre, tüm numuneler için yapı içerisinde istenmeyen Sn_2S_3, SnS_2 ve SnO_2 gibi ikincil herhangi bir fazın varlığına rastlanmamıştır.



Şekil 4.10. (a) cam/Mo/SnS numunelerinin XRD grafikleri (b) dar aralık XRD grafikleri 1 saat ısıl işlem görmüş SnS ince filmlerine aittir

Literatürde SnS ince filmine uygulanan 1 saatlik ısıl işlem ile en yüksek verim elde edilmiştir (Sinsermsuksakul ve ark., 2014). Bu tez çalışmasında da optimum ısıl işlem süresinin belirlenebilmesi amacıyla bütün numuneler arasında Şekil 4.10.a. ya göre en yüksek pik şiddeti sunan 1 saatlik ısıl işleme sahip 350-Mo-SnS numunesi dikkate alınarak bu numunenin üretildiği 350 ^{o}C derece sıcaklıkta molibden üzerine kaplanan SnS ince filmleri 15, 30, 60, 90 ve 180 dakikalık farklı sürelerde ısıl işleme tabi tutuldular.

Optimum sürenin molibden altlığa sahip SnS numuneleri üzerinden belirlenme sebebi, kristal yapıdaki molibden altlığa sahip SnS ince filmlerin pik şiddetlerinin, amorf yapıdaki cam altlığa sahip SnS numunelerine göre daha yüksek olacağı dolayısıyla da kıyaslamanın daha açıkça görülerek yapılabileceği öngörüsüdür. Sıcaklık olarak 350 ^{o}C derecenin seçilme sebebi ise; molibden altlığa sahip SnS numuneleri arasında hem SEM görüntülerinde en büyük tanecik boyutu (*grain size*) gözlemlenmiş hem de EDX sonuçlarına göre Sn/S oranı 1' e çok yakın (Çizelge 4.5.) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Molibden üzerine kaplanan SnS ince filmlere ait 350 ^{o}C sabit sıcaklıkta farklı ısıl işlem sürelerinin etkisini gösteren XRD grafiği

Şekil 4.11. de açıkça görüldüğü üzere numuneler arasında (111) Miller indisli pik üzerinden karşılaştırıldığında, en yüksek pik şiddetine sahip olan numune 60 dakikalık ısıl işlem süresine sahip numunedir. Molibden altlığa ait karakteristik molibden XRD piki yine Şekil 4.11. de 2θ = 40.69^{o}' da görülmektedir.

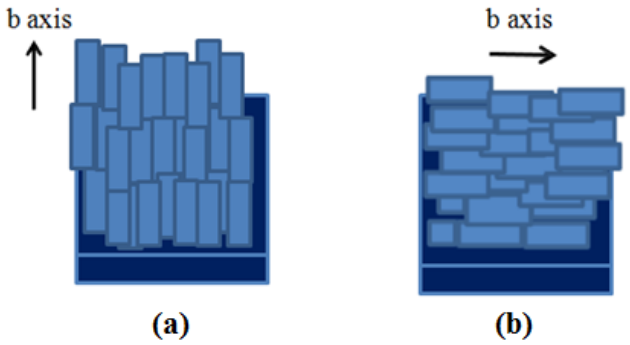
Şekil 4.10. da sunulan XRD' ye göre, üretilen tüm numuneler arasında sadece en yüksek alttaş sıcaklığında ve molibden alttaş üzene kaplanmış (350-Mo-SnS) SnS ince filminde (040)

Miller indisli bir pik görülmektedir. Bu pik SnS fazına aittir ve sıcaklık arttıkça (040) fazının görülmesi literatürle tutarlıdır (Yago ve ark., 2018).

SnS, elektriksel özelliklerini büyük ölçüde etkileyen katmanlı bir yapıya sahip oldukça anizotropik bir malzemedir (Kang ve ark., 2017).

Termodinamik olarak kübik SnS (π-SnS fazı) fazından daha kararlı bir yapıya sahip ortorombik kristal yapıdaki SnS (α-SnS fazı), kalay ve kükürt atomlarının düzlem içinde kovalent bağ ile kuvvetli bağlandığı ve düzlemler arası yönde ise van der Waals kuvvetleriyle daha gevşek bir şekilde bağlandığı çift katmanlardan oluşur (Zhao ve ark., 2021). Bu katmanlı yapı, SnS ye ait elektriksel özelliklerden olan ve cihaz performansını da doğrudan etkileyen düzlem içi elektrik iletkenliği ile mobiliteyi düzlem dışı eksen boyunca olanlardan beş ila altı kat daha yüksek olan güçlü anizotropik özelliklere yol açar (Albers ve ark., 1961).

Sıcaklıktaki artış ve molibden alttaşın etkisi ile gözlemlenen (040) tepe noktası, SnS' nin molibden yüzeye bu sıcaklıktan itibaren kristalografik b ekseninin dik olacak şekilde büyüdüğünün ve tanelerin yöneliminin değiştiğinin göstergesidir. Bu sonuç literatürle de uyumludur (DI MARE ve ark., 2017). Kristaografik b ekseninin yöneliminin değişmesi malzemenin elektriksel iletkenlik ve mobilite değerlerini de etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda güneş pili uygulamaları için yüzeye yatay olarak büyütülen SnS' lerin daha iyi sonuç verdiği bildirilmiştir (Di mare ve ark., 2017).



Şekil 4.12. SnS ince film yöneliminin şematik sunumu. (a) (040) piki nedeni ile b ekseni alttaşa dik yönelimli ve (b) (101) piki nedeniyle alttaş yüzeyine b ekseni paralel (Kang ve ark., 2017)

Literatürde de önemli yer tutan SnS' ye ait (040) miller indisli bu pikin varlığını iyi analiz edebilmek için Şekil 4.9.b. ve 4.10.b. grafikleri ayrıca XRD grafiklerinin altında sunulmuştur.

Molibden kaplı camlara ait XRD grafikleri, Molibden kaplı SnS ince filmlerin XRD sonuçlarında karakteristik piki olan ve $2\theta \sim 40^{o}$ derece yakınlarında açıkça görüldüğünden burada ayrıca sunulmamıştır. Yaklaşık olarak 400 nm kalınlığındaki molibden ince filmler $4x10^{-3}$ ile $6x10^{-3}$ Ωcm aralığında değişen elektriksel özdirence sahip olarak yüksek kalitede DC magnetron sputter cihazı ile üretimi gerçekleştirilmiştir.

Ortorombik kristal yapıya sahip SnS ince filmlerin örgü parametrelerini hesaplamak için *Unitcell* yazılımı kullanıldı. XRD piklerinin olduğu açı değerleri ve o piklere ait Miller indisleri yazılıma data olarak girildi ve SnS ince filmlerin (*a*, *b* ve *c*) kafes parametreleri belirlendi. Numunelere ait birim hücrelerin hesaplanan hacmi ve kafes parametreleri Çizelge 4.4. de verilmiştir.

Çizelge 4.4. de gösterildiği gibi, a, b ve c parametreleri, 200 ^{o}C' de cam altlık üzerine kaplanan SnS ince film numunesi (200-SnS) için biraz farklıdır. Bu farklılığın nedeni, ısıl işlem sürecinde uygulanan sıcaklığın yeterli gelmemesi dolayısıyla bu numunenin zayıf kristalleşmesi olabilir.

Çizelge 4.4. SnS ince filmlerin örgü parametreleri, birim hücre hacimleri ve yönelim dereceleri

Numune adı	Örgü parametreleri (Å)			Birim hücre hacmi (Å^3)	Yönelim derecesi f_{hkl} (%)
	a	b	c		
200-SnS	3.44415 ± 0.00053	12.49295 ± 0.00177	3.90591 ± 0.00038	168.0622 ± 0.0270	42
230-SnS	4.32810 ± 0.00095	11.66327 ± 0.00142	3.92620 ± 0.00038	198.1937 ± 0.1603	35
270-SnS	4.44557 ± 0.00102	11.61977 ± 0.00141	3.91356 ± 0.00038	202.1606 ± 0.0391	35
310-SnS	4.25056 ± 0.00090	11.75650 ± 0.00146	3.95247 ± 0.00039	197.5115 ± 0.0362	56
350-SnS	4.13746 ± 0.00084	11.96799 ± 0.00153	3.96379 ± 0.00039	196.2756 ± 0.0350	35
200-Mo-SnS	4.15041 ± 0.00085	11.76222 ± 0.00146	3.96338 ± 0.00039	193.4841 ± 0.0347	49
230-Mo-SnS	4.02697 ± 0.00078	11.80224 ± 0.00148	3.98629 ± 0.00040	189.4579 ± 0.0329	36
270-Mo-SnS	4.02106 ± 0.00078	11.78730 ± 0.00148	3.98740 ± 0.00040	188.9926 ± 0.0328	36
310-Mo-SnS	4.01144 ± 0.00078	11.83092 ± 0.00149	3.98174 ± 0.00040	188.9695 ± 0.0327	58
350-Mo-SnS	4.15745 ± 0.00085	11.69284 ± 0.00144	3.96636 ± 0.00039	192.8142 ± 0.0345	64

Sonuç olarak, Şekil 4.9. da sunulan XRD grafiğinden de görüldüğü gibi, diğer örneklerle karşılaştırıldığında, bu örneğin XRD pikleri oldukça düşüktür. Dolayısıyla numunenin kristalleşmenin henüz gerçekleşmediği veya sıcaklığın yeterli gelmediği ve bu durumun da numunenin örgü parametrelerini etkilediği açıktır. Diğer numunelerin örgü parametreleri ise literatür ile uyum içerisindedir (Ariswan ve ark., 2017; Skelton ve ark., 2017).

Belirli bir kristal yapının yönelim derecesi (*orientation degree*), numunelerin kristalleşmesini karşılaştırmak için faydalı bilgiler sunar. Bu nedenle, numunelerin (111) Miller indisli XRD piklerinin yönelim derecesi Denklem 4.1 kullanılarak incelenmiştir;

$$f_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \qquad 4.1$$

burada geçen I_{hkl}, belirlenen kristalografik düzleme ait pik şiddetidir (Aslan ve ark., 2016). Buna göre, SnS ince filmler için yönelim derecesi hesaplanmış ve Çizelge 4.4. de gösterilmiştir.

Numunelerin yönelim derecelerine bakıldığında, 350-Mo-SnS numunesi, öngörülebilir en yüksek yönelim derecesine sahiptir. Bu durum ile ilgili olarak genelde, molibden altlıklar üzerine kaplanmış numuneler daha iyi kristalleşir. Bunun nedeni molibdenin kristal bir yapıya sahip olmasıdır. Cam ise amorf bir yapıya sahiptir. Bir kristal alt tabaka üzerinde büyütülen filmler ile amorf bir alt tabaka üzerinde büyütülen filmler karşılaştırıldığında, bir kristal alt tabaka üzerinde oluşturulan filmlerin daha iyi kristalleşeceği tahmin edilmektedir.

Öte yandan, Çizelge 4.4. de gösterildiği gibi, 310 ^{o}C' de cam altlık üzerine kaplanmış SnS ince film (numune 310-SnS) için yönlenme derecesi, cam altlık üzerine kaplanmış diğer numuneler arasında daha yüksektir. Daha önce bahsedildiği gibi, bu örneğin (111) XRD pik şiddeti de cam altlık kullanılan diğer numunelere göre daha baskındır.

Çizelge 4.5. SnS ince filmlerin tanecik boyutları ve ilgili XRD parametreleri

Numune	2θ	FWHM	D (nm)
200-SnS	32.01218	0.31347	26.36517
230-SnS	32.02228	0.39491	20.92856
270-SnS	32.07307	0.38740	20.80008
310-SnS	31.97223	0.31971	25.84800
350-SnS	32.08100	0.38982	21.20495
200-Mo-SnS	32.00726	0.36394	22.70860
230-Mo-SnS	32.02199	0.30877	26.76710
270-Mo-SnS	31.98797	0.34078	24.25080
310-Mo-SnS	32.12862	0.38482	21.48300
350-Mo-SnS	32.04243	0.25390	32.55343

SnS ince filmlerin tanecik boyutu Scherrer yöntemi ile bütün numunelerin (111) Miller indisli piki üzerinden hesaplanmıştır. Scherrer formülü;

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \qquad 4.2$$

şeklinde verilirken formülde geçen *D*, tanecik boyutu; *k*, değeri 0.9 olan bir sabit; λ, kullanılan x-ışınına ait dalga boyu; β ifadesi incelenen pikin FWHM değeri iken θ ise (111) indisli pike karşılık gelen Bragg yansıma açısıdır (Cullity, 1978).

Bütün numuneler incelendiğinde en büyük tanecik büyüklüğü yine SEM sonuçlarıyla da uyumlu olarak 350-Mo-SnS numunesine aittir. 230 ^{o}Cve 270 ^{o}C derecede Molibden altlıklara kaplanan SnS ince filmler aynı sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulan cam altlığa sahip SnS ince filmlere göre daha büyük tanecik boyutuna sahiptirler. Bu durumda düşük sıcaklıkta molibden altlığa sahip SnS ince filmlerin daha iyi kristallenme sergilediği söylenebilir.

Cam altlık üzerine kaplanan SnS ince filmler incelendiğinde *a*, *b* ve *c* örgü parametreleri α-SnS fazına ve bu tezdeki diğer ince filmlere göre farklılık göstermesi nedeni ile uygulanan altlık sıcaklığının kristallenme için yeterli gelmediği şeklinde yorumlanan 200-SnS ince filmi göz ardı edildiğinde cam altlığa sahip SnS ince filmler arasında en büyük tanecik boyutu 310-SnS numunesinde gözlemlenmiştir. Bu durum SnS katmanına 310 ^{o}C derecede ısıl işlem uygulanarak elde edilen güneş pili ve foto sensör cihazlarının en iyi sonuç vermesi ile de ayrıca uyumludur.

4.5.2. p-SnS ince filmlerin Raman spektroskopi analizleri

Raman spektroskopisi, yapıda yer alan kristal fazları belirlemek için anahtar bir tekniktir. Üretilen filmlerin Raman spektrumu Şekil 4.13. de gösterilmektedir. SnS yapısı aşağıda listelendiği gibi 24 farklı titreşim moduna sahiptir:

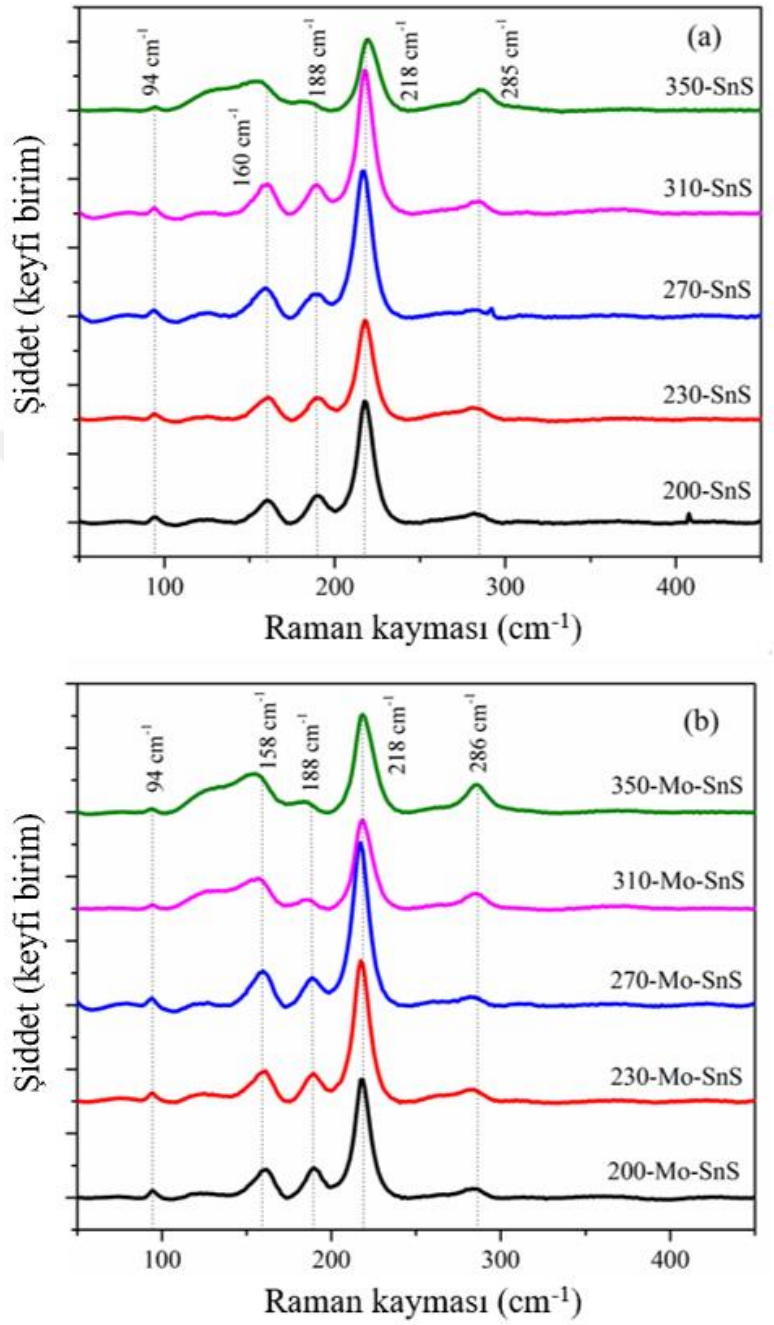
$$\Gamma = 2B_{1g} + 4A_g + 2B_{3g} + 2A_u + 4B_{2g} + 2B_{2u} + 4B_{1u} + 4B_{3u} \quad 4.3$$

SnS malzemesine ait toplamda 24 adet titreşim modundan 21 tanesi optik fonon olmak üzere, optik fononlardan 12 tanesi Raman aktif mod ($4A_g$, $4B_{2g}$, $2B_{1g}$, $2B_{3g}$), 7 tanesi kızılötesi mod ($3B_{1u}$, $3B_{3u}$, $1B_{2u}$) ve son olarak 2 tane de aktif olmayan mod ($2A_u$) vardır (Nikolic ve ark., 1977).

Şekil 4.13. de gösterilen tanımlanmış pikler arasında, 94 cm^{-1}' deki pik enine optik mod olan A_g (TO) ile ilgilidir, oysa 188 cm^{-1} ve 218 cm^{-1}' deki pikler ise boyuna optik mod olan A_g (LO) ile ilgilidir. Raman spektrumunda görülen bu Raman pikleri, literatürde bildirilenlere oldukça benzer bir durum sergilemektedir (Reddy ve ark., 2016).

Ek olarak, 160 cm^{-1} ve 285 cm^{-1} pikleri, sırasıyla B_{3g} (LO) ve B_{2g} (LO) olarak bilinen diğer optik Raman modlarıdır. Hem B_{3g} (LO) hem de B_{2g} (LO) modları SnS fazına aittir (Yarce ve ark., 2019).

Raman spektrumlarına göre, elde edilen Raman pikleri SnS ince film fazına aittir. Cam ve Mo alttaşları üzerinde üretilen SnS ince film numuneleri, literatürle karşılaştırıldığında ihmal edilebilir bir varyasyon ile hemen hemen aynı pik pozisyonlarına sahiptir. Şekil 4.13. de görüldüğü gibi SnS_2 (312 cm^{-1}) (Voznyi ve ark., 2016) ve Sn_2S_3 (307 cm^{-1}) (Güneri ve ark., 2012) gibi ikincil fazlara karşılık gelen Raman pikleri üretilen numunelerde yoktur.



Şekil 4.13. (a) cam altlık üzerine kaplanan SnS ince filmlere ait Raman spektroskopisi ile (b) Molibden altlık üzerine kaplanan SnS ince filmlere ait Raman spektroskopisi

Sonuç olarak, Raman ve XRD sonuçları birbiriyle uyumludur ve güneş pilleri ve diğer optoelektronik uygulamalar için çok önemli olan yabancı fazların yapı içerisinde ikincil faz olarak oluşmadığı gözlemlenmiştir.

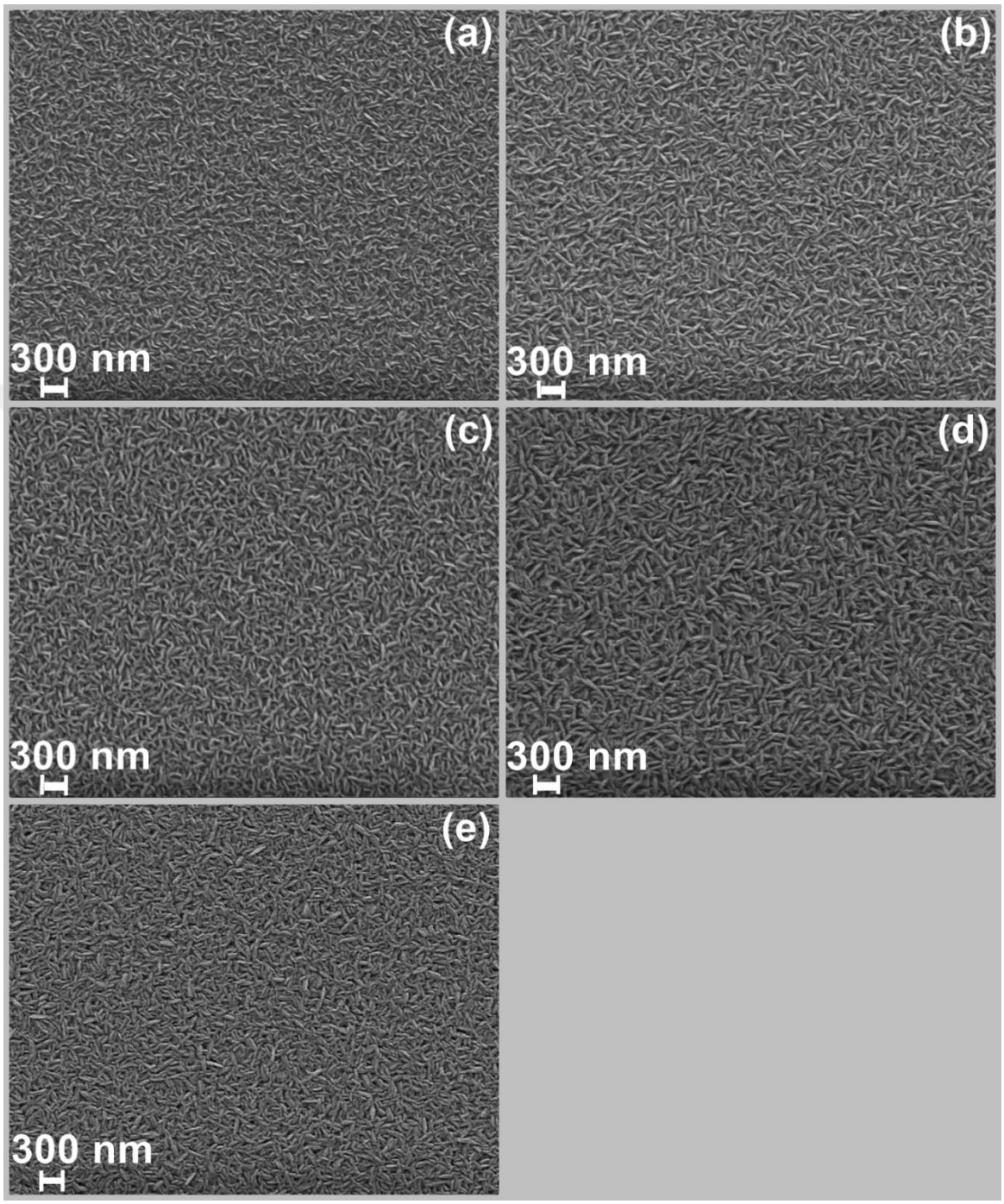
4.5.3. p-SnS ince filmlerin SEM görüntü analizleri

Hazırlanan tüm örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde, tüm numunelerin yüzeyleri homojen bir şekilde kaplandığı ve herhangi bir çatlağın olmadığı gözlenmiş, literatürle uyumlu olarak taneciklerin (Alagarasan ve ark., 2021; Samani ve ark., 2017) uzunlamasına pirinç şekilli tanecik yüzey yapısına (*elongated grain rice shape surface structure*) sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4.14. de cam altlık üzerine kaplanmış SnS ince filmlerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

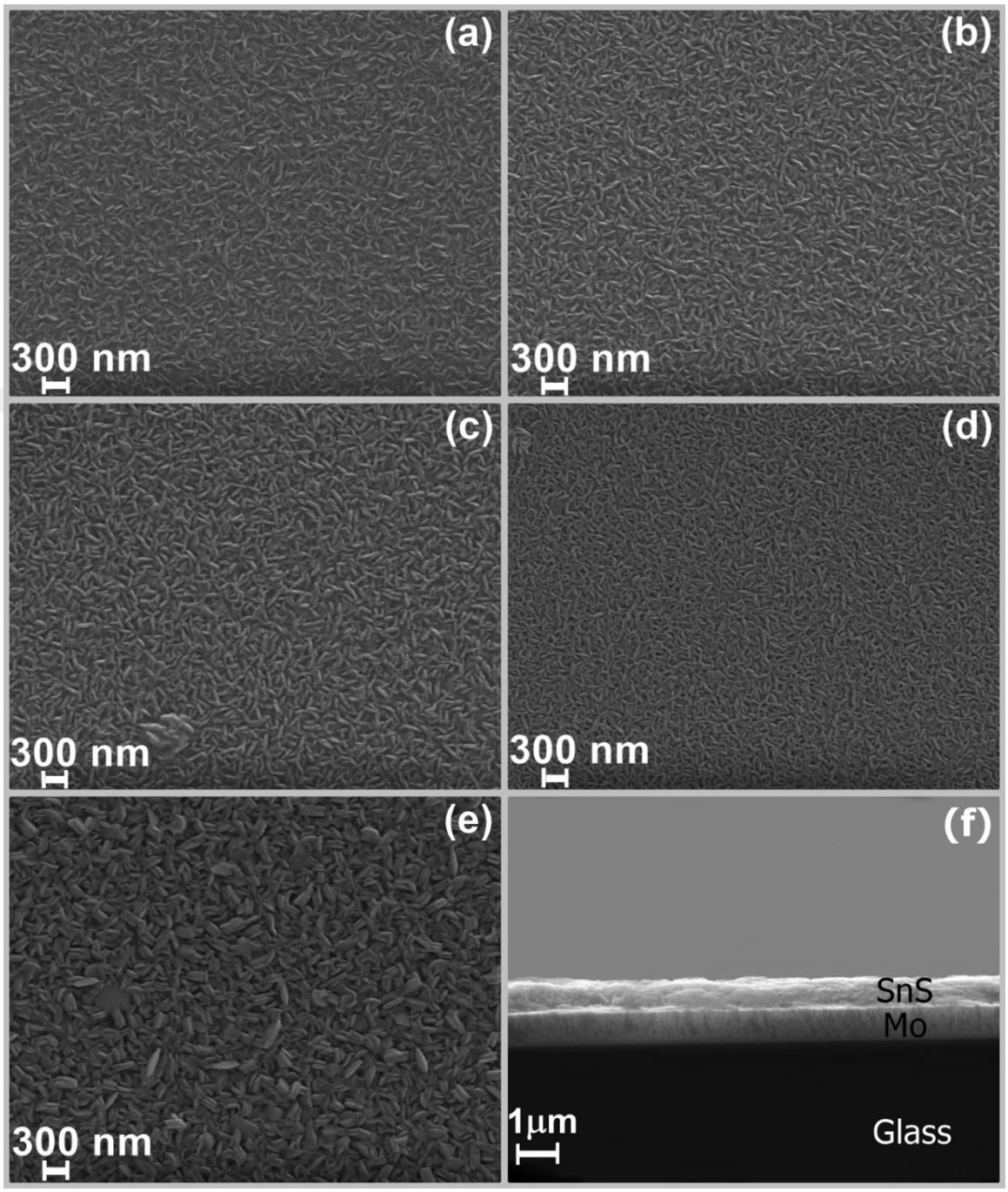
Cam altlık üzerine kaplanan SnS ince filmler incelendiğinde, 310 ^{o}C' de ısıl işleme sahip SnS ince filminin tanecik boyutlarının, cam altlık üzerine kaplanmış diğer ince filmlerden biraz daha büyük olduğu görülebilir (Şekil 4.14.d). Bu durum, XRD ölçümleriyle de tutarlıdır.

Molibden kaplı cam altlıklar üzerinde hazırlanan SnS ince filmlerin SEM resimleri Şekil 4.15. de gösterilmiştir. SEM sonuçlarına göre, üretilen tüm SnS filmleri arasında en büyük tanecik boyutu, Şekil 4.15. de gösterildiği gibi 350-Mo-SnS örneğine aittir. Bu sonuç, XRD bulgularıyla uyumludur.

Daha önce belirtildiği gibi, kristal yapıya sahip bir altlık üzerinde oluşturulan bir ince filmin kristalleşmesinin daha iyi olacağı beklenecektir. 350-Mo-SnS örneğinin kesit SEM görüntüsü de Şekil 4.15.f. de sunulmuştur. Yine cam alttaş üzerine kaplanan SnS ince filmlerinde olduğu gibi burada da ince filmlerin homojen bir şekilde molibden altlığa kaplandığı görülmektedir. Şekil 4.15.f. de sunulan 350-Mo-SnS numunesine ait kesit SEM görüntüsü diğer molibden altlığa sahip numuneler için de alınmış ve SnS ince film kalınlıkları; 200-Mo-SnS: 2 μm, 230-Mo-SnS: 1.5 μm, 270-Mo-SnS: 1μm, 310-Mo-SnS: 400nm ve son olarak 350-Mo-SnS: 600 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.14. Cam altlık üzerine kaplanan SnS ince filmlerin SEM görüntüleri (a) 200-SnS, (b) 230-SnS, (c) 270-SnS, (d) 310-SnS, (e) 350-SnS



Şekil 4.15. Molibden altlık üzerine kaplanan SnS ince filmlerin SEM görüntüleri (a) 200-Mo-SnS, (b) 230-Mo-SnS, (c) 270-Mo-SnS, (d) 310-Mo-SnS, (e) 350-Mo-SnS, (f) cam/Mo/SnS konfigürasyonunun kasitine ait SEM görüntüsü

4.5.4. p-SnS ince filmlerin EDX analizleri

EDX ölçümü, özellikle ısıl işlemin SnS ince filmler üzerinde Sn ve S elementel oranlarına etkisini incelemek amacıyla yapılmıştır. Burada dikkat edilen nokta SnS ince filmine ısıl işlem uygulandığında kükürtün yapıdan uzaklaşması ihtimalidir. Bu nedenle ısıl işlem sürecinde sıcaklığın ve sürenin iyi ayarlanması gerekmektedir.

Çizelge 4.6. SnS ince filmlerin EDX sonuçları

Numune adı	Elementlerin atomik yüzdesi (%)		Sn/S oranı
	Sn	S	
200-SnS	55.92 ± 0.5	44.08 ± 0.2	1.26 ± 0.0048
230-SnS	51.20 ± 0.7	48.79 ± 0.2	1.04 ± 0.0100
270-SnS	48.07 ± 0.9	51.92 ± 0.3	0.92 ± 0.0081
310-SnS	50.47 ± 0.7	49.52 ± 0.2	1.01 ± 0.0100
350-SnS	48.89 ± 0.8	51.10 ± 0.3	0.95 ± 0.0100
200-Mo-SnS	52.00 ± 1.0	48.00 ± 1.1	1.08 ± 0.0039
230-Mo-SnS	53.00 ± 1.2	47.00 ± 1.1	1.12 ± 0.0086
270-Mo-SnS	51.39 ± 1.5	48.60 ± 1.1	1.05 ± 0.0069
310-Mo-SnS	59.19 ± 1.4	40.86 ± 0.9	1.44 ± 0.0023
350-Mo-SnS	51.22 ± 1.6	48.77 ± 0.9	1.05 ± 0.0134

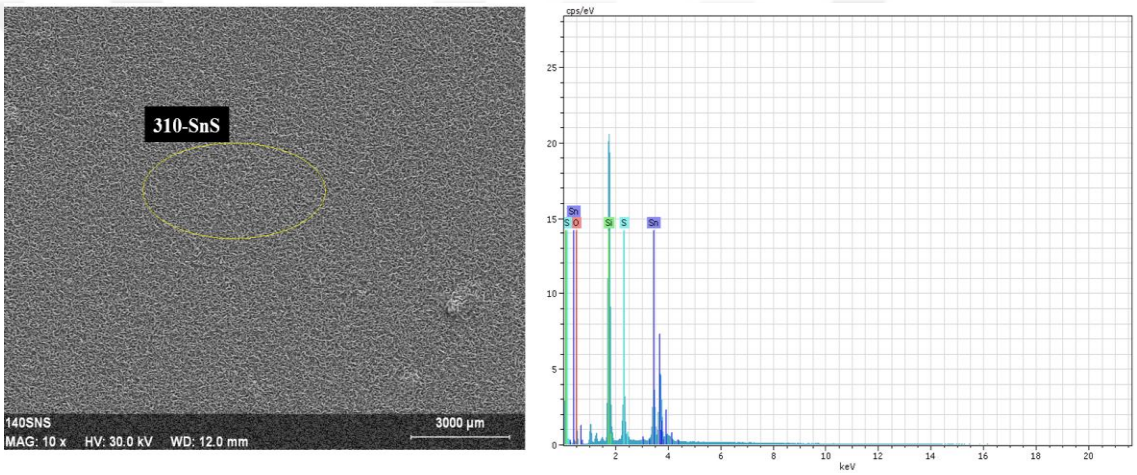
Çizelge 4.6. da verildiği gibi, Sn/S oranı, farklı alttaşa sahip her iki numune grubu için uygulanan ısıl işlem ile değişir.

Molibden kaplı cam üzerinde hazırlanan tüm SnS ince filmlerinde kalay içeriği daha yüksektir. Bunun nedeni, molibdenin camdan daha fazla termal iletkenliğine sahip olması olabilir. Yüksek bir termal iletkenlik katsayısına sahip olan Molibden altlık, SnS yapısında bulunan kükürtün yapıdan daha fazla uzaklaşmasına neden olmuş olabilir.

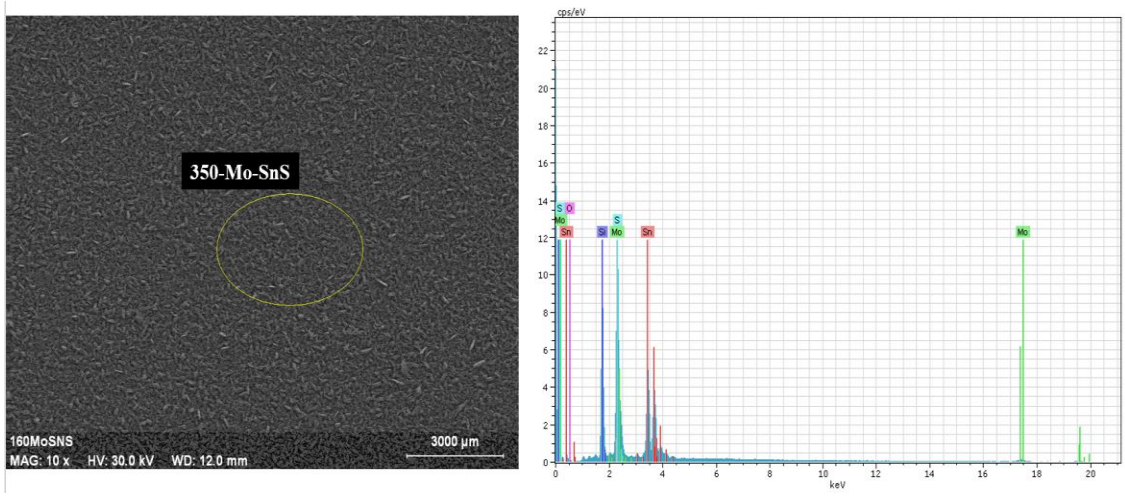
Sall ve ark. (2016)' da benzer bir çalışmada yine benzer bir sonuç gözlemleyerek SnS kaplanan cam altlıklı numuneye kıyasla molibden altlıklı numunede kükürt eksikliği olduğunu bildirdiler ve bu durumu, molibden altlıklı numunelerde molibdenin termal iletkenliğinin daha yüksek olmasından dolayı kükürtün daha fazla buharlaşması veya ikinci ihtimal olarak da kükürtün molibden içine difüzyonu olasılığına bağladıklarını bildirmişlerdir.

310-SnS ve 350-Mo-SnS numunelerinin Sn/S oranları ise SnS' nin orijinal stokiyometrik oranına en yakın olanıdır. Özellikle 310 ºC' de ısıl işleme sahip cam üzerine kaplanan 310-SnS ince filminin Sn/S oranı 1' e çok yakındır.

Tüm numunelere ait EDX sonuçlarının elementel yüzde ve oransal değerleri Çizelge 4.6. da verilmesine rağmen, EDX analiz grafiğine örnek teşkil etmesi amacıyla sadece 310-SnS ve 350-Mo-SnS numunelerinin EDX grafikleri sırasıyla Şekil 4.16. ve Şekil 4.17. de verilmiştir.



Şekil 4.16. 310-SnS numunesine ait EDX analizi grafiği

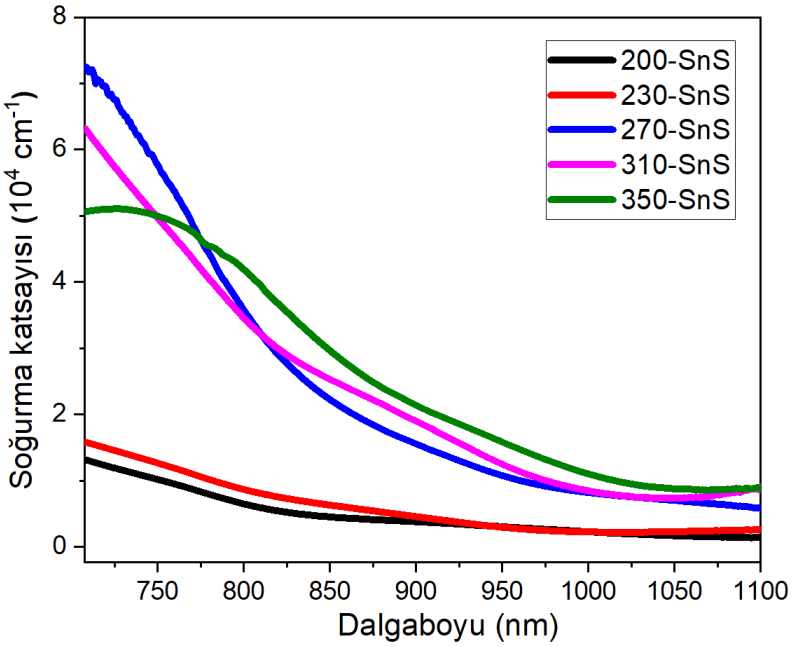


Şekil 4.17. 350-Mo-SnS numunesine ait EDX analizi grafiği

4.5.5. p-SnS ince filmlerin optiksel analizleri

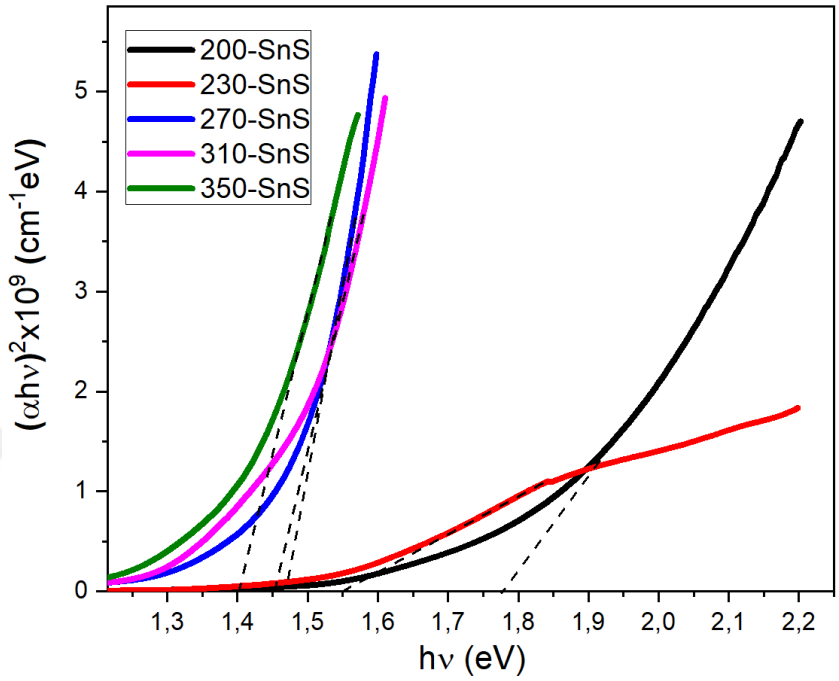
Bu bölümde Molibden kaplı camdan ışığın geçememesi nedeniyle sadece cam altlık üzerine kaplanmış SnS ince filmlerinin optik özellikleri incelendi.

Dalgaboyu ile soğurma katsayısının değişimi ve ince filmlerin hesaplanan yasak bant aralıkları sırasıyla Şekil 4.18. ve Şekil 4.19. da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi altlık sıcaklığı 270 ^{o}C ve üzerinde olduğunda soğurma katsayısı önemli ölçüde artmaktadır. Soğurma katsayısının, 710 nm dalga boyu civarında ~ 7x10^{4} cm^{-1} değerine kadar ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.18. Cam/SnS ince filmlerin dalgaboyu ile soğurma katsayısının değişimi grafiği

Cam/SnS ince filmlerin yasak bant aralığı, ayrıntısı Denklem 3.1' de verilen ve yasak band hesabı için iyi bilinen *Tauc denklemi* kullanılarak belirlendi.



Şekil 4.19. Cam/SnS ince filmlerin hesaplanan yasak enerji bant aralıkları

Cam/SnS ince filmlerin yasak bant aralıkları, altlık sıcaklığına bağlı olarak 1.41 eV ile 1.77 eV arasında değişmektedir (Çizelge 4.6.). Sıcaklık arttıkça yasak bant aralığı 1.41 eV değerine kadar düştüğü Şekil 4.19.' da görülmektedir. Elde edilen yasak band aralığına ait bu değerler, ışığın önemli ölçüde emilmesi için idealdir ve bu sonuçlar literatürle uyumludur (Mahdi ve ark., 2019; Gurubhaskar ve ark., 2018).

Ek olarak cam/SnS ince filmlerinin soğurma dataları kullanılarak ayrıntısı Denklem 3.2. de verilen Urbach enerjisi (E_u) formülü ile hesaplandı. E_u, düzensizliğin ve kusurların derecesini temsil eder. Başka bir deyişle, bir malzemenin Urbach enerjisi kalite göstergesi olarak kullanılır (Ebrahimi ve ark., 2020).

Daha düşük bir Urbach enerjisi, daha yüksek kalitede bir ince filmi gösterir. SnS filmlerinin E_u değeri 0.167 eV ile 0.270 eV arasında hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). Sonuç olarak, SnS ince filmlerinin Urbach enerjisi, artan ısıl işlem sıcaklığı ile azalır ve bu da filmin kalitesinin arttığını gösterir. En düşük Urbach enerjisi 310-SnS numunesine aittir.

4.5.6. p-SnS ince filmlerin elektriksel özellikleri

Cam altlık üzerine kaplanmış SnS ince filmlerin Hall ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Hall ölçüm sonuçları Çizelge 4.7. de verilmiştir. Hall ölçümleri, SnS ince filmlerin 0.02 cm^2/Vs ile 184.9 cm^2/Vs arasında değişen mobilite değerlerine ile p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Genellikle numunelerin mobiliteleri 10^{-1} cm^2/Vs aralığındadır. Ancak Çizelge 4.7. da görüldüğü gibi 310-SnS örneğinin mobilitesi 185 cm^2/Vs' dir. Bu sonucun nedeni muhtemelen düşük taşıyıcı konsantrasyonudur. Mobilite ile taşıyıcı konsantrasyonu arasındaki ilişki Denklem (4.4)' de verilmektedir (Sze 1985).

$$\mu_p = \frac{1}{\rho p q} \qquad 4.4$$

Bu formülde; ρ özdirenç, p hol konsantrasyonu ve q temel yüktür. Sonuç olarak, azalan taşıyıcı konsantrasyonu artan hareketlilikten sorumludur. Yüksek değerli mobilite, optoelektronik uygulamalar için tercih edilen bir fiziksel özelliktir.

Çizelge 4.7. Cam/SnS ince filmlerin bazı elektriksel ve optik ölçüm sonuçları

Numune adı	Taşıyıcı konsantrasyonu (cm^{-3})x10^{14}	Mobilite (cm^2/Vs) x10^{-2}	Özdirenç (Ωcm)	Band aralığı (eV)	Urbach enerjisi (eV)
200-SnS	1224 ± 15	29.95 ± 0.33	170.49 ± 2.81	1.77	0.270
230-SnS	1613 ± 192	2.70 ± 0.05	187.18 ± 5.04	1.56	0.224
270-SnS	5275 ± 57	10.06 ± 0.13	117.77 ± 1.99	1.47	0.197
310-SnS	4151 ± 0.048	18490 ± 207	81.43 ± 1.31	1.45	0.167
350-SnS	5493 ± 31	13.80 ± 0.24	82.45 ± 1.51	1.41	0.188

4.6. SnS Filmlerin Güneş Hücresi ve Fotosensör Özellikleri

Literatürde n-CdS/p-SnS katmanlarına sahip ters tip güneş hücresi çalışmaları arasında en yüksek verim % 1.49 olarak bildirilmiştir. İlgili çalışmada CSS yöntemi ile hem CdS hem de SnS katmanları üretilmiştir. SnS katmanı için ticari olarak temin edilen SnS tozu kullanılmış ve ısıl işlem prosedürü olarak alttaş sıcaklığı 500 ^{o}C belirlenmiştir (Raadik ve ark., 2021).

Bu tez çalışmasında ise ters tip güneş hücresi yine aynı konfigürasyonda daha düşük sıcaklıklarda n-CdS/p-SnS katmanları kullanılarak üretilmiş ancak SnS tozunun üretimi laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Cihazların bu katmanlarına ait ayrı ayrı ısıl işlem prosedürlerini oluşturan sıcaklık ve süre parametreleri optimize edilmiş üretilen cihazların güneş hücresi ve kendinden beslemeli fotosensör özellikleri Ag/SnS/CdS/ITO/cam konfigürasyonunda incelenmiştir.

4.6.1. Ters tip (superstrate) güneş hücreleri

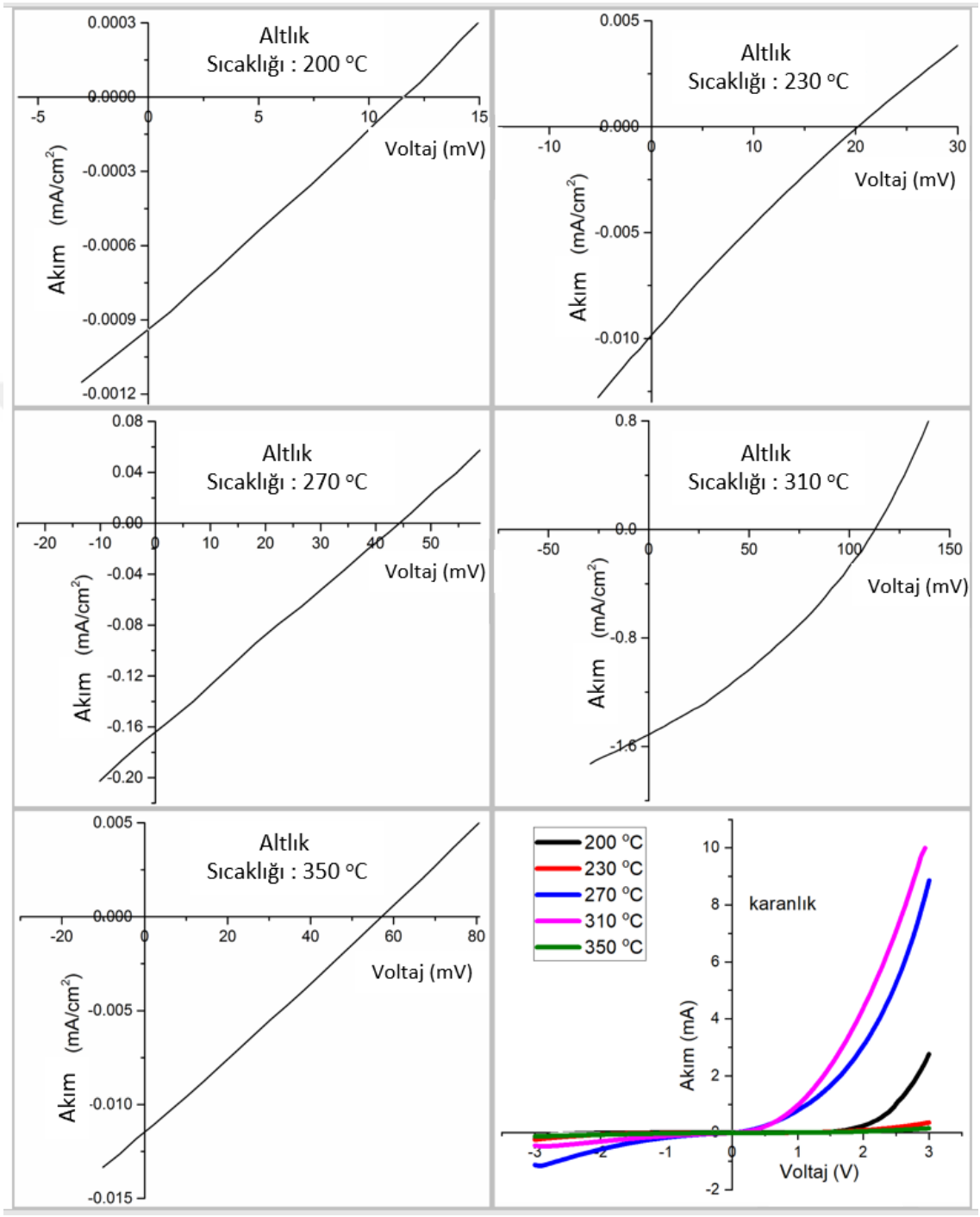
Şekil 4.20. de, oda sıcaklığında 100 mW/cm^2 ışık yoğunluğu altındaki farklı altlık sıcaklıklarında ısıl işleme tabi tutulmuş güneş pillerinin akım-voltaj karakteristikleri verilmiştir.

Cihazların açık devre voltajı (V_{oc}), uygulanan altlık sıcaklığına bağlı olarak 12 mV ile 112 mV arasında değişmektedir. Maksimum V_{oc}, 310 ^{o}C' de hazırlanan numuneye aittir. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ~ 0.9 µA/cm^2 ile 1.5 mA/cm^2 arasında değişir. J_{sc} değeri ayrıca 310 ^{o}C' de ısıl işleme sahip güneş pili için maksimum değerine ulaşır. 310 ^{o}C' deki numunenin güneş pili olarak en iyi performansı sergilemesi, elektriksel, optik ve yapısal ölçümlerden beklenen bir sonuçtur.

Ayrıca Şekil 4.20. nin sağ alt köşesinde -3 V ile + 3 V arasındaki karanlık ortamda bütün güneş pillerinin *I-V* ölçüm sonuçları verilmiştir.

Hazırlanan tüm cihazların diyot özellikleri gösterdiği açıktır. 310 ^{o}C' de hazırlanan cihazın doğrultucu özelliği daha yüksektir. Bu çalışmada 310 ^{o}C altlık sıcaklığı için güneş pilinin hesaplanan verimi ~ % 0.05' dir.

Düşük açık devre voltajı, CdS ve SnS arasındaki bant uyumsuzluğundan kaynaklanır. Bu sonuçlar diğer çalışmalarla uyumludur (Son ve ark., 2020; Menossi ve ark., 2017; Paudel ve ark., 2015; Li ve ark., 2015).



Şekil 4.20. Güneş pillerinin aydınlık ve karanlık koşullar altında akım gerilim (I-V) karakteristikleri

4.6.2. Fotosensör özellikler

Bir önceki bölümde bahsedildiği gibi hem güneş pili hem de kendinden enerjili fotosensör uygulaması için Ag/SnS/CdS/ITO/cam konfigürasyonunda farklı ısıl işlem süreçlerine sahip cihazlar hazırlanmıştır.

Cihazların akım-zaman ölçümleri karanlık ortamda ve 100 mW/cm^2 ışık aydınlatmasında cihaza besleme yapılmaksızın (zero bias) yapılmıştır.

Cihaza besleme yapılmamasının nedeni, cihazın kendi kendine güç sağlayıp sağlamadığını görmek amacıyladır.

Şekil 4.21. farklı altlık sıcaklıklarında üretilen cihazların akım-zaman grafiğini göstermektedir. Verilen şekilden de anlaşılacağı gibi, ışık açıldığında akım hızla artar. Bir süre sonra ışık kapatıldığında, akım hızla eski durumuna döner. Fotoakım (I_{ph}); $I_{light} - I_{dark}$' a eşittir. Bu nedenle, bir fotosensörün foto hassasiyet (sensitivity) (S); I_{ph}/I_{dark} olarak verilir. Öte yandan, bir fotosensörün foto yanıt (responsivity) (R) ve düşük sinyallerde nasıl davrandığının bir ölçüsü olan spesifik tespit (dedectivity) (D) aşağıdaki bağıntılarla verilir (Aslan ve ark., 2022)

$$R = \frac{I_{ph}}{P.A} \tag{4.5}$$

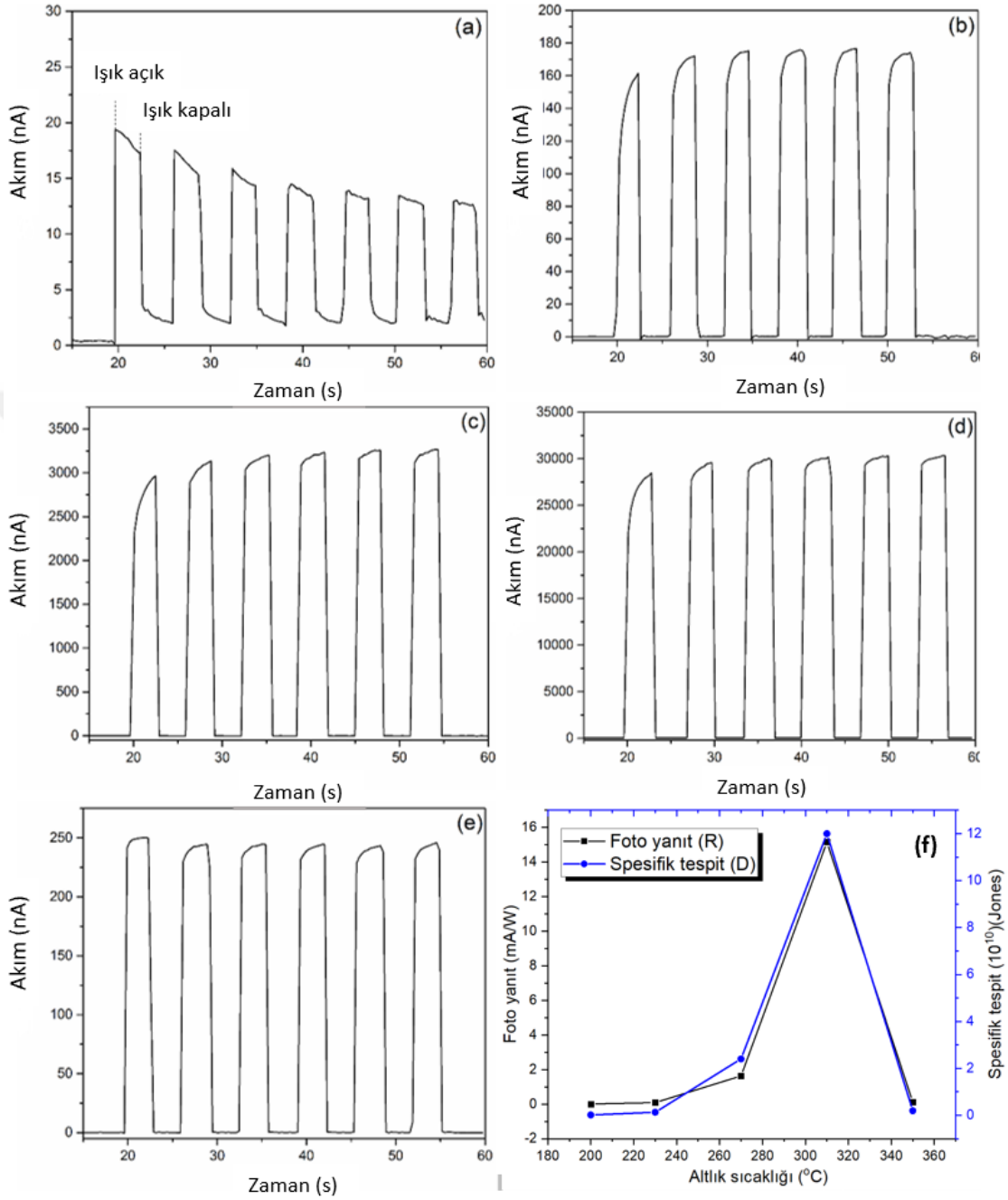
$$D = R.\sqrt{\frac{A}{2eI_{dark}}} \tag{4.6}$$

burada A fotodedektörün etkin alanıdır, e elektron yüküdür ve P gelen ışık gücü yoğunluğudur (Boruah, 2019). Yukarıdaki tüm parametreler Çizelge 4.7. de özetlenmiştir. Hazırlanan kendinden beslemeli fotodedektörün 200 ºC' deki foto hassasiyet S: 48.66' dır. 310 ºC' de hazırlanan numune için bu değer 28316.76' ya ulaşmaktadır.

200 ^{o}C' de hazırlanan filmler ile 310 ^{o}C' de hazırlanan filmler karşılaştırıldığında, foto hassasiyet (sensitivity) yaklaşık 580 kat arttığı görülmektedir. Bu değer kendi enerjisini üreten bir fotodedektör için oldukça yüksektir.

Ayrıca fotodedektörler için diğer iki önemli parametre olan foto yanıt (responsivity) ve spesifik tespit (detectivity) önemli ölçüde artmıştır.

Öte yandan yükselme (rise) ve bozunma (decay) sürelerinin 0.3 saniye civarında olması bu fotodedektörlerin çok hızlı foto yanıt (respond) gösterir. Çizelge 4.8. de görüldüğü gibi, elde edilen sonuçlar literatürdeki bazı çalışmalardan daha yüksektir (Dong ve ark., 2022; Jethwa ve ark., 2020; Ouyang ve ark., 2018).



Şekil 4. 21. Fotosensör cihazlarının akım-zaman grafikleri. Farklı alttaş sıcaklıklarına göre: (a) 200-SnS, (b) 230-SnS, (c) 270-SnS, (d) 310-SnS, (e) 350-SnS ve (f) fotosensörlerin foto yanıt ile spesifik tespit özelliklerinin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 4.8. Fotosensöre ait karaktersitik bazı ölçüm değerleri ve literatür kıyaslaması

Foto sensör	Yükselme zamanı (s)	Bozulma zamanı (s)	Foto Hassasiyet (S)	Foto yanıt (R) (μA/W)	Spesifik tespit (D) (Jones) x10^8	Fotoakım yoğunluğu (nA/cm^2)	Karanlık akımı (nA)	Aydınlık akımı (nA)	Referans
200-SnS	0.182 ± 0.003	0.272 ± 0.004	48.66 ± 5.01	9.49 ± 0.09	1.201 ± 0.011	949 ± 9	0.39 ± 004	19.37 ± 0.14	Bu çalışma
230-SnS	0.365 ± 0.005	0.243 ± 0.004	673.04 ± 77.81	87.49 ± 0.65	1.356 ± 0.101	8749.5 ± 64.5	0.26 ± 0.03	175.25 ± 1.26	Bu çalışma
270-SnS	0.401 ± 0.006	0.305 ± 0.005	11647.28 ± 1248	1630.62 ± 3.35	243.6 ± 0.5	163062 ± 335	0.28 ± 0.03	3261.52 ± 6.73	Bu çalışma
310-SnS	0.363 ± 0.005	0.333 ± 0.005	28316.76 ± 1588	15149.47 ± 31.31	1157.83 ± 2.39	1514947 ± 3131	1.07 ± 0.06	30300.01 ± 62.57	Bu çalışma
350-SnS	0.246 ± 0.003	0.253 ± 0.003	893.28 ± 95.93	125.11 ± 0.92	186.91 ± 0.14	12511.4 ± 92	0.28 ± 0.03	250.40 ± 1.81	Bu çalışma
SnS	0.029	0.079	-	4.76	-	721.97	-	-	Dong ve ark. 2022
SnS	1.24	2.17	-	21.6	5.06	-	-	-	Jethwa ve ark., 2020
SnS	0.4	0.2	1104	364	7.33	8488	0.173	191	Ouyang ve ark., 2018

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

1. Bu tez çalışmasında, kalay metal parçalarından ve kükürt tozundan nispeten düşük sıcaklıkta yüksek kalitede SnS tozu elde etmenin mümkün olduğu gösterilmiştir.

2. Ayrıca elde edilen tozlar ile yüksek kalitede SnS ince filmleri elde edilebileceği ve elde edilen ince filmlerin güneş pili ve kendinden beslemeli fotodedektör uygulamalarında kullanılabileceği gösterilmiştir.

3. Kullanılan alttaşın SnS ince filmi üzerine etkisini görmek için, molibden kaplı ve kaplamasız cam altlıklar üzerine SnS ince filmleri kaplandı.

4. SnS ince filmlerin kristal özellikleri karşılaştırıldığında, molibden kaplı altlıklar üzerine kaplanan filmler daha iyi kristallendi.

5. XRD ve Raman ölçümlerine göre tüm SnS ince filmleri sadece SnS fazı içerir ve SnS_2 ve Sn_2S_3 gibi yabancı fazlar gözlenmemiştir.

6. Optik ölçümlere göre hazırlanan SnS ince filmlerin bant aralığı, güneş pillerinde soğurucu tabakalar için yaklaşık olarak optimum değer olan ~ 1.5 eV olarak belirlenmiştir.

7. Alt tabaka sıcaklığının ince film fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi de kapsamlı bir şekilde araştırıldı. Elektriksel, optik, yapısal ve morfolojik çalışmalar, 310 ^{o}C alttaş sıcaklığında cam altlıklar üzerinde hazırlanan numunenin gelişmiş fiziksel özellikler sergilediğini göstermektedir.

8. 310 ^{o}C altlık sıcaklığında hazırlanan Ag/SnS/CdS/ITO/cam yapılı güneş pili, 1.5 mA/cm^2 kısa devre akım yoğunluğu, 113 mV açık devre voltajı ve % 0.05 verim sergilemektedir.

9. Öte yandan, Ag/SnS/CdS/ITO/cam cihazının kendinden enerjili fotodetektör özellikleri de cihaza besleme yapılmaksızın (zero bias) incelenmiştir.

10. En iyi cihazın yükselme zamanı ve bozulma zamanı süreleri sırasıyla 0.363 s ve 0.333 s' dir. Kendinden güç sağlayan cihazın hassasiyeti, ön besleme yapılmaksızın (zero bias) 28316.76 kadar yüksektir.

11. Ayrıca, fotodedektörün foto yanıt (responsivity-*R*) ve spesifik tespit (detectivity-*D*) sırasıyla 15 mA/W ve 1.2 x 10^{11} Jones' tur.

12. n-tipi katman olarak kullanılan CdS' ye uygulanan ve açık hava ortamında portatif ısıtıcı (*hotplate*) üzerinde gerçekleştirilen 250 ^{o}C' lik ısıl işlemin, ısıl işlem uygulanmayan numuneye göre olumlu iyileştirmeler yaptığı XRD analizinde pik şiddetlerinin artışı ile gözlemlenmiştir.

13. Bu tez çalışmasına ait veriler *Optical Materials* dergisinde 'ÖZTÜRK H., ASLAN F., 2022 Preparation of high-quality SnS thin films for self-powered photodetectors and solar cells using a low-temperature powder technique. *Optical Materials,* Volume 131, September 2022, 112755' şeklinde yayımlanmıştır.

5.2. Öneriler

1. Bu tez çalışmasında üretilen güneş hücresi ve fotosesörlerde n-katmanı olarak CdS kullanılmıştır. Cd elementi toksik olduğu için CdS yerine toksik olmayan farklı n-tipi yarıiletken malzemeler kullanılabilir.

2. Bu tez çalışmasında laboratuvar ortamında üretimi gerçekleştirilen SnS tozu ile sadece ters tip (superstrate) güneş hücresi üretilmiş ve optimizasyonları yapılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda, yine aynı yöntemle laboratuvarda elde edilen SnS tozu ile normal tip güneş hücreleri farklı metal altlıklar üzerine büyütülerek güneş pili ve fotosensör özellikleri incelenebilir.

3. Literatürde SnS' ye dayalı ince film güneş pillerinde sülfür ortamında ısıl işlem (sülfürizasyon) tanecik boyutunu büyütmesinden dolayı önemli yer tutar. Bu nedenle üretilen SnS ince filmlerin ısıl işlemleri sülfür ortamında gerçekleştirilerek etkisi incelenebilir.

4. SnS tabanlı ince film güneş pillerinde p-n eklem bölgesine yaklaşık 50 nm ile 100 nm kalınlığında SnO_2 ve i-ZnO gibi yalıtkan katman kaplanır (*hole blocker layer*). Bu durumda eklem bölgesi PIN yapıya dönüşür. Yapılan bu işlem ile ideal diyot karakteristiği olan şönt direncinin sonsuz yapılması dolayısıyla da alt ve üst kontaklar arası kısa devre kaçaklarının engellenmesi hedeflenmektedir. Bir diğer etkisi ise açık devre voltajını artırdığı bununla beraber kısa devre akımını da düşürdüğü yapılan çalışmalarla literatürde bildirilmiştir. Bu tezde kullanılan teknik ile üretilen güneş pili ve fotosensör cihazları için bahsi geçen farklı yalıtkan katmanlar ile (*insulator*) PIN yapılar maksimum verim için optimize edilebilir.

KAYNAKLAR

ALAGARASAN, D., VARADHARAJAPERUMAL, S., KUMAR, K. D. A., NAİK, R., UMRAO, S., SHKİR, M., ... & GANESAN, R. (2021). Influence of nanostructured SnS thin films for visible light photo detection. *Optical Materials*, *121*, 111489.ALBERS, W., et al. Investigations on SnS. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32.10: 2220-2225.

ALBERS, W., HAAS, C., & VAN DER MAESEN, F. (1960). The preparation and the electrical and optical properties of SnS crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *15*(3-4), 306-310.

ALBERS, W., HAAS, C., VİNK, H. J., & WASSCHER, J. D. (1961). Investigations on SnS. *Journal of Applied Physics*, *32*(10), 2220-2225.

AMER N. M. and JACKSON W. B., in: Semiconductors and Semimetals, Vol. 21, Part B, edited by J. I. Pankove (Academic Press, New York, 1984), p. 83.

ARULANANTHAM, A. M. S., VALANARASU, S., JEYADHEEPAN, K., GANESH, V., & SHKİR, M. (2018). Development of SnS (FTO/CdS/SnS) thin films by nebulizer spray pyrolysis (NSP) for solar cell applications. *Journal of Molecular Structure*, *1152*, 137-144.

ASLAN, E., & ZARBALİ, M. (2022). Tuning of photosensitivity and optical parameters of ZnO based photodetectors by co-Sn and Ti doping. *Optical Materials*, *125*, 112030.

ASLAN, F. (2011). *Sol-jel metodu ile polikristal heteroeklem güneş pili üretilmesi, yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi/Preparation and investigation of structural, electrical and optical properties of polycrystalline heterojunction solar cell by using the sol-gel method* (Doctoral dissertation).

AYDOGAN, Ş. 2011. Katıhal Fiziği. 615s.

BABY, B. H., & MOHAN, D. B. (2019). The effect of in-situ and post deposition annealing towards the structural optimization studies of RF sputtered SnS and Sn_2S_3 thin films for solar cell application. *Solar Energy*, *189*, 207-218.

BALLİPİNAR, F. (2020). Tin sulfide (SnS) thin-film solar cells deposited by organic chemical vapor sulfurization based on CdS and high transmittance Cd (S, O) n-type layers with the superstrate device structure. *MRS Communications*, *10*(4), 660-666.

BANAİ, R. E. (2015). Tin Sulfide Phase Exploration: Dependence of Optoelectronic Properties on Microstructural Growth and Chemical Variations in Thin Film Material.

BANAİ, R. E., BURTON, L. A., CHOİ, S. G., HOFHERR, F., SORGENFREİ, T., WALSH, A., ... & BROWNSON, J. R. S. (2014). Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal α-SnS. *Journal of Applied Physics*, *116*(1), 013511.

BANAİ, R. E., HORN, M. W., & BROWNSON, J. R. S. (2016). A review of tin (II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber. *Solar energy materials and solar cells*, *150*, 112-129.

BARMAN, B., BANGERA, K. V., & SHİVAKUMAR, G. K. (2019). Evaluation of semiconducting p-type tin sulfide thin films for photodetector applications. *Superlattices and Microstructures*, *133*, 106215.

BAROTE, M. A., YADAV, A. A., & MASUMDAR, E. U. (2011). Synthesis, characterization and photoelectrochemical properties of n-CdS thin films. *Physica B: Condensed Matter*, *406*(10), 1865-1871.BISQUERT, Juan. *The physics of solar cells: perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals*. CRC press, 2017.

BORUAH, B. D. (2019). Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors. *Nanoscale Advances*, *1*(6), 2059-2085.

BURTON, L. A., COLOMBARA, D., ABELLON, R. D., GROZEMA, F. C., PETER, L. M., SAVENİJE, T. J., ... & WALSH, A. (2013). Synthesis, characterization, and electronic structure of single-crystal SnS, Sn2S3, and SnS2. *Chemistry of Materials*, *25*(24), 4908-4916.

CAİ, J., Li, Z., & SHEN, P. K. (2012). Porous SnS nanorods/carbon hybrid materials as highly stable and high capacity anode for Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *4*(8), 4093-4098.

CHO, J. Y., KİM, S., NANDİ, R., JANG, J., YUN, H. S., ENKHBAYAR, E., ... & HEO, J. (2020). Achieving over 4% efficiency for SnS/CdS thin-film solar cells by improving the heterojunction interface quality. *Journal of Materials Chemistry A*, *8*(39), 20658-20665.

CHO, J. Y., SİNHA, S., GANG, M. G., & HEO, J. (2019). Controlled thickness of a chemical-bath-deposited CdS buffer layer for a SnS thin film solar cell with more than 3% efficiency. *Journal of Alloys and Compounds*, *796*, 160-166.

COLİN, R., & DROWART, J. (1962). Thermodynamic study of tin sulfide and lead sulfide using a mass spectrometer. *The Journal of Chemical Physics*, *37*(5), 1120-1125.

CULLİTY, B.D., Elements of X-ray Diffraction. 2nd Edition, Addison Wesley, 1978.

Dİ MARE, S., MENOSSİ, D., SALAVEİ, A., ARTEGİANİ, E., PİCCİNELLİ, F., KUMAR, A., ... & Romeo, A. (2017). SnS thin film solar cells: perspectives and limitations. *Coatings*, *7*(2), 34.

DONG, W., LU, C., LUO, M., LİU, Y., HAN, T., GE, Y., ... & XU, X. (2022). Enhanced UV–Vis photodetector performance by optimizing interfacial charge transportation in the heterostructure by SnS and SnSe2. *Journal of Colloid and Interface Science*, *621*, 374-384.

EBRAHİMİ, S., & YARMAND, B. (2020). Optimized optical band gap energy and Urbach tail of Cr2S3 thin films by Sn incorporation for optoelectronic applications. *Physica B: Condensed Matter*, *593*, 412292.

ERSOZ, Mustafa, et al. "Nanoteknoloji 2: karakterizasyon ve uygulamalar." (2018).

ETTEMA, A. R. H. F., DE GROOT, R. A., HAAS, C., & TURNER, T. S. (1992). Electronic structure of SnS deduced from photoelectron spectra and band-structure calculations. *Physical Review B, 46*(12), 7363.

FRAUNHOFER, I. S. E. (2015). Photovoltaics Report 2015. *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, Germany*.

GEZGİN, S., 2019. CZTS İnce Film Güneş Pilleri İçin Plazmonik Etki İle Güneş Pili Veriminin Arttırılması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Konya, 216s.

GONZÁLEZ-FLORES, V. E., MOHAN, R. N., BALLİNAS-MORALES, R., NAİR, M. T. S., & NAİR, P. K. (2019). Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures. *Thin Solid Films*, *672*, 62-65.

GOTOH, T. (2012). Sub-gap absorption study of SnS films deposited by thermal evaporation of sulfurized Sn powder. *physica status solidi (c)*, *9*(12), 2407-2410.

GURUBHASKAR, M., THOTA, N., RAGHAVENDER, M., CHANDRA, G. H., PRATHAP, P., & SUBBAİAH, Y. V. (2018). Influence of sulfurization time on two step grown SnS thin films. *Vacuum*, *155*, 318-324.

GÜNERİ, E., GÖDE, F., BOYARBAY, B., & GÜMÜŞ, C. (2012). Structural and optical studies of chemically deposited Sn2S3 thin films. *Materials Research Bulletin*, *47*(11), 3738-3742.

HAMAKAWA, Y. (Ed.). (2003). *Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications* (Vol. 13). Springer Science & Business Media.

HO, T. T., JOKAR, E., QUADİR, S., CHEN, R. S., LİU, F. C., CHEN, C. Y., ... & CHEN, L. C. (2022). Enhancing the photovoltaic properties of SnS-Based solar cells by crystallographic orientation engineering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *236*, 111499.

ITRPV Working Group, "International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV), 2017 Results," 9th Edition, Mar. 2018.

JARAMİLLO, R., STEİNMANN, V., YANG, C., HARTMAN, K., CHAKRABORTY, R., POİNDEXTER, J. R., ... & BUONASSİSİ, T. (2015). Making record-efficiency SnS solar cells by thermal evaporation and atomic layer deposition. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, (99), e52705.

JEGANATH, K., CHOUDHARİ, N. J., PAİ, G. S., RAO, A., & RAVİPRAKASH, Y. (2020). Role of substrate temperature on spray pyrolysed metastable π-SnS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *113*, 105050.

JETHWA, V. P., PATEL, K., SOM, N., PATHAK, V. M., PATEL, K. D., SOLANKİ, G. K., & JHA, P. K. (2020). Temperature-dependent vibrational properties of DVT grown orthorhombic SnS single crystals and their application as a self-powered photodetector. *Applied Surface Science*, *531*, 147406.

KANG, J. Y., KWON, S. M., YANG, S. H., CHA, J. H., BAE, J. A., & JEON, C. W. (2017). Control of the microstructure of SnS photovoltaic absorber using a seed layer and its impact on the solar cell performance. *Journal of Alloys and Compounds*, *711*, 294-299.

KASHYOUT, A. E. H. B., SOLİMAN, H. M., ABOU GABAL, H., IBRAHİM, P. A., & FATHY, M. (2011). Preparation and characterization of DC sputtered molybdenum thin films. *Alexandria Engineering Journal*, *50*(1), 57-63.

KEMELL, M., RİTALA, M., & LESKELÄ, M. (2005). Thin film deposition methods for CuInSe 2 solar cells. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, *30*(1), 1-31.

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

Lİ, H., CHENG, S., ZHANG, J., HUANG, W., ZHOU, H., & JİA, H. (2015). Fabrication of CdS/SnS heterojunction for photovoltaic application. *World Journal of Condensed Matter Physics*, *5*(01), 10.

Lİ, H., CHENG, S., ZHANG, J., HUANG, W., ZHOU, H., & JİA, H. (2015). Fabrication of CdS/SnS heterojunction for photovoltaic application. *World Journal of Condensed Matter Physics*, *5*(01), 10.

LİM, D., SUH, H., SURYAWANSHİ, M., SONG, G. Y., CHO, J. Y., KİM, J. H., ... & HEO, J. (2018). Kinetically Controlled Growth of Phase-Pure SnS Absorbers for Thin Film Solar Cells: Achieving Efficiency Near 3% with Long-Term Stability Using an SnS/CdS Heterojunction. *Advanced Energy Materials*, *8*(10), 1702605.

MAHDİ, M. S., HMOOD, A., IBRAHİM, K., AHMED, N. M., & BOUOUDİNA, M. (2019). Dependence of pH on phase stability, optical and photoelectrical properties of SnS thin films. *Superlattices and Microstructures*, *128*, 170-176.

MENOSSİ, D., Dİ MARE, S., RİMMAUDO, I., ARTEGİANİ, E., TEDESCHİ, G., PENA, J. L., ... & ROMEO, A. (2017, June). SnS by Ionized Jet Deposition for photovoltaic applications. In *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* (pp. 2372-2375). IEEE.

NEAMEN, D. A. (2003). *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-hill.

NELSON, J. A. (2003). *The physics of solar cells*. World Scientific Publishing Company.

NİKOLİC, P. M., MİHAJLOVİC, P., & LAVRENCİC, B. (1977). Splitting and coupling of lattice modes in the layer compound SnS. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, *10*(11), L289.

NOGUCHİ, H., Setiyadi, A., Tanamura, H., Nagatomo, T., & Omoto, O. (1994). Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials. *Solar energy materials and solar cells*, *35*, 325-331.

ORR, R. L., & CHRİSTENSEN, A. U. (1958). High Temperature Heat Contenits of Stannous and Stannic Sulfides. *The Journal of Physical Chemistry*, *62*(1), 124-125.

OUYANG, B., ZHANG, K., & YANG, Y. (2018). Photocurrent polarity controlled by light wavelength in self-powered ZnO nanowires/SnS photodetector system. *IScience*, *1*, 16-23.

PATEL, M., KİM, H. S., & KİM, J. (2017). Wafer-scale production of vertical SnS multilayers for high-performing photoelectric devices. *Nanoscale*, *9*(41), 15804-15812.

PAUDEL, N. R., XİAO, C., & YAN, Y. (2015, June). Study of close space sublimation (CSS) Grown SnS thin-films for solar cell applications. In *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* (pp. 1-3). IEEE.

PAUL, G. S., & AGARWAL, P. (2012). Evolution of SnS nanostructures–Their structural, thermal and transport studies. *Materials Chemistry and Physics*, *136*(2-3), 673-679.

PERRY, S., KLEMEŠ, J., & BULATOV, I. (2008). Integrating waste and renewable energy to reduce the carbon footprint of locally integrated energy sectors. *Energy*, *33*(10), 1489-1497.

RAADİK, T., GROSSBERG, M., RAUDOJA, J., TRAKSMAA, R., & KRUSTOK, J. (2013). Temperature-dependent photoreflectance of SnS crystals. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, *74*(12), 1683-1685.

RAADİK, T., SPALATU, N., KRUSTOK, J., JOSEPSON, R., & GROSSBERG, M. (2022). Temperature dependent optical and electrical characterization of SnS/CdS solar cell. *Thin Solid Films*, *743*, 139069.

REDDY, K. R., REDDY, N. K., & MİLES, R. W. (2006). Photovoltaic properties of SnS based solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, *90*(18-19), 3041-3046.

REDDY, N. K., & REDDY, K. R. (1997, September). Tin sulphide films for solar cell application. In *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1997* (pp. 515-518). IEEE.

REDDY, T. S., & KUMAR, M. S. (2016). Co-evaporated SnS thin films for visible light photodetector applications. *RSC advances*, *6*(98), 95680-95692.

SALL, T., MOLLAR, M., & MARÍ, B. (2016). Substrate influences on the properties of SnS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Journal of materials science*, *51*(16), 7607-7613.

SAMANİ, N. K., TAFTİ, Z. D., BİOKİ, H. A., ZARANDİ, M. B., & SHAYEGH, S. (2017). Annealing effect on structural and optical constants of SnS thin films for solar cells application. *Optik*, *131*, 231-241.

SCHEER, R., & SCHOCK, H. W. (2011). *Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices*. John Wiley & Sons.

SİNSERMSUKSAKUL, P. (2013). *Development of earth-abundant tin (II) sulfide thin-film solar cells by vapor deposition*. Harvard University.

SİNSERMSUKSAKUL, P., HARTMAN, K., BOK KİM, S., HEO, J., SUN, L., HEJİN PARK, H., ... & GORDON, R. G. (2013). Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer. *Applied Physics Letters*, *102*(5), 053901.

SİNSERMSUKSAKUL, P., SUN, L., LEE, S. W., PARK, H. H., KİM, S. B., YANG, C., & GORDON, R. G. (2014). Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells. *Advanced Energy Materials*, *4*(15), 1400496.

SKELTON, J. M., BURTON, L. A., OBA, F., & WALSH, A. (2017). Chemical and lattice stability of the tin sulfides. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(12), 6446-6454.

SON, S. I., SHİN, D., SON, Y. G., SON, C. S., KİM, D. R., PARK, J. H., ... & SONG, P. (2020). Effect of working pressure on the properties of RF sputtered SnS thin films and photovoltaic performance of SnS-based solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, *831*, 154626.
SON, S. I., SHİN, D., SON, Y. G., SON, C. S., KİM, D. R., PARK, J. H., ... & SONG, P. (2020). Effect of working pressure on the properties of RF sputtered SnS thin films and photovoltaic performance of SnS-based solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, *831*, 154626.
SORRELL, S., SPEİRS, J., BENTLEY, R., BRANDT, A., & MİLLER, R. (2010). Global oil depletion: A review of the evidence. *Energy Policy*, *38*(9), 5290-5295.

STEVANOVİĆ, V., HARTMAN, K., JARAMİLLO, R., RAMANATHAN, S., BUONASSİSİ, T., & GRAF, P. (2014). Variations of ionization potential and electron affinity as a function of surface orientation: The case of orthorhombic SnS. *Applied Physics Letters*, *104*(21), 211603.

SUTRİSNO, H., & PRASETYAWATİ, R. (2017, May). Crystal Structure, optical, and electrical properties of SnSe and SnS semiconductor thin films prepared by vacuum evaporation techniques for solar cell applications. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 202, No. 1, p. 012042). IOP Publishing.

SZE S. M., Devices, S. Physics and technology (1985).

URL-1, https://acikders.tuba.gov.tr/ (Erişim Tarihi: 08.02.2022)

URL-2, https://courses.cit.cornell.edu/ece533/Lectures/handout2.pdf

URL-3, https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/derivative-thermogravimetry

VOZNYİ, A., KOSYAK, V., OPANASYUK, A., TİRKUSOVA, N., GRASE, L., MEDVİDS, A., & MEZİNSKİS, G. (2016). Structural and electrical properties of SnS2 thin films. *Materials Chemistry and Physics*, *173*, 52-61.

VOZNYİ, A., YEROMENKO, Y., KOSYAK, V., SHPETNYİ, I., KOLESNYK, M., OPANASYUK, A., & IATSUNSKYİ, I. (2017, September). Photovoltaic effect of SnS/CdS heterostructure. In *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)* (pp. 03NE18-1). IEEE.

YACOBİ, B. G., 2003. Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles. Secaucus, NJ, Kluwer Academic Publishers, USA, 119s.

YAGO, A., KİBİSHİ, T., AKAKİ, Y., NAKAMURA, S., OOMAE, H., KATAGİRİ, H., & ARAKİ, H. (2018). Influence of Sn/S composition ratio on SnS thin-film solar cells produced via co-evaporation method. *Japanese Journal of Applied Physics*, *57*(2S2), 02CE08.

YARCE, L. T., ANDRES, E. R., TRUJİLLO, R. R., RUİZ, C. M., BECERRİL, T. D., GONZALEZ, R. S., ... & SALGADO, G. G. (2019). The morphological changes of SnS thin films deposited on stainless-steel substrates at low temperatures. *European Journal of Engineering and Technology Research*, *4*(1), 1-4.

ZHAO, X., DAVİS, L. M., LOU, X., KİM, S. B., ULIČNÁ, S., JAYARAMAN, A., ... & GORDON, R. (2021). Study of the crystal structure of SnS thin films by atomic layer deposition. *AIP Advances*, *11*(3), 035144.