T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN ÜRETİLEN DÖRTLÜ YARIİLETKEN FİLMLERİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Ahmet TOMBAK

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU

DİYARBAKIR
Temmuz-2016

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Ahmet TOMBAK tarafından yapılan "Fotovoltaik uygulamalar için üretilen dörtlü yarıiletken filmlerin optik ve yapısal özellikleri" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT

Üye : Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU

Üye : Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa Fatih GENİŞEL

Üye : Yrd. Doç. Dr. İsmail ARSEL

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 20/07/2016

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

26.07/2016

Doç.Dr. Mehmet YILDIRIM

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ 923

TEŞEKKÜR

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma Sayın Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU rehberliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmam boyunca hep yanımda hissettiğim, bilgi birikimini, yardımlarını ve desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında fikirlerinden istifade ettiğim ve çalışmam boyunca verdiği destek ve katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında her türlü destek ve teşviklerini gördüğüm ve çoğu zaman kendilerini ihmal ettiğim eşime ve çocuklarıma bu süre zarfında hep yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma aynı zamanda Dicle Üniversitesi Bilimsel Projeler Koordinatörlüğü tarafından "Fotovoltaik Uygulamalar İçin Üretilen Dörtlü Yarıiletken Filmlerin Optik Ve Yapısal Özellikleri" isimli bu çalışma DÜBAP-14FF132 ve Tübitak 115F234 nolu projelerle desteklenmiştir. Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR……....		**I**
İÇİNDEKİLER…….....		**II**
ÖZET…….....		**IV**
ABSTRACT…….....		**VI**
ÇİZELGE LİSTESİ…….....		**VIII**
ŞEKİL LİSTESİ…….....		**IX**
KISALTMA VE SİMGELER…….....		**XII**
1.	**GİRİŞ**…….....	1
1.1	Alternatif ve Ucuz Soğurucu Katman Olarak CZTS ve CCTS…….	4
2	**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**…….….....	9
3.	**MATERYAL ve METOT**……	19
3.1.	İnce Film Teknolojisi…….	19
3.1.1.	Sprey ısısal çözülme (piroliz) kaplama…..……	20
3.2.	Yapısal Özellikler……...	25
3.2.1.	X Işınları ile Kristal Yapı Tayini……..	25
3.2.1.1.	Bragg Yasası……...	26
3.2.2.	Atomik Kuvvet Mikroskobu……	27
3.2.3.	Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDS)…….	29
3.3.	Elektriksel Özellikler…….	32
3.3.1.	Hall Etkisi……...	32
3.4.	Optik Özellikler……..	34
3.4.1.	Banttan Banta Üretim……	34
3.4.2.	Banttan Banta Yeniden Birleşme…….	34
3.4.3.	Yarıiletkenlerde Işık ve Elektron Etkileşimi……...	35
3.5.	Güneşten Gelen Işıma ve Soğurma……...	38
3.6.	Güneş Pillerinin Karakterizasyonu……..	40
3.7.	İnce Filmlerin Büyütülmesi……...	42

3.8. Yarıiletken İnce Filmleri Kükürtleme İşlemleri……. 44
3.9. Yarıiletken İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi…… 45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA…….. 47
4.1. Giriş……..……... 47
4.2. Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi……. 47
4.2.1. X Işını Kırınım Ölçümleri ……...……. 47
4.2.1.1. CCTS İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri……. 47
4.2.1.2. CZTS İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri……. 52
4.2.2. Raman Spektroskopisi ile Atomik Yapı Analizi…….. 57
4.2.3. SEM ile Yüzey Görüntüleme……. 66
4.2.4. Elementel Kompozisyon Analizi……... 75
4.3. Optik Ölçümler…….. 76
4.3.1. CZTS ve CCTS Filmlerin Bant Aralıkları…….. 76
4.4. Elektriksel Ölçümler…….. 82
4.5. p-n Katmanların Optimizasyonu ve Güneş Pili Uygulaması……... 85
5. SONUÇ VE ÖNERİLER…….……..... 89
6. KAYNAKLAR…….…..... 91
ÖZGEÇMİŞ……. 101
TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖZET

FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN ÜRETİLEN DÖRTLÜ YARIİLETKEN FİLMLERİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

DOKTORA TEZİ

Ahmet TOMBAK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2016

Dünyada enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu ihtiyacın giderilmesinde kullanılan fosil yakıtlar bir yandan tükenirken diğer yandan çevresel felaketlere neden olmaktadır. Bu açıdan yenilenebilir enerjiler içerisinde güneş enerjisi, ihtiyaçların sağlanmasında en önemli aday kaynaktır. Son yıllarda bu konuda oldukça önemli ve heyecan verici çalışmalar yapılmaktadır.

Doğada da kayaç halinde bulunan Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), kesterit, ticari olarak gittikçe yaygınlaşmaya başlayan $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) ince film güneş pillerine en olası alternatif olarak öne çıkmaktadır. İçerdiği malzemelerin ucuzluğu ve teorik olarak Shockley-Queisser limitinde en uygun bant aralığı olan 1.5 eV luk optik bant aralığı değerine sahip olması ve büyük soğurma katsayısıyla (10^4 cm^{-1}) CZTS, ince film güneş pili için çok uygun bir soğurucu katman malzemesidir. Cu_2CdSnS_4 (CCTS) ise 1.37 eV bant aralıklı, 10^4 cm^{-1} soğurma katsayısına sahip yapısı CTZS'ye benzeyen bir yarıiletkendir.

Bu çalışmada güneş pili üretiminde kendine yer bulmaya başlayan ucuz ve bol bulunan malzemelerden Cu_2CdSnS_4 (CCTS) ve Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) dörtlü yarıiletken filmler, ultrasonik sprey piroliz yöntemleriyle cam altlıklar üzerine üretilmiştir. İnce filmlerin yapısal özellikleri X ışını kırınımı (XRD), molekül yapısı Raman Spektroskopisi, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Güneş pili uygulamasında soğurucu katman olarak kullanılacak filmlerin ışık geçirgenliği ve soğurma özellikleri UV-VIS-NIR cihazı ile belirlendikten sonra optik bant aralıkları tespit edilmiştir. Önemli güneş pili parametrelerinden

olan taşıyıcı yük yoğunluğu, iletkenlik tipi ve özdirenç Hall Etkisi ölçüm sistemiyle ölçülerek güneş pili üretimi için en uygun parametreleri taşıyan filmlerden güneş pili üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dörtlü Yarıiletken, Güneş Pili, Düşük Maliyet, CCTS, CZTS, Ultrasonik Sprey

ABSTRACT

OPTICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF QUATERNARY SEMICONDUCTOR THIN FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Ph.D THESIS

Ahmet TOMBAK

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DICLE UNIVERSITY

2016

The need for energy has been increasing day by day in the world. Fossil fuels which are used to eliminate the need, are both depleted and cause environmental disasters. In this respect, solar energy among renewable energies is the most important candidate for energy resource. In recent years, studies on this issue have been very important and exciting.

Kesterite phase of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) occurs in the nature and is the most likely alternative to $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) thin film solar cells which started to spread increasingly in all over the world. CZTS is very suitable absorber layer material for thin film solar cells due to containing cheap material, has a 1.5 eV band gap that is the most appropriate for theoretical Shockley-Queisser limit values and the large absorption coefficient (10^4 cm^{-1}). Cu_2CdSnS_4 (CCTS) is a semiconductor with a band gap of 1.37 eV and has a large absorption coefficient over 10^4 cm^{-1} which makes it a possible photovoltaic material. Its structure is similar to CZTS.

In this work, cheap and abundant material containing Cu_2CdSnS_4 (CCTS) and Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) starting to find its place in solar cell production, quaternary semiconductor films were produced on glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis method. The structural features of the thin films were determined by X-ray diffraction (XRD), the molecular structure by Raman spectroscopy, surface morphology by Scanning Electron Microscopy (SEM). Light transmittance and absorbance of the films were used for determining of absorption properties by UV-VIS-NIR as absorber layers in photovoltaic applications. Optical band gaps of the films were determined. Important electrical parameters of solar cells such as charge carrier density, conductivity type and resistivity were measured by Hall effect measurement system. Solar cells

were fabricated by using most appropriate thin films according to optical and electrical properties.

Key Words: Quaternary Semiconductor, Solar Cell, Low Cost, CCTS, CZTS, Ultrasonic spray

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 3.1.	Sprey ile üretilmiş filmlerde kaynak malzeme ve çözücü……...	22
Çizelge 3.2.	EDS pik çakışması olan elementler…….	31
Çizelge 3.3.	Kükürtleme yapılmamış örneklerin isimlendirmesi……	44
Çizelge 3.4.	Kükürtleme yapılmış örneklerin isimlendirmesi…….	44
Çizelge 4.1.	500 °C'de tavlanmış örneklerde elementlerin atomik oranları (yüzde olarak)……..	75
Çizelge 4.2.	CCTS örneklerin bant aralıkları……..	77
Çizelge 4.3.	CZTS örneklerin bant aralıkları……...	77
Çizelge 4.4.	Tavlanmamış CCTS filmlerin elektriksel özellikleri……...	83
Çizelge 4.5.	400°C de H_2S ortamında tavlanmış CCTS filmlerin elektriksel özellikleri....	83
Çizelge 4.6.	500°C de H_2S ortamında tavlanmış CCTS filmlerin elektriksel özellikleri…	83
Çizelge 4.7.	Tavlanmamış CZTS filmlerin elektriksel özellikleri…….....	84
Çizelge 4.8.	400°C de H_2S ortamında tavlanmış CZTS filmlerin elektriksel özellikleri…	84
Çizelge 4.9.	500°C de H_2S ortamında tavlanmış CZTS filmlerin elektriksel özellikleri…	84

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Modül verimliliğine ve alansal maliyete karşı fotovoltaik güç fiyatları ($/Watt)……	2
Şekil 1.2.	Yıllara ve tipine göre en iyi güneş pili verimleri…….	3
Şekil 1.3.	Shockley-Queisser eğrisi…….	5
Şekil 1.4.	CZTS kristal yapıları……...	6
Şekil 1.5.	CCTS kristal yapısı...……...	6
Şekil 3.1.	Sprey piroliz sistemi çalışma prensibi…….	21
Şekil 3.2.	Ultrasonik başlığın çalışma prensibi……	24
Şekil 3.3.	Sağda ultrasonik titreştirilmemiş bir KNT, solda ultrasonik titreştirilmiş KNT…….	24
Şekil 3.4.	X ışınlarının atomlar arası düzlemde kırılması……	26
Şekil 3.5.	AFM çalışma prensibi…….	28
Şekil 3.6.	Laboratuvarımızda büyütülmüş bir katkılı metal oksit filmin AFM görüntüsü…….	29
Şekil 3.7.	Elektron malzeme etkileşimi……...	30
Şekil 3.8.	Atomun elektronla uyarılması…….	30
Şekil 3.9.	Akım taşıyan iletkene etkiyen manyetik alan ve yüklerin durumu…….	32
Şekil 3.10.	Foton etkisiyle elektron-hol çiftinin oluşması…….	34
Şekil 3.11.	Foton etkisiyle banttan banta yeniden birleşme……..	35
Şekil 3.12.	Elektronun fotonla uyarılarak iletim bandına geçmesi……	35
Şekil 3.13.	Doğrudan bant geçişine sahip yarıiletkende elektron geçişi……...	36
Şekil 3.14.	Dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkende bant geçişi……	37
Şekil 3.15.	Güneşin farklı dalgalardaki ışıması…….	39
Şekil 3.16.	Bir güneş pilinin karanlıkta ve ışık altında (kırmızı çizgi) akım-gerilim grafiği……...	42
Şekil 3.17.	Sono-Tek Exacta Coat ultrasonik sprey kaplama sistemi……...	43

Şekil 4.1. CC280 örneğine ait XRD deseni……. 48

Şekil 4.2 CC320 örneğine ait XRD deseni……. 49

Şekil 4.3. CC360 örneğine ait XRD deseni……. 50

Şekil 4.4. CC400 örneğine ait XRD deseni……. 51

Şekil 4.5. 500 °C'de H_2S ortamında tavlanan CCTS örneklerine ait XRD deseni ve yönelimler 52

Şekil 4.6. CZ280 örneğine ait XRD deseni……. 53

Şekil 4.7. CZ320 örneğine ait XRD deseni……. 54

Şekil 4.8. CZ360 örneğine ait XRD deseni……. 55

Şekil 4.9. CZ400 örneğine ait XRD deseni……. 56

Şekil 4.10. 500 °C'de H_2S ortamında tavlanan CZTS örneklerine ait XRD deseni ve yönelimler…….. 57

Şekil 4.11. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CC280 örneğinin Raman kayması grafiği…… 58

Şekil 4.12. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CC320 örneğinin Raman kayması grafiği…… 59

Şekil 4.13. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CC360 örneğinin Raman kayması grafiği…… 60

Şekil 4.14. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CC400 örneğinin Raman kayması grafiği…… 61

Şekil 4.15. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CZ280 örneğinin Raman kayması grafiği…… 62

Şekil 4.16. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CZ320 örneğinin Raman kayması grafiği…… 63

Şekil 4.17. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CZ360 örneğinin Raman kayması grafiği…… 64

Şekil 4.18. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CZ400 örneğinin Raman kayması grafiği…… 65

Şekil 4.19. CC280 örneğinin SEM görüntüsü…….. 67

Şekil 4.20. 500CC280 örneğinin SEM görüntüsü…….. 67

Şekil 4.21. CC320 örneğinin SEM görüntüsü…….. 68

Şekil 4.22. 500CC320 örneğinin SEM görüntüsü…….. 68

Şekil 4.23. CC360 örneğinin SEM görüntüsü…….. 69

Şekil 4.24. 500CC360 örneğinin SEM görüntüsü…….. 69

Şekil 4.25. CC400 örneğinin SEM görüntüsü…….. 70

Şekil 4.26. 500CC400 örneğinin SEM görüntüsü…….. 70

Şekil 4.27. CZ280 örneğinin SEM görüntüsü…….……..…….. 71

Şekil 4.28. 500CZ280 örneğinin SEM görüntüsü……..…….…….. 71

Şekil 4.29. CZ320 örneğinin SEM görüntüsü…….…….…….. 72

Şekil 4.30. 500CZ320 örneğinin SEM görüntüsü……..…….…….. 72

Şekil 4.31. CZ360 örneğinin SEM görüntüsü…….…….…….. 73

Şekil 4.32. 500CZ360 örneğinin SEM görüntüsü……..…….…….. 73

Şekil 4.33. CZ400 örneğinin SEM görüntüsü…….…….…….. 74

Şekil 4.34. 500CZ400 örneğinin SEM görüntüsü……..…….…….. 74

Şekil 4.35. 500 °C'de tavlanmış örneklerde EDS ölçümü …… 75

Şekil 4.36. a) 500CC280 örneğinin b) 500CZ280 örneğinin $(\alpha h\nu)^2$–$h\nu$ grafiği……... 76

Şekil 4.37. CC280 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği…. 78

Şekil 4.38. CC320 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği…. 78

Şekil 4.39. CC360 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği…. 79

Şekil 4.40. CC400 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği…. 79

Şekil 4.41. CZ280 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği…. 80

Şekil 4.42. CZ320 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği…. 80

Şekil 4.43. CZ360 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği…. 81

Şekil 4.44. CZ400 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği…. 81

Şekil 4.45. Ecopia HMS 3000 Hall etkisi ölçüm sistemi……... 82

Şekil 4.46. Çeşitli sıcaklıklarda üretilen CdS filmlerin ışık geçirgenlikleri…….. 86

Şekil 4.47. Çeşitli sıcaklıklarda üretilen CdS filmlerin XRD deseni……. 86

Şekil 4.48. Güneş pili yapısı…….. 87

Şekil 4.49. Güneş pili aydınlık akım-gerilim grafiği……. 88

KISALTMA VE SİMGELER

A :Soğurma

AFM :Atomik kuvvet mikroskobu

AM0 :Hava kütlesi (0)

AZO :Alüminyum katkılı çinko oksit

CCTS :Cu_2CdSnS_4

CdS :Kadmiyum Sülfür

CdTe : Kadmiyum Tellür

CIGS :$Cu(In,Ga)(S,Se)_4$

CIS :Bakır İndiyum Selen

c-Si :Kristal silisyum

CVD :Kimyasal buhar biriktirme

CZLS :Cu_2ZnPbS_4

CZTS :Cu_2ZnSnS_4

DC :Doğru akım

DSSC :Boyaya duyarlı güneş pili

e :Elektronun yükü

EDS :Energy dispersive spectrum

E_g :Yarıiletkenin yasak enerji aralığı

eV :Elektron volt

FWHM :Tam genişlik yarısı modülasyonu

GaAs :Galyum arsenit

HCl :Hidroklorik asit

H_2S :Hidrojen sülfür

IC :Entegre devre

ICDD :The International Centre for Diffraction Data

In_2S_3 :İndiyum sülfür

KNT :Karbon nanotüp

LED :Işık yayan diyot

LUMO :Doymamış moleküler orbitalin en alt seviyesi

Mo :Molibden

PLD :Atmalı lazer biriktirme

PV :Fotovoltaik

PVD :Fiziksel buharlaştırma biriktirme

RF :Radyo frekansı

R_H :Hall katsayısı

SEM :Taramalı elektron mikroskobu

SILAR :Successive ionic layer adsorption and reaction

T :Işık geçirgenliği

TVA :Termal vakum ark

USP :Ultrasonik sprey piroliz

UV :Mor ötesi

V_H :Hall potansiyeli

w_p :Watt başına maliyet

XRD :X ışını kırınımı

YBÜ :Yeniden birleşme ve üretim

ZnO :Çinko oksit

SDD :Silikon drift detektörü

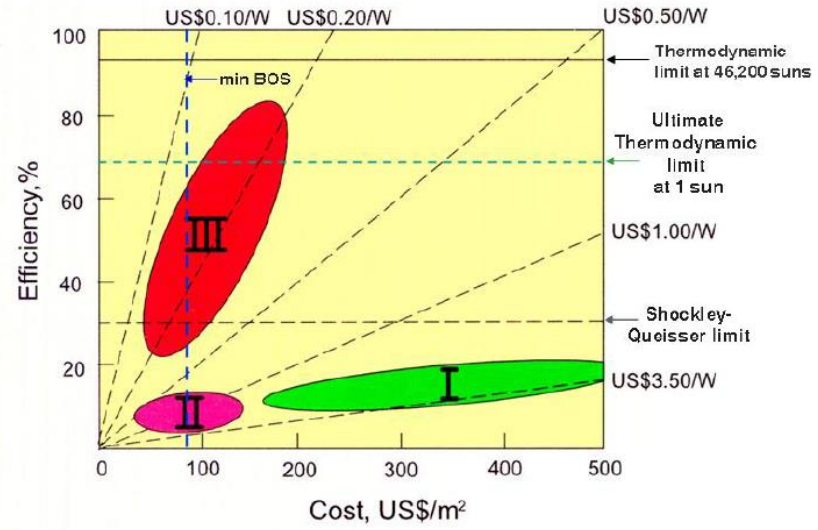
1. GİRİŞ

Uzmanların tahminine göre mevcut ekonomik büyüme rakamları korunduğunda 2050 yılında dünyanın yıllık enerji ihtiyacı yaklaşık 30 Terawatt olacaktır (Sousa Ld. Energy vision 2050–part I. The oil drum. Europe; 2008) ve yüzyılın sonunda 46 Terawatt olacağı hesaplanmaktadır. Bu enerji ihtiyacının önemli bir bölümü doğa dostu ve bol bulunan yenilenebilir enerjilerden karşılanmalıdır. Güneş en büyük doğal karbon enerji kaynaklarından çok daha fazla enerji verir. Bir saatte güneşten dünyaya gelen enerji miktarı (4.3×10^{20} J) tüm gezegende bir yılda tüketilen enerji miktarından (4.1×10^{20} J) fazladır. Halen bu enerjiden 7.5 milyar dolar değerinde elektrik enerjisi üretiyoruz (2001 yılı itibarıyla) ve bu sanayi yıllık %35-40 oranında artmaktadır. Birçok bilim insanına göre güneş, bu derece enerji ihtiyacını karşılayabilecek olası bir enerji krizinin önüne geçecek yegâne kaynaktır. Bundan dolayıdır ki, güneş pillerinin yenilenebilir enerji alanında ana akım olması için üretim maliyetlerinin diğer enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında ciddi miktarda düşmesi gerekir. Bu aşamada güneş enerjisinden yüksek verimler elde etmede yeni yöntemler geliştirilmelidir. Birinci nesil güneş pilleri yüksek üretim ve kurulum maliyetleri nedeniyle yerini ikinci nesil daha ucuz çoklu yarıiletken kristal güneş pillerine bıraktı. Güneş pillerinde verim arttırma arayışı sonunda üçüncü nesil ekonomik ve verimi yüksek güneş pilleri yakın zamanda piyasada yerini alacaktır (International Energy Agency 2010).

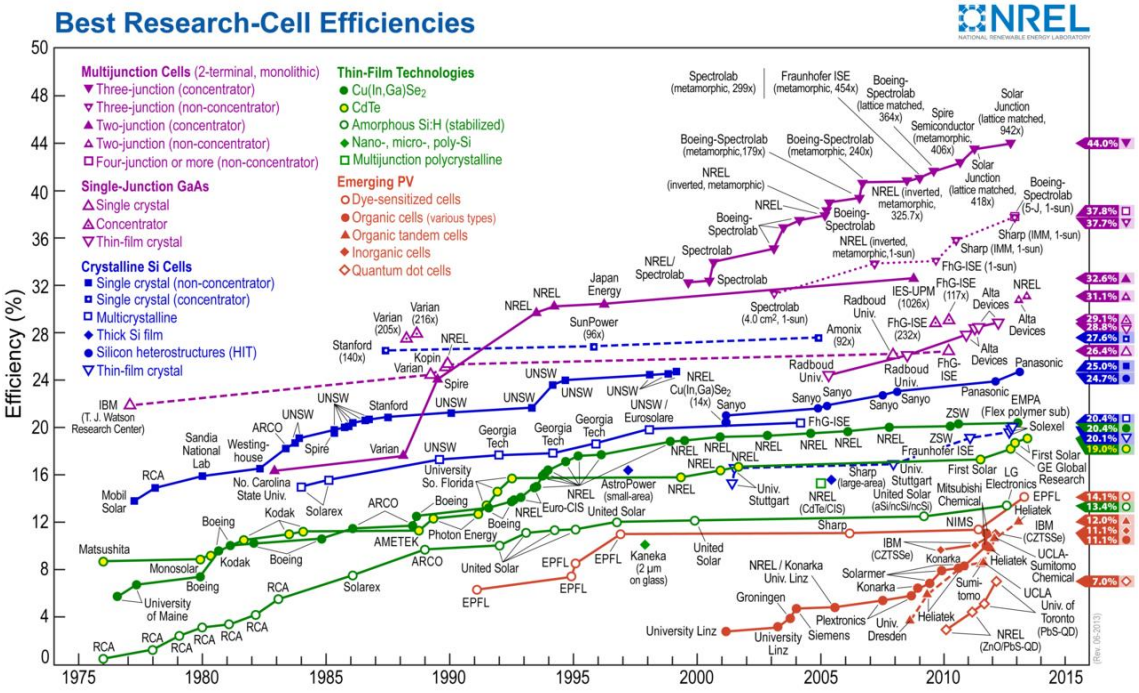
Elektrik ve kimyasal dönüşüm yollarına ek olarak, güneş radyasyonu ısı enerjisine dönüştürülebilir. Güneş konsantratörleri geniş bir alandan toplanan güneş ışığını bir hat veya noktada odaklar. 3000 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklar kimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek için ya da daha düşük sıcaklıklarda ısı depolama ortamlarına aktararak buharla çalışan motorlara aktarılabilir. Güneş enerjisinin ısı olarak etkin depolanması için ortamın ısıyı açık günlerde depolaması ve kapalı veya bulutlu dönemlerde yavaş yavaş bırakması gerekir. Isı, depolaması en güç enerji türlerinden biridir. Günümüzde güneş termal dönüşümü artık fosil yakıtlar tarafından sağlanan ısının yerine geçebilir.

Güneş pilleri yaklaşık 25-30 yıllık bir kullanım ömrüne sahiptir. Onlar hiçbir yakıt harcamaz ancak yatırım sermayesi gerektirir. Hücre tarafından üretilen elektriğin maliyeti toplam yatırım maliyetinin hücrenin ömrü boyunca ürettiği toplam elektrik

enerjisine oranı dikkate alınarak hesaplanır. Bundan dolayı daha yüksek verimlilik toplam elektrik maliyetini etkiler çünkü daha yüksek verimli hücreler ömrü boyunca birim alan başına daha fazla elektrik üretirler. Fotovoltaikler (PV) hücre modüllerinin maliyeti oranı ($/$W_p$), birim alan başına modül maliyetinin ($/$m^2$) birim alan başına üretilen maksimum enerjiye bölünmesiyle elde edilir (modül verimliliği 1000 W/m^2 ile çarpılır). Şekil 1.1'de, en fazla güç başına maliyet ($/Wp) farklı eğimlere sahip kesikli çizgiler şeklinde verilmiştir. Örneğin %10 verime sahip maliyeti 350 $/$m^2$ tek kristal Si güneş pilinin modül maliyeti 3.50 $/$W_p$ 'dir. Şekil 1.1'de I etiketli alan güneş pillerinin ilk neslini (Generation I) temsil eder ve bu hücreler için modül maliyetleri ve verimlilik aralığını kapsar.



Şekil 1.1. Modül verimliliğine ve alansal maliyete karşı fotovoltaik güç fiyatları ($/Watt)



Şekil 1.2. Yıllara ve tipine göre en iyi güneş pili verimleri

Güneş pillerinin fiziği yarıiletken ile karşı elektrotlar arasında gerçekleşen elektron-deşik çifti üretimi, yeniden birleşme, tuzak enerji seviyeleri ve yarıiletken malzeme boyunca elektron ve deşiklerin taşınımı olayları ile uğraşır. Güneş pillerinin kimyasında ise malzemenin sitokiyometrisi, safsızlıklar ve katkılama etkileri yer alır (Boer 1979). Yüksek seviye saflık kimyasal malzemeler için gereklidir çünkü küçük miktarda safsızlıklar bir malzemelerin elektriksel özelliklerini çok değiştirebilir. Kristal yapı yarıiletkenler için çok önemlidir, çünkü dislokasyonlar ve Schottky kusurları malzemenin yarıiletkenlik özelliklerini değiştirirler.

Bugün gelecek nesil ince film fotovoltaikler ciddi sorunlarla yüzleşiyorlar;

- Verimlilik, üretim maliyetleri ve yüksek miktarda üretimde silikon tabanlı güneş pilleriyle yarışmak zorundadırlar.
- Uzun dönemde çevreye zarar vermeyen, kararlı ve bol miktarda bulunan malzemeler içermelidir.

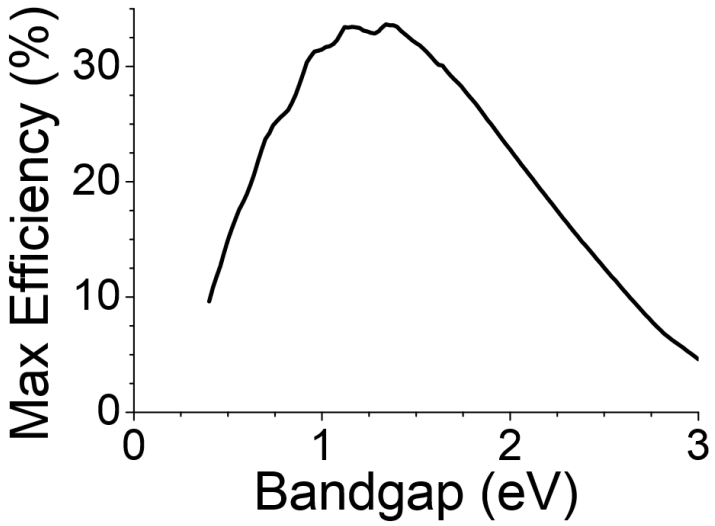
Günümüzde silisyum tabanlı güneş pilleri yüksek güç çevrim değerleri (Green ve ark. 2012), %25, mükemmel yük taşıma özellikleri ve yüksek saflıktaki silikonun çevre koşullarındaki kararlılığından dolayı fotovoltaik piyasasına hakimdir. Hükümetlerin güneş enerjisi sistemlerine verdiği teşvikler sayesinde fotovoltaik sektörü

hızla büyümesine rağmen yüksek üretim maliyetleri fotovoltaiklerin dünya genelinde bir enerji alternatifi olmasını engellemiştir. Yüksek verimli silikon güneş pillerinin üretimi çok yüksek maliyetlidir. Silikon güneş pillerinin saflığı (>%99.9999) ve daha üstünde olmalıdır ve saflaştırma oldukça maliyetli bir iştir. Kristal silikon güneş pillerine bir alternatif olarak inorganik ince film güneş pilleri gelir. Bu tip güneş pillerinde istenen düşük maliyet daha ince yarıiletken soğurucu tabaka ile mümkündür fakat düşük kristal kalitesi verimin düşük olmasına sebep olmaktadır. Günümüz ince film teknolojisi için en çok kullanılan bileşikler arasında $Cu(In,Ga)Se_2$ (Saunders ve Turner 2008, Jackson ve ark. 2011), Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ve Kadmiyum Tellür sayılabilir. Bu cihazlar görece düşük maliyetlerine rağmen yerkürede az bulunan elementler içermektedir. İnce film teknolojilerinin birim yüzey alanı dikkate alındığında c-Si ince film fotovoltaiklerden daha ucuz olması beklenir. Tümleşik işlem akışı yardımıyla ince film soğurucu malzemeler güneş pili modülleri oluşturmak üzere 1 mikrometreden 3 mikrometre kalınlığına kadar cam ve çelik gibi ucuz alttaşlar üzerine biriktirilmektedir. c-Si temelli teknolojilerle karşılaştırıldığında maliyeti azaltma potansiyeli verim ve birim üretim maliyetleri açısından ince film teknolojisi hala avantajlıdır. 2002 ve 2008 yılları arasında yıllık ince film güneş pili enerji çevrimi yıllık 17 MW'tan 1 GW'a yükselip pazar payını %15'lere çıkarmıştır (Mehta 2010). Bugün ticari ince film güneş pillerinin panel verimleri laboratuar koşullarında üretilenlerle yakın seviyelere gelmiştir. Bu verim seviyeleri CIGS filmlerde %20, CdTe için %17 ve a-Si/μc-Si için %12 seviyelerinde olmasına karşın modül verimleri sırasıyla %16, %10 ve %10 seviyelerindedir (Green ve ark. 2012).

1.1. Alternatif ve Ucuz Soğurucu Katman Olarak CZTS ve CCTS

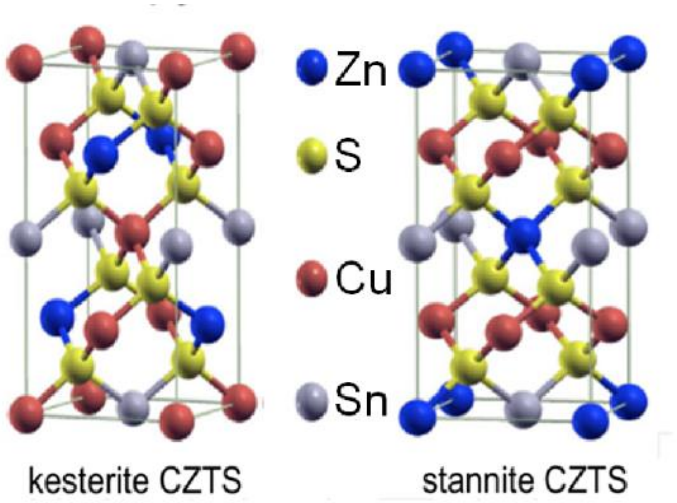
İçeriğindeki elementlerin doğada bolca bulunduğu dörtlü yarıiletken (Cu_2ZnSnS_4) CZTS ve Cu_2CdSnS_4 (CCTS) ince film güneş pilleri için yeni bir tip soğurucudur. Bu yarıiletken film kalkopirit içindeki In atomlarının Zn atomuyla ve Ga atomlarının Sn atomuyla değiştirilmesiyle elde edilebilir. Yapısında bulunan bu elementler yer kürede bolca bulunur (yer kürede bulunma oranları; Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2 ppm, S: 260 ppm) ve toksik değildir. Ayrıca CZTS filmler bilinen kaplama yöntemlerinin birçoğuyla büyütülebilir ki bunlar arasında termal buharlaştırma (Das ve ark. 2012, Tombak ve ark. 2014) , saçtırma (Ericson ve ark. 2013, Dhakal ve ark. 2014), sol-jel (Kahraman ve ark. 2013) ve elektroliz (An ve ark. 2012) sayılabilir.

CZTS p-tipi elektrik iletkenliğine sahip doğrudan bant aralıklı, 1.5 eV bant genişliğine sahip bir yarıiletkendir ve III, V ve VI grup elementleri katkılanarak bant aralığı değiştirilebilir. Teorik olarak Shockley-Queisser limitinde en uygun bant aralığı olan 1.5 eV luk optik bant aralığı değerine sahiptir (Şekil 1.3) (Shockley ve Queisser 1961). CCTS ise 1.37 eV bant aralıklı, 10^4 cm^{-1} soğurma katsayısına sahip yapısı CTZS'ye benzeyen bir yarıiletkendir. Yapı olarak aynı aileye mensup olduklarından yapı analizinde, teorik ve uygulama olarak bolca araştırılmış olan CZTS referans alınmıştır.

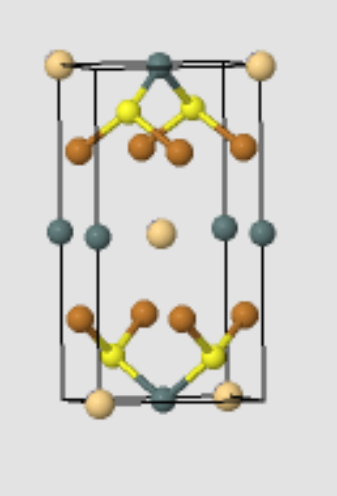


Şekil 1.3. Shockley-Queisser eğrisi

CZTS kimyasal yapısı literatürde rapor edilmiş (Nozaki ve ark. 2012) olup çalışmalar devam etmektedir. Yer kürede doğal olarak bulunmakta olup en yaygın türleri kesterite ve stannite yapısıdır. Kesterite fazı stannite yapıya göre termodinamik olarak daha kararlıdır (Schorr 2007). Güneş pili uygulamalarında her iki fazda da bulunur. Bakır ve çinko hem atomik büyüklük hem de elektronik yapıları benzediğinden yapıların ayrılması zor olmamakla birlikte nötron kırınım tekniğiyle yapılan ölçümlerde kesterite fazının baskın olduğu belirlenmiştir. Şekil 1.4'te kesterite kristal yapıda atomların dizilişi görülmektedir.



Şekil 1.4. CZTS kristal yapıları



Şekil 1.5. CCTS kristal yapısı

CZTS güneş pillerinin aygıt yapısı CIGS yapısına benzer ve CIGS soğurucu katmanın CZTS ile yer değiştirmesi ile elde edilir. III. Grup In ve Ga iyonları, II. grup Zn ve IV. grup Sn iyonları kullanılarak yeni bir fotovoltaik malzeme CZTS elde edilmiştir. CZTS fotovoltaik etkisi, açık devre gerilimi 165 mV, ilk defa Ito ve Nakazawa tarafından 1988 yılında duyuruldu (Ito ve Nakazawa 1988). On yıl boyunca CZTS'nin güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılmasının teknik dönüşümü Katagiri ve arkadaşları tarafından fiziksel buhar biriktirme yöntemini takip eden kükürtlemeyle yapıldı (Katagiri 2005). Vakum kullanılmayan çözelti temelli

yaklaşımlar kullanan pek çok çalışma rapor edildi. (Mitzi 2009, Steinhagen ve ark. 2009, Kumar ve ark. 2009, Fella ve ark. 2011). Bu yaklaşımlar IBM firmasının çözelti temelli dönel kaplama yöntemiyle %12.6 verim elde etmesiyle iyice hız kazandı.

CIGS yapı ile karşılaştırıldığında CZTS malzemenin dezavantajı, CIGS'de In/Ga oranı ikincil fazlara neden olmazken Zn/Sn oranının değişmesi sadece kükürt fazları düşünüldüğünde ZnS, SnS, SnS_2, Sn_2S_3, CuS ve Cu_2S gibi ikili ve Cu_2SnS_3, Cu_3SnS_4 gibi üçlü ikincil fazların oluşmasıdır. Bu fazlar yapı içinde CZTS fazıyla üst üste geldiğinden doğrudan tespit edilemez fakat XRD ve Raman spektroskopisi gibi karakterizasyon metotlarıyla anlaşılır. CZTS yapısındaki Zn atomu Cd atomu ile değiştirilerek soğurucu tabakanın güneşten gelen ışığın daha geniş bölgesini soğurması ve daha yüksek verimli güneş pili elde etmek amacıyla CCTS yapısı elde edildi.

Bu çalışmada güneş pili üretiminde kendine yer bulmaya başlayan ucuz ve bol bulunan malzemelerden üretilen Cu_2CdSnS_4 (CCTS) ve Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) dörtlü yarıiletken filmler, ultrasonik sprey piroliz yöntemleriyle cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Optik özellikleri (soğurma) ve elektriksel özellikleri optimize edilen filmlerden güneş pili üretilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Fotovoltaikler güneşten gelen radyasyonu elektrik enerjisine çevirmenin direkt yoludur ve fotovoltaik etki temelli olup ilk defa Henri Becquerel tarafından 1839 yılında bir iletken elektrolit içine daldırılmış iki metal elektrot araştırması sırasında keşfedilmiştir (Becquerel 1839). Willoughby Smith, 1873 yılında selenyumun fotoiletkenliğini keşfetti. Selenyumun ışığa maruz bırakılması sonucunda net olarak bir akım elde edilmese bile hareket eden bir mekanizma olmadan da akım üretilmesinin mümkün olduğunu gösterdi (Adams ve Day 1877).

1883 yılında Fritts erimiş haldeki selenyumu iki metal arasına yerleştirerek ilk defa "ince film güneş pili" yapmış oldu. 1905 yılında alman bilim adamı Alber Einstein fotoelektrik olay ile ilgili makalesini yayınladı. Buna göre ışık foton denilen belirli enerji seviyelerinde enerji paketçikleri şeklinde yayılıyordu. Bu teori ışığın tanecik özelliğini göstermesi ve ışığın absorbsiyonunu açıklaması bakımından devrimsel nitelik taşıyordu. 1933 yılında Grondahl bakır üzerine büyütülmüş Cu_2O yapısının fotoiletkenliğini araştırırken bu eklemlerin doğrultucu özelliğini keşfetti. Bu doğrultucu kontakların geniş alanlarda büyütülmesini sağladı ve yakın zamanda da yüksek alanda fotoseller imal edildi. 1953 yılında Dr. Dan Trivich, Wayne State University, değişik malzemelerin band aralıklarına bağlı olarak güneş enerjisi güç verimlerinin teorik hesaplamalarını yaptı. İkinci dünya savaşı yıllarında tek kristal yarıiletken büyütme teknolojileri gelişmeye başladı. Bu gelişmelere paralel olarak 1954 yılında Bell laboratuvarlarında ilk silikon güneş hücresi Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson tarafından geliştirildi. Bu günlük kullanım için uygun olan ilk güneş hücresiydi. Bell Telephone Laboratories %4 verimli güneş hücresini geliştirerek %11 verime ulaştılar. 1958'de ilk güneş enerjisinden faydalanan uydu Vanguard I uzaya fırlatıldı. 100 cm^2 alanındaki panellerinden etkin olarak yaklaşık 0.1W güç elde ediyordu. Uydunun güç sistemi 8 yıl boyunca çalıştı ve 2007 yılı itibarıyla hala yörüngede bulunan en yaşlı uydudur.

Uzay araçlarına güç sağlama ihtiyacı 1950'li yılların sonunda güneş pilleri için mükemmel bir başlangıçtı. Güneş pilleri bakım gerektirmeden güvenilir biçimde uzun yıllar çalışabilir. Bu da daha ilerdeki geliştirmeler için fırsat olmuştur. Verim yükseltildi ve radyasyona karşı direnç araştırıldı ve geliştirildi. Aynı zamanda PV enerji sağlama

sistemleri istenen koşullar için geliştirildi.

Dünyada PV'ler için kırılma noktası 1973-74 yıllarındaki petrol krizi olmuştur. Tüm endüstrileşmiş toplumlar az bulunan pahalı enerjiler yerine alternatif enerji kaynaklarına yöneldiler. Bu ülkeler fotovoltaikleri keşfettiler ve gelecekte fosil tabanlı olmayan enerji kaynaklarını olası bir aday olarak değerlendirdiler.

Deneysel çalışmalar sonucunda az sayıda umut vadeden malzeme bulundu. Bunlar arasında bakır indiyum selen (CIS) ve kadmiyum tellür (CdTe) sayılabilir. 1960 yılların başında kadmiyum sülfür/bakır sülfür güneş pilleri geliştirildi. Bu yapıların problemi düşük verimleri ve bulundurduğu malzemelerin kararsızlığıydı.

CdTe tabanlı güneş pilleri ince film güneş pilleri içinde en uzun geleneğe sahiptir. Uzun bir geliştirme periyodundan sonra hücre verimliliği %16 lara ulaşmış geniş alanlı modüllerde ise %10'lara ulaşmıştır. CdS için ilk denemeler CdTe tek kristalleriyle yapıldı. RCA laboratuvarlarında indiyum n-tipi CdTe kristaline alaşım yapıldı ve sonuçta %2.1 verime sahip p-n eklem tipi ortaya çıktı. Cusano (1963) ilk ince film hücreyi CdS hücrelerine benzer şekilde p-Cu_2Te/n-CdTe heteroeklemi yapısında %6 verim elde etti ki o zamanlarda ilk deneme için iyi bir değerdir.

Güneş pilleri için daha ince silikon pul kullanılması düşüncesi ideal güneş pilinin ideal parametrelerini simüle etme çalışmaları sırasında J. Lofersky tarafından öne sürüldü (1980). Hücre kalınlığının azalmasının açık devre gerilimini doyma akımına düşürdüğünü gösterdiler.

Silisyum katmanlarında ışığın tuzaklanması konusunda ilk teorik çalışma Goetzberger tarafından yapıldı (1987). Lambert geri yansıtıcının basit fakat verimli bir yapı olduğunu önerdi (1987).

Detaylı denge prensibi güneş pillerinde farklı parçacık akılarının dengelenmesini temel alır ve termodinamik limitlerle benzer sonuçları verir. Bu Shockley ve Queisser tarafından önemli bir makalede öne sürüldü (Shockley ve Queisser 1961). Pratikte verimler bugün teorik limitlerin çok altındadır. Bunun sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

–Güneş spektrumu çok geniş aralıklıdır, ultraviyole ışıktan yakın kızılötesine kadar yayılır oysaki bir yarıiletken enerji bandında gelen ışığı en uygun verimle

dönüştürür. Daha düşük enerjili fotonlar soğurulmaz ve daha yüksek enerjili olanlar band enerjisine ışık tarafından üretilen yük taşıyıcılarının ısı yoluyla düşürülür. Bu durum birkaç yarıiletkenin tandem hücrelerde kullanılmasıyla aşıldı.

–Dünya yüzeyine gelen ışık güneşten çıktığı haliyle karşılaştırıldığında etkisi azalmıştır. Direk güneş ışığı optik araçlarla daha yüksek çevrim verimliliğiyle sonuçlanacak şekilde odaklanabilir (Goetzberger 2005).

Yeni teknoloji üçlü yarıiletken bileşikleri $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$ ve bunların çoklu alaşımları olan $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ (CIGS) temellidir. Tek kristal çalışmalarının ilk sonuçlarından olan CIS umut vaat ediyordu fakat bakılan malzemenin ince film teknolojisi olarak karmaşıklığı problemdi. $CuInSe_2$ ilk defa 1953 yılında Hahn tarafından sentezlendi.

CIS üzerine sonuç veren ilk tek kristal çalışmalar Wagner ve arkadaşları tarafından 1974'te yapıldı. Kazmerski'nin önemli çalışmasıyla (Kazmerski ve ark. 1976) CIS işleme teknolojisinin üretim koşuluna göre değiştiği gösterildi. Boeing tarafından birçok kaynaktan kontrollü bir şekilde buharlaştırmayla yapılan CIS hücresi ince film güneş pilleri verimleri açısından çığır açmıştı. ARCO Solar firması 80'li yılların ortasında mevcut ince film teknolojisine adapte olabilecek üretim metotları geliştirdi. Daha sonraları Ga eklenmesi ve kükürt verimi arttırdı (Dimmler ve ark. 1996). Boeing firması 1983-84 yıllarında üç kaynaktan eş zamanlı buharlaştırma ile elde edilen çok kristal ince film güneş pilleri için %10 verim elde ettiklerini duyurdu.

1987 yılında Arco Solar uzun süre kırılamayan ince film güneş pili verimini %14.1 olarak duyurdu (Mitchell ve ark. 1988). 1998 yılında ilk ticari $Cu(In,Ga)Se_2$ güneş pili modülleri piyasaya çıktı. Buna paralel olarak Shell Solar şirketi, Almanya, H_2Se kullanmayan yeni bir işlem buldu (Probst ve ark. 2001). Avrupa'da uzun vadeli gelişim sağlamak için eş zamanlı buharlaştırma işlemiyle sonuçlanan EUROCIS konsorsiyumu kuruldu.

Bakır kalkopirit $Cu(In,Ga,A1)(Se,S)_2$ yapısı 1.04 eV $CuInSe_2$'den 2.4 eV $CuGaS_2$ ve hatta 2.7 eV $CuA1S_2$ band aralığına kadar geniş bir bant aralığına sahiptir. Böylece görünen spektrumun çoğunu içine alır. Tüm bu bileşikler doğrudan bant aralıklıdır ve bu ince film güneş pili için iyi bir soğurucu tabaka olmalarını sağlar.

University of South Florida (USF) daki National Renewable Laboratory

araştırmacıları verimi %16'lara çektiler (Ferekides ve ark. 1993).

Güneş pillerinin verimi birkaç hücreyi tek bir yapıda en yüksek bant aralıklı olan yukarda olacak şekilde kullanarak arttırılabilir. Bu şekilde her bir hücre spektrumun belli bir bölgesinin maksimum verimle çevirir. Düzenleme şu şekildedir; en üst katman geniş bant aralıklı yarıiletken içerir ve bu katman spektrumun kısa dalga boyunu çevirir ve geri kalan kısmını alt hücrelere geçirir. Bu şekilde iki pilli bir hücrenin verimi %41.9 ve daha fazla hücreli pillerde %50'yi geçmiştir. Bu piller için teknolojik problem eklemler arasında doğrultmanın olmasıdır. Bu eklemler arasında tünelleme eklemi yapılmalıdır.

Sadece yarıiletken yüzeye direk olarak bağlanan boya moleküllerinin verimli bir şekilde yük taşıyıcılarını %90 kuantum kazancıyla enjekte edebildiği gösterilebilir. Tek tabaka boyar maddenin ışığın soğurması azdır bu gelen ışığa göre fotoakım veriminin %1'in altında olmasına sınırlar. Bu mekanizmadan nano gözenekli titanyum dioksit elektrot hazırlanmasıyla kaçınılabilir. Gratzel ve arkadaşlarının 90'lı yılların başında yüksek verimler elde etmesi bu alana dikkatleri çekmiştir.

Boyaya duyarlı pillerin (DSSC) asıl avantajı iletim mekanizmasının diğer yaygın pillerin tersine çoğunluk yük taşıyıcılarıyla yapılmasıdır. Bu yığın ya da yük taşıyıcılarının yüzeyde yeniden birleşmesinin TiO_2 yarıiletkeninde olmaması demektir. TiO_2 enerji bant aralığı boya moleküllerinin uyarılmış bant enerji aralığına çok yakındır. Radyasyon altında boya uyarıldıktan sonra üretilen elektronlar kolaylıkla dolmamış moleküler orbitalinin en alt seviyesinden (LUMO) TiO_2 nin iletim bandına geçer. Böylece TiO_2 nano parçacıklar boyaya duyarlı pillerde fotoelektrot olarak kullanılır. TiO_2 tanecik yapılıdır, elektronlar tanecikten taneciğe taşınır bu elektron saçılmasına ve verimi azaltan enerji kaybına sebep olur (Zukalova 2005).

Sindhu ve arkadaşları (2012) Eosin-Y duyarlılaştırılmış DSSC yapısını altın nano parçacıklarla dekore ederek güç çevrim verimini yüzey plasmon polaritonlardan çarpışmalar sayesinde arttırmışlardır. Altın nano parçacıkların boyutu verimi oldukça değiştirmiştir. Daha büyük parçacıklar yapıcı girişimden dolayı verimi arttırmıştır.

Esnek güneş pilleri mobil sistemlerde ve giyilebilen elektronik endüstrisinde yeni uygulamaları gün ışığına çıkardı. DSSC tabanlı esnek pillerin performansı CIGS teknolojisiyle (rekor polyimide folyo üstünde %20.4 ile EMPA'ya aittir)

karşılaştırıldığında görece olarak düşüktür. Fakat DSSC'nin avantajı esnek folyolar üzerinde 150 ˚C altında daha düşük sıcaklıklarda üretilebiliyor olmasıdır (Saif ve ark. 2003). Tamamen esnek metal alttaş üzerine büyütülen DSSC için en yüksek verim %8.6 olarak rapor edilmiştir (Park ve ark. 2008). Oysaki polyethylene naphthalate (PEN) plastik alttaş üzerine büyütülen DSSC için verim %8.1 olarak rapor edilmiştir (Yamaguchi ve ark. 2010).

Organik güneş pillerinde yük üreten katmanın genişliği inorganik güneş pillerine göre oldukça küçüktür. Bu engeli aşmak için fullerenle modifiye edilmiş birbirine işleyen ağlar kavramı başarılı bir şekilde uygulandı. Fullerenlerin ışıkla uyarılmış konjuge polimerler için çok verimli elektron vericileri olduğu kanıtlanmıştır (Sarıçitfçi ve ark. 1992).

PV pazarında tüketici elektroniği ve giyilebilen teknolojiler hariç tutulursa modül verimliliğinin %15'ten az olmaması gerekmektedir. Bu bağlamda toksik olmayan ve yerkürede çokça bulunan malzemeleri içermesi bakımından CZTS çok çekici ve ince film güneş pili teknolojilerinde soğurucu katman olarak yüksek potansiyele sahiptir.

Moriya ve arkadaşları 2007 yılında Nagaoka University of Technology'de yaptıkları çalışmada atmalı lazer biriktirme (PLD) yöntemiyle büyüttükleri CZTS tabanlı güneş pilinde %1.74 verim ve 546 mV açık devre gerilime rapor ettiler.

Shimada ve arkadaşları (2007) Cu/Sn/Zn ve Cu/SnS/ZnS hedefler kullanarak saçtırma tekniğiyle CZTS ince filmler oluşturdular. Sülfürlemeyi Ar+H_2S (%95+%5) ortamında yaptılar. Bu hücrelerden sırasıyla %4.02 ve %2.69 verim elde ettiler.

Bir çözeltiden biriktirilen filmler ve genellikle amorf yapıdaki filmler kristallenmesi için genellikle kurutulmalı ya da tavlanmalıdır (Schwartz ve Narayanan 2009). Bu tür durumlarda film oluşturma adımı ikiye ayrılır oysaki diğer elementler (CIGS ya da CZTS kalkojenler) tavlama sırasında sitokiyometri ve kristal yapıda bir araya gelir (Abermann 2013).

CZTS güneş pillerinin aygıt yapısı CIGS yapısına benzer ve CIGS soğurucu katmanın CZTS ile yer değiştirmesi ile elde edilir. CZTS fotovoltaik etkisi, açık devre gerilimi 165 mV, ilk defa Ito ve Nakazawa tarafından 1988 yılında duyuruldu (Ito ve Nakazawa 1988). On yıl boyunca CZTS'nin güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak

kullanılmasının teknik dönüşümü Katagiri ve arkadaşları tarafından fiziksel buhar biriktirme yöntemini takip eden kükürtlemeyle yapıldı (Katagiri ve ark. 1997, Katagiri ve ark. 2001, Katagiri 2005, Jimbo ve ark. 2007).

Hsieh ve ark. (2016) CuS, ZnS ve SnS_2 tozlarını sinterleyerek tek kristal CZTS hedef ürettiler. 570 °C'de 1 saat süren kükürtleme işleminden sonra bakır oranı düşük çünko oranı yüksek CZTS tabakayı güneş pili üretiminde kullandılar ve %5.2 verim rapor ettiler.

Saçtırma tekniğiyle yapılan CZTS güneş pilleri göreceli olarak iyi verim değerlerine ulaşmışlardır. Film büyütme sonrası tavlama koşulları yüksek verim değerleri için önemlidir çünkü yüksek sıcaklıkta kükürtleme işlemi tek faz yapı elde etmenin etkili bir yoludur. Emrani ve arkadaşları (2013) metalleri Sn/Zn/Cu sırasıyla saçtırma yoluyla biriktirdikten sonra 550 °C H_2S ortamında tavlamışlardır. Tavlama sonunda oluşan ZnS ikincil fazının giderilmesi için filmler hidroklorik asit (HCl) içinde yüzey pasivasyonu yaptılar.

Saçtırma tekniği ile sıralı metal buharlaştırma yanında elektron demet buharlaştırma da yaygın olarak kullanılmaktadır. Malerba ve arkadaşları (2014) ZnS, Cu ve Sn katmanlarını Cu/Zn oranını değiştirerek CZTS elde ettiler. Yapıdaki Sn oranı arttıkça yapının soğurma kenarı 1.64 eV'ye kaymaktadır.

Vakum kullanılmayan çözelti temelli yaklaşımlar kullanan pek çok çalışma rapor edildi. (Mitzi 2009, Steinhagen ve ark. 2009, Kumar ve ark. 2009, Fella ve ark. 2011). Bu yaklaşımlar IBM firmasının çözelti temelli dönel kaplama yöntemiyle %11.1 verim elde etmesiyle iyice hız kazandı.

Moholkar ve arkadaşları (2014) iyi kristallenmiş ikincil faz görülmeyen CZTS filmi sprey piroliz yöntemiyle elde ettiler. Büyütme sıcaklığının film yapısına etkisini gözlemlediler. Fakat % 0.86 gibi kısmen düşük verim buldular.

Sprey temelli yaklaşımlar oldukça yaygın olarak film üretiminde kullanılmaktadır. Diğer metal oksit üretiminde olduğu gibi CZTS üretimi de gittikçe yaygınlaşmaktadır. Rajesh ve arkadaşları (2014) 1.45 ve 1.55 eV bant aralıklı CZTS ince filmleri sprey piroliz yöntemiyle ürettiler.

CZTS'yi oluşturan malzemelerin oranı değiştirilerek bant aralığı

değiştirilebilmektedir. Moholkar ve arkadaşları (2015) CZTS içindeki Cu oranını değiştirerek bant aralığını 1.61 eV'den 1.45 eV'ye azaltabilmişlerdir. En yüksek Cu oranının kullanıldığı filmden üretilen güneş pili en yüksek oldu.

Sol-gel türü film üretim tekniklerinden biri olan spin kaplama CZTS üretiminde de kullanılmıştır. Dutta ve arkadaşları (2013) copper (II) chloride, zinc (II) chloride, tin (IV) chloride ve Thiourea kaynak malzemeleri 2-Methoxyethanol içinde çözerek spin kaplama yöntemiyle kaplayarak 5.43 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ mobiliteye sahip 7.9×10^{19} cm^{-3} yük yoğunluğuna sahip filmler ürettiler.

Singh ve arkadaşları (2015) tamamen toksik olmayan kaynak malzeme ve çözücü kullanarak spin kaplama ile CZTS ürettiler. Tüm katmanları solüsyon temelli üretilen güneş pilinde %2.03 verim elde ettiler. Bu çalışma tamamen çözelti temelli güneş pili üretimi için köşe taşıdır.

Rajeshmon ve arkadaşları (2013) CZTS güneş pili yapısında ara tabaka olarak In_2S_3 kullandılar. Sprey edilen In_2S_3 üzerine In metali buharlaştırarak iletkenliğini arttırdılar. In_2S_3 filme nüfuz eden In elementi kademeli bir iletkenlik sağladı.

CZTS nanoyapılar sadece ince film güneş pillerinde değil aynı zamanda boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) de karşı elektrot olarak kullanılabilmektedir. Mallick ve arkadaşları (2016) değişik çözücüler (deiyonize su ve etilen glikol) kullanarak ıslak kimyasal işlemle ürettikleri CZTS nanoparçacıkları Pt yerine kullanarak oldukça iyi güneş enerjisi güç verimi elde etmişlerdir. Kullanılan çözücü, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi nanoyapıların şeklini domine etmiş olup tüm nanoyapılar ince filmlerde olduğu gibi kükürtleme işlemine tabi tutulmuştur.

CZTS nanokristal üretimi genellikle ucuz ve kolay bir yöntem olan hidrotermal metotla yapılır. Kim ve arkadaşları (2012) mikrodalga yardımı ile sentez yapmayı denediler. CZTS içindeki Cu oranını değiştirerek oluşturdukları filmde ikincil fazlar gözlemlediler. 550 °C'de H_2S ortamında yapılan kükürtleme işleminden sonra CZTS yapısı elde ettiler.

Toksik olmayan ve bol bulunan malzemelerden yapılan CZTS doğada mineral olarak bulunur (kesterite). CZTS mekanik olarak da oluşturulabilir. Mallick ve arkadaşları (2014) metal tuzları ve thiourea kullanarak katı hal reaksiyonu yaparak tek faz CZTS sentezlediler. Elde edilen yapının optik bant aralığını 1.45 eV hesapladılar.

Vakum temelli olmayan üretim teknikleri yeni nesil güneş pilleri için umut vaat etmektedirler. Özellikle esnek, giyilebilen fotovoltaik malzemeler hayatın bir çok safhasında günlük işleri kolaylaştırmaktadır (Abermann 2013).

Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) metodu ile kolaylıkla düşük sıcaklıklarda filmler üretilebilmektedir. Mohanraj ve arkadaşları (2016) SILAR metoduyla oda sıcaklığında $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $SnCl_2$ ve Na_2S kaynak malzemeleri ile 1.54 eV bant aralığına sahip CZTS ürettiler.

CZTS ince film üretiminde atmalı lazer biriktirme (PLD) tekniği kullanılmaktadır. PLD tekniğiyle son yıllarda seramik oksitler, nitritler, metalik tabakalar, nanotüpler ve kuantum noktalar oluşturulmaktadır. Moholkar ve arkadaşları (2012) CZTS ince film soğurucu tabakalı güneş pillerinde verimi artırmayı denediler. Elementlerin birbirine göre oranını değiştirerek bant aralığını 1.72 eV'tan 1.53 eV'ye düşürdüler. Ürettikleri güneş pili 700 mV açık devre gerilimi, 10.01 mA/cm^2 kısa devre akımı ve %4.13 güç çevrim verimi gösterdi.

CdTe güneş pillerinin başarısı benzer gruptaki soğurucu tabakaların araştırılmasının yolunu açmıştır. p tipi iletkenlik gösteren Cu_2CdSnS_4 (CCTS) 1977 yılında Sigurd Wagner ve Bridenbaugh tarafından p-CCTS/n-CdS yapısı güneş piliyle duyuruldu.

Piskach ve arkadaşları Cu_2S-CdS-SnS_2 alaşımları kullanarak CCTS formu elde ettiler. CZTS soğurucu tabaka ile yapılan güneş pillerinin popülerleşmeye başlamasından sonra CCTS üzerinde değişik çalışmalar rapor edildi. Cernyite yapılı CCTS nano parçacıklar solvotermal metodla sentezlendi (Cao ve ark. 2012).

Birkaç mikron uzunluğunda sentezlenen CCTS nanoçubukların, 80-100 nm çapında, 1.42 eV bant aralığına sahip olduğu rapor edildi (Cao ve ark. 2015). Bu bant aralığı CZTS'ye göre daha düşük olduğundan daha geniş bir bölgeyi soğuracaktır. CCTS yapısına selen eklendiğinde bant aralığı 1.01 eV'a kadar düşmüştür (Zhao ve ark. 2015).

Cao ve arkadaşları (2012) dörtlü yarıiletken 1.37 eV bant aralıklı CCTS nanoparçacıklar ürettiler. 180 °C sıcaklıkta solvotermal yöntemle üretilen nanoparçacıklar sadece CCTS fazında olmayıp CdS ve CuS gibi ikincil fazlar da görüldü.

Son yıllarda CCTS nanoparçacıklar, nano çubuklar solvotermal (Pan ve ark. 2012,Cao ve ark. 2012), mikrodalga yardımlı sentez ve sıcak enjeksiyon (Guan ve ark. 2014) yaklaşımıyla üretilebilmektedir. Shi ve arkadaşları (2016) CCTS nano çubukları solvotermal yöntemle anodik alüminyum oksit (AAO) gözenekler içinde büyüttüler. AAO şablonun kaldırılmasıyla geniş alanda yoğun nano çubuk dizileri elde ettiler. Oluşan CCTS nano çubuk yapısının bant aralığını 1.52 eV olarak hesapladılar.

Ucuz yöntemlerle CCTS üretimi için saçtırma yöntemi kullanan Ding ve arkadaşları 21.4 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ gibi yüksek mobilite değerleri elde etmişlerdir (Ding ve ark. 2016). Saçtırma, geniş alanlara kaplama ve element oranlarının kontrolünde sağladığı avantaj nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir.

CCTS yapısının bazı kırıcılık indisi ve optic dielektrik sabiti gibi optik özellikleri Al-Douri ve arkadaşları (2016) tarafından incelendi. Spin kaplama tekniğiyle üretilen nanofilmlerin bant aralıklarının tavlama koşullarıyla birlikte değiştiğini rapor ettiler.

SILAR metoduyla CCTS filmlerin büyütülmesi başarılmıştır (Guan ve ark. 2013). Bu metotla üretilen filmlerin bant aralığı 1.45 eV iken ışığı soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} ‘den daha büyüktür.

Cernyite yapısının elektrik, optik ve termoelektrik özellikleri teorik çalışmayla belirlendi ve deneysel olarak uyumluluğu rapor edildi (Murtaza ve ark. 2016). Soğurma pikleri ve optik iletkenliğin görünür bölgede ve mor ötesi bölgede oldukça yüksek olduğunu gösterdiler. Buna göre CCT(S,Se,Te) yapılarının güneş pili üretimi için potansiyel adaylar olduğunu gösterdiler.

3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde genel olarak ince filmlerin tarihsel gelişimi, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesinde etkin ve yaygın olarak kullanılan analiz teknikleri özet olarak verilecektir.

3.1. İnce Film Teknolojisi

İnce film, kalınlıkları 100 Å ile birkaç μm arasında değişen kaplamalardır. İnce film, kaplama parçacıkları olan atomların ya da moleküllerin, kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır. Eski çağlarda altının işlenerek süs eşya yapılması yanında korozyona dayanıklılığın dolayı kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen veriler göstermektedir ki mısırlılar kaplama tekniğini kullanan en eski medeniyettir. Altın işlemenin yanında ince film uygulamaları cıva ve yaldız işlemeyle devam etmiştir. Günümüzde ince film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken sanayiidir. Transistörler, entegre devreleri (IC), ışık yayan diyotlar (LED),ekranlar, lazerler bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik algıçlar ve araçlar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır.

Kaplama teknikleri ve kaplama koşullarındaki farklılıklar ham malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ortaya çıkarmaktadır. Bu, ince film malzemelere ham malzemelere göre üstün özellikler kazandırmaktadır (Wasa ve Hayakava 1992). İnce film teknolojisinin üstünlükleri aşağıda sıralanmaktadır:

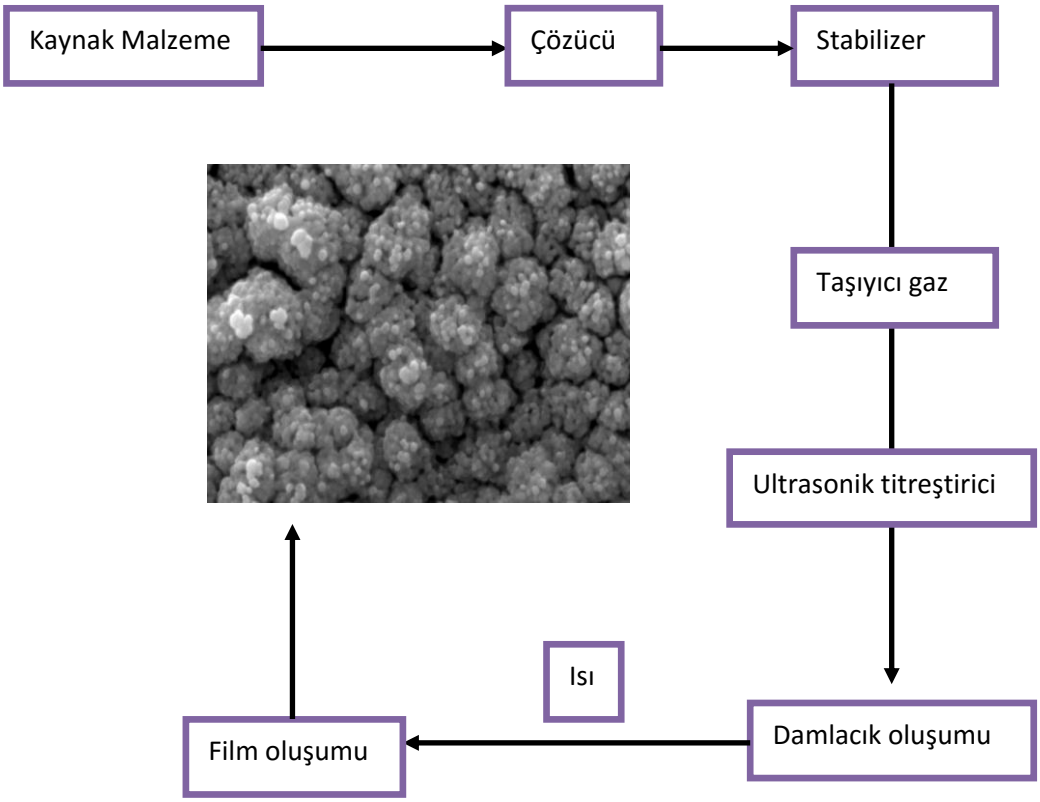
1- Ham malzemelerde olmayan ölçüde saf malzeme eldesi
2- Atomik büyütme dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin eldesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi
3- Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi
4- Ardışık işlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde film elde edilebilmesi
5- Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi
6- Kaynak malzemeden tasarruf sağlanması

7- Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknik olması

1800'lu yıllardan beri bilinmekte olan ancak son 50 senedir kendisine endüstride bir yer bulabilmiş olan çeşitli ince film üretim yöntemleri mevcuttur. Bilimsel araştırma çalışmalarında ve teknolojide, sol gel, elektrokimyasal kaplama, sprey püskürtme gibi birçok ince film üretim teknikleri mevcuttur, ancak üretim parametrelerinin kontrol edilebilmesi açısından vakumda ince film kaplama teknikleri son yıllardaki teknolojik çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Vakumda ince film kaplama tekniklerinden bazıları; termal buharlaştırma, elektron demetli buharlaştırma, kimyasal buhar biriktirme, RF ve DC saçtırma, moleküler demetli epitaksi, termiyonik vakum ark vb. dir (Kokkokoğlu, 2010).

3.1.1. Sprey ısısal çözülme (piroliz) kaplama

Püskürtme kaplama tekniği bir ince film kaplama tekniğidir. Bu teknikte kaplanacak malzemelerin çözeltileri hazırlanarak ısıtılmış yüzeyler üzerine atomize edilerek püskürtülür ve malzemeler henüz altlığa varmadan ya da altlık üzerinde kimyasal reaksiyon vererek birleşirler. Reaksiyona girecek malzemeler dışındaki diğer maddeler uçucu moleküllerden seçilmelidir. Altlık malzemenin ısıtılması bu tekniğin en önemli basamaklarından bir tanesidir ki bu sıcaklık çözücülerin buharlaşması için gereklidir. Fakat sıcaklık fazla arttırılırsa filmde kırıklar veya gözenekler oluşur. Bu teknikle genellikle oksitli ve kükürtlü kaplamalar yapılır. Diğer çözelti temelli kaplama teknikleriyle karşılaştırıldığında (daldırma, dönel kaplama v.s.) sprey piroliz, geniş alanlara kaplayabilme ve düşük malzeme tüketimiyle öne çıkmaktadır. Ayrıca istenilen oranlarda katkılama yapılabilmesiyle değişik karışımlarda film oluşturulabilir. Bu teknik yaklaşık 30 yıldır cam sanayisinde ve güneş pili üretiminde aktif olarak kullanılmaktadır. Tipik bir sprey sisteminde kaplama çözeltisinden püskürtücüler ve nebulizerler kullanarak çok iyi damlacıklar oluşturulur. Hazırlanan iyi damlacıklar taşıyıcı bir gaz yardımıyla kaplama odasına taşınır ve bir elektrik alan ya da yer çekimi etkisiyle kaplanır (Şekil 3.1). Elektrostatik püskürtme ile kaplamanın geleneksel yerçekimi püskürtme kaplamaya avantajları yüksek biriktirme oranları ve düşük malzeme kaybıdır. Alışılmış kaplama kalitesi damlacıkların boyutu önemlidir ve bu boyut çözeltinin akışkanlığının azalmasıyla ve püskürtme basıncının artması ile düşürülebilir.



Şekil 3.1. Sprey piroliz sistemi çalışma prensibi

Yaygın olarak kullanılan diğer yöntemlere göre sprey pirolizin üstünlüğü kaynak malzemelerin bir damlacık içinde karışması yüksek saflık ve belirli faz oluşumlarına sebep olması ve olası birçok malzemeden film üretilebilmesidir. Her bir damlacık aynı içeriğe, farklı kaynak malzemeler karıştırılmış olsa bile aynı boyuta sahiptir. Sprey piroliz için eksik diyebileceğimiz konu her malzemenin çözelti halinde olması gerektiğidir. Fakat bu problem de genellikle yaygın çözücülerde çözünebilen metallerin klorlu, nitratlı ya da asetatlı inorganik tuzları ile çözülmüştür. Hatta çözücü ve çözünen malzeme cinsine göre filmlerin morfolojisi, elektrik ve optik özellikleri değiştirilebilmektedir. Kaynak malzeme seçiminde önemli nokta malzemenin çözünebilirliği ve ayrışma sıcaklığıdır. Çözünürlüğü farklı malzemelerden oluşan çözeltiler ve/ya ortak iyon etkisiyle çökme görülebilir. İnorganik tuzlar genellikle suda ya da organik çözücülerde iyi çözünür. Çözücü seçiminde anahtar kelimeler yoğunluk, buhar basıncı, akışkanlık ve yüzey gerilimidir. Bu faktörler damlacık oluşumunu ve parçacıkların morfolojisini belirler. Çözeltinin fiziksel özelliklerini, akışkanlığını ve yüzey gerilimini iyileştirmek için bazı ilave sıvılar da kullanılır.

Çizelge 3.1. Sprey ile üretilmiş filmlerde kaynak malzeme ve çözücü

Üretilen Film	Kaynak (Metal Tuzu)	Çözücü	Morfoloji	Referans
Co3O4	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Su	Mikro kürecik	Tao ve ark. 2016
Mn_2O_3	Manganese acetate tetrahydrate	Su		Adam ve ark. 2016
Ti katkılı ZnO	zinc acetate, titanyl acetylacetonate	Metanol	Polikristal film	P.S. Shewalea ve Y.S. Yu 2016
Sb_2S_3	$SbCl_3$ (Sb), $CS(NH_2)_2$	Su	Pürüzlülüğü düşük film	Merike Kriisa ve ark. 2015
In_2S_3	$InCl_3$ ve $CS(NH_2)_2$	Su	Nano kümeler	Tuba Çakıcı ve ark. 2015
ZnS kuantum nokta	$ZnCl_2$ ve $CS(NH_2)_2$	Su	Kuantum nokta	T.A. Safeera ve ark. 2015
$La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Etanol ve Su	Porlu yapı	P.L.B. Silva ve ark. 2015
CuS	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $CS(NH_2)_2$	Etanol, Su ve Gliserol		Luminita Isac ve ark. 2013
Al:ZnO	zinc acetate, aluminum acetylacetonate	Metanol	Nano-plate	Elisabetta Arca ve ark. 2014

Damlacıklar oluşturulduktan kısa bir süre sonra çözücü de buharlaşır ve taşıyıcı gaz geri kalan bileşiği alttaşa taşır ve birikme başlar. Çöken malzemeler de buharlaşmaya, ayrışmaya başlar ve varsa ortamdaki diğer gazlarla etkileşir (Çizelge 3.1). Oluşan film çevredeki gazların yanında elektrik alandan, UV radyasyonundan, plazmadan ve lazerden etkilenir. Çözeltinin atomize edilmesi sprey işlemi için önemli bir adımdır. Atomize etmede amaç çözeltiden damlacıklar oluşturmak ve belli bir hızla sıcak reaktöre göndermektir. Üretilen damlacıkların boyutu çözücü özellikleri ile ilgili olmayıp sadece akışkanın yük yoğunluğu seviyesine ρ_e bağlıdır (Kelly 1990). r damlacığın çapı aşağıdaki formülden hesaplanır

$$r^2=\left(\frac{-\alpha'}{\beta'}\right)\frac{3\epsilon_0}{q\rho_e} \quad (3.1)$$

burada q birim yük ve $\frac{-\alpha'}{\beta'}$ ise yaklaşık 1.0×10^{-17} J değerine sahip bir sabittir. Bir damlacığın kütlesi ise (Filipovic ve ark. 2014)

$$m=4\pi/3\ \rho_q\ r^3 \quad (3.2)$$

olarak hesaplanır. Bu denklemde ρ_q damlacığın yoğunluğudur. Damlacığın ilk ayrılma hızı yüzeye ulaşan damlacıkların oranını, damlacığın ısınma hızını ve damlacığın taşımada kalan süresini belirler. Ultrasonik sprey sisteminde piyezoelektrik titreştiricilerle damla çapı 10 μm altına düşürülebilir. Damlacık boyutu dağılımı genellikle çok düşüktür. Damlacık boyutu titreşim frekansıyla ayarlanabilir buna karşılık akış hızı ultrasonik titreşim ile belirlenir. Ultrasonik atomizer laboratuvar ölçeğinde üretim için en uygun mimariye sahip olmasına rağmen akışkanlığı az olan sıvılarda ya da konsantrasyonu fazla olan sıvılarda daha az etkilidir.

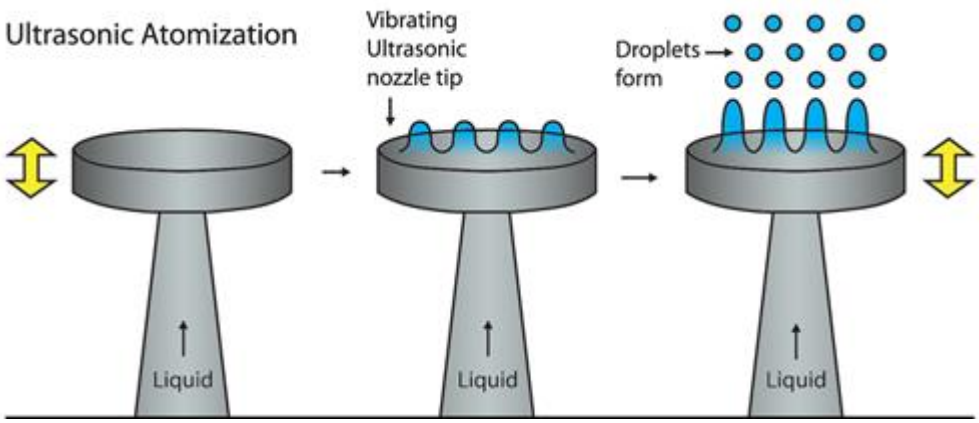
Bu çalışmamızda önceki çalışmalardan farklı olarak oksijensiz ortam ve yüksek sıcaklıkta çalışmak için tasarlanmış Sono-Tek firmasının Exacta-Coat model ultrasonik sprey cihazı kullanılmıştır. Cihaz programlanabilen 3 eksenli robotik nozul ile yüksek hareket hassasiyetine sahiptir. Üzerinde entegre olarak verilen 25-125 kHz aralığında titreşim verebilen ultrasonik başlığa sahiptir. 500 °C sıcaklığa çıkan ısıtma sistemi sayesinde filmlerin tavlama işlemi cihaz içinde, numuneler çıkartılmadan, yapılabilmektedir.

Ultrasonik başlık, basınçlı püskürtme sistemleri ile karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. Bunlar arasında yumuşak, düşük hızlı sprey, mikro-akış yeteneği, son derece hassas püskürtmeyi şekillendirme yeteneği ve nadir olarak tıkanmasıdır. Bu teknolojiyi kısıtlayan sadece kullanılan sıvının cinsidir.

Adından da anlaşılacağı gibi ultrasonik denmesinin sebebi insan kulağının duyamayacağı yüksek frekansta ses dalgalarıdır. Yuvarlak şekilli seramik piyezoelektrik uyarıcılar elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirir. Bu uyarıcılar yüksek sinyal formunda aldıkları sinyali aynı frekansta titreşim enerjisine çevirirler (Şekil 3.2). İki titanyum silindir hareketi büyütür ve titreşen yüzeyde titreşim genliği oluşturur. Başlık iyi akustik özellikleri, yüksek mekanik dayanımı ve aşınmaya karşı çok dayanıklı olması gibi özelliklerinden dolayı titanyumdan yapılmıştır.

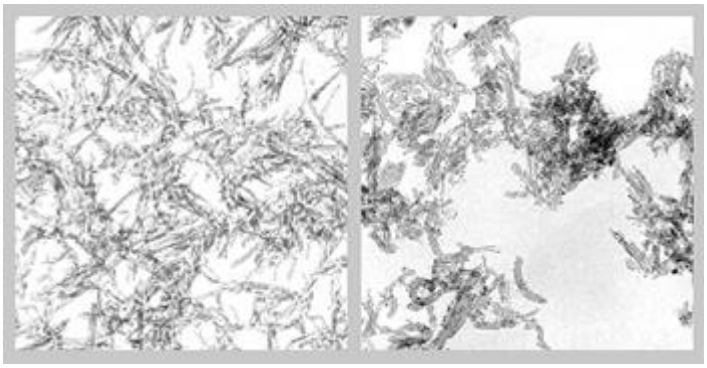
Ultrasonik sprey sistemi,

- Malzeme tüketimini %80'e kadar azaltır
- Sprey edilmemiş malzeme miktarını ve püskürtme kalıntılarını-kirliliği azaltır
- Tıkanmanın önüne geçer
- (Bu sistem için) titanyum malzeme aşınmaya karşı dayanıklıdır.



Şekil 3.2. Ultrasonik başlığın çalışma prensibi

Sono-Tek firmasının karbon nanotüpler (KNT) üzerinde Exacta Coat cihazıyla yapılan bir uygulaması aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.3. Sağda ultrasonik titreştirilmemiş bir KNT, solda ultrasonik titreştirilmiş KNT

Şekil 3.3'te sağda ultrasonik titreştirilmeden önceki haliyle KNT'ler, solda ultrasonik titreştirilmiş KNT'ler görülmektedir. Görüldüğü gibi atomizerin yumuşak yapısından dolayı kırılgan KNT'ler kırılmamış ve daha homojen bir dağılım göstermişlerdir.

Ultrasonik sprey sistemleri güneş pili uygulamaları dışında

- Medikal cihazlarda
- Hidrojen yakıt pillerinde
- Antimikrobiyal kaplamalarda
- Düz ve panel cam kaplamada
- Biyoaerosol püskürtmede yaygın olarak kullanılır

3.2. Yapısal Özellikler

3.2.1. X Işınları ile Kristal Yapı Tayini

X ışını elektromanyetik tayfta dalga boyu 10 nm ve daha kısa dalga boylarındaki ışımadır. X ışınının enerjisi K,L ve M kabuklarındaki elektronların bağlanma enerjileri seviyesindedir. Rontgen'in 1885'te keşfedişinden bu yana, X ışınları önce tıpta tanı amaçlı kullanıldı bunu fizik ve malzeme bilimi uygulamaları takip etti ve bugün hemen hemen her alanda kullanılmaktadır. X ışınları kullanılarak malzeme karakterizasyonu 20. yüzyılın başından beri etkin bir biçimde araştırılmaktadır.

Doğal ve yapay yoldan elde edilen maddeleri anlamak için onların kristal yapılarının ayrıntılı biçimde anlaşılması gerekmektedir. Bu bilgi fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimi araştırmaları için temeldir. Çeşitli deneysel metotlar içinde X ışını kırınımı tekniği anahtar bir seçimdir.

İnorganik maddelerin ve katı maddelerin çoğu kristal yapıdadır. X ışınları bir kristal maddeyle etkileşirse sonucunda kırınım da denilen bir esnek çarpışma meydana gelir. Esnek X ışını saçılması klasik elektromanyetik teori ile tam olarak tanımlanabilir. Değişen manyetik alandaki bir elektron alanla aynı frekansta titreşir. Bir X ışını bir atoma çarptığında, atomun etrafındaki elektronlar gelen ışınla aynı frekansta titreşmeye başlarlar. Klasik elektromanyetik teoriye göre ivmelenen bir yük –burada elektron– elektromanyetik radyasyon yayar.

Yarı iletkenlerin yapısal özelliklerini tayin etmede en kuvvetli tekniklerden bir tanesi X ışını kırınımı metodudur. Bu teknikte bir numune hizalanmış X ışını (dalga boyu yaklaşık olarak 0.5 ve 2 Å seviyesinde) demetine maruz bırakılır ve saçılan X ışınları uygun bir detektörle tespit edilir. Numune konumu, detektör ve numunenin özel kristal yapısı gibi faktörlere dayalı olarak XRD deseni kaydedilebilir. Böyle bir desende saçılma açısının bir fonksiyonu olarak saçılmış X ışını yoğunluk çiziminde pikler vardır.

Hâlihazırdaki fazlar, kristal yapı, kusurlar, kristalit boyutları, kristal yönelimi ve zor hakkında bilgi edinilebilir. Faz belirleme XRD'nin rutin uygulamalarından biridir ve hesaplanmış (ve pik yoğunluğu) kırınım spektroskopisi ile literatürde verilen bilinen standartlar için karşılaştırma içerir. Tercihli tanecik yönelimi kristaloğrafik yönlerin

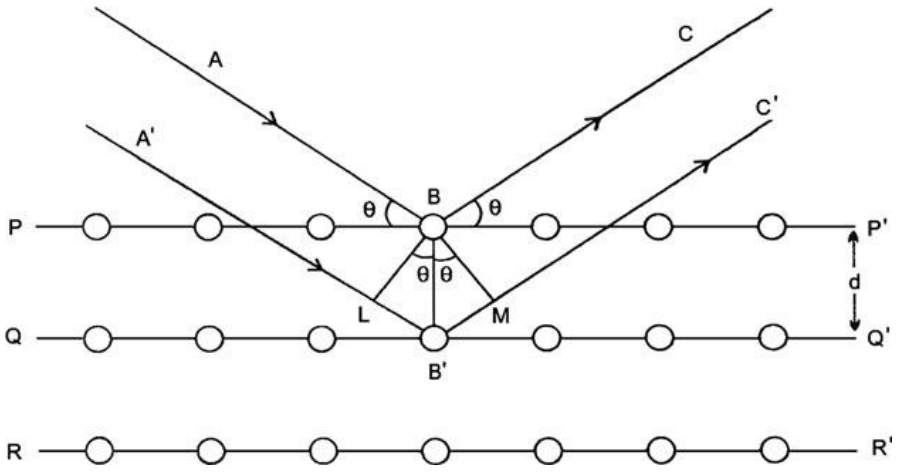
göreceli pik yoğunluklarından çıkarılabilir. Oysaki zor, kırınım piklerinin konumu ve genişliği ile karekterize edilir ve kristalit boyutu kırınım piklerinin genişliğinden hesaplanabilir. XRD metodunun belirli avantajları; analiz hava ortamında yapılır, geniş yüzeyli örnekler küçük bir hazırlıkla kullanılabilir ve analizin yıkıcı olmayan doğasıdır (Yacobi 2003).

X ışını kırınımının keşfinden hemen sonra, Laue X ışını kırınımı desenlerini elektromanyetik dalgaların atomlardaki elektronlar tarafından saçılmasını göz önüne alarak teorik çıkarımına girişti. Bir başka çıkarım X ışınlarının atomik düzlemde yansıtıldığını kabul eden Bragg tarafından yapıldı. Laue'nin yaklaşımı daha kesin olmakla birlikte Bragg'ınkiyle aynı sonuçları verir (Tombak 2012).

3.2.1.1. Bragg Yasası

İngiliz fizikçiler W.H Bragg ve oğlu W.L Bragg 1913 yılında ayrılmış kristal yüzlerin X ışınlarını neden belirli açılarda yansıttığını açıklarken basit bir denkleme ulaştılar. Bu gözlem X ışını girişiminin, genellikle X ışını kırınımı olarak bilinir, bir örneği ve periyodik atomik kristal yapıların varlığının kanıtıdır. Bragg'lar NaCl, ZnS ve elmasın kristal yapılarını aydınlattılar ve bu keşiflerinden dolayı 1915 yılında Nobel ödülüne layık görüldüler. Baba ve oğula aynı anda verilen ilk ve tek Nobel ödülüdür.

Bir elektromanyetik dalganın dalga boyu atomlar arası mesafeye yakınsa fotonlar atomlarla etkileşir. Bu etkileşim şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. X ışınlarının atomlar arası düzlemde kırılması.

λ dalga boyuna sahip olan *PP'* düzlemine gelen bir *AB* x ışını θ açısıyla gelmektedir. Bu ışın *B*'den yansıyarak *BC* doğrultusunda yansıyor. Yine bir başka paralel *A'B'* doğrultusunda gelip yan düzlemde *B'C'* doğrultusunda yansımaktadır. *BL* ve *BM*'yi *B*'den normal olarak düşünürsek (*B'L+B'M*) yol farkı $2d\sin\theta$ eşittir.

Bu paralel ışınlar yapıcı girişim yaparlarsa

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

olmalıdır. n bir tam sayıdır. Işınların θ açısıyla kırınıma uğraması Bragg yasası olarak ifade edilir ve θ Bragg açısı olarak bilinir. Kırınımın gerçekleşebilmesi için *d* uzaklığı *λ/2'*den daha küçük olmalıdır.

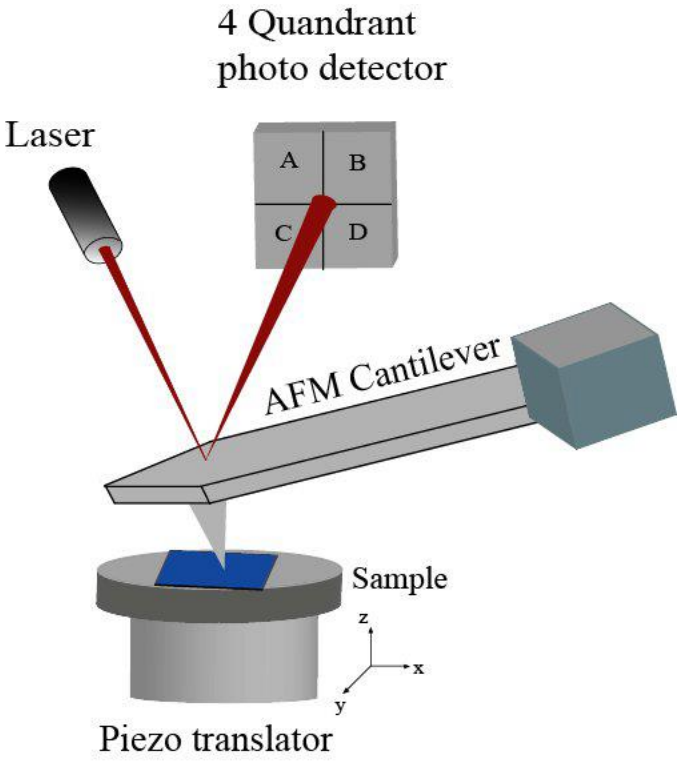
3.2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) malzemelerin yüzeylerini atomik seviyede çözünürlükle analiz etmek için kullanılan güçlü bir tekniktir. Yüzey pürüzlülüğü, parçacıkların boyut dağılımı ve parçacık yoğunluğu bu teknikle ölçülebilir. AFM ilk defa Binning ve Quate tarafından 1980'li yılların başında keşfedildi. AFM hava ortamı, sıvı ve vakum gibi farklı ortamlarda çalışabilir. Hangi modda, temaslı veya temassız, kullanılırsa kullanılsın çalışma mantığı aynıdır; mikrometreler mertebesinde bir manivelanın ucunda 5-10 nm uç kalınlığında bir kaç yüz nanometre uzunluğunda iğne kullanır. Bu çalışmada kullanılan uçun boyu 113 nm ve en ince yerinde uç kalınlığı yaklaşık 5 nm'dir. İğne yavaşça malzemenin yüzeyinden bir kaç angström yüksekten tarar (temassız mod) ya da yüzeyden tarar. Yüzey atomları ve iğne atomları arsındaki etkileşim manivelanın hareket etmesine sebep olur. Etkileşimin şiddeti yüzeyle iğne arasındaki mesafeye ve atomlar arasındaki kuvvetlere (van der Wals ve Pauli dışarlama kuvvetleri) bağlıdır.

Bir kaç nanometre uzaklıkta van der Waals kuvveti göreceli olarak büyük objeleri, örneğin AFM iğnesi ve manivelası, hareket ettirebilir. Van der Waals kuvvetleri genellikle çekme kuvvetidir ve atomlar veya moleküller arası uzaklık azaldıkça artar. Manivelanın tespit edilmesinde en yaygın metot manivelanın tam arka tarafına odaklanmış bir lazer kullanmaktır. Buradan yansıyan ışık sayesinde iğne ve örnek malzeme arası uzaklık angström seviyesinde kontrol edilebilir. Sabit kuvvet uygulanan iğnenin dikey hareketinin kaydedilmesi ile yüzeyin atomik seviyede profili

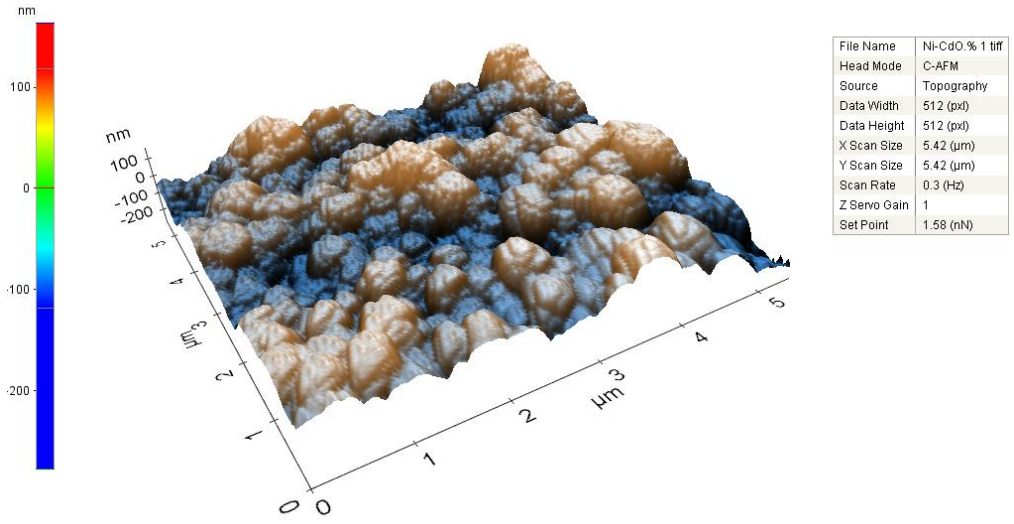
çıkarılmış olur. Şekil 3.5'te iğnenin yanal ve dik hareketi piyezoelektrik algılayıcılar tarafından kontrol edilir.

Birçok AFM modu olmasına rağmen en çok kullanılanı temaslı ve temassız moddur. Temaslı modda uç örnek yüzeyini tararken manivelanın konum değişimi bir dizi fotodiyot detektör tarafından izlenir. Manivelanın sabit bir konumda tutulması genellikle bir geri beslem sinyaliyle sağlanır. Ucun dikey yönde ve ileri yöndeki hareketi bilgisayar yazılımı tarafından kaydedilerek örnek yüzeyinin topoğrafik görüntüsü oluşturulur. Şekil 3.6 cam üzerinde büyütülmüş bir metal oksit filmin AFM görüntüsüdür. Temassız çalışma modunda manivela yüzeyde ilerlerken kendi rezonans frekansında küçük bir piyezoelektrik malzeme tarafından titreştirilir. Bu titreşimin genliği 100-200 nm arasındadır.



Şekil 3.5. AFM çalışma prensibi

Uç yüzeye yaklaştığında van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimi ve elektrostatik kuvvetler iğne yüzeye yaklaştıkça bu titreşimin genliğini azaltır. Temassız modda iğnenin ya da yüzeyin aşınması engellenmiş olur. Sert numuneler için temaslı ya da temassız görüntülerde bariz bir farklılık göstermez. Fakat sıvı örneklerde belirli görüntü farklılıkları olur.

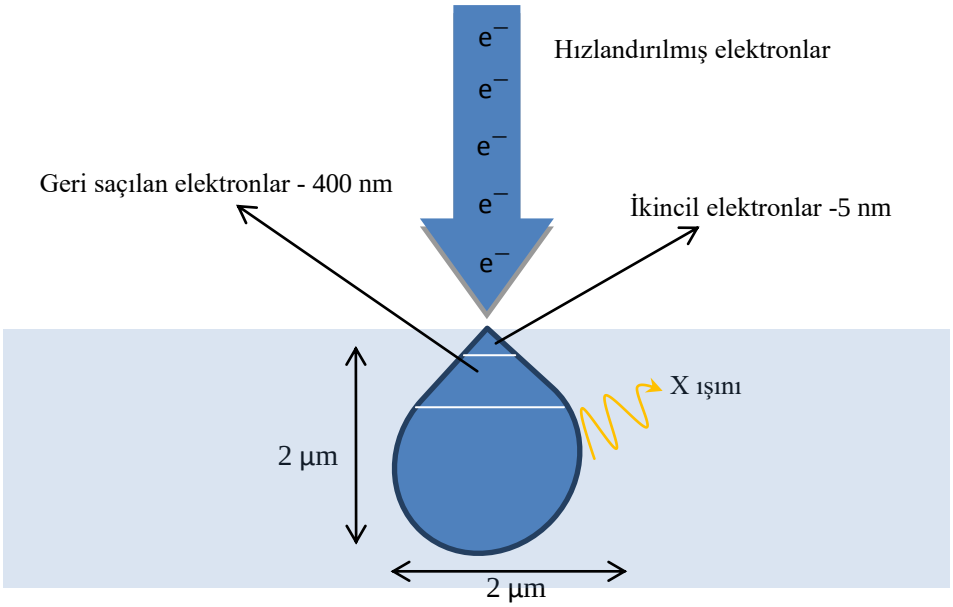


Şekil 3.6. Laboratuvarımızda büyütülmüş bir katkılı metal oksit filmin AFM görüntüsü

3.2.3. Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDS)

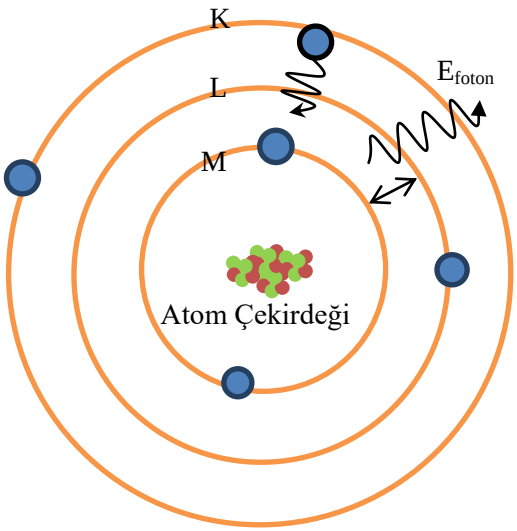
Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDS), elektronla bombardıman edilen katı maddelerden çıkan X ışınları yardımıyla nicel ve nitel analiz yapma metodudur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçişli elektron mikroskobunun (TEM) numune haznesine yerleştirilen X ışınlarını sayabilen özel bir sensor yardımıyla çalışır. Atom numarası 4 ve 90 arasında olan tüm elementlerin türü yanında bulunma yüzdesi de tespit edilebilir. Son yıllarda hemen hemen her tür ince filme uygulanabilen bir tekniktir fakat sistem yüksek vakum altında çalıştığından vakum şartlarına uyumlu örnekler seçilmelidir. Görüntüleme sistemleriyle beraber kullanıldığında nanometreler yarıçapında bir alanda dahi haritalama yapılabilir. EDS örneklere zarar vermeyen ve numune hazırlama işlemi oldukça kolay bir tekniktir.

Elektronlar malzeme ile etkileştiğinde elektronlar yüzeyden yansır ya da belli bir miktarda geliş enerjisine göre içeri nüfuz ederler (Şekil 3.7). İkincil elektronlar ilk temas yüzeyinde, ilk etkileşmenin olduğu yerden salınırlar. Geri saçılan elektronlar etkileşim hacminin yarı üst tabakasından ve X ışınları etkileşim hacminin her noktasından saçılırlar.



Şekil 3.7. Elektron malzeme etkileşimi

Dışardan atoma gönderilen elektron bir elektronla etkileştiğinde enerji transferi olur. Bağlı atom üst enerji seviyesine çıkarken bu enerji seviyesinde kalamaz ve kararlı haline dönerken foton yayar. Foton genellikle X ışını dalga boyundadır ve elementin karakteristiğidir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Atomun elektronla uyarılması

X ışınları saptırılamadığından EDS detektörü örnekten çıkan X ışınlarını toplayabilecek konumda olması gerekir. EDS detektörü Si-Ge ya da Lityum katkılı Si yapısındadır. Fakat bu tür detektörler yerine daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilen

Silikon drift detektörü (SDD) yaygın olarak kullanılmaktadır. SDD türü detektörler termoelektrik (Peltier) soğutma sistemli ve çözünürlüğü daha yüksektir. Detektörün her bir sinyalin analizini yaparken gürültüyü en aza indirmek için bir işlem zamanına ihtiyaç duyar buna ölü zaman (dead time) denir. Bu sürede detektör gelen X ışınlarına duyarsızdır. Bu da örneğin işlem zamanını artıran bir faktördür. Enerji çözünürlüğü bir bakıma detektör işlem istatistiğine, kısmen gürültü sapmalarına ve atmaların üst üste gelmesine bağlıdır. Daha uzun analiz zamanı gürültünün azalmasına ve daha iyi enerji çözünürlüğüne sebep olur.

Her spektroskopide oluğu gibi EDS tekniğinin bazı yetersizlikleri vardır. Bunlardan bir tanesi bazı elementlerin karakteristik X ışınlarının çakışması ya da EDS çözünürlük değerinin altında olmasıdır. Hafif elementlerin K çizgileri ağır elementlerin L çizgileri ile üst üste gelebilir. Çizelge 3.2'de pik değerleri çakışabilecek elementler görülmektedir. Detektöre gelen X ışınları Si kristalinden karakteristik X ışınları yayılmasına sebep olur ki bu ED spektrumunda örnekte Si olmamasına rağmen Si Kα pikinin görülmesine sebep olur. Bir atom bir X ışınını soğurduğunda uyarılmış halde kalır. Hemen arkasından kendi karakteristik X ışınını yayarak temel hale döner. X ışını, enerjisi sadece elektronun bağlanma enerjisinden fazla olduğunda soğurulduğundan ikincil floresansın enerjisi birincil X ışınından küçük olacaktır. Örneğin Cu-Fe alaşımında, Cu Kα ışıması (8.04 keV) Fe K ışımasını (7.11 keV) uyaracak enerjiye sahiptir. Fe atomunun şiddeti bakır floresansı yüzünden fazla çıkacak bakır miktarı az görünecektir.

Çizelge 3.2. EDS pik çakışması olan elementler

Element	Pik çakışması olan element
Ti Kβ	V Kα
V Kβ	Cr Kα
Cr Kβ	Mn Kα
Mn Kβ	Fe Kα
Fe Kβ	Co Kα
Co Kβ	Ni Kα
Ti Kα	Ba Lα

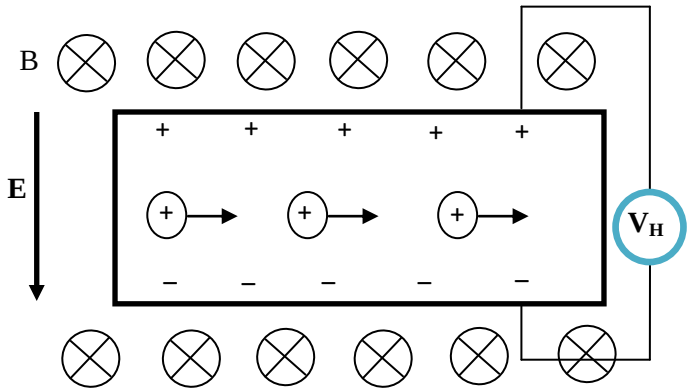
Bunların dışında örneğin içinden soğurulan veya detektöre ulaşmayan X ışınları yanlış değerlerin bulunmasına sebep olur. EDS bazı dezavantajlarına rağmen elementel kompozisyon analizi için etkin olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir.

3.3. Elektriksel Özellikler

3.3.1. Hall Etkisi

Akım taşıyan bir iletken şekildeki gibi akıma dik bir manyetik alan içine bırakılırsa manyetik alanın uyguladığı kuvvetten dolayı sapan elektronlar akıma ve manyetik alana dik bir potansiyel fark oluştururlar. Bu olaya Hall etkisi denir ve ilk defa Edwin Hall tarafından 1879 yılında keşfedilmiştir. E. Hall ilk defa yük taşıyıcılarının işaretini tayin etmiştir. Hall etkisi ile yarıiletkenlerin birçok özelliği tayin edilebilir. Bunlar iletkenlik tipi, taşıyıcı yük yoğunluğu, yüzey direnci ve magneto direnç olarak sayılabilir. Ayrıca çok sayıda pratik uygulamanın temelidir ve manyetik alan ölçen, konum ve hareket detektörü gibi cihazlarda kullanılır.

Yük taşıyıcıları manyetik kuvvetin etkisinde iletkenin kenarlarına doğru itilir. Yüklerin kenarlarda toplanması elektriksel kuvvetin manyetik kuvvete eşit hale gelmesine kadar devam eder (Şekil 3.9). Kenarlarda biriken yüklerin oluşturduğu potansiyel farka Hall potansiyeli (V_H) denir.



Şekil 3.9. Akım taşıyan iletkene etkiyen manyetik alan ve yüklerin durumu

Hall gerilimi, *d* malzemenin kalınlığı olmak üzere

$$V_H = \frac{IB}{ned} \tag{3.2}$$

ile ifade edilir. Burada iletkenden geçen akım I ile gösterilmiştir, B uygulanan manyetik alan, n ise taşıyıcı yoğunluğu. Akım Ohm Kanunu'ndan $I = V / R$ 'dir. Öyleyse iletkenin direncini

$$R = \frac{l}{\sigma b d} \tag{3.3}$$

ile ifade edebiliriz. Burada l iletkenin boyu, b iletkenin genişliği ve σ iletkenliktir. Bu direnç değeri yine Ohm Kanunu'nda yerine yazılıp akım çekilirse

$$I = \frac{V \sigma b d}{l} \tag{3.4}$$

olur. Denklem 3.4'da akım değeri yerine yazılırsa Hall gerilimi denklem 3.5 gibi yazılır.

$$V_H = \frac{V \sigma b B}{n e I} \tag{3.5}$$

Buna göre V_H deneysel olarak ölçüldüğünde taşıyıcı yoğunluğu bulunabilir.

$$n = \frac{V \sigma b B}{V_H I e} \tag{3.6}$$

İletkenlik hesaplanacak olursa

$$\sigma = n e \mu_H = \frac{\mu_H}{R_H} \tag{3.7}$$

Burada R_H Hall katsayısıdır ve denklem 3.8 gibi yazılır.

$$R_H = \frac{1}{ne} \tag{3.8}$$

n–tipi yarıiletkende (n >> p) $R_H < 0$;

p–tipi yarıiletkende (p >> n) $R_H > 0$;

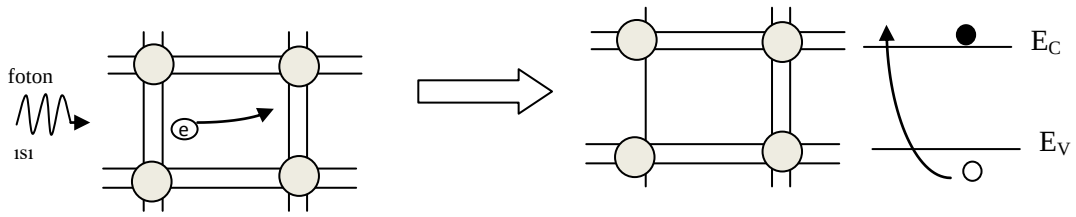
Sonuç itibariyle Hall katsayısına bakarak malzemenin ne tür bir iletkenlik gösterdiğini bulabiliriz.

3.4. Optik Özellikler

Bir yarıiletken denge durumunda iken optik ya da termal olarak uyarıldığında elektron ve hol derişimleri de denge durumlarına göre değişir. Tekrar denge durumuna ulaşabilmek için yarıiletken içinde bir takım değişiklikler olur. Bu değişiklikler aslında dinamik olarak devam eden yeniden birleşme ve üretimdir (YBÜ). YBÜ bir ya da bir kaç adımda gerçekleşirken enerji ve momentum korunur. Bu işlemler güneş pilleri, fotodetektör ve tüm optoelektronik yarıiletken cihazlar için hayati önem taşır. Üretim, elektron ve hol çiftlerinin oluşması işlemidir. Yeniden birleşme ise elektron ve holün birleşerek yok olmasıdır. YBÜ işlemlerinden üç tanesi aşağıda verilmiştir,

3.4.1. Banttan banta üretim

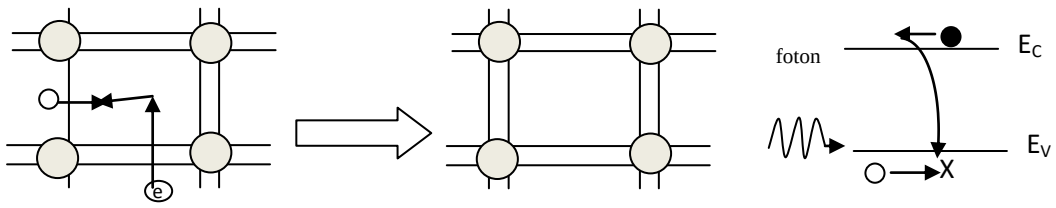
Bir foton ya da termal etkinin bir bağı kıracak kadar enerji vermesiyle bir elektron-hol çiftinin oluşmasıdır. Bu geçiş bir elektronun valans banttan iletim bandına uyarılması olarak da bilinir (Şekil 3.10). Üretimin foton ile uyarılmadan olabilmesi için fotonun enerjisinin elektronu valans bandından iletim bandına çıkaracak kadar yüksek olması gerekir ki elektron hol çifti oluşsun. Başka bir deyişle foton enerjisi bant aralığı enerjisinden yüksek olmalıdır ($E_{foton}>E_g$). Eğer fotonun enerjisi bant aralığı enerjisinden büyük olursa fazla enerji elektrona kinetik enerji olarak aktarılır.



Şekil 3.10. Foton etkisiyle elektron-hol çiftinin oluşması

3.4.2. Banttan banta yeniden birleşme

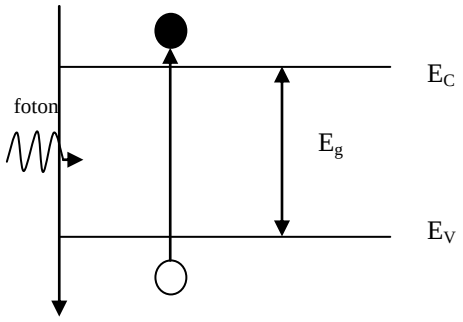
Bu işlem iletim bandındaki bir elektronun valans bandındaki bir holle direk olarak yok olmasıdır ve sıklıkla direkt termal yeniden birleşme olarak adlandırılır. Bu ışınımlı bir işlemdir, yayınlanan foton yeniden birleşme sırasında dışarı verilen enerjiyi taşır. Banttan banta yeniden birleşme uygun haldeki elektron ve hollerin yoğunluğuna bağlıdır yani her iki taşıyıcı tipi de yeniden birleşme için uygun olmalıdır. Yeniden birleşme elektron ve hol sayılarının çarpımıyla doğru orantılıdır.



Şekil 3.11. Foton etkisiyle banttan banta yeniden birleşme

3.4.3. Yarıiletkenlerde Işık ve Elektron Etkileşimi

Yarıiletken bir malzemede ışığın soğurulması ışık ve yarıiletkenin atomların arasındaki karmaşık bir etkileşimdir. Sadece yarıiletkende serbest yük taşıyıcılarının, elektronlar ve holler, üretimine sebep olan etkileşimler ışıkla taşınan enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesine katkıda bulunurlar. Yük taşıyıcılarının üretilmesi atomik bağların kırılması sonucudur. Elektron hol çiftinin üretilmesi işlemi enerji bant diyagramında bir elektronun valans bant enerji seviyesinden iletim bant enerji seviyesine transfer edilmesi olarak ifade edilir (Şekil 3.12). Bir yarıiletkende elektron hol çiftinin oluşması için fotonun enerjisinin en azından bant aralığı enerjisine eşit olması gereklidir. Elektronlar ve holler iletim bandının alt seviyelerini ve valans bandın üst seviyelerini doldurmaya meyilli olduğundan gelen fotondan ilave enerji alırlar ve bunu yarıiletkenin atomik yapısına ısı olarak verirler.



Şekil 3.12. Elektronun fotonla uyarılarak
iletim bandına geçmesi

Verimli güneş pilleri elde etmek için anahtar işlem ısısal kaybı en aza indirebilmek için uygun bant aralığına sahip yarıiletkeni seçmektir. Güneş ışığı spektrumunun enerji dağılımı dikkate alındığında güneş enerjisi çevrimi için en uygun bant aralığı enerjisi 1.0 ve 1.8 eV arasında olmalıdır.

Bir yarıiletkenin bant aralığı bize ışığın spektrumunun hangi kısmının soğurulduğu hakkında bilgi verirken, kompleks kırıcılık indeksi ($\tilde{\boldsymbol{n}} = \boldsymbol{n} - \boldsymbol{ik}$) de

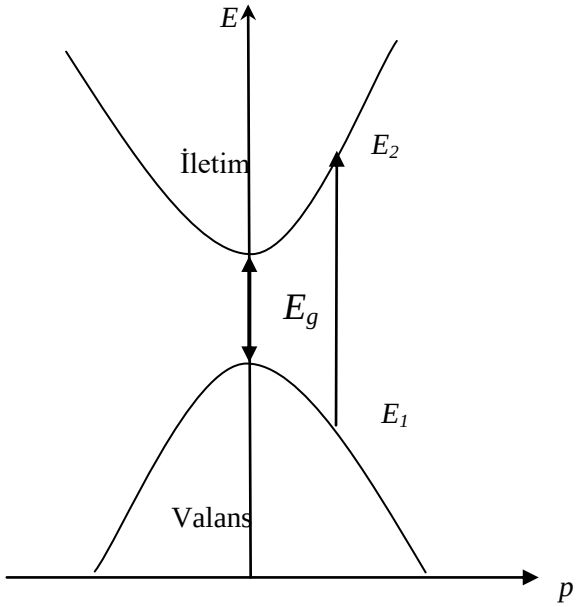
fotonların ne verimlilikte soğurulduğunu gösterir. Kompleks kırıcılık indeksinin gerçel kısmı (*n*) "kırıcılık indeksi", sanal kısmı ise (*k*) sönüm katsayısı olarak adlandırılır. Soğurma katsayısı ve sönüm katsayısı arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$\boldsymbol{k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}} \tag{3.9}$$

Soğurma olayında yer alan parçacıkların toplam enerjisi ve momentumu korunur. Bir fotonun momentumu $p=h/\lambda$, kristalin momentumundan, $p= h/l$, çok daha küçük olduğundan fotonun soğurulması elektronun momentumunu korur. Belirli foton enerjisi için soğurma katsayısı, elektronun E_1 enerji durumundan E_2 enerji durumuna geçmesi ihtimaline karşılık gelir. Bir serbest elektron uyarılarak iletim bandına geçmesi sonucu geride valans bandında serbest hol bıraktığından soğurma bir elektron-hol çiftinin oluşmasına sebep olur. CZTS, CCTS, CIGS, GaAs ve CdTe gibi doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde oluşan temel ışık soğurulması şekil 3.13'te verilmiştir. E_1 elektronun enerji seviyesi ve valans banttaki kristal momentum p_1, karşılık gelen son durumdaki enerji seviyesi E_2 ve kristal momentum p_2 ise elektronun momentumu korunacağından, ($p_1 \approx p_2 = p$) enerjinin korunumu soğurulan fotonun enerjisinin aşağıdaki gibi olmasını gerektirir.

$$h\nu = E_2 - E_1 \tag{3.10}$$

Parabolik bantları kabul edersek



Şekil 3.13. Doğrudan bant geçişine sahip yarıiletkende elektron geçişi

$$E_V - E_1 = \frac{p^2}{2m_p^*} \tag{3.11}$$

ve

$$E_2 - E_C = \frac{p^2}{2m_n^*} \tag{3.12}$$

Bu iki denklem birleştirilirse

$$h\upsilon - E_g = \frac{p^2}{2}\left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}\right) \tag{3.13}$$

ve doğrudan bant geçişi için soğurma katsayısı şöyledir;

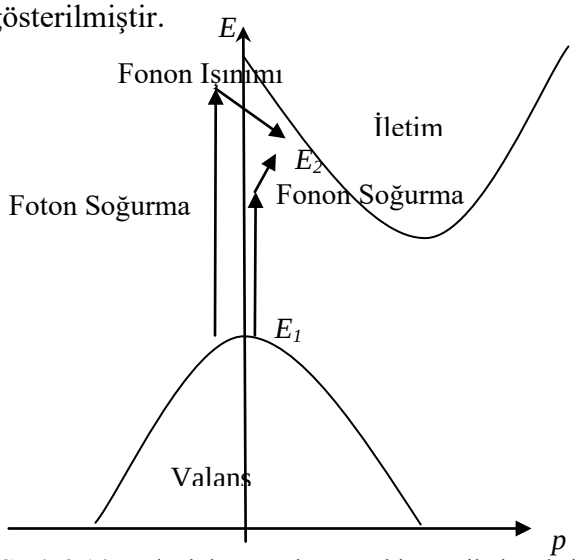
$$\alpha(h\upsilon) \approx A\left(h\upsilon - E_g\right)^{1/2} \tag{3.14}$$

Bazı yarıiletken malzemelerde kuantum seçim kuralları $p = 0$ geçişine izin vermeyip $p \neq 0$ geçişine izin veririler. Bu durumda

$$\alpha(h\upsilon) \approx \frac{B^*}{h\upsilon}\left(h\upsilon - E_g\right)^{3/2} \tag{3.15}$$

olur (B^* sabittir).

Valans bant maksimumu iletim bandının minimum kristal momentumundan farklı dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde, Si ve Ge gibi, elektronun momentumunun korunumu gereği foton soğurma ilave parçacık yardımıyla gerçekleşir. Yarıiletkende örgü titreşimlerini ifade eden fononlar bu işlem için uygundur çünkü göreceli yüksek momentumlu düşük enerjili parçacıklardır. Bu geçiş aşağıdaki şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkende bant geçişi

Işığın soğurulmasına hem fonon soğurması hem de fonon ışınımı katkı yapar. Soğurma katsayısı fonon soğurmasının olduğu durumlarda

$$\boldsymbol{\alpha_a(hv) = \frac{A(hv-E_g+E_{ph})^2}{e^{E_{ph}/kT}-1}} \quad (3.16)$$

ve fonon ışınımı olduğunda

$$\boldsymbol{\alpha_e(hv) = \frac{A(hv-E_g-E_{ph})^2}{1-e^{-E_{ph}/kT}}} \quad (3.17)$$

olur. Çünkü her iki durum da olasıdır.

$$\boldsymbol{\alpha(hv) = \alpha_a(hv) + \alpha_e(hv)} \quad (3.18)$$

Dolaylı bant geçişi gerçekleşmesi için hem fonon hem elektrona ihtiyaç duyulduğundan soğurma katsayısı sadece dolu ilk elektron durumlarının yoğunluğuna değil boş son elektron durumlarına istenen momentum durumlarındaki fononlara da bağlıdır. Bundan dolayı doğrudan bant geçişiyle kıyaslandığında soğurma katsayısı dolaylı bant geçişinde göreceli küçüktür. Sonuç olarak dolaylı bant geçişinde ışık doğrudan bant geçişli malzemelere göre daha derinlere gider.

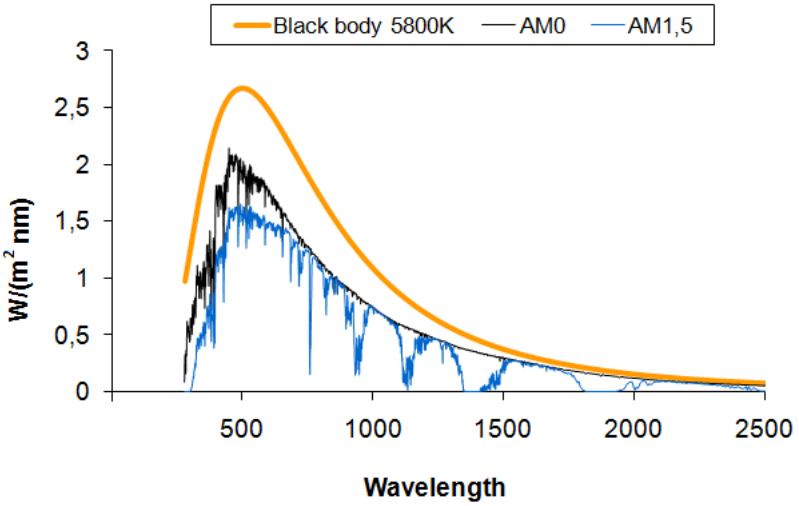
Direkt bant aralığı ve dolaylı bant aralığına sahip malzemelerin her ikisinde de, foton soğurma süreçlerine yukarıda açıklanan bir dizi mekanizmalar, hâkim olanlar, katılmaktadırlar. Foton enerjisi yeterince yüksek ise doğrudan bir geçiş fonon yardım olmadan, dolaylı bant geçişine sahip malzemede mümkündür. Bunun tersine, doğrudan bant aralıklı malzemelerde, fonon destekli ışınım da bir olasılıktır. Diğer mekanizmalar yarı iletkenlerde emilme sürecini tanımlayan bir rol oynayabilir. Net soğurma katsayısı tüm soğurma sürecine katkı sağlayan işlemlerin toplamıdır.

3.5. Güneşten Gelen Işıma ve Soğurma

Güneş yüzeyi 6000 °C sıcaklığa sahiptir ve bu sıcaklıktaki sıcak gazlar ultraviyoleden görünür ışığa ve kızılötesi ışığa kadar bir spektrumda ışık yayarlar. Güneşten gelen enerji güneş pilleri aracılığıyla elektrik enerjisine çevrilir.

Kuantum teorisine göre ışığın madde ile etkileşimine bağlı olarak hem ışık hem parçacık gibi davranır. Parçacık özelliğinde ışık foton denilen enerji paketçiklerinden oluşur. Güneş yüzeyinden salınan ışık 3.5 eV'den 0.5 eV'ye kadar değişik enerji seviyelerindedir. Görünür ışık 3.0 eV (mor) ve 1.8 (kırmızı) aralığında enerjiye sahiptir

ve güneş ışığı en fazla görünür sarı ışıktadır (yaklaşık 2.5 eV). Tam öğle vakti bulutsuz bir havada yerküre yüzeyi metrekare başına 1000 Watt güneş enerjisi alır. Fakat güneş ideal bir kara cisim ışıması yapmaz bundan dolayı yeryüzüne ulaşan spektrum şekil 3.15'te siyah eğri gibi olur. Bu bölge için ışıma enerjisi 1353 W/m^2'dir ve hemen dünya dışı atmosfere gelen ışıma AM0 olarak adlandırılır. AM (Air Mass:Hava kütlesi) güneşten gelen ışımanın atmosfer içinde ne kadar ilerlediğinin bir göstergesidir. Yerküreye dik olarak gelen ışıma AM1 olarak ifade edilse de güneş pilleri için asıl önemli olan yeryüzüne gelen gerçek ışık miktarıdır. Güneş pilleri için AM1.5 değeri alınır bu değer ışığın 48°'lik geliş açısına tekabül eder. AM1.5 spektrumu şekil 3.15'te mavi çizgili eğri olarak gösterilmiştir. Atmosferdeki su, oksijen, ozon ve diğer moleküllerin ışığı soğurması nedeniyle spektrumda bazı pik noktaları mevcuttur.



Şekil 3.15. Güneşin farklı dalgalardaki ışıması. Turuncu çizgi güneş yüzeyindeki (5800 K) mükemmel kara cisim ışımasıdır. Siyah çizgi güneşten gelen yerküre dışındaki ışıma (AM0) ve mavi çizgiler ise yerküreye yaklaşık 48° açıyla gelen ışık spektrumudur (AM1.5) (http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/)

Fotovoltaik piller genellikle belirli dalga boyunda minimum enerjili ışığı soğuran soğurucu bir tabaka içerir. Bu minimum eşik enerjisine "enerji aralığı" veya "bant aralığı" denir ki bu bant aralığı altındaki enerjili fotonlar soğurucu tabakanın içinden geçer soğurulmaz. Soğurucu tabaka inorganik yarıiletken, organik moleküler yapılar ya da bu ikisinin birleşiminden oluşur.

İnorganik yarıiletken malzemelerde, örneğin Si, CdTe, GaAs ve CCTS, elektronlar bant denilen belirli enerji seviyelerinde bulunur. En yüksek enerjili elektronların bulunduğu bant valans bandıdır (veya değerlik bandı). Elektronların enerjilerinin bulunabileceği diğer bant ise iletim bandıdır. Soğurucu tabakadaki elektronlar en düşük enerji durumunda bulunduklarında valans bandı doldururlar ve iletim bandı boştur. Bu durum karanlık ortam için geçerlidir.

Fotonlar soğurulduğunda enerjilerini valans bandındaki elektronlara aktarırlar ve onları iletim bandındaki boş enerji seviyelerine çıkarırlar. Valans ve iletim bantları arasında izinli enerji seviyesi yoktur. Gelen foton elektronu uyarıp iletim bandına çıkardığında iletim bandında negatif bir yük ve valans bandında bir pozitif yük (hol) çifti oluşur. Bir güneş pilinde ışığı soğurulmasıyla birlikte elektron ve hol çiftleri oluşur ve bu yükler pilin farklı uçlarına taşınırlar eğer kutuplar bir iletkenle bağlanırsa elektrik akımı oluşur.

Organik moleküler yapılarda ışığın soğurulabilmesi için belirli bir eşik değerinin üstünde olması gerekir. Soğurulma moleküler sistemi uyarır ve bu uyarılmış sistem ayrılmış elektron ve holler oluşturur. Bununla beraber bazı organik polimerler ve organik malzemeler fotovoltaik cihazların temeli olan yarıiletken yapıda olabilirler. Son yıllarda yapılan araştırmalarla organik güneş pillerinin verimlerinde kayda değer artışlar olmuştur.

3.6. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

İnorganik ve elektrokimyasal hücreler p-tipi ve n-tipi bölgeler arasındaki potansiyel fark oluşturulmasıyla ve redoks elektrolitle çalışır. Bu fark bir diyot yapısı oluşturur. Güneş pili ekleminin akım-gerilim özellikleri, ters beslem altında akım geçirmeyen düz beslemde de akımın üstel olarak arttığı diyot denklemlerine uyar. Böylece, karanlık akım yoğunluğu ($J_{karanlık}$ (amper/cm^2)) gerilimin bir fonksiyonu olarak (ideal diyot davranışı kabul edilerek) aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$J_{karanlık}(V) = J_0(e^{qV/kT}-1) \quad (3.19)$$

Burada J_0 sabit, q birim elektron yükü, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Eğer diyot ışık altına tutulursa ışığın soğurulmasından dolayı ilave yükler sisteme katılır. Işık etkisinden gelen elektronlar eklemde fazladan akım oluştururlar ve toplam akım bu

akımın karanlık akıma eklenmesiyle bulunur. Işık akımının oluşmasında her bir dalga boyunda gelen ışığın katkısı vardır. Işık akımlarının etkisi ile kısa devre akımı;

$$J_{SC} = q \int I_S\,(E)\,(QY)\,(E)\,dE \qquad (3.20)$$

Bu denklemde I_S güneşten gelen foton akısı, E foton enerjisi ve QY ise kuantum kazancı (gelen birim foton başına elde edilen elektron)

Net akım yoğunluğu (J);

$$J(V) = J_{SC} - J_{karanlık}\,(V) = J_{SC} - J_0(e^{qV/kT} - 1) \qquad (3.21)$$

Fakat genellikle ideal diyot davranışı görülmediğinden, denkleme idealite faktörü (n) eklenir.

$$J(V) = J_{SC} - J_{karanlık}\,(V) = J_{SC} - J_0(e^{qV/nkT} - 1) \qquad (3.22)$$

Açık devrede akım geçmediğinden, açık devre gerilimi (V_{OC}) ideal bir diyotta J(V) = 0 yazılarak elde edilir.

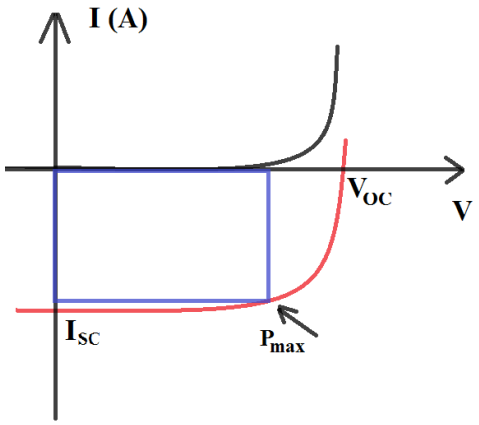
$$V_{OC} = (kT/q)\,\ln\,[(J_{SC}/J_0)+1] \qquad (3.23)$$

Şekil 3.16 bir güneş hücresinin net fotoakım yoğunluğunun gerilime bağlı değişimini göstermektedir.

Bir güneş pilinin güç çevrim verimi (η) akım gerilim denkleminden çıkarılan maksimum güç verisi kullanılarak hesaplanır. Maksimum güç noktası, çalışma noktası olarak bilinir. Akım ve gerilim değerlerinin çarpımının en yüksek olduğu noktadır. Şekil 3.16'da gösterilen dikdörtgenin alanından dolum faktörü (FF) kavramına gidebiliriz. Dolum faktörü aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$FF = J_m V_m / J_{sc} V_{oc} \qquad (3.24)$$

FF, J-V karakteristiğinin kare olmasının bir ölçüsüdür. FF'nin maksimum değeri 1 dir bu da $J_m = J_{sc}$ ve $V_m = V_{oc}$ olduğunda gerçekleşir. Fakat gerçekte diyot denklemi FF değerini 0.83'e sınırlar.



Şekil 3.16. Bir güneş pilinin karanlıkta ve ışık altında (kırmızı çizgi) akım-gerilim grafiği. Kısa devre akımı, açık devre gerilimi ve maksimum güç gösterilmektedir

Güneş pilinin güç çevrim verimi elektriksel güç yoğunluğunun (J_mV_m) (watt/cm^2) gelen ışığın güç yoğunluğuna (P_{sun}) oranının 100 ile çarpımından bulunur.

$$\eta = J_mV_m/P_{sun} = 100 * J_{sc}V_{oc}\,FF/P_{sun} \quad (3.25)$$

Bu çalışmada ucuz güneş pili üretiminde kendine yer bulmaya başlayan ucuz ve bol bulunan malzemelerden üretilecek Cu_2CdSnS_4 (CCTS) ve Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) dörtlü yarıiletken filmler, ultrasonik sprey piroliz yöntemleriyle cam altlıklar üzerine üretilmiştir. İnce filmlerin yapısal özellikleri X ışını kırınımı (XRD), molekül yapısı Raman Spektroskopisi, yüzey morfolojisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Güneş pili uygulamasında soğurucu katman olarak kullanılacak filmlerin ışık geçirgenliği ve soğurma özellikleri UV-VIS-NIR cihazı ile belirlendikten sonra optik bant aralıkları tespit edilmiştir. Önemli güneş pili parametrelerinden olan taşıyıcı yük yoğunluğu, iletkenlik tipi ve özdirenç Hall Etkisi ölçüm sistemiyle ölçülmüştür. İnce filmlerin fiziksel özelliklerine tavlama ve kükürtleme işlemlerinin etkileri araştırılmıştır. Bu ince filmler soğurucu tabaka olarak kullanılarak güneş pilleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

3.7. İnce Filmlerin Büyütülmesi

CZTS ince filmler ve güneş gözeleri üzerine yapılan çalışmalar diğer ince film güneş pillerine göre az olmasına rağmen son yıllarda değişik metotlarla üretilmiş CZTS çalışmaları gittikçe daha fazla ilgi odağı haline gelmiştir. Bu çalışmada önceki

çalışmalardan farklı olarak özel olarak oksijensiz ortam ve yüksek sıcaklıkta çalışmak için tasarlanmış Sono-Tek firmasına ait Exacta-Coat model ultrasonik sprey cihazı kullanılmıştır. Cihaz programlanabilen 3 eksenli robotik nozul ile yüksek hareket hassasiyetine sahiptir. Üzerinde entegre olarak verilen 25-125 kHz aralığında titreşim verebilen ultrasonik başlığa sahiptir. 500 °C sıcaklığa çıkan ısıtma sistemi sayesinde filmlerin tavlama işlemi cihaz içinde numune çıkarılmadan yapılabilmektedir. İnce filmlerin üretimi için başlangıç maddeleri olarak copper(II) chloride, zinc chloride, tin chloride ($SnCl_2$), cadmium(II) acetate ve kükürt kaynağı olarak thiourea (NH_2CSNH_2) kullanılmıştır. Bu tuzlar CCTS (2:1:1:4) ve CZTS (2:1:1:4) oranlarında karıştırılarak -sitokiyometri korunarak- suda çözülerek uygun çözelti hazırlanmıştır. Biriktirme sıcaklığının optimize edilmesi için altlık sıcaklığı 280 °C ve 400 °C arasında 40 °C'lik adımlarla arttırılarak film özelliklerine etkisi araştırıldı. Damlacıklar 1 ml/dak akış hızıyla kararlı olarak 125 kHz frekansında titreştirilerek ve nozül ve altlık arası mesafe 9.5 cm mesafede tutulmuştur.



Şekil 3.17. Sono-Tek Exacta Coat ultrasonik sprey kaplama sistemi

3.8. Yarıiletken İnce Filmleri Kükürtleme İşlemleri

Sprey piroliz yöntemleriyle oluşturulan ve büyütme sonrası farklı tavlama koşullarına tabi tutulmuş ince filmleri kükürtleme işlemine tabi tutarak soğurma değerleri arttırılmıştır. Kükürtleme işlemi;

- Tüp fırında değişik sıcaklıklarda (%90 Argon + %10 H_2S) karışımı ile gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin kükürtleme işlemi öncesi ve sonrası optik özellikleri incelenerek ideal soğurucu katman parametreleri belirlenmiştir. Filmler kolaylık olması için büyütme sıcaklığına ve film kompozisyonuna göre aşağıdaki gibi isimlendirilmiştir.

Çizelge 3.3. Kükürtleme yapılmamış örneklerin isimlendirmesi

Numune	Alttaş sıcaklığı (°C)	İsimlendirme
CCTS	280	CC280
	320	CC320
	360	CC360
	400	CC400
CZTS	280	CZ280
	320	CZ320
	360	CZ360
	400	CZ400

Çizelge 3.4. Kükürtleme yapılmış örneklerin isimlendirmesi

Numune	Alttaş sıcaklığı (°C)	İsimlendirme (Tavlama sıcaklığına göre)	
CCTS	280	400CC280	500CC280
	320	400CC320	500CC320
	360	400CC360	500CC360
	400	400CC400	500CC400
CZTS	280	400CZ280	500CZ280
	320	400CZ320	500CZ320
	360	400CZ360	500CZ360
	400	400CZ400	500CZ400

3.9. Yarıiletken İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi

Ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemleriyle oluşturulan ve büyütme sonrası farklı tavlama koşullarına tabi tutulmuş ince filmlerin yapısal özellikleri Bruker Advanced D8 Da-Vinci Model X-ışınları difraktometresi (XRD) ile analiz edilmiştir. İnce filmlerin faz oluşumları Raman spektroskopisi ile belirlendi. Optik bant aralığı ve soğurma özellikleri Shimadzu UV-Vis-Nir 3600 spektrofotometresiyle tayin edildi. FEI Quanta 250 SEM ile ince filmlerin yüzey özellikleri incelenmiş ve EDS analizleri yapılarak elementel kompozisyonları belirlenmiştir. İnce filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemede önemli olan taşıyıcı yük yoğunluğu, iletkenlik tipi ve yüzey direnci gibi önemli parametreler Ecopia HMS 3000 Hall etkisi ölçüm sistemiyle ölçüldü.

BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde ultrasonik sprey piroliz yöntemiyle cam altlıklar üzerine büyütülen Cu_2CdSnS_4 (CCTS) ve Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) dörtlü yarıiletken filmlerin yapısal, yüzey, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi (karakterizasyonu) incelenecektir.

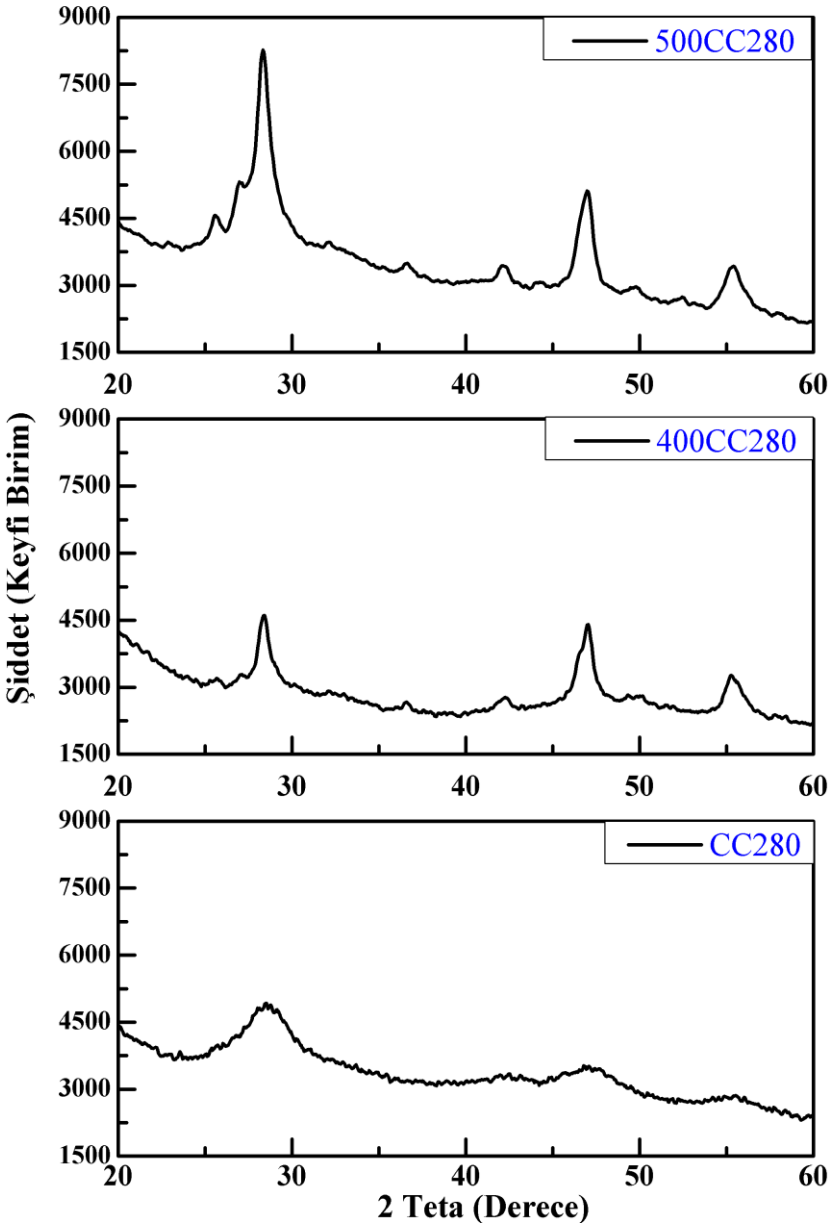
4.2 Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi

4.2.1 X Işını Kırınım Ölçümleri

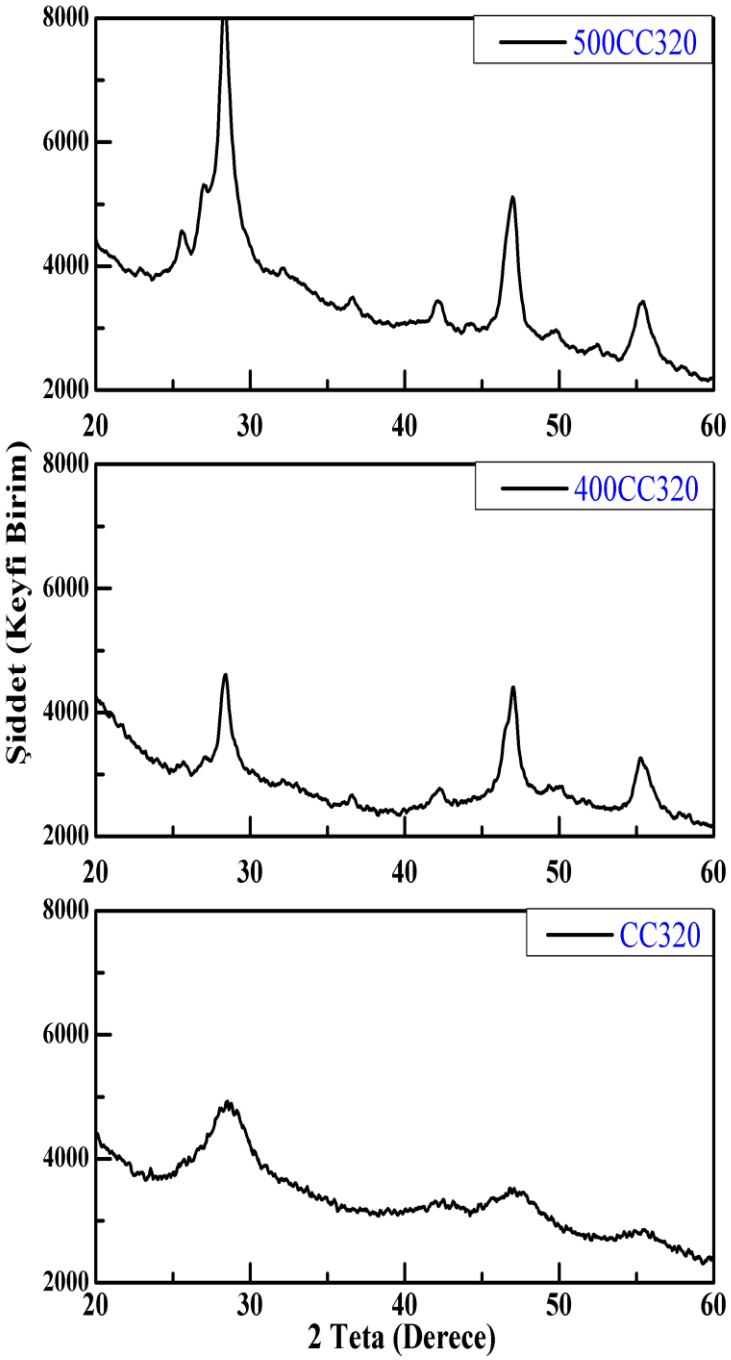
İnce filmlerin kristal yapıları Bruker D8 DISCOVER x–ışını cihazında λ=1,5413 Å dalga boylu ışık kullanılarak $20° \leq 2\theta \leq 60°$ sınır değerlerinde incelenmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.10 arasında CZTS ve CCTS filmlerin X–ışını kırınım desenleri gösterilmiştir.

4.2.1.1. CCTS İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

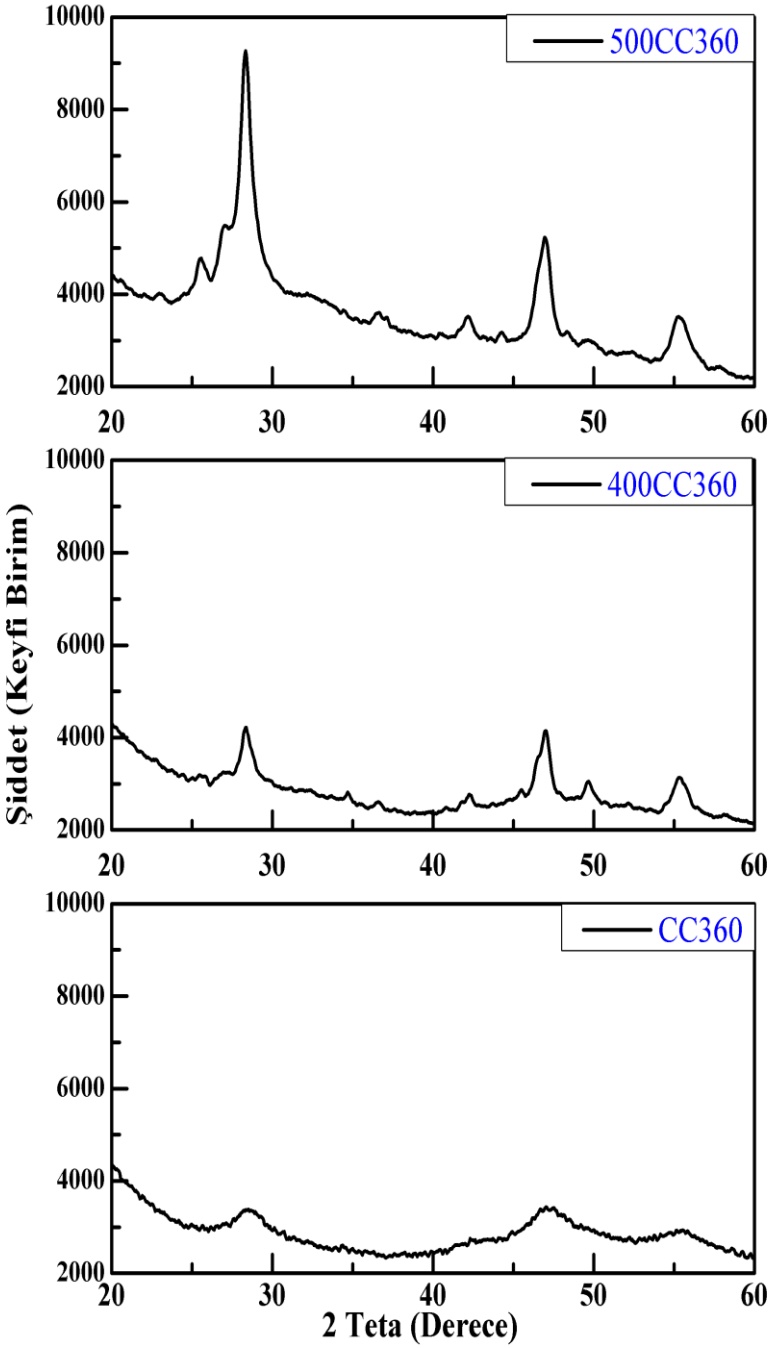
Tavlanmamış filmlerde kırınım pikleri zayıf ve geniş aralıklıdır. Bu da herhangi bir işleme maruz bırakılmamış filmlerde kristal yönelimin henüz oluşmadığını göstermektedir. 400 °C'de H_2S ortamında tavlanan örneklerde kristal yönelimler görülmeye başlanmıştır. Tavlama işlemiyle birlikte filmin yapısal özelliklerinin iyileştiği görüldü (filmler istenen kristal yapıya kavuşmuştur). Şekil 4.6'da görüldüğü gibi 28.38°, 46.96°, 55.26° sırasıyla (112), (204), ve (312) düzlem yansımalarına karşılık gelen açı değerlerinde kuvvetli pikler ve 36.64° de (202) yönelimine sahip zayıf bir pik görülmektedir. Açı değerleri ICDD-PDF#29- 0537 nolu veri tabanında standart CCTS'ye indekslenen XRD desenidir. Yapı, cernyite (Cu_2CdSnS_4 minerali) ve tetragonal kristal sistemidir. 500 °C ve H_2S ortamında yapılan tavlama işleminde 400 °C'de yapılan tavlama işlemine göre açı değerlerinde bir değişiklik olmamış fakat şiddet değerleri yükselmiştir ve düzlemler arasındaki mesafe değişmiştir. Buna ek olarak, 25.60° ve 42.26° açılarda SnS ve 27.11° de Cu_xS alt fazına ait yeni pikler gözlemlenmiştir. Fakat bu piklerin şiddetleri CCTS yapı piklerine göre çok daha düşük olup boyutları grain boyutları daha düşüktür.



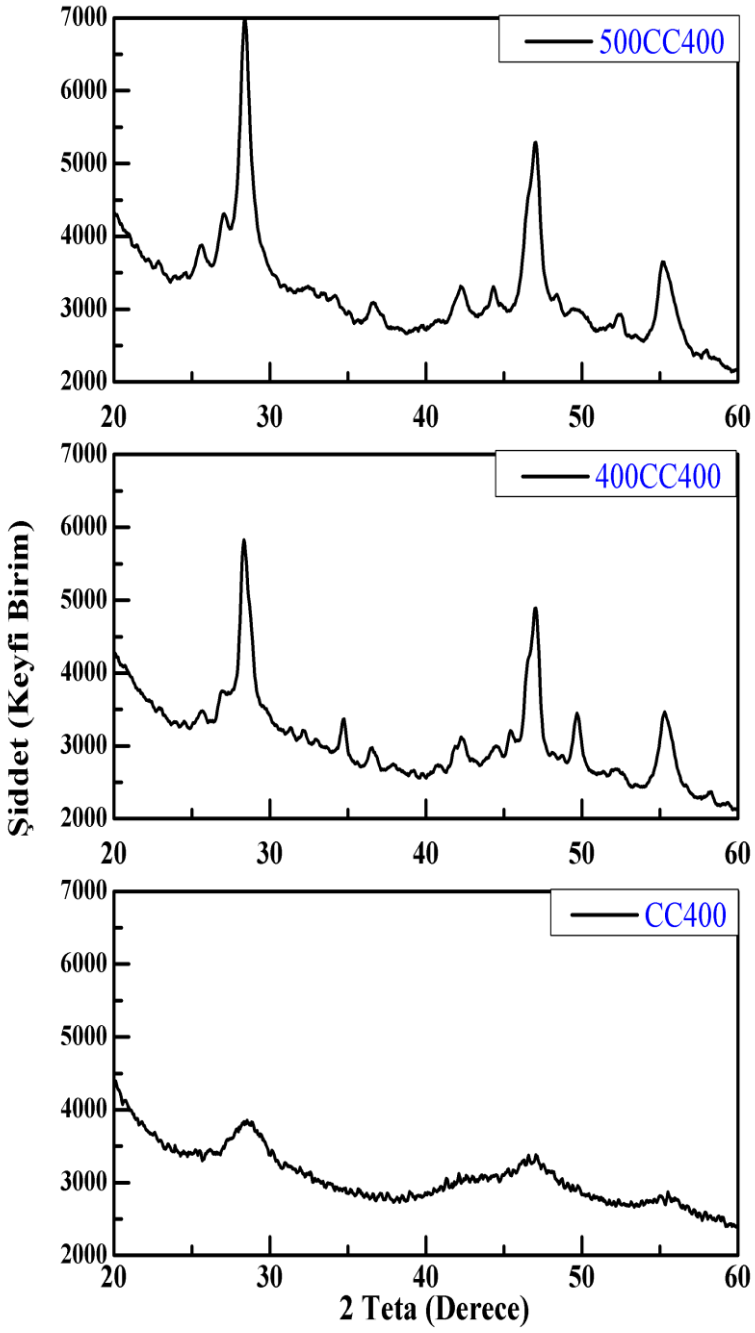
Şekil 4.1. CC280 örneğine ait XRD deseni



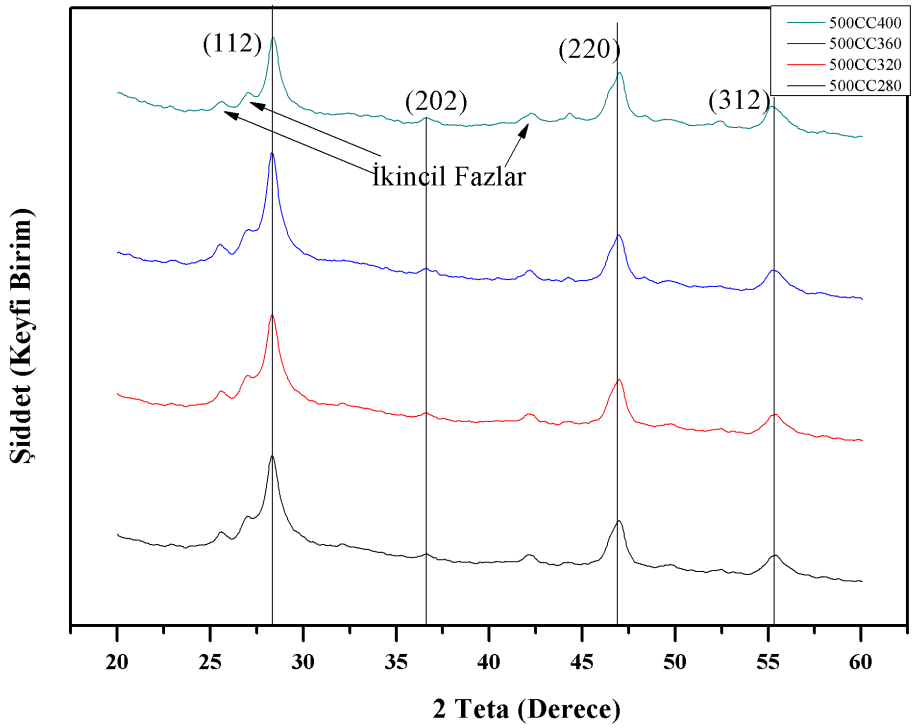
Şekil 4.2. CC320 örneğine ait XRD deseni



Şekil 4.3. CC360 örneğine ait XRD deseni



Şekil 4.4. CC400 örneğine ait XRD deseni

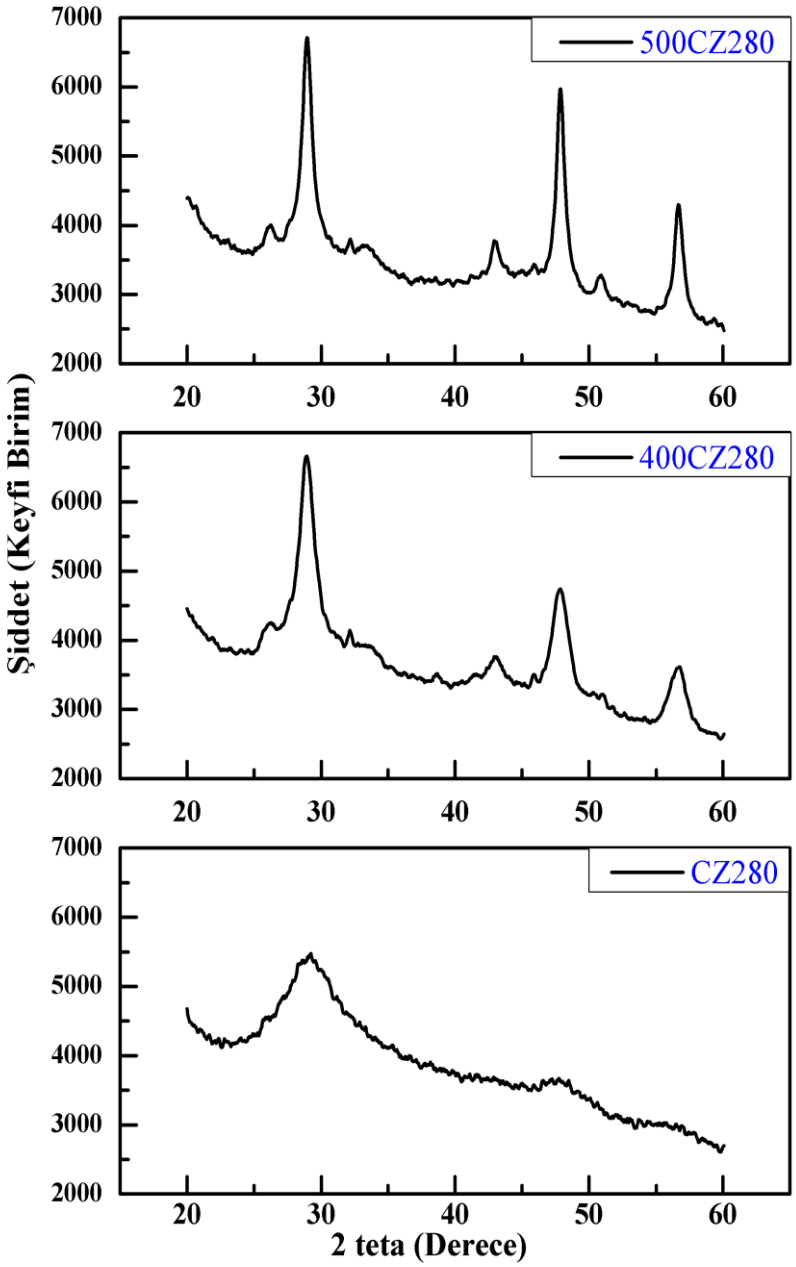


Şekil 4.5. 500 °C'de H_2S ortamında tavlanan CCTS örneklerine ait XRD deseni ve yönelimler

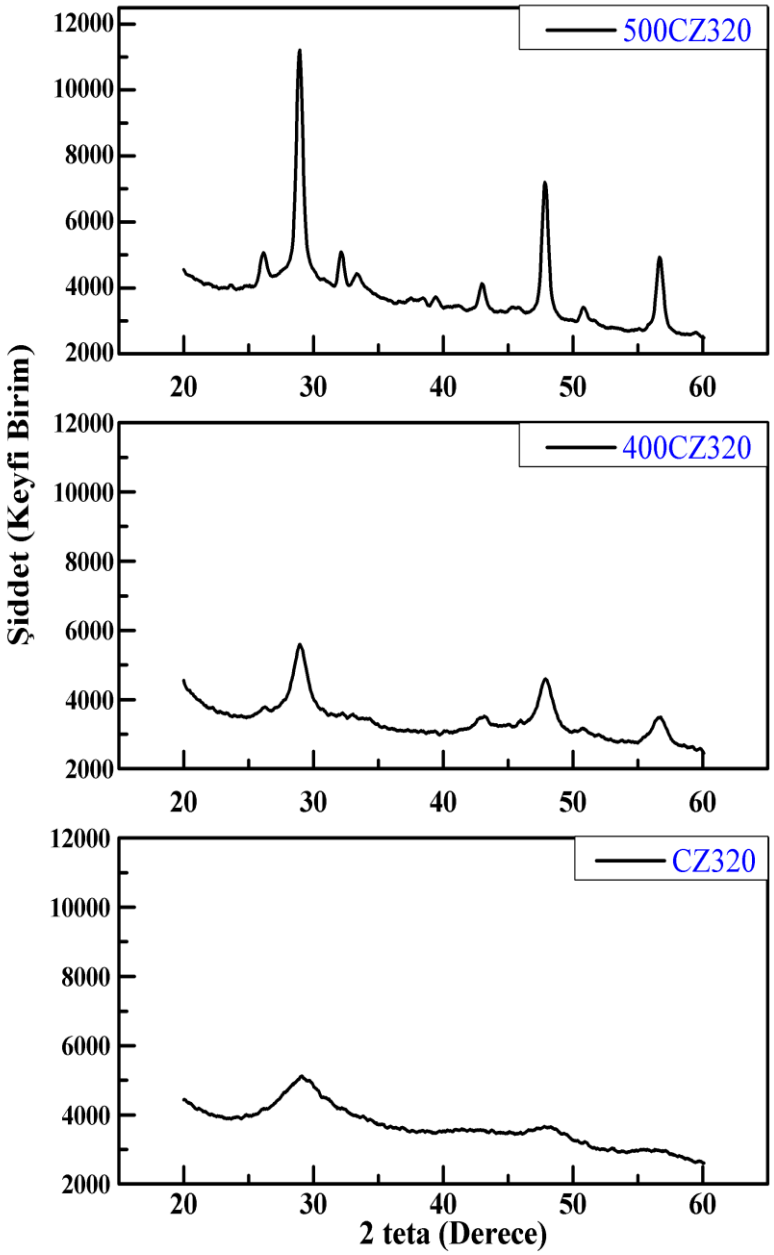
4.2.1.2. CZTS İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

Tavlanmamış filmlerde kırınım pikleri zayıf ve geniş aralıklıdır. Bu da herhangi bir işleme maruz bırakılmamış filmlerde kristal yönelimin henüz oluşmadığını göstermektedir. 400 °C'de H_2S ortamında tavlanan örneklerde kristal yönelimler görülmeye başlanmıştır. 400 °C'de H_2S ortamında tavlanan örneklerde kristal yönelimler görülmeye başlanmıştır. Tavlama işlemiyle birlikte filmin yapısal özelliklerinin iyileştiği görüldü (filmler istenen kristal yapıya kavuşmuştur). Şekilde 4.10 da görüldüğü gibi 28.57°, 47.48°, 56.25° sırasıyla (112), (220) ve (312) düzlem yansımalarına karşılık gelen açı değerlerinde kuvvetli pikler görülmektedir. Ayrıca bazı örneklerde rastlanmamak üzere 33.13° ve (200) yönelimine karşılık gelen zayıf bir gözlemlenmiştir. Açı değerleri ICDD-PDF#26- 0575 nolu veri tabanında standart CZTS'ye indekslenen XRD desenidir. Yapı kesterite'tir (Cu_2ZnSnS_4 minerali). 500 °C ve H_2S ortamında yapılan tavlama işleminde 400 °C'de yapılan tavlama işlemine göre açı değerlerinde bir değişiklik olmamış fakat şiddet değerleri yükselmiştir ve düzlemler arasındaki mesafe değişmiştir. Buna ek olarak, her örnekte bazıları görülmemekle

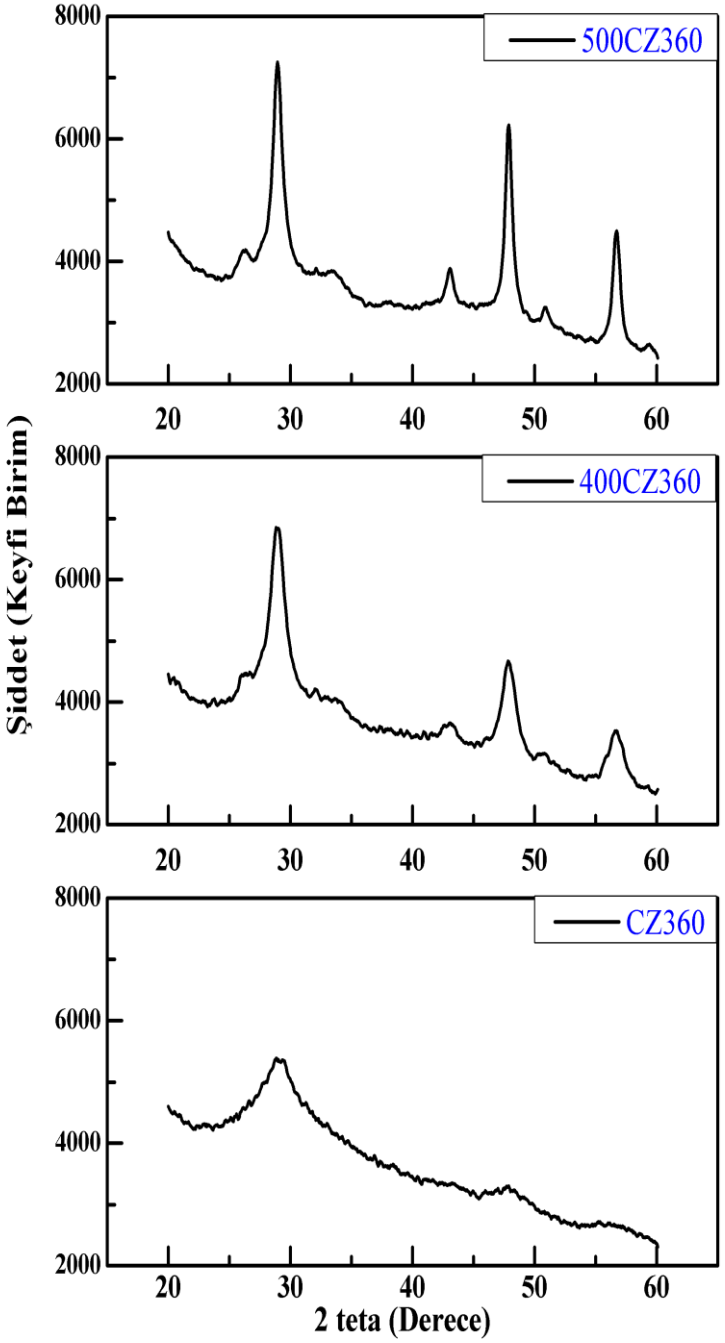
beraber 26.11° ve 43.01°, 51.04 açılarda sırasıyla Cu_2SnS_3, CuS ve SnS alt fazına ait pikler gözlemlenmiştir.



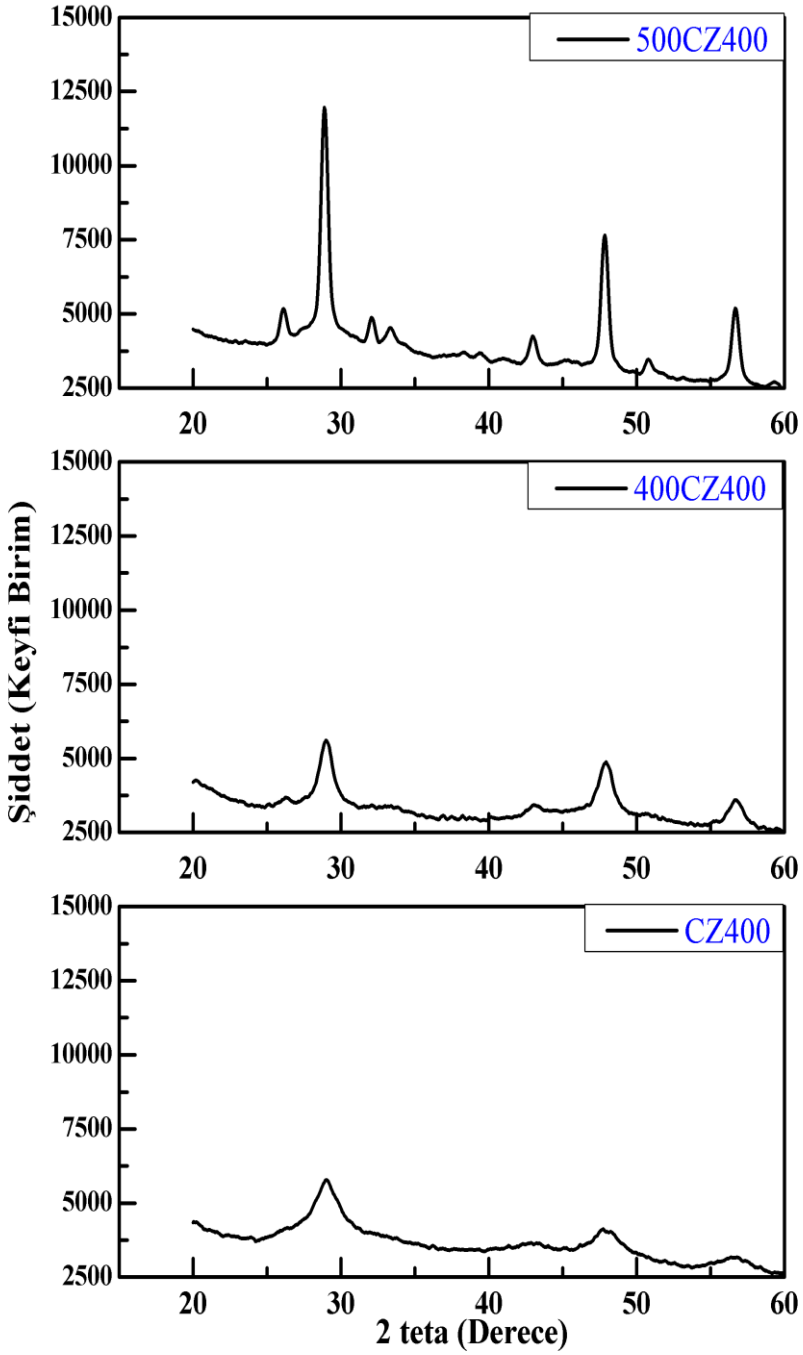
Şekil 4.6. CZ280 örneğine ait XRD deseni



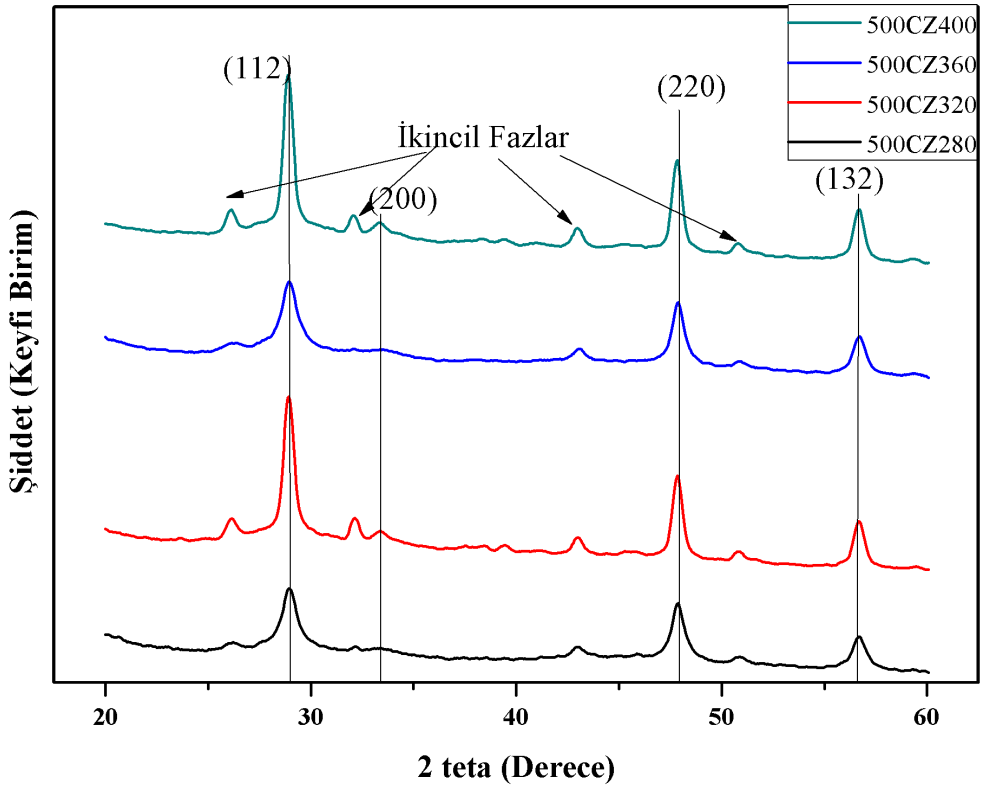
Şekil 4.7. CZ320 örneğine ait XRD deseni



Şekil 4.8. CZ360 örneğine ait XRD deseni



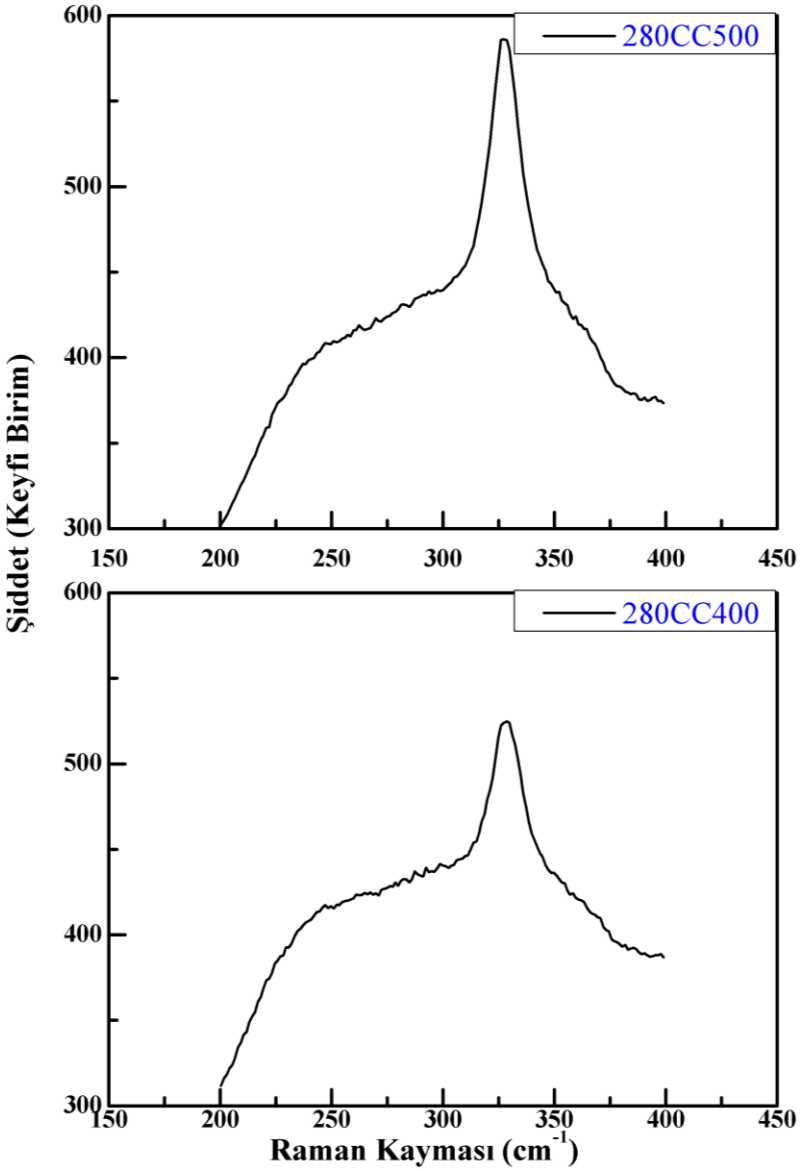
Şekil 4.9. CZ400 örneğine ait XRD deseni



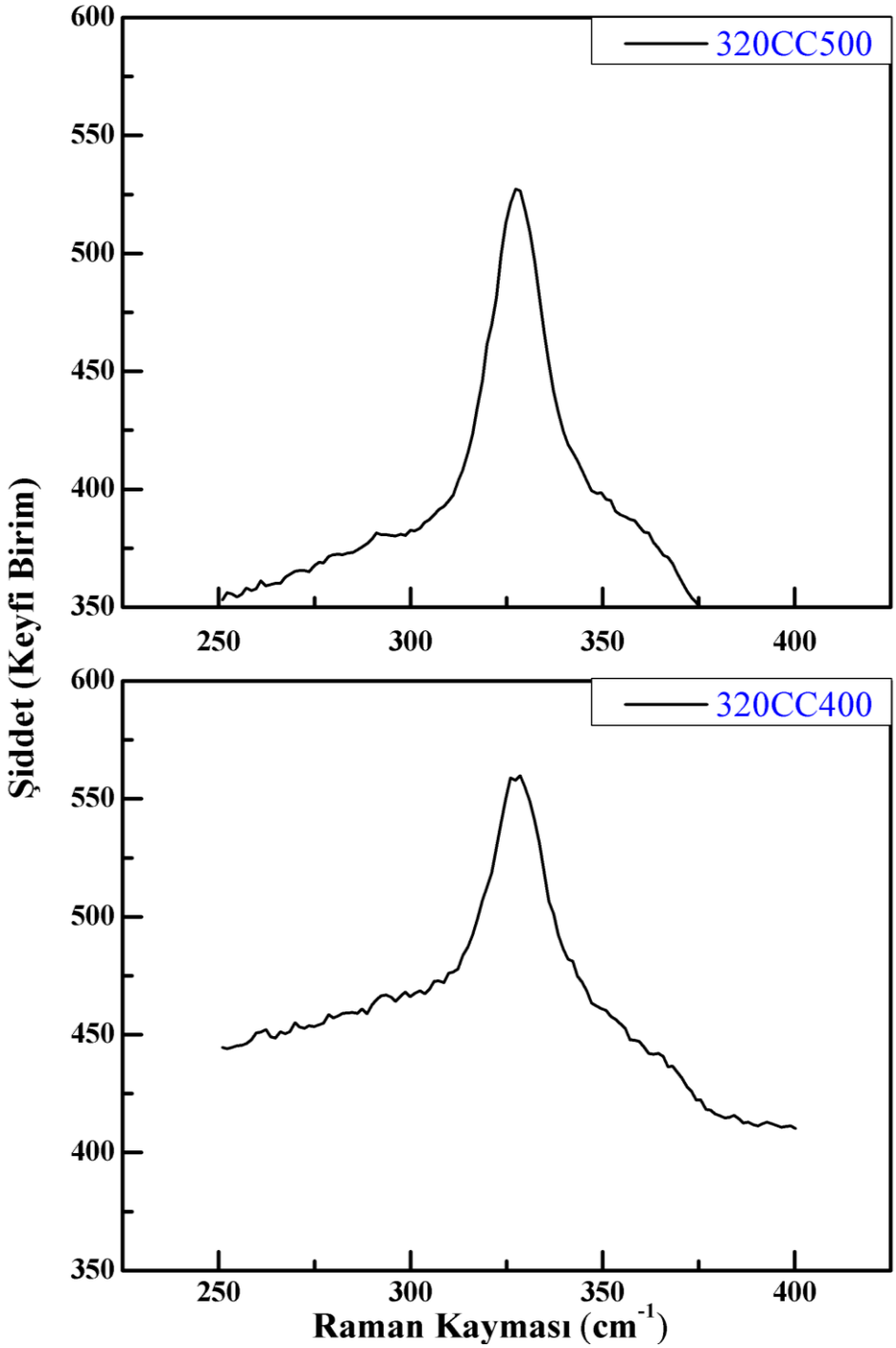
Şekil 4.10. 500 °C'de H_2S ortamında tavlanan CZTS örneklerine ait XRD deseni ve yönelimler

4.2.2. Raman Spektroskopisi ile Atomik Yapı Analizi

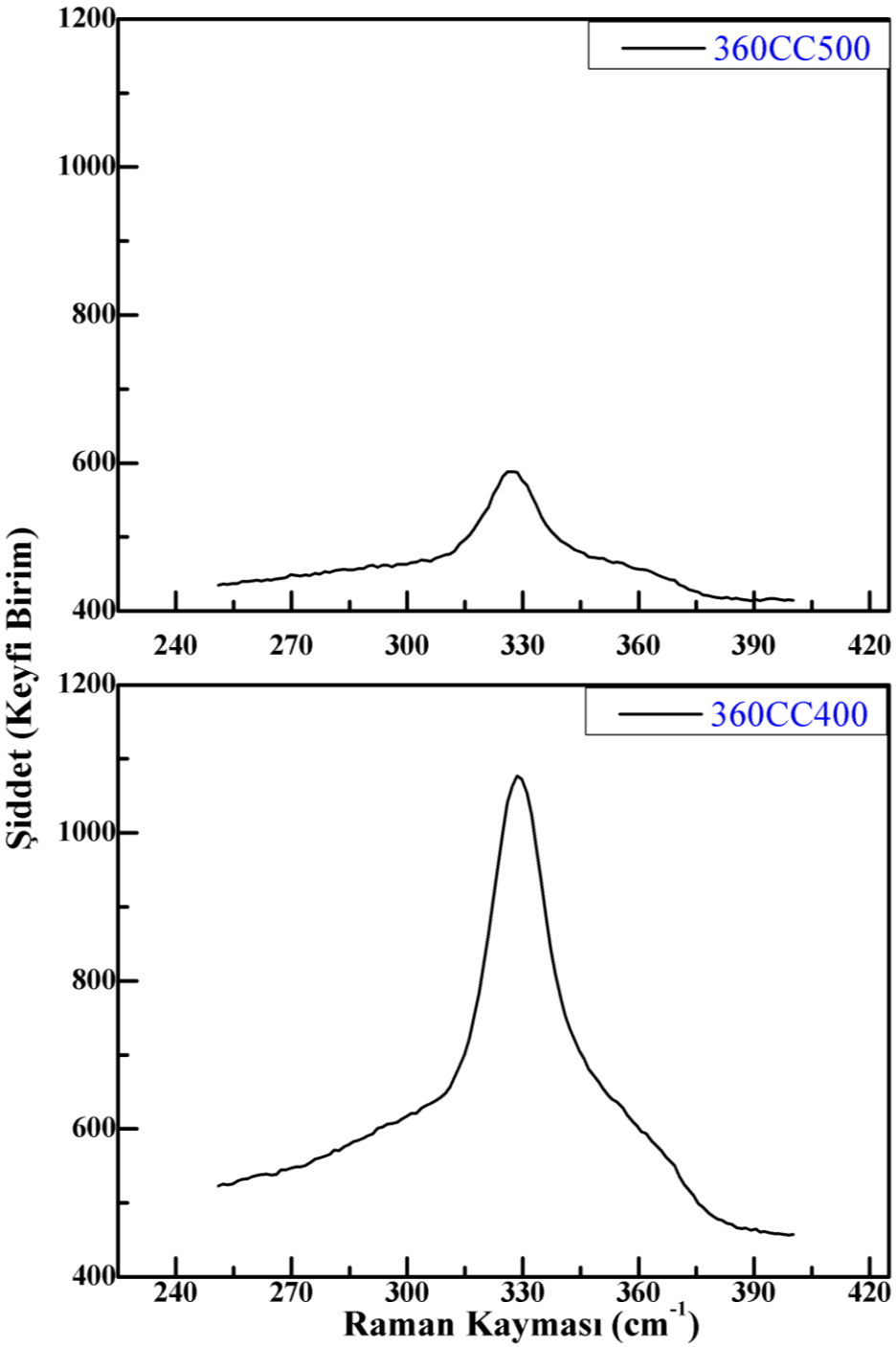
CCTS ve CZTS yapılarının X ışını kırınım desenleri ZnS, Cu_2S ve Cu_2SnS_3 gibi ikincil fazların kırınım desenlerine çok benzerler bu yüzden dörtlü yarıiletkenlerde yapıyı tam olarak anlayabilmek için XRD yanında Raman spektroskopisine de ihtiyaç vardır. Raman spektroskopisi safsızlıkların belirlenmesinde ve element kompozisyonu analizinde kullanılan etkili bir yöntemdir. Örneklerin analizinde 532 nm dalga boylu ışık kullanıldı. Tavlanmamış örneklerde keskin bir raman pikine rastlanmamıştır. Raman ölçümleri sonucunda CCTS örneklerde ikincil fazlara rastlanmamıştır. Tüm tavlanmış örneklerde 329 cm^{-1}'de pik gözlenmiştir. Cernyite yapısının baskın pikinin 329 cm^{-1}'de olduğu literatürde görülmüştür (Himmrich ve Haeuseler 1991). CZTS filmlerde kesterite fazı (336 cm^{-1}) dışında ikincil fazlar gözlemlenmemiştir. Aşağıda grafiklerde tüm örneklerin 400 ve 500 °C'de tavlanmış hallerinin ve tüm alttaş sıcaklılarında üretilen filmlerin kendi aralarında karşılaştırmalı raman ölçümleri verilmektedir.



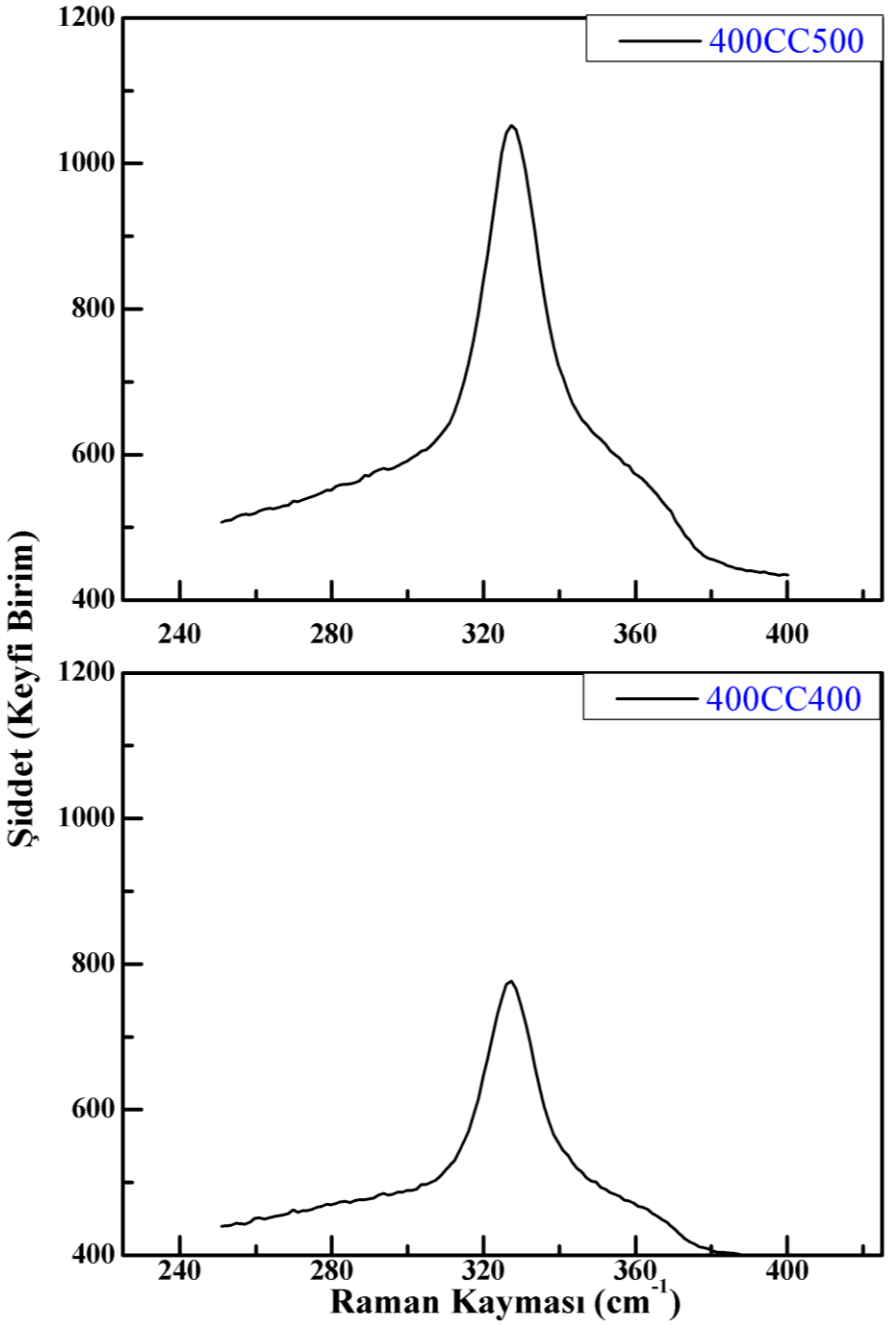
Şekil 4.11. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CC280 örneğinin Raman kayması grafiği



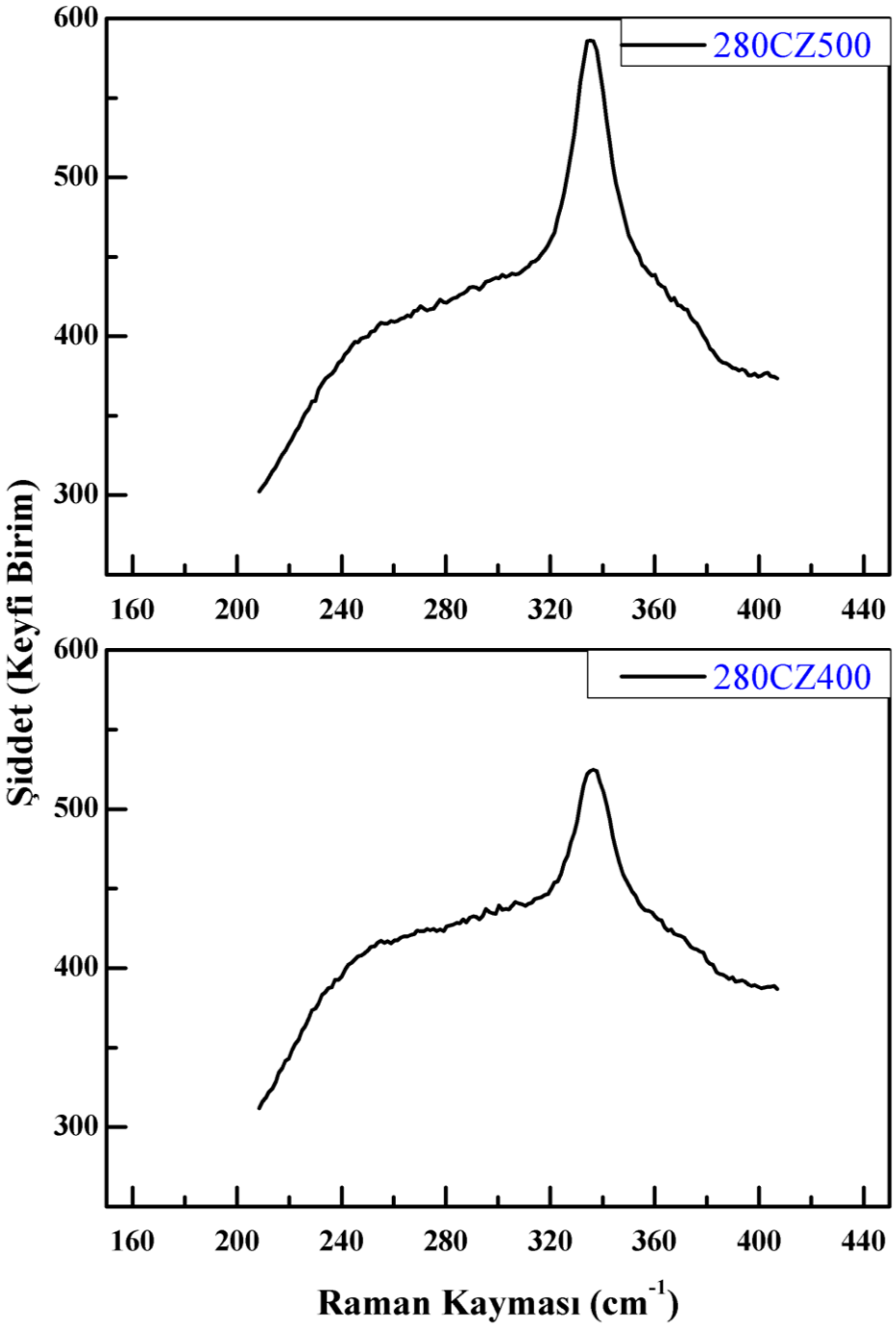
Şekil 4.12. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CC320 örneğinin Raman kayması grafiği



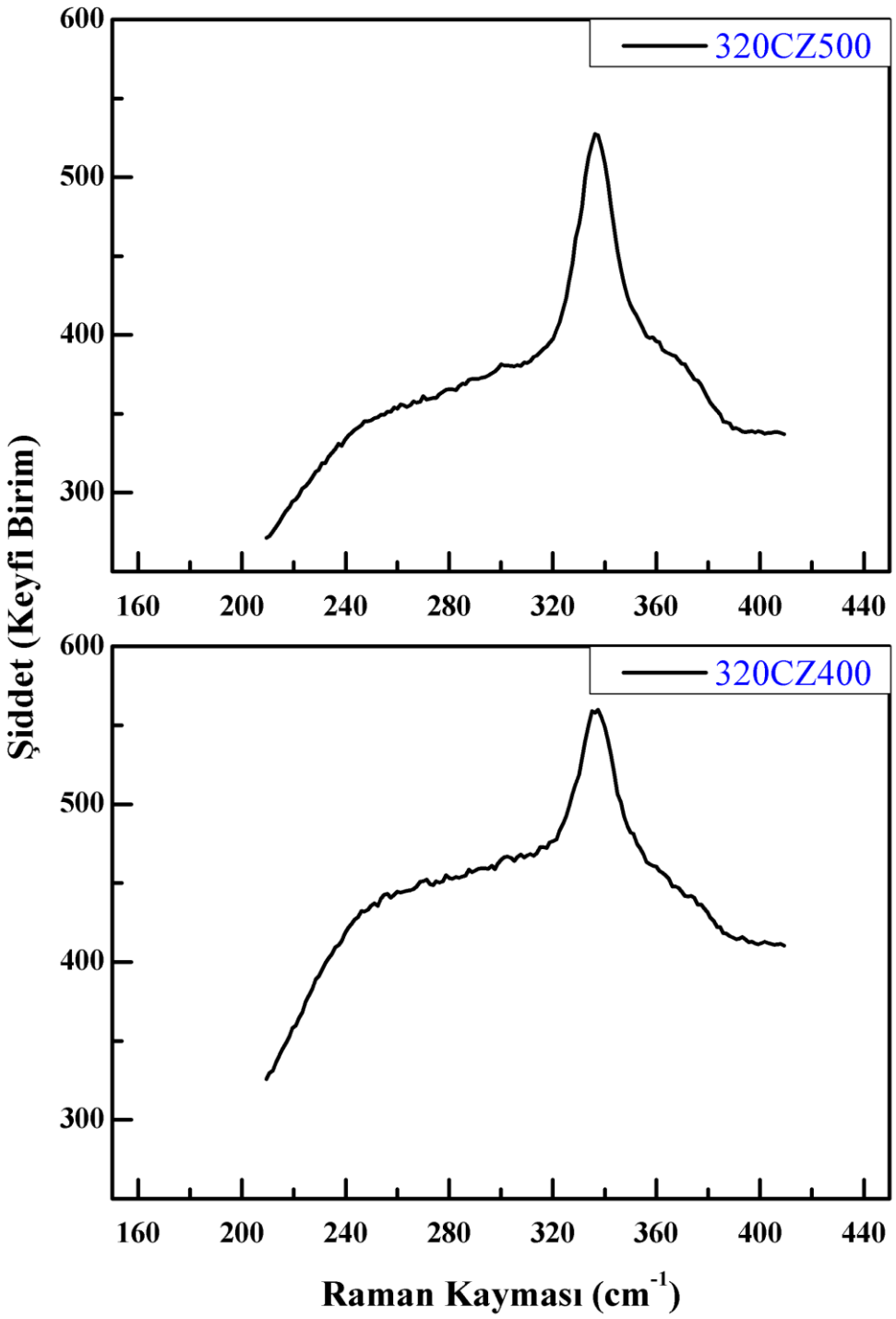
Şekil 4.13. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CC360 örneğinin Raman kayması grafiği



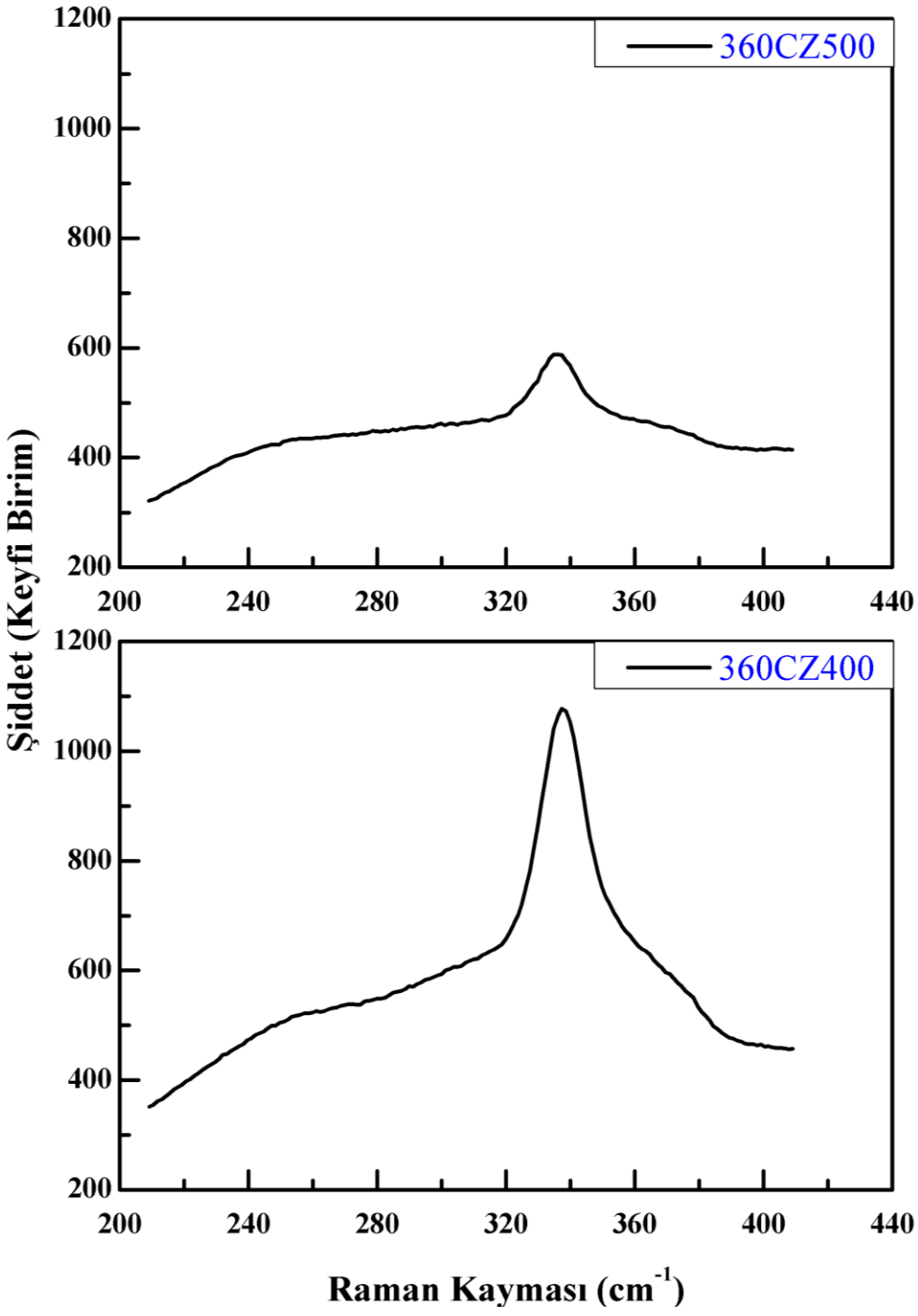
Şekil 4.14. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CC400 örneğinin Raman kayması grafiği



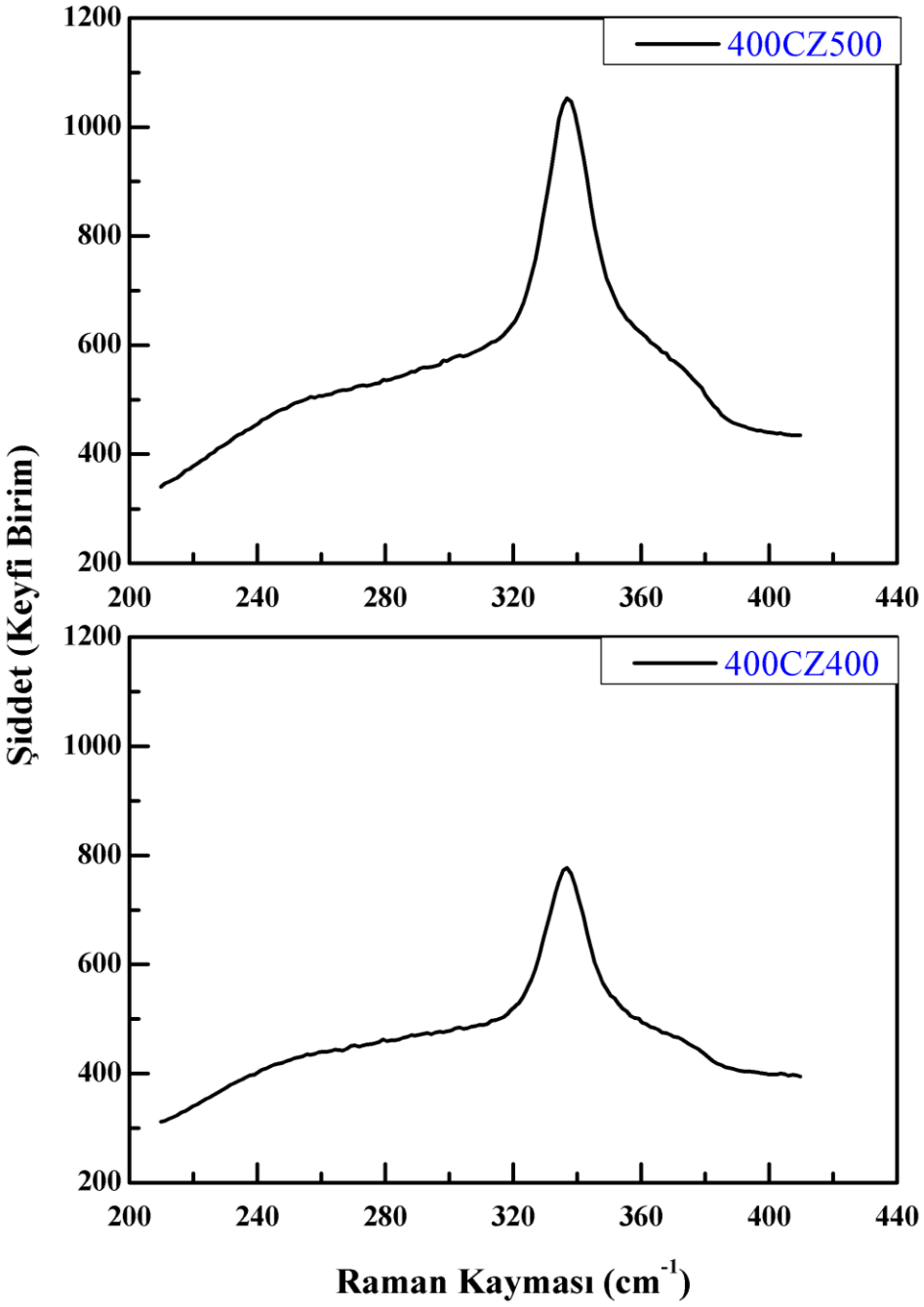
Şekil 4.15. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CZ280 örneğinin Raman kayması grafiği



Şekil 4.16. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CZ320 örneğinin Raman kayması grafiği



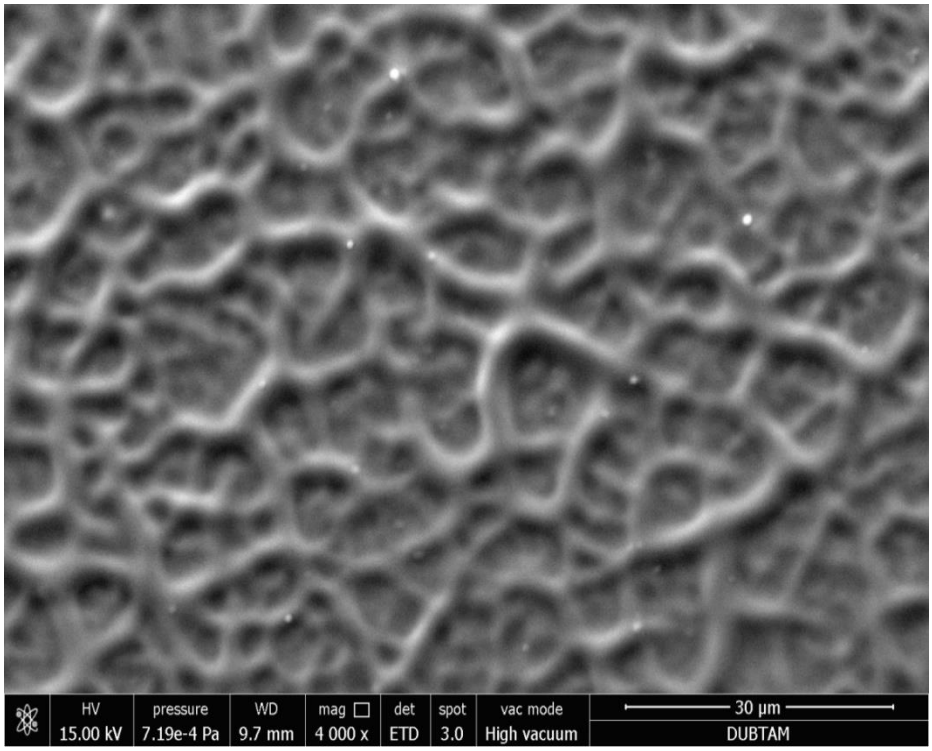
Şekil 4.17. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CZ360 örneğinin Raman kayması grafiği



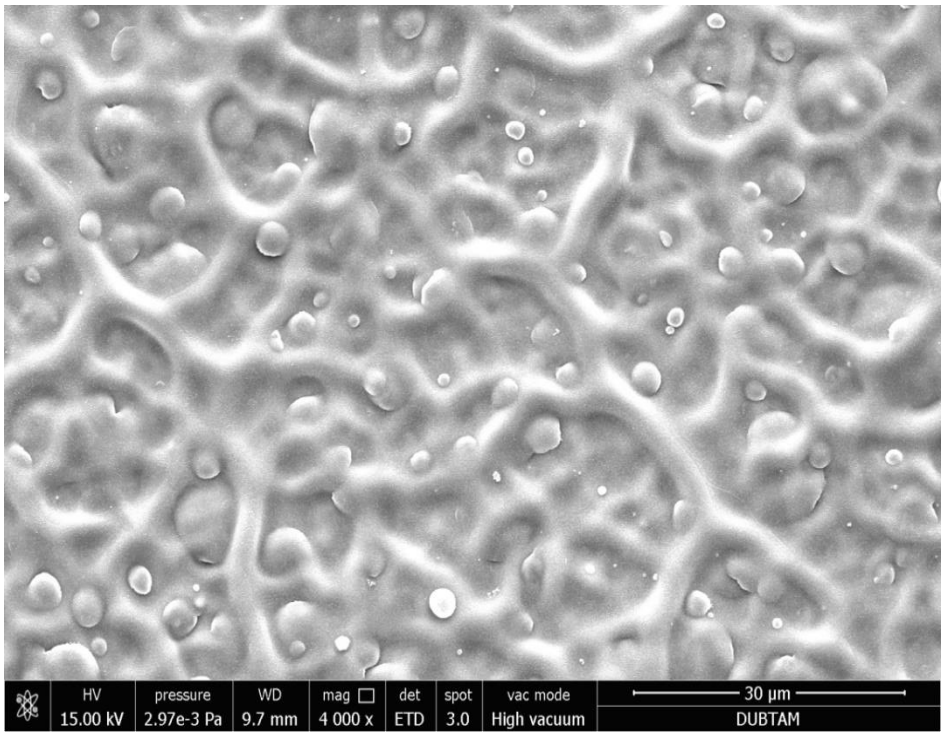
Şekil 4.18. Farklı sıcaklılarda tavlanmış CZ400 örneğinin Raman kayması grafiği

4.2.3. SEM ile Yüzey Görüntüleme

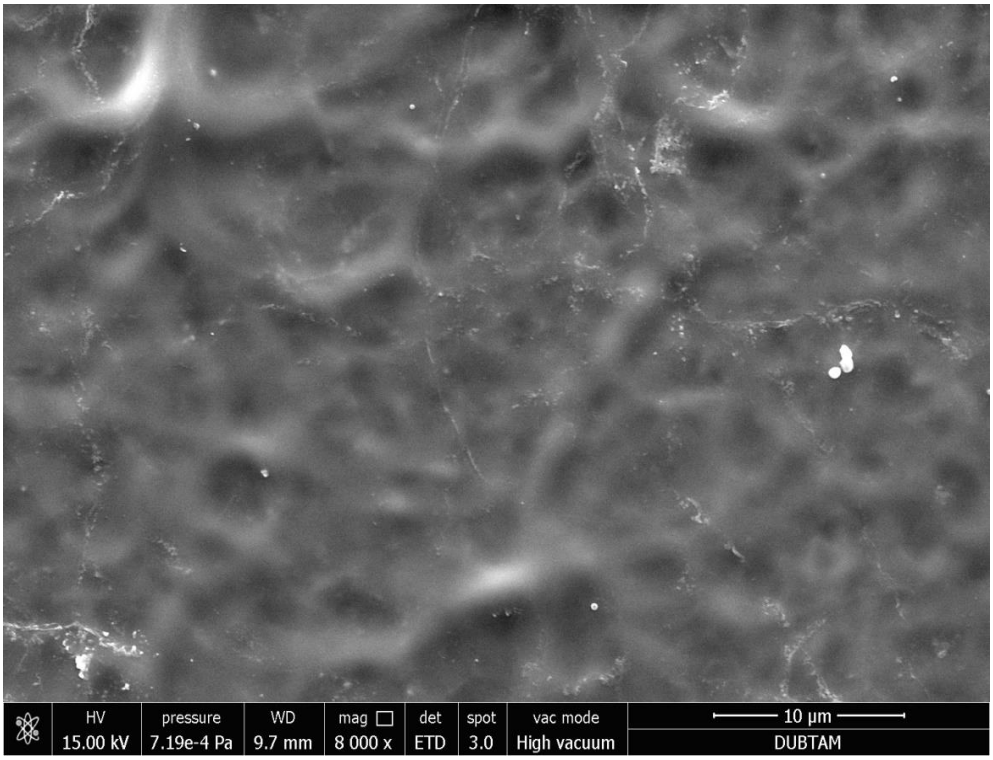
İnce filmlerden seçilen bazı numunelerin SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. Filmler genel olarak yüzey özellikleri bakımından benzerlik göstermektedirler. Tavlama etkisi SEM görüntülerinde açık olarak görülmektedir. Tavlama sonrasında nanoyapılar belirli hale gelmiş olup yüzey pürüzlülüğü artmıştır. 500 °C'de H_2S gazı ortamında tavlanmış bazı örneklerin yüzeylerinde hafif çatlaklar görülmektedir. CCTS filmlerde çatlak oluşumu yok iken CZTS filmlerde görülmüştür. Çatlak oluşumu, hücre üretiminde üst katmanların molibdene teması sonucu p-i-n eklemin omik karaktere geçmesine neden olur. Bu durum bazı örneklerin güneş pili uygulamasında denenmiş ve omik kontak sonucu fotovoltaik etki görülmemiştir. Yüzey çatlaklarının azaltılması ve tamamen bitirilmesi için tavlama koşulları çok önemlidir. Tavlama sıcaklığına kademeli olarak ulaşılması ve örneğin 500 °C'den yine yavaş soğutmayla oda sıcaklığına getirilmesi, cam ve soğurucu tabaka arasındaki genleşme katsayısı farkından meydana gelen çatlakları ve kırıkları engelleyecektir. Film kalınlığı kesit görüntülerinden tespit edildi ve 1.5 μm-2.5 μm arasında değiştiği görüldü.



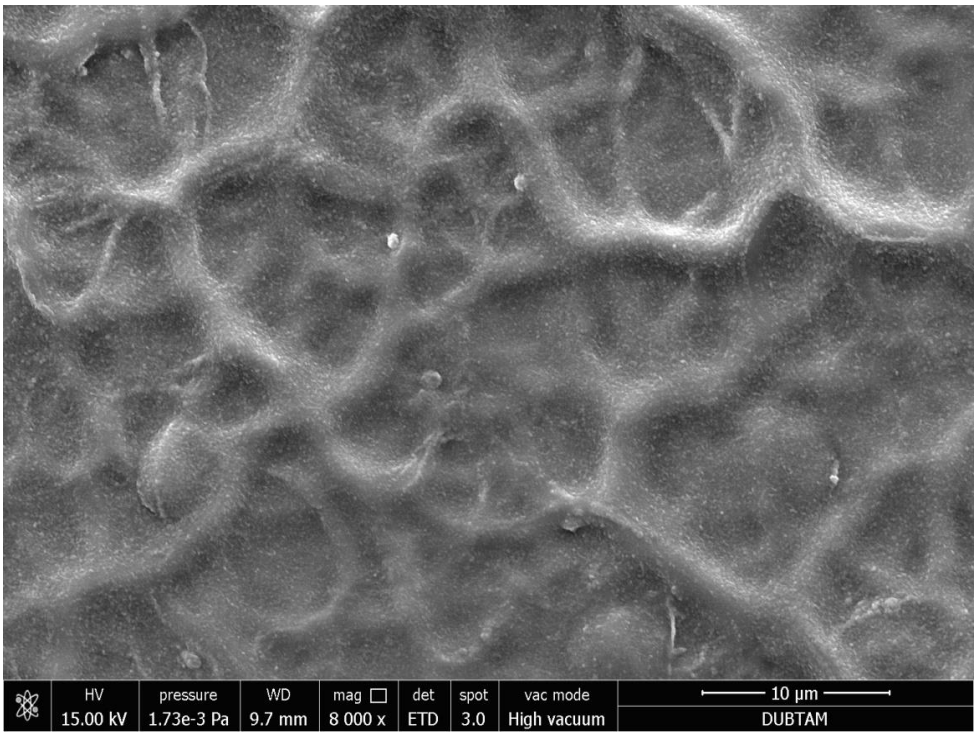
Şekil 4.19. CC280 örneğinin SEM görüntüsü



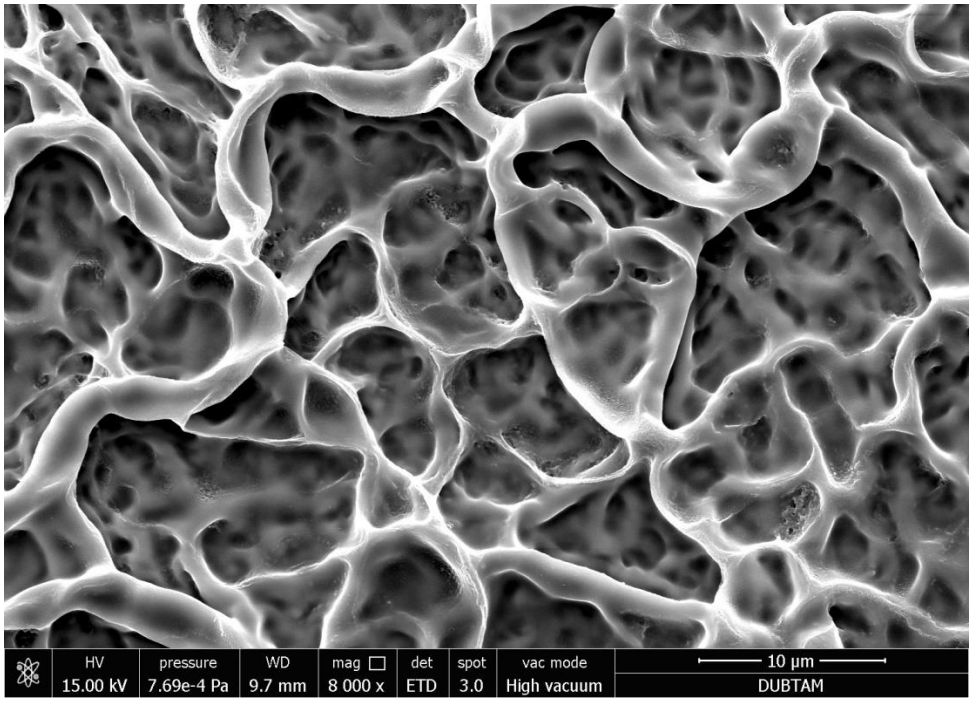
Şekil 4.20. 500CC280 örneğinin SEM görüntüsü



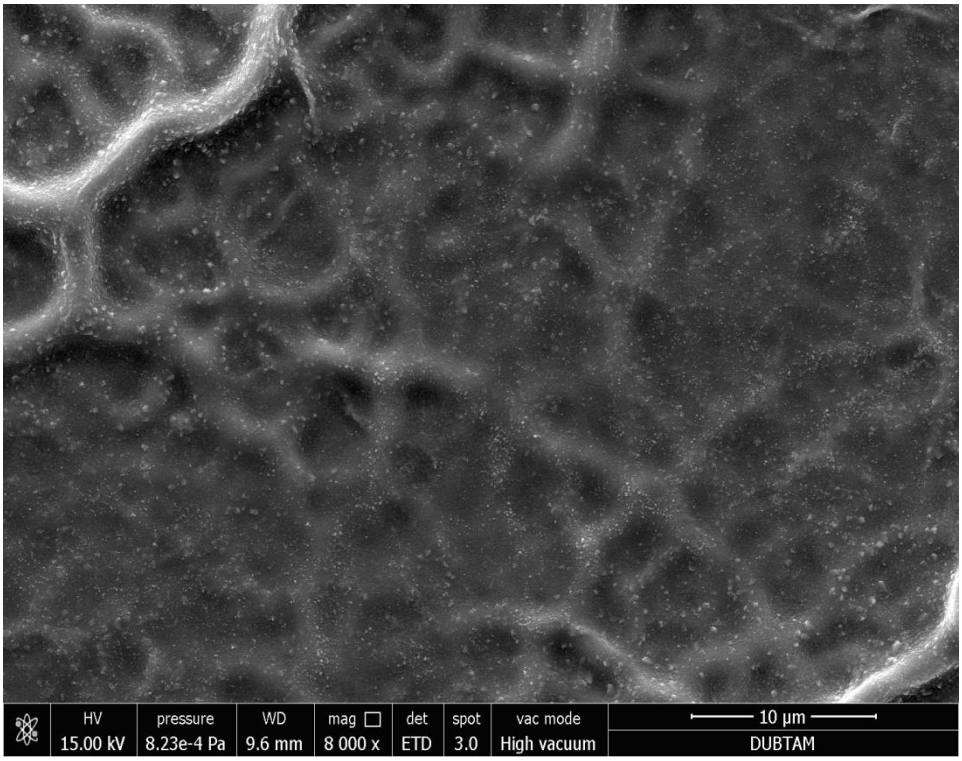
Şekil 4.21. CC320 örneğinin SEM görüntüsü



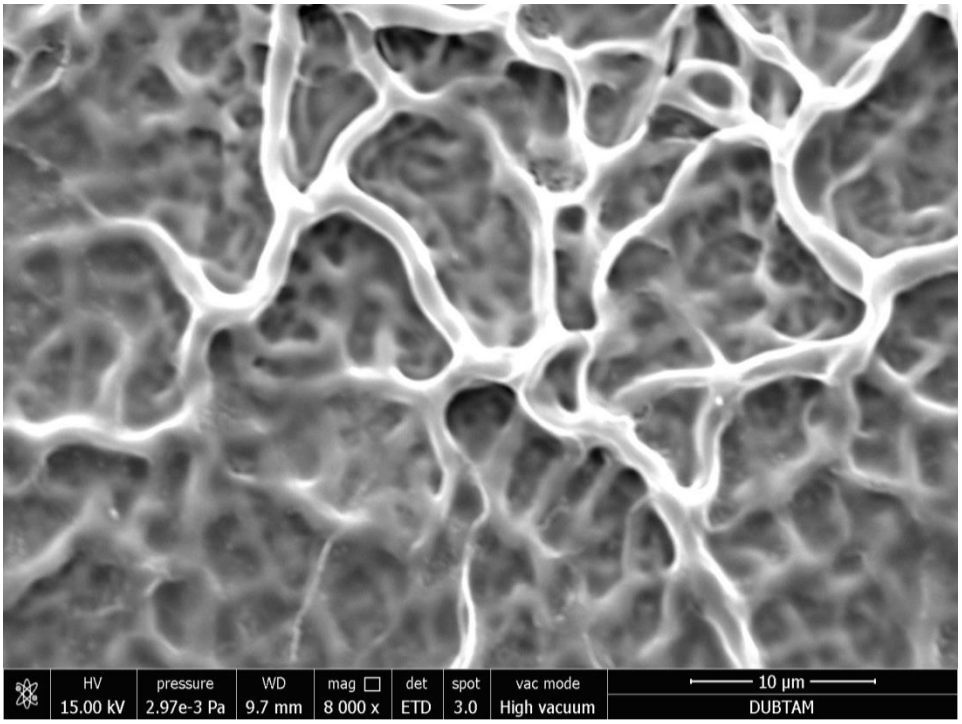
Şekil 4.22. 500CC320 örneğinin SEM görüntüsü



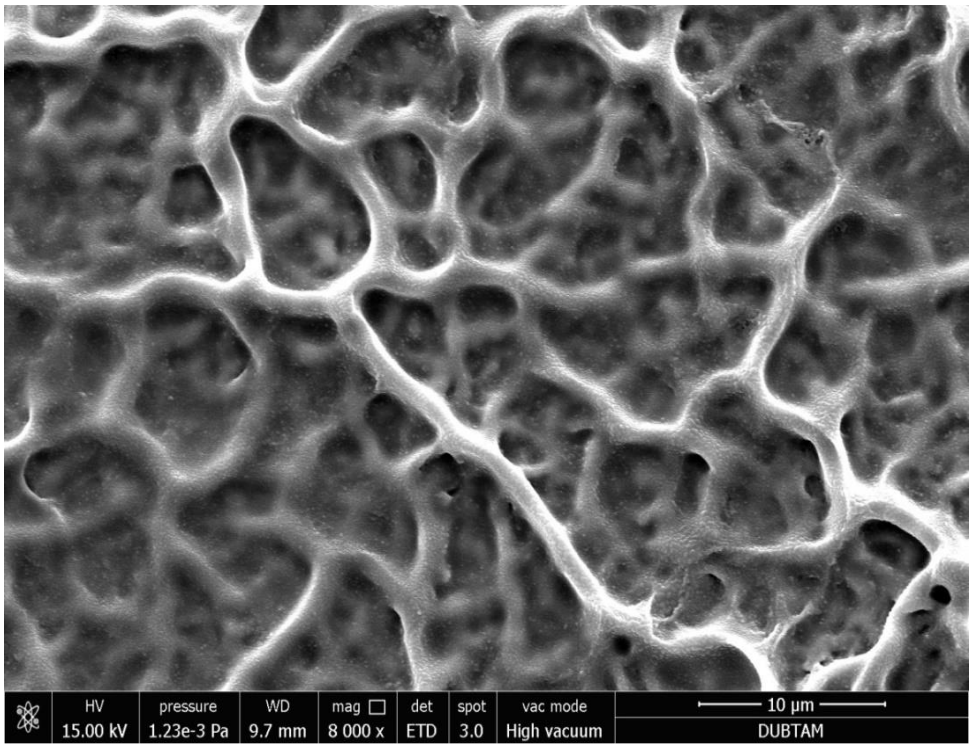
Şekil 4.23. CC360 örneğinin SEM görüntüsü



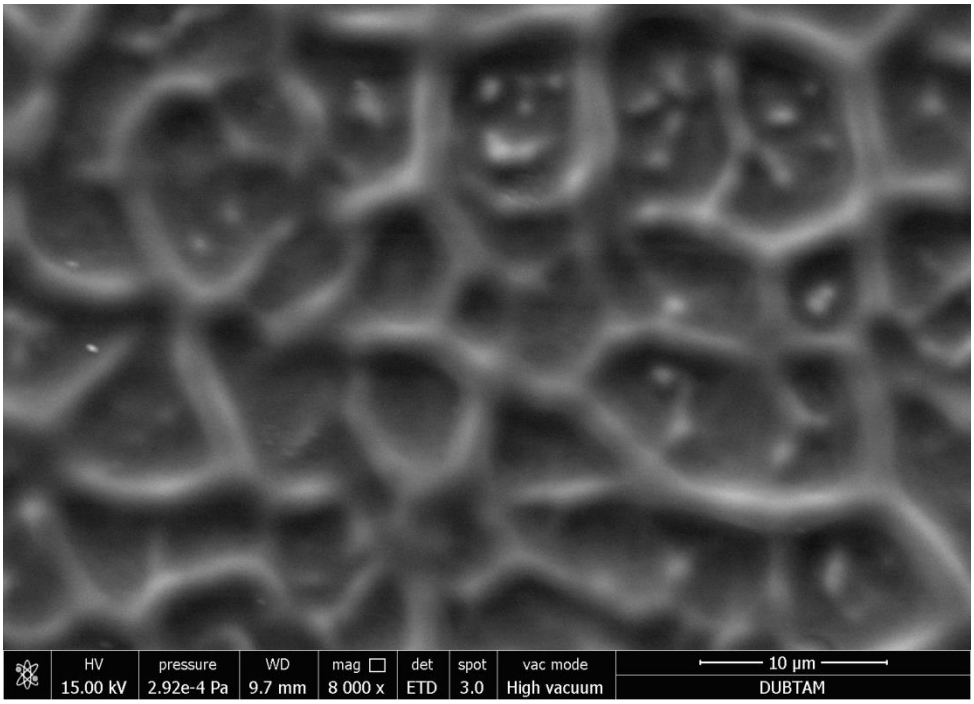
Şekil 4.24. 500CC360 örneğinin SEM görüntüsü



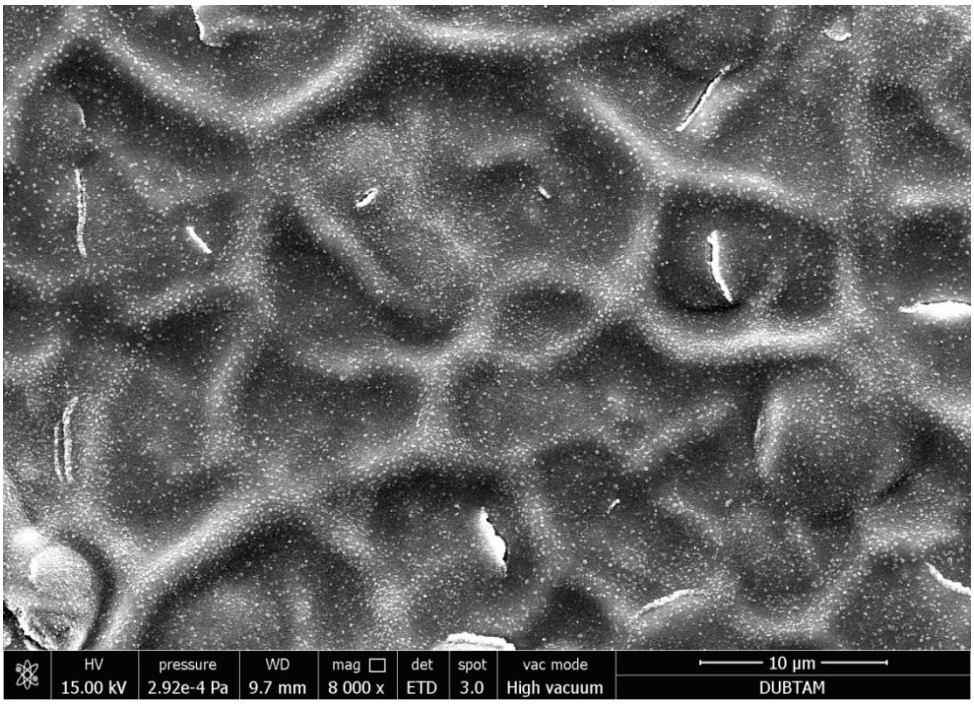
Şekil 4.25. CC400 örneğinin SEM görüntüsü



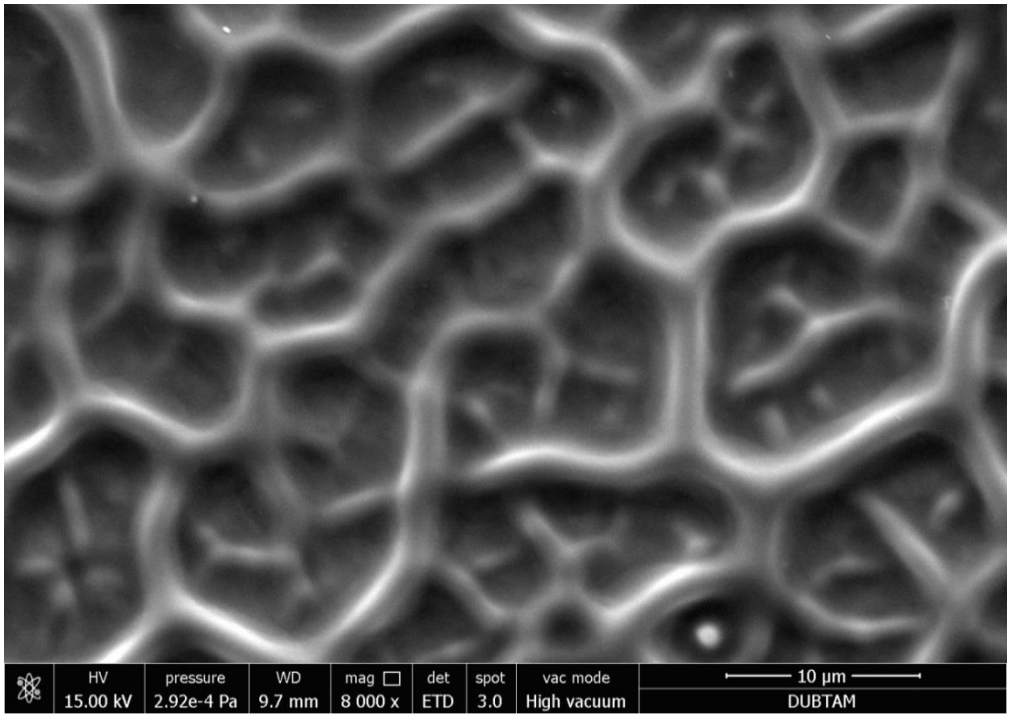
Şekil 4.26. 500CC400 örneğinin SEM görüntüsü



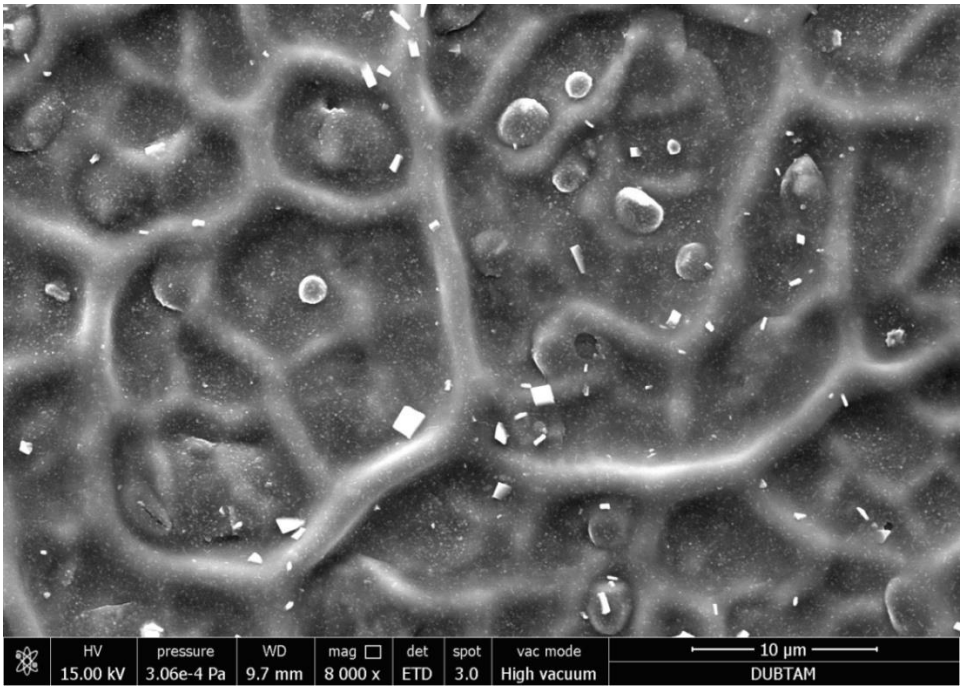
Şekil 4.27. CZ280 örneğinin SEM görüntüsü



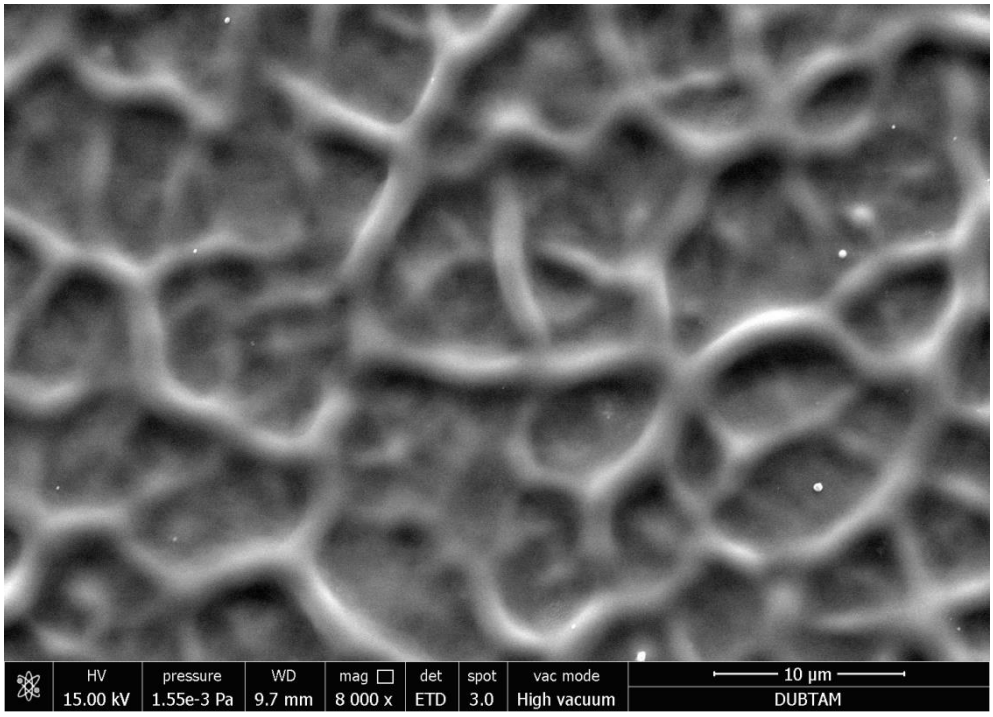
Şekil 4.28. 500CZ280 örneğinin SEM görüntüsü



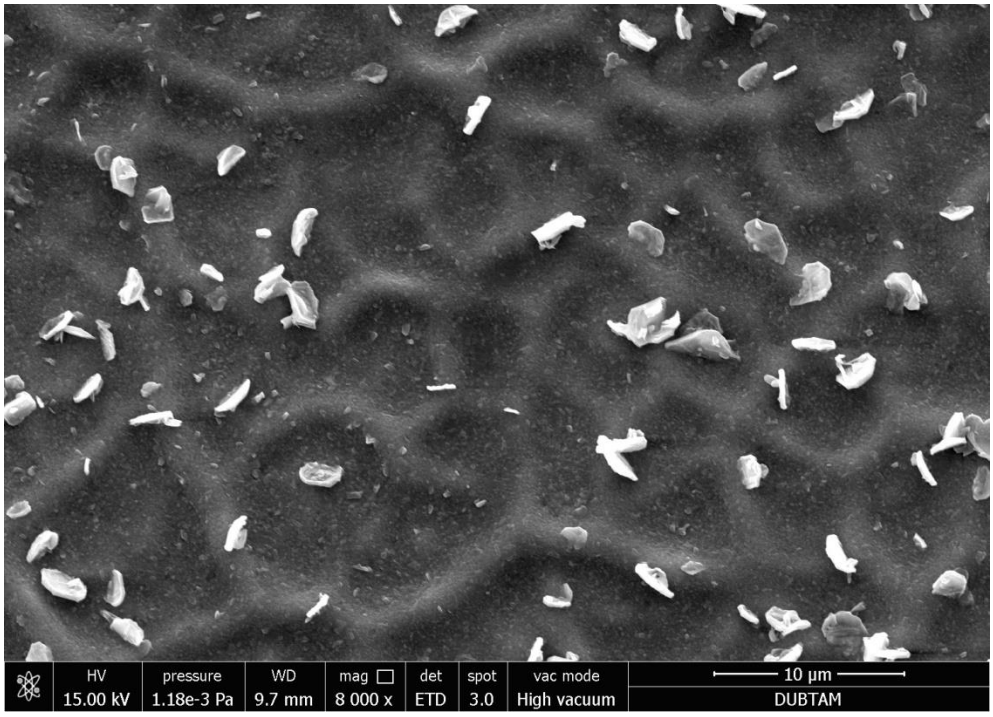
Şekil 4.29. CZ320 örneğinin SEM görüntüsü



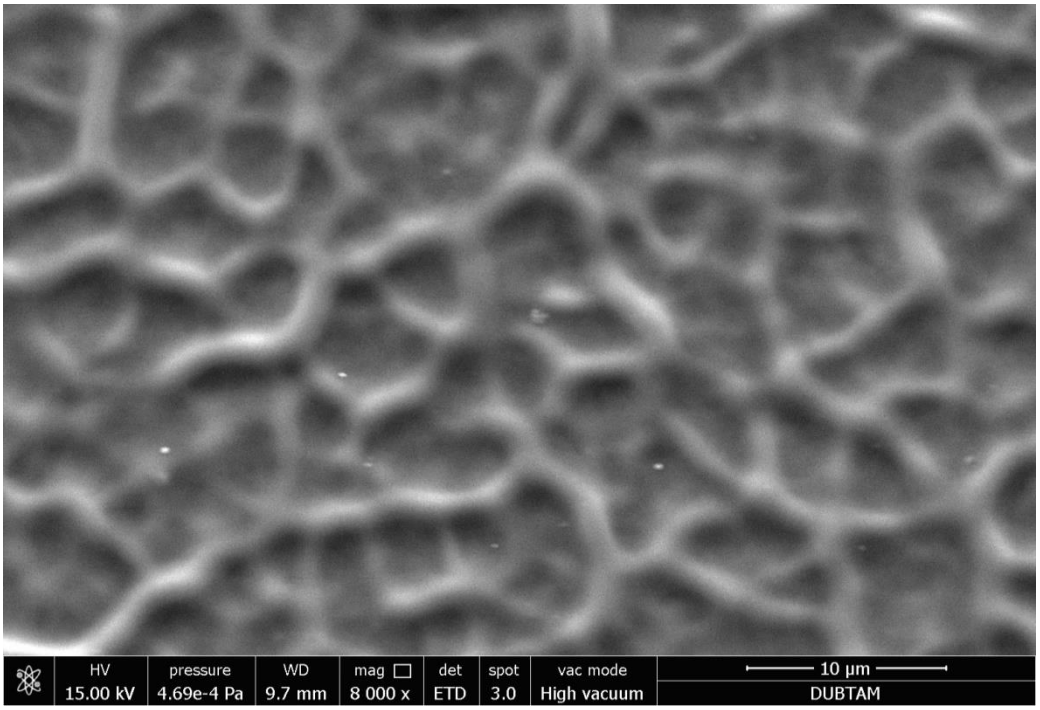
Şekil 4.30. 500CZ320 örneğinin SEM görüntüsü



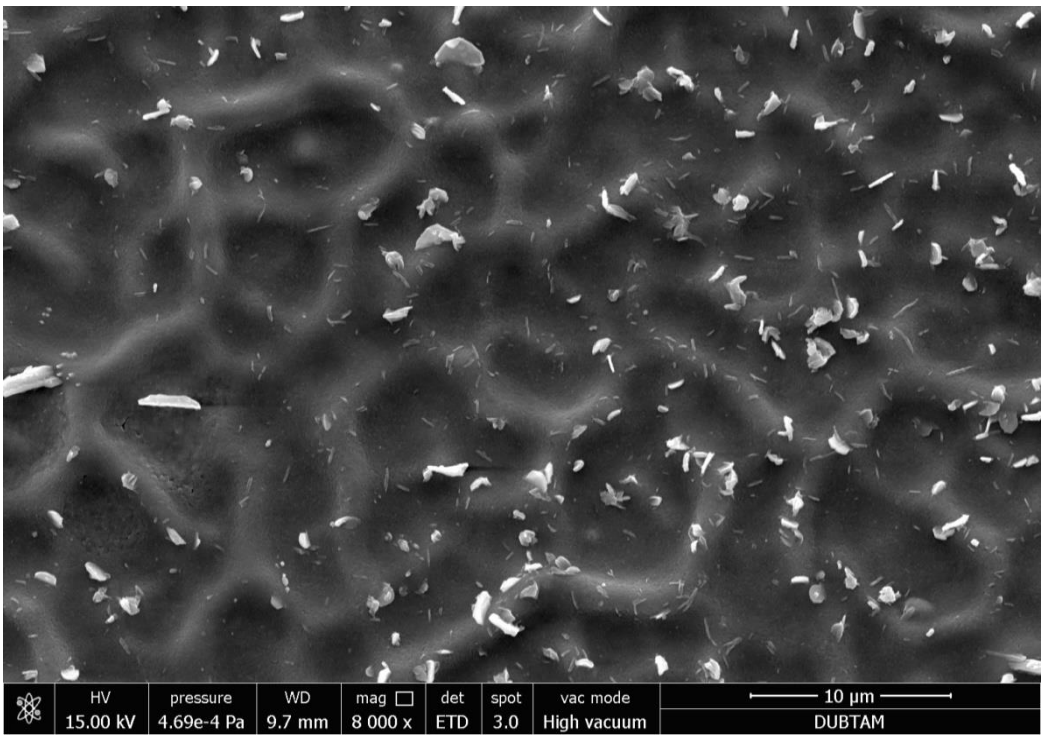
Şekil 4.31. CZ360 örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.32. 500CZ360 örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.33. CZ400 örneğinin SEM görüntüsü



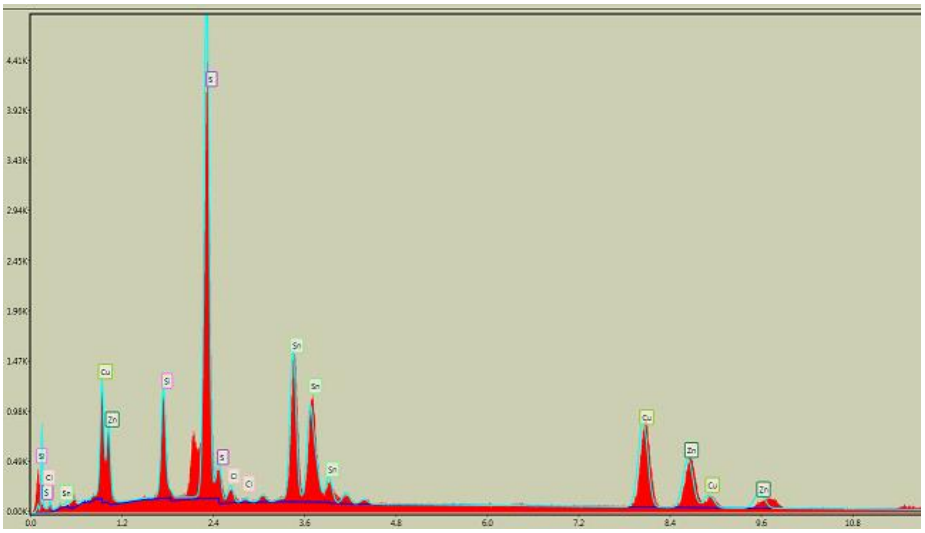
Şekil 4.34. 500CZ400 örneğinin SEM görüntüsü

4.2.4. Elementel Kompozisyon Analizi

Elementel analiz, yüksek vakumda EDS metoduyla 30 kV elektron bombardımanı altında yapıldı. Daha güvenli sonuçlar elde edebilmek için filmlerin yüzeyi çok ince bir altın tabakasıyla kaplandı. Daha uzun süre ölçüm alarak hata payı anlamalı düzeye çekildi. Yapılan analizlerde elementlerin atomik oranları yaklaşık olarak sitokiyometriktir (Cu:Zn:Sn:S) (2:1:1:4). H_2S ortamında tavlamanın da etkisiyle kükürt oranı bir miktar fazla görünmektedir. Film üretiminde kullanılan metal tuzları ile gelen klorun (Cl) tamamının uzaklaşmadığı bir miktarının (yaklaşık %5) yapıda kaldığı belirlenmiştir. Yapıdan uzaklaşmayan klor kristal yapıyı ve elektriksel özellikleri oldukça etkilemektedir. Tavlama sıcaklığının ve yapıya giren kükürtün etkisiyle bir miktar klor yapıdan uzaklaşsa da film üzerinde hala etkili olmaktadır.

Çizelge 4.1. 500CZ320 örneğinin elementlerin atomik oranları (yüzde olarak)

Element	Cu	Zn	Sn	S
500CZ280	18.37	11.00	12.32	58.30
500CZ320	17.36	11.29	12.95	58.40
500CZ360	17.49	11.40	12.84	58.28
500CZ400	17.38	11.86	12.38	58.39



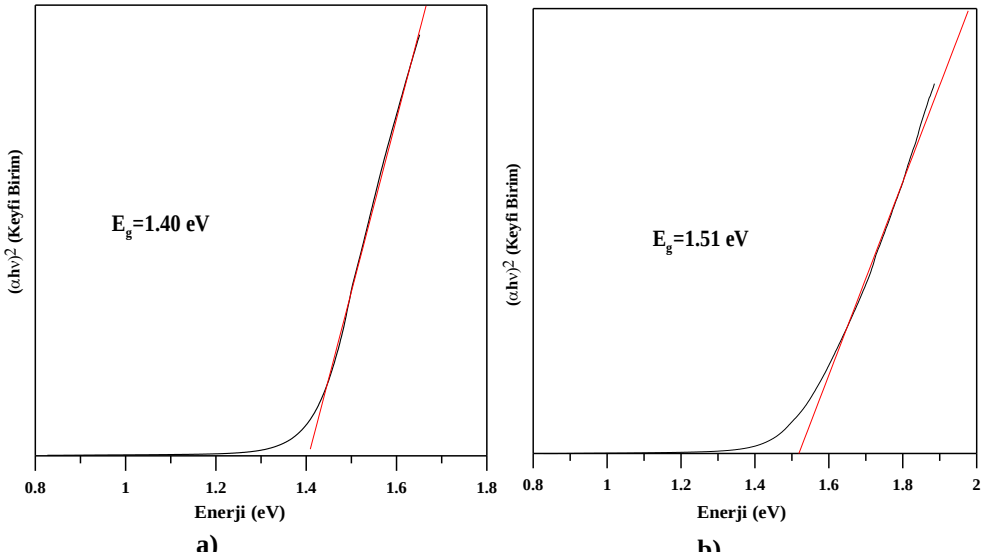
Şekil 4.35. 500 °C'de tavlanmış örneklerde EDS ölçümü

4.3. Optik Ölçümler

Soğurma ve geçirgenlik en önemli güneş pili parametrelerinden bir tanesidir. Üretilen filmlerin soğurma ve geçirgenlik ölçümleri, oda sıcaklığında ve 1500-300 nm aralığında 5 nm aralıklarda monokromatik ışık altında Shimadzu UV–3600 UV–VIS–NIR spektrofotometre cihazı ile ölçüldü.

4.3.1. CZTS ve CCTS Filmlerin Bant Aralıkları

Tavlanmış ve tavlanmamış filmlerin $(\alpha h\nu)^2$–hν grafiği çizildi ve soğurma kenarı dikkate alınarak lineer fit yapılarak bant aralıkları belirlendi ve çizelge 4.2 ve 4.3'de gösterildi. Filmlerin direkt bant aralıklı oldukları gözlendi ve CCTS örneklerde tavlama yapıldıktan sonra bant aralıklarının tavlanmamış örneklere göre arttığı gözlendi. Yaklaşık 1.38 ve 1.40 eV değerlerinin literatürde rapor edilenlerle uygunluk gösterdiği görüldü (Cui ve ark. 2012). Bant aralıkları CZTS örneklerde tavlanmamış örneklerin bant aralığı yaklaşık 1.50 eV iken, 400 °C'de H_2S gazı ortamında tavlanmış örneklerde 0.06 eV azalma gözlenmiştir. Tüm örneklerde 500 °C'de H_2S gazı ortamında tavlanmış örneklerin soğurma değerlerinde artış olduğu gözlendi.



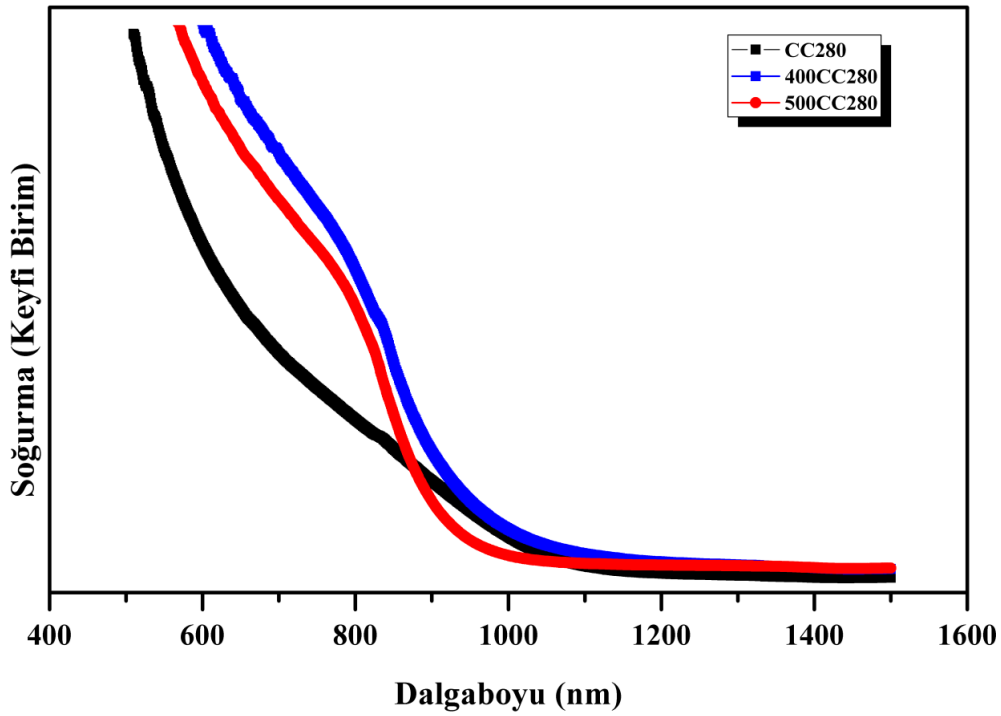
Şekil 4.36. a) 500CC280 örneğinin b) 500CZ280 örneğinin $(\alpha h\nu)^2$–hν grafiği

Çizelge 4.2. CCTS örneklerin bant aralıkları

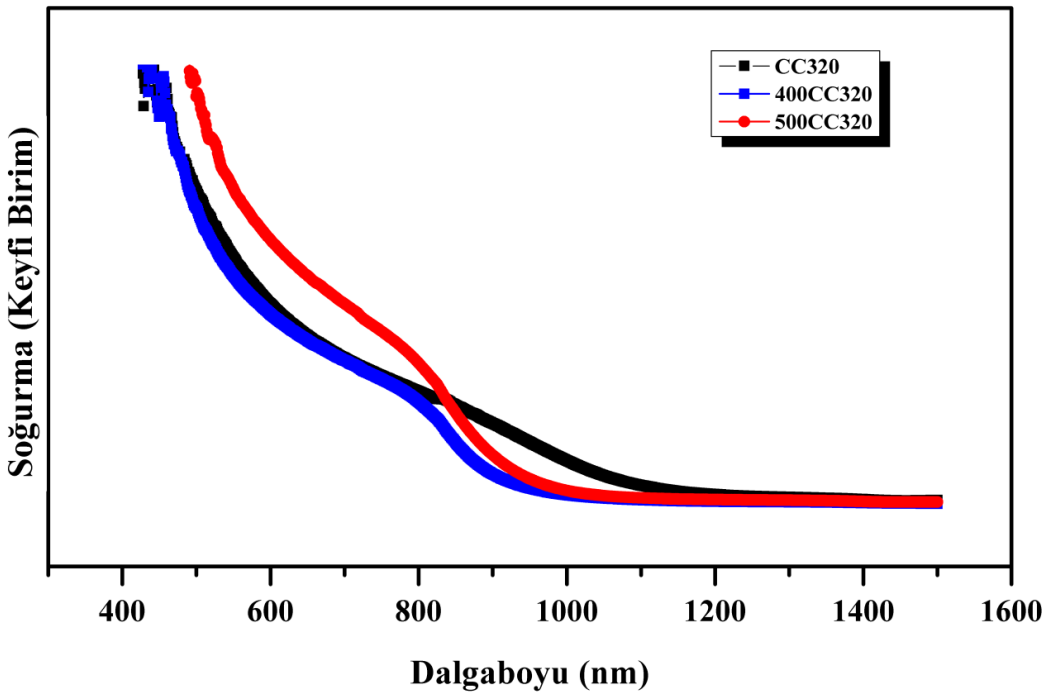
Büyütme Sıcaklığı	Tavlanmamış	400 °C'de tavlanmış	500 °C'de tavlanmış
280	1.32	1.38	1.40
320	1.25	1.39	1.39
360	1.28	1.40	1.39
400	1.25	1.40	1.38

Çizelge 4.3. CZTS örneklerin bant aralıkları

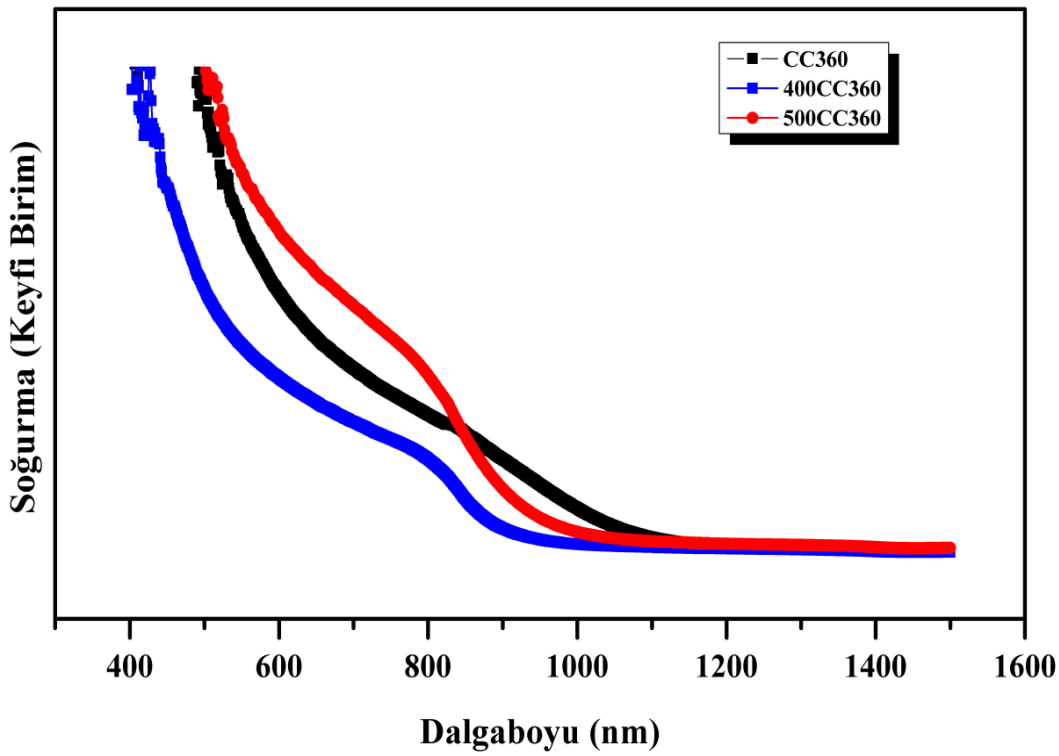
Büyütme Sıcaklığı	Tavlanmamış	400 °C'de tavlanmış	500 °C'de tavlanmış
280	1.49	1.43	1.51
320	1.51	1.46	1.55
360	1.55	1.46	1.54
400	1.51	1.50	1.55



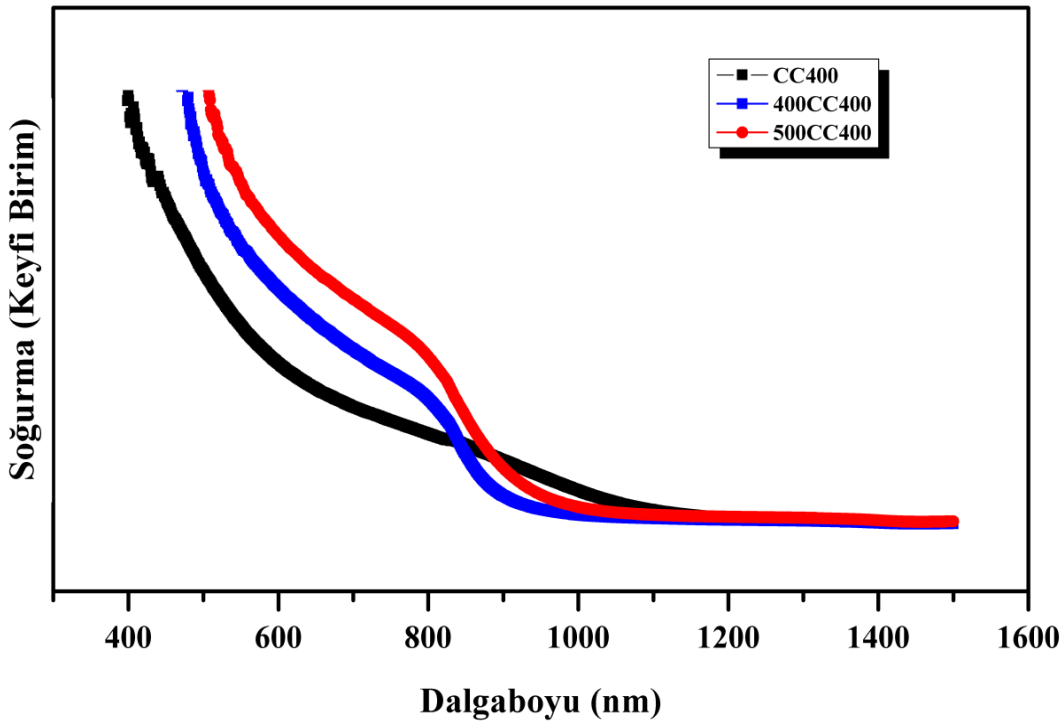
Şekil 4.37. CC280 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği



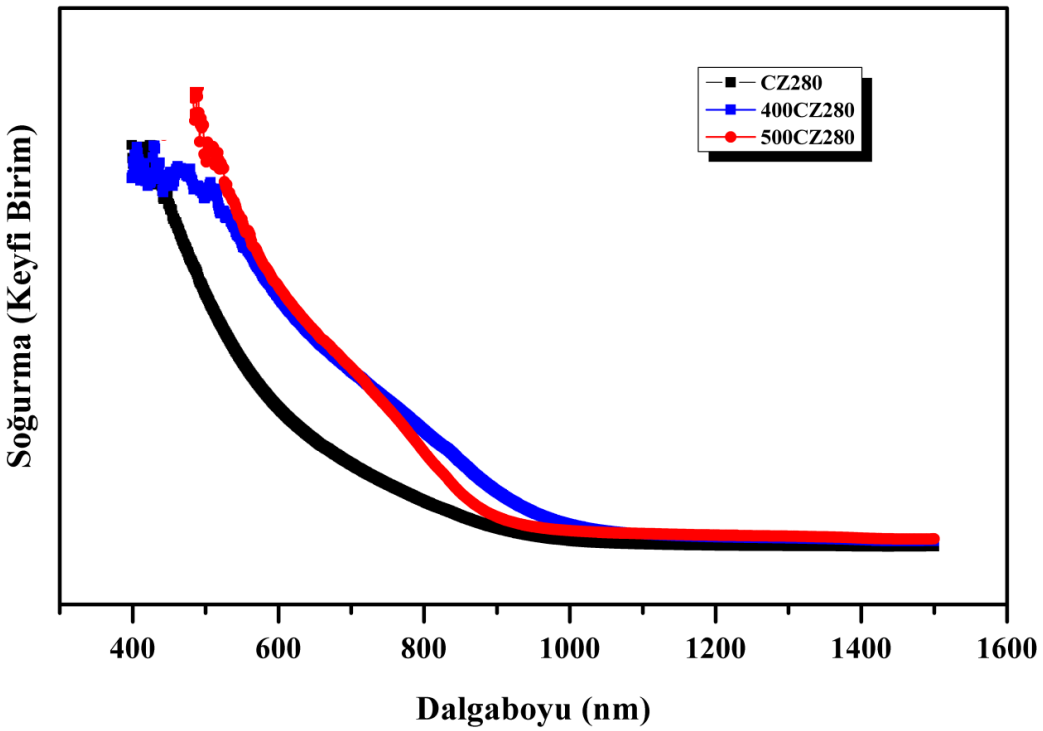
Şekil 4.38. CC320 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği



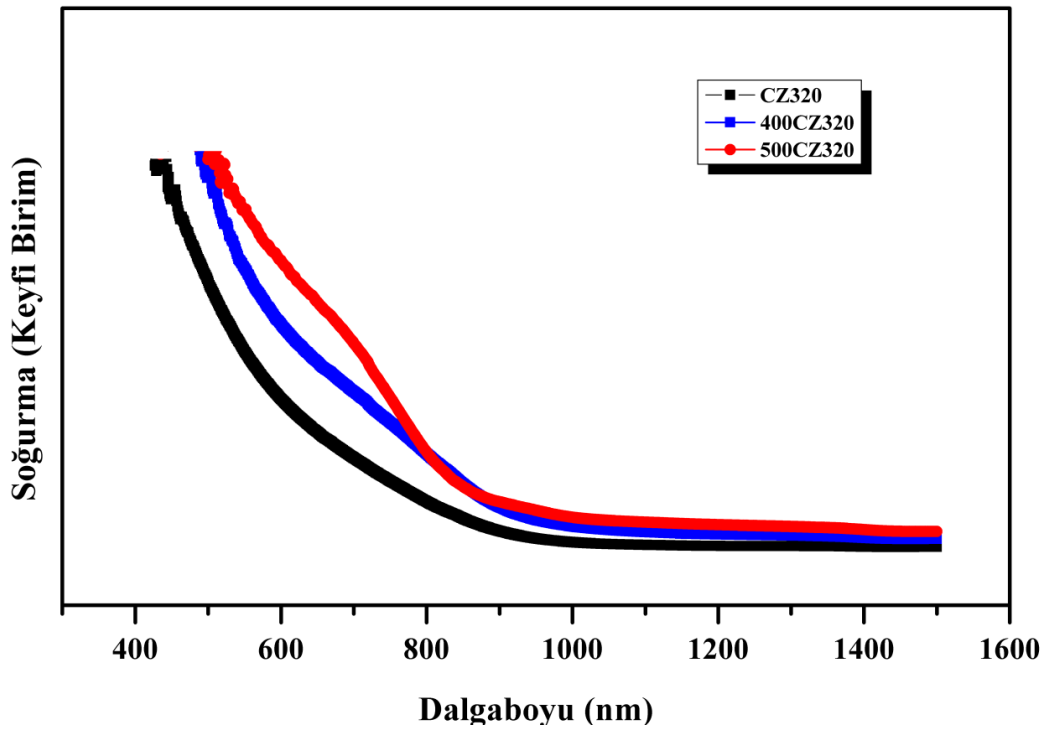
Şekil 4.39. CC360 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği



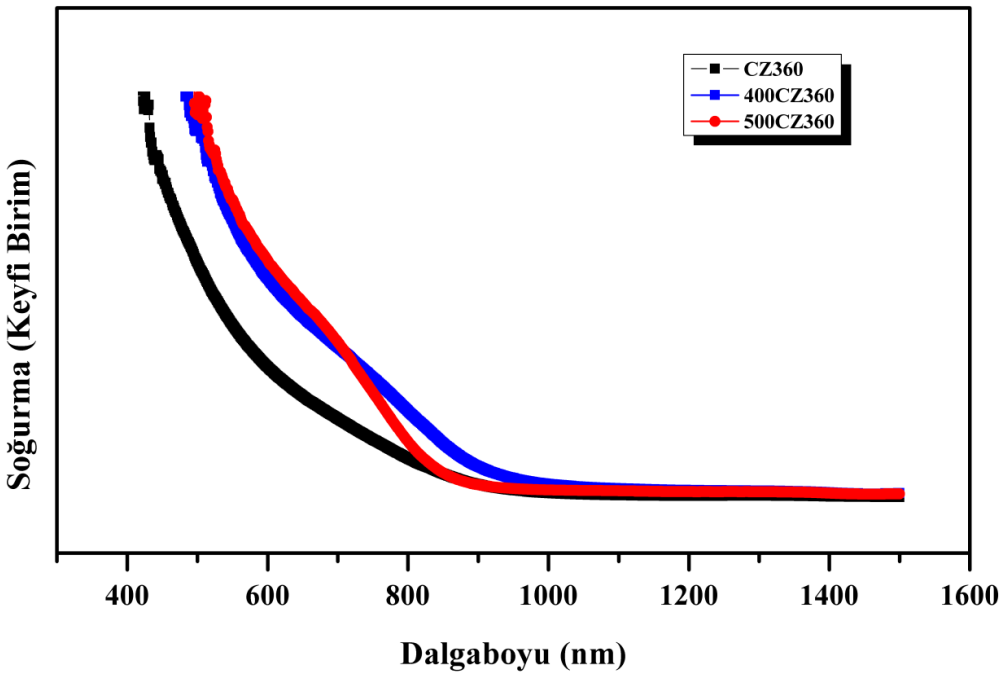
Şekil 4.40. CC400 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği



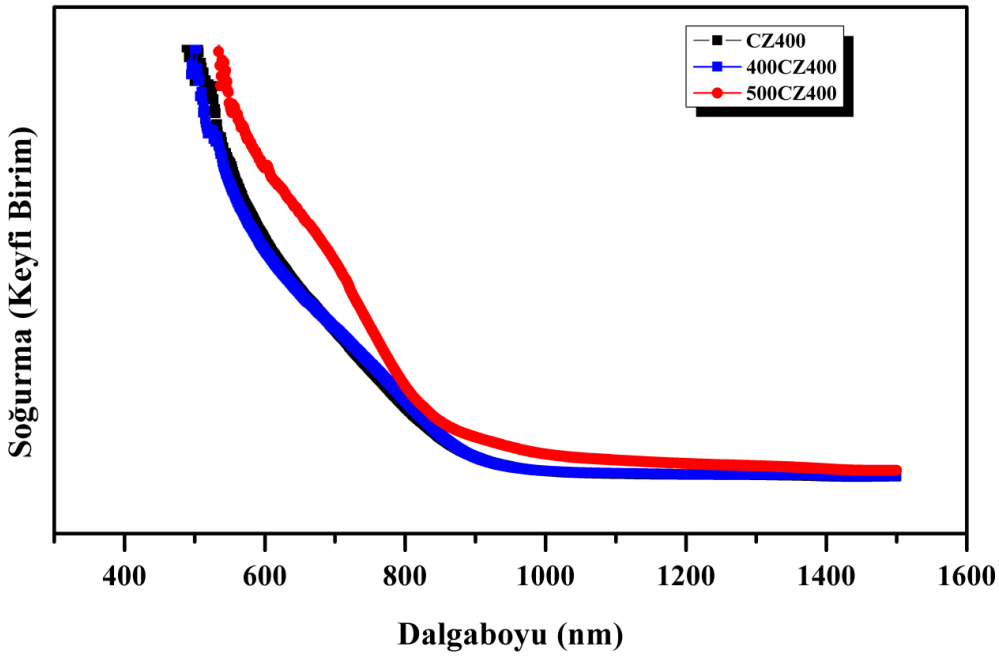
Şekil 4.41. CZ280 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği



Şekil 4.42. CZ320 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği



Şekil 4.43. CZ360 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği



Şekil 4.44. CZ400 tavlanmış ve tavlanmamış örneklerin soğurma-dalgaboyu grafiği

4.4. Elektriksel Ölçümler

Ultrasonik sprey piroliz yöntemiyle büyütülen filmlerin güneş pili üretiminde kullanılması için optik soğurma yanında elektriksel özelliklerinin de iyileştirilmiş olması gerekmektedir. Filmler büyütüldükten hemen sonra ve H_2S ortamında değişik sıcaklıklarda tavlandıktan sonra mobilite, özdirenç ve taşıyıcı yük yoğunlukları Ecopia HMS 3000 Hall Measurement System ile ölçüldü. Çizelge 4.4 ve çizelge 4.10 arasındaki tablolarda filmlerin elektriksel özellikleri verilmiştir. Tavlanmamış filmlerin, diğer bölümlerde açıklandığı gibi, elektriksel özellikleri oldukça zayıftır ve güneş pili uygulamasında kullanılmaları imkansızdır. Fakat tavlama işlemlerinden sonra elektriksel özellikler iyileştirilmiştir. Soğurucu tabakayı oluşturan ana elementler yanında fazla miktarda klorun iletkenlik, mobilite ve taşıyıcı yük yoğunluğunu oldukça etkilediği düşünülmektedir. Tavlama ile yapının kristalliği ve dolayısıyla elektriksel özellikleri iyileştirilmiştir. İletkenlik için ideal tavlama sıcaklığının 500°C olduğu belirlendi.



Şekil 4.45. Ecopia HMS 3000 Hall etkisi ölçüm sistemi

Çizelge 4.4. Tavlanmamış CCTS filmlerin elektriksel özellikleri

Örnek Adı	**İletkenlik Tipi**	**Taşıyıcı yük yoğunluğu** ($\times 10^{13}$ cm^{-3})	**Mobilite** ($\times 10^{1}$ cm^2/Vs)	**Özdirenç** ($\times 10^{3}$ Ωcm)
CC280	P	5.59	5.11	2.18
CC320	P	15.47	1.49	2.70
CC360		Ölçülemedi		
CC400		Ölçülemedi		

Çizelge 4.5. 400°C de H_2S ortamında tavlanmış CCTS filmlerin elektriksel özellikleri

Örnek Adı	**İletkenlik Tipi**	**Taşıyıcı yük yoğunluğu** ($\times 10^{17}$ cm^{-3})	**Mobilite** ($\times 10^{-1}$ cm^2/Vs)	**Özdirenç** ($\times 10^{2}$ Ωcm)
400CC280	P	1.04	1.49	3.98
400CC320		Ölçülemedi		
400CC360		Ölçülemedi		
400CC400		Ölçülemedi		

Çizelge 4.6. 500°C de H_2S ortamında tavlanmış CCTS filmlerin elektriksel özellikleri

Örnek Adı	**İletkenlik Tipi**	**Taşıyıcı yük yoğunluğu** ($\times 10^{17}$ cm^{-3})	**Mobilite** ($\times 10^{-1}$ cm^2/Vs)	**Özdirenç** ($\times 10^{2}$ Ωcm)
500CC280	P	3.23	5.74	1.02
500CC320	P	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
500CC360	P	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi
500CC400	P	Ölçülemedi	Ölçülemedi	Ölçülemedi

Çizelge 4.7. Tavlanmamış CZTS filmlerin elektriksel özellikleri

Örnek Adı	**İletkenlik Tipi**	**Taşıyıcı yük yoğunluğu** ($\times 10^{18}$ cm^{-3})	**Mobilite** ($\times 10^{1}$ cm^2/Vs)	**Özdirenç** ($\times 10^{-3}$ Ωcm)
CZ280				
CZ320		Ölçülemedi		
CZ360				
CZ400				

Çizelge 4.8. 400°C de H_2S ortamında tavlanmış CZTS filmlerin elektriksel özellikleri

Örnek Adı	**İletkenlik Tipi**	**Taşıyıcı yük yoğunluğu** ($\times 10^{14}$ cm^{-3})	**Mobilite** ($\times 10^{1}$ cm^2/Vs)	**Özdirenç** ($\times 10^{3}$ Ωcm)
400CZ280	P	3.26	1.68	1.13
400CZ320	P	0.75	1.91	4.34
400CZ360		Ölçülemedi		
400CZ400		Ölçülemedi		

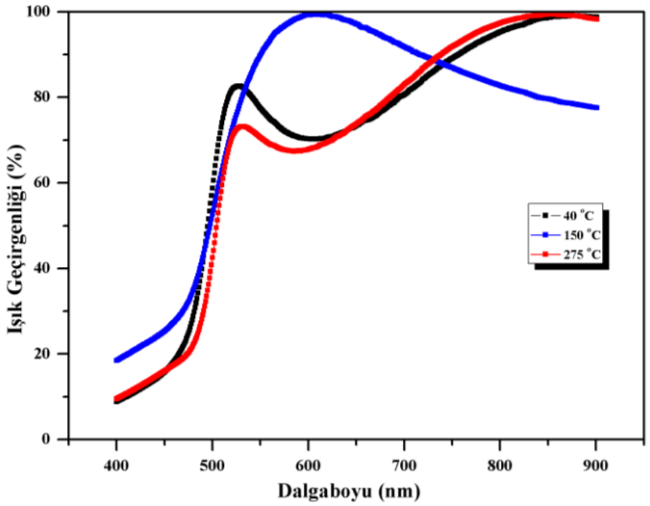
Çizelge 4.9. 500°C de H_2S ortamında tavlanmış CZTS filmlerin elektriksel özellikleri

Örnek Adı	**İletkenlik Tipi**	**Taşıyıcı yük yoğunluğu** ($\times 10^{15}$ cm^{-3})	**Mobilite** (cm^2/Vs)	**Özdirenç** ($\times 10^{3}$ Ωcm)
500CZ280	P	10.06	0.51	1.14
500CZ320	P	0.67	6.14	1.51
500CZ360	P	3.09	1.47	1.36
500CZ400	P	1.90	1.41	2.30

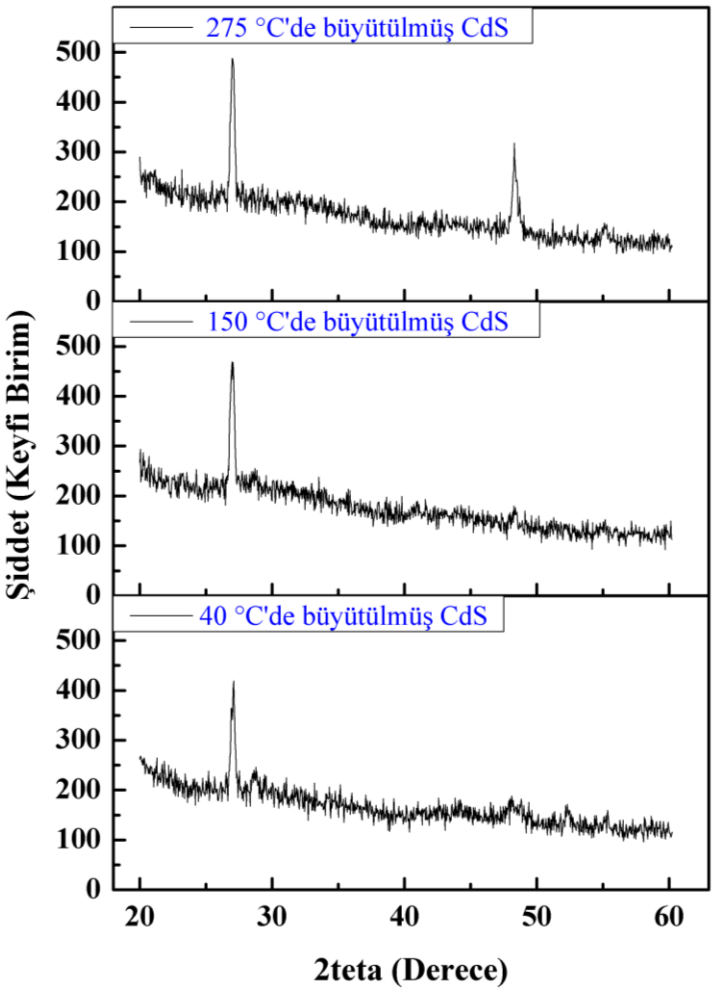
4.5. p-n Katmanların Optimizasyonu ve Güneş Pili Uygulaması

Kristal yapı özellikleri, yüzey özellikleri ve serbest yük taşıyıcı yoğunluğu dikkate alınarak 500CC280 örneği kullanılarak güneş pili yapıldı. Güneş pili üretimine cam üzerine molibdenin saçtırma tekniğiyle kaplanmasıyla başlandı. Saçtırma tekniği tekrarlanabilir, yüksek kalitede, düşük sıcaklıkta üretilen ve kalınlığı kontrol edilebilir filmler oluşturulmasında sık kullanılan bir film büyütme tekniğidir ve elli yıldan fazladır etkili biçimde kaliteli filmler üretilmesinde yaygın olarak kullanılır. Aynı zamanda buharlaştırılması zor olan sert malzemelerin kaplama malzemesi olarak kullanılmasına imkân tanır. Bu çalışmada da erime noktası oldukça yüksek olan molibden elementinin (2623 °C) kaplanmasında bu teknik kullanıldı.

Yüzeyindeki organik kirlilik ve diğer iyon ya da metal kirliliğinden RCA1 prosesiyle temizlenen cam altlıklar saçtırma kaplama sistemi içine yerleştirildi. 5×10^{-6} Torr taban basıncına ulaşıldıktan sonra yüksek saflıkta argon gazı vakum odasına verildi. 7 mTorr basınçta yüksek saflıktaki Mo hedefe 100W RF güç uygulandı. Yaklaşık bir saat saçtırma yapıldıktan sonra basınç değeri 3 mTorr'a ve RF güç 150 W'a çıkarıldı ve bir saat süreyle saçtırmaya devam edildi. Yaklaşık 1 μm kalınlığında yüksek iletkenlikteki Mo tabakası büyütüldü. Ardından yüksek saflıkta, 50 mm çapında CdS hedef kullanılarak CdS tabakanın optimizasyonuna başlandı. 40 W RF güç uygulanarak değişik sıcaklıklarda CdS filmi saçtırma yöntemiyle 40, 150 ve 275 °C alttaş sıcaklıklarında büyütüldü. 1 saat süreyle 40 W, 150 °C şartlarında üretilen filmin kalınlığı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizinde 600 nm olarak belirlendi. Atomik kuvvet mikroskobu ile yapılan yüzey analizinde filmin oldukça homojen ve pürüzsüz olduğu ve sıcaklık arttıkça yüzey pürüzlülüğünün 1.98 nm den 3.95 nm'ye çıktığı görüldü. XRD ile yapı analizi yapıldığında tüm filmlerde (002) yönelimine karşılık gelen yansımalar varken 275 °C'de ilaveten (103) yöneliminin yansıması görülmüştür (Bkz. Şekil 4.47). Alttaş sıcaklığı arttıkça piklerin şiddetinin arttığı gözlendi. Filmlerin ışık geçirgenlikleri UV-VIS spektrofotometresi ile ölçüldü. Şekil 4.46 de gösterildiği gibi 150 °C'de üretilen filmin görünür bölgede ışık geçirgenliği en yüksektir. Yeryüzüne gelen güneş ışığında ışık şiddeti en fazla olan 550 nm dalgaboylu ışığı %100'e yakın oranda geçirmektedir. Kristal özellikleri ve ışık geçirgenlikleri dikkate alınarak CdS için 150 °C büyütme sıcaklığı olarak seçilmiştir.



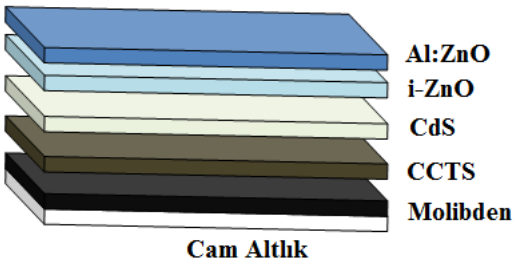
Şekil 4.46. Çeşitli sıcaklıklarda üretilen CdS filmlerin ışık geçirgenlikleri



Şekil 4.47. Çeşitli sıcaklıklarda üretilen CdS filmlerin XRD deseni

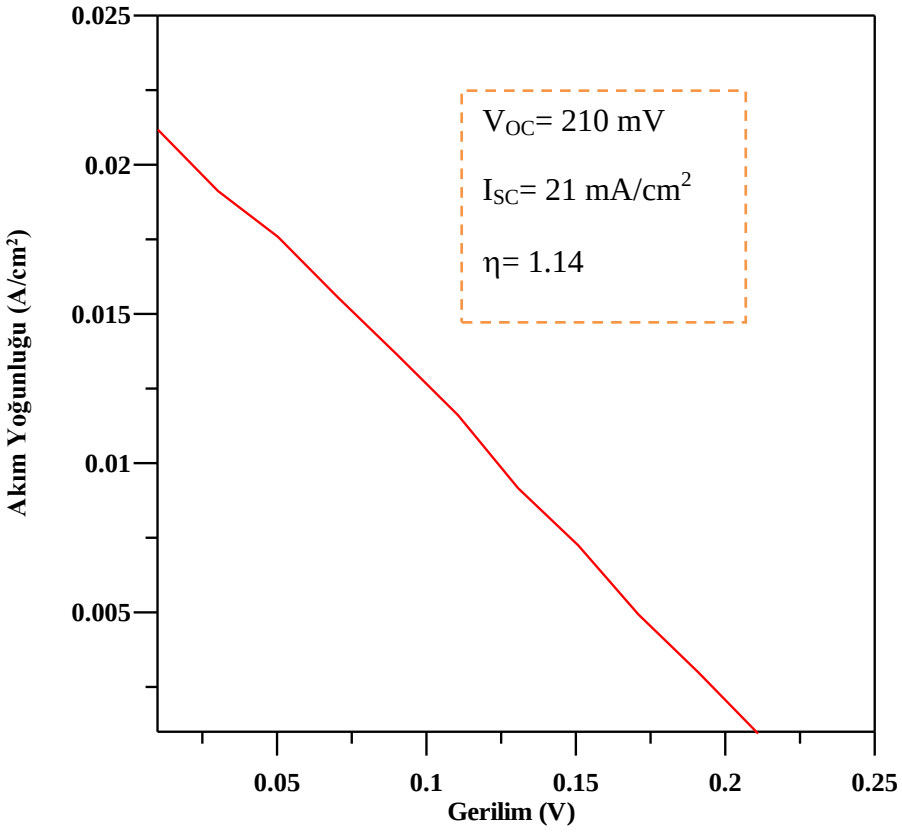
ZnO filmin optimizasyonu için değişik güç değerlerinde büyütme yapıldı. ZnO film üretimi için %99.99 saflıkta ZnO hedef kullanıldı. Yüksek saflıkta argon gazı plazma gazı olarak kullanıldı. Oda sıcaklığında 40 W RF güç uygulanarak 1 saat süreyle film üretilerek kalınlık optimizasyonu sağlandı. XRD analizinde ZnO filmin (002) yöneliminde tek kristal, wurtzite yapıda olduğu görüldü. SEM ile kesitten yapılan ölçümde film kalınlığı 100 nm ölçüldü. Şeffaf iletken oksitler içinde %2 Al katkılı ZnO (AZO) güneş pilleri, OLED ve elektrooptik cihazlarda elektrot ya da akım toplayıcı katman olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında büyütülen AZO filmlerin özdirenç değerleri 3.36×10^{-4} Ωcm mertebesinde olup güneş pili uygulaması için uygundur.

Güneş pili üretiminde molibden kaplı cam üzerine yaklaşık 1.5 µm CCTS filmi 280 °C de azot ortamında kaplandı. 500 °C kükürtleme işleminden sonra yapı saçtırma cihazına alındı. Vakum ortamı bozulmadan sırasıyla 150 °C'de 60 nm kalınlığında CdS, 100 nm kalınlığında ZnO ve 300 nm kalınlığında AZO tabakaları sırasıyla büyütülerek katmanlar oluşturuldu. Yüzeyden akım toplayabilmek amacıyla gölge maske kullanılarak yüksek saflıkta gümüş buharlaştırıldı.



Şekil 4.48. Güneş pili yapısı

Şekil 4.31 de 0.30 cm^2 alanlı güneş pilinin akım-gerilim karakteristiği görülmektedir. Kısa devre akımı 22 mA/cm^2 ve açık devre gerilimi 210 mV olarak ölçülmüştür. Bunlara göre güneş pilinden elde edilen verim %1.14 olarak ölçülmüştür. Güneş pili verimini etkileyen birçok faktör vardır. Çalışmamızda verimi etkileyen faktörlerden en önemlisi üretim koşulları ve p-n eklem oluşturan katmanların kalınlık ve büyütme sıcaklıklarıdır. Açık devre gerilimi arttırılırsa verim değerinin daha yukarılara çıkabileceğini düşünmekteyiz. Literatürde verilen verim değerlerinin sprey piroliz yöntemiyle gözle görülür şekilde arttırılabileceği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.49. Güneş pili aydınlık akım-gerilim grafiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar ve yıllara göre artan petrol fiyatları nedeniyle çevreye zarar vermeyen, ucuz ve yenilenebilen enerji türlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu enerjilerin elektrik enerjisine çevrimi mevcut haliyle kısmen yüksek olsa da bu yönde yapılan araştırmalar her yıl daha da artmakta ve hem devletler hem de özel sektör yatırım yapmaya devam etmektedir.

Bir saatte güneşten dünyaya gelen enerji miktarı (4.3×10^{20} J) tüm gezegende bir yılda tüketilen enerji miktarından (4.1×10^{20} J) fazladır. Fakat bu enerjinin depolaması en zor enerji türü olan elektrik enerjisine çevrimi uzmanlık isteyen bir alandır. Güç çevrim oranı yüksek ve ucuz malzemeden yapılmış güneş hücreleri bu çalışmanın ana motivasyonudur.

Bu tezde güneş pili uygulamalarında kullanmak amacıyla, cam altlıklar üzerine CZTS ve CCTS ince filmler değişik sıcaklıklarda büyütüldü. Film özelliklerine alttaş sıcaklığının etkisi gözlendi. Film büyütme işleminde maliyeti oldukça düşüren ultrasonik sprey piroliz sistemi kullanıldı. Film özelliklerinin iyileştirilmesi ve güneş pili üretimi için uygun hale getirilmesi amacıyla filmler H_2S ortamında tavlandı. Tavlama işlemi iki farklı sıcaklık değerinde tekrarlanarak optimum koşullar belirlendi.

Filmlerin yapısı X ışını kırınım deseninden tayin edildi. Yapının literatürle uyumlu olduğu ve tavlama işleminden sonra filmlerin belirgin bir şekilde kristalliğinin arttığı görüldü. X ışını kırınım deseni kesterite yapıya çok yakın olan bazı Cu-Sn, Cu-Sn-S ve Cu-Zn bileşiklerinin X ışını kırınımı yoluyla tespit edilemediğinden numunelere zarar vermeyen Raman spektroskopisi kullanıldı. Raman ölçümleri sonucunda CCTS örneklerde ikincil fazlara rastlanmazken CZTS filmlerde Cu_2SnS_3 fazı gözlemlenmiştir. Sitokiyometri değiştirilerek ve/veya tavlama yöntemindeki aksaklıklar giderilerek ikincil fazların oluşumunun engellenebileceğini ve bunun için tavlama için hızlı termal tavlama (Rapid Thermal Annealing) işleminin daha uygun olduğunu düşünmekteyiz. Güneş pili parametrelerinin başında yer alan optik bant aralığı filmlerin soğurma özelliklerinden tayin edildi. Buna göre hesaplanan bant aralıkları CCTS örneklerde tavlama yapıldıktan sonra bant aralıklarının tavlanmamış örneklere göre arttığı gözlendi. Yaklaşık 1.38 ve 1.40 eV değerlerinin literatürde rapor edilenlerle uygunluk gösterdiği görüldü. Bant aralıkları CZTS örneklerde tavlanmamış örneklerin bant aralığı yaklaşık 1.50 eV iken, 400 °C'de H_2S gazı ortamında tavlanmış örneklerde

0.06 eV azalma gözlenmiştir. Tüm örneklerde 500 °C'de H_2S gazı ortamında tavlanmış örneklerin soğurma değerlerinde artış olduğu gözlendi. Yapıdaki elementlerin yüzde oranları belirlenmiştir. EDS ölçümleri sonucunda yapıdaki kükürt oranının başlangıçtaki miktardan fazla olmasını tavlamanın H_2S ortamında yapılmasından kaynaklandığı söylenebilir. Başlangıçta seçilen kükürt miktarının azaltılarak oranların yakalanacağı açıktır. Elektriksel özellikler karanlık ortamda Hall etkisi ölçüm sistemiyle belirlendi. Tavlanmamış filmlerin elektriksel özellikleri yapısal ölçüm sonuçlarıyla uyumlu bir şekilde güneş pili uygulaması için yetersiz olduğu görüldü. Tavlama işlemlerinden sonra iletkenlik, mobilite ve serbest yük yoğunluğu ölçülebilecek (Hall etkisi cihazının ölçüm sınırlarında) değerlere yükselmiştir. Çalışma sonucunda tavlama işleminin film kalitesini arttırdığı ve ideal bir soğurucu elde etmek için gerekli parametreleri belirlemiş olduk. Elektron mikroskobu ile yüzey görüntülemesi yapıldı ve filmlerin her noktasında aynı homojen yapıya sahip olduğu gözlendi. Ayrıca, filmlerde yüksek sıcaklıkta tavlamadan kaynaklanan yüzey bozulmaları, çatlaklar ve deliklerin olmadığı gözlendi.

Kristal yapı özellikleri ve serbest yük taşıyıcı yoğunluğu dikkate alınarak 500CC280 örneği kullanılarak güneş pili yapıldı. Kısa devre akımı 22 mA/cm^2 ve açık devre gerilimi 210 mV olarak ölçülmüştür. Bunlara göre güneş pilinden elde edilen verim %1.14 olarak ölçülmüştür. Literatürde verilen verim değerlerinin sprey piroliz yöntemiyle gözle görülür şekilde arttırılabileceği açıkça görülmektedir.

Bu tez çalışmasında yerkürede bolca bulunan elementlerden ucuz fakat etkili üretim yöntemleriyle soğurucu tabaka üretimi gerçekleştirilmiştir. Göreceli olarak ulaşılan düşük verim değerleri uzun vadede değişik üretim aşamaları uygulanarak arttırılarak geniş alanda yüksek verimli maliyeti düşük güneş pilleri üretilmesi planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

A. Goetzberger, V.U. Hoffmann. 2005. Photovoltaic Solar Energy Generation, Springer

A.V. Moholkar, S.S. Shinde, G.L. Agawane, S.H. Jo, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim. 2012. Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency. **Journal of Alloys and Compounds**. 544: 145–151

Adam Ginsburg, David A. Keller, Hannah-Noa Barad, Kevin Rietwyk, Yaniv Bouhadana, Assaf Anderson, Arie Zaban. 2016. One-step synthesis of crystalline Mn_2O_3 thin film by ultrasonic spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, 615: 261–26

Ahmet Tombak, Yusuf Selim Ocak, Mustafa Fatih Genişel, Tahsin Kilicoglu. 2014. Electrical and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 grown by a thermal co-evaporation method and its diode application. **Materials Science in Semiconductor Processing**. 28: 98-102

Akan, T., 2003. Termiyonik vakum ark (TVA)'nın temel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir

Ali Abu Odeh, Y. Al-Douri, R.M. Ayub, A.S. Ibraheam. 2016. Ultrasonic effect on optical, structural, topographical and morphological studies of Cu_2CdSnS_4 quaternary alloy nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**. 686: 883–895

Amin Emrani, Parag Vasekar, Charles R. Westgate. 2013. Effects of sulfurization temperature on CZTS thin film solar cell performances. **Solar Energy**. 98 (Part C): 335–340

Becquerel AE, 1839. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. **Comt Rend. Academie d. Sciences**. 9: 561-567

Brian R. Saunders, Michael L. Turner. 2008. Nanoparticle–polymer photovoltaic cells. **Advances in Colloid and Interface Science**. 138(1): 1–23

Bunshah, R. F., 2001. Handbook of Hard Coatings, Published in the United States of America by Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC Norwich,NewYork, U.S.A. , p.549

C. An, H.M. Lu, X. Chen. 2012. **Tms 2012 141st Annual Meeting & Exhibition - Supplemental Proceedings**, **Vol 1: Materials Processing and Interfaces**, 625-632.

Campbell, D. S., 1978. Active and passive thin films devices, Academic press, London, chapt.2.

Chao Li, Meng Cao, Jian Huang, Lin Jun Wang, Yue Shen. 2015. Facile synthesis of ultra-long Cu_2CdSnS_4 nanowires with wurtzite-derived structure. **Materials Letters**. 140: 170–173

Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.L. 1954. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **J. Appl. Phys**. 25: 676

Claudia Malerba, Francesco Biccari, Cristy Leonor Azanza Ricardo, Matteo Valentinie, Rosa Chierchia, Melanie Müller, Antonino Santoni, Emilia Esposito, Pietro Mangiapane, Paolo Scardi, Alberto Mittiga. 2014. CZTS stoichiometry effects on the band gap energy. **Journal of Alloys and Compounds**. 582: 528–534

Cui Y, Wang G, Pan D. 2012. Synthesis and photoresponse of novel Cu_2CdSnS_4 semiconductor nanorods. **Journal of Materials Chemistry**. 22(25):12471-12473.

Cusano D.A. 1963. CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II–VI compounds. **Solid-State Electronics**. 6: 217

Dae Soo Jung, Seung Bin Park, Yun Chan Kang. 2010. Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application. **Korean J. Chem. Eng.**, 27(6): 1621-1645

Dimmler B, Schock H.W. 1996. Scaling-up of CIS technology for thin-film solar modules. **Progr. Photovolt. Res. Appl**. 4: 425–433

Elisabetta Arca, Karsten Fleischer, Igor Shvets. 2014. Tuning the crystallographic, morphological, optical and electrical properties of ZnO:Al grown by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**. 555: 9–12

Fella, C.M., Ilari, G., Uhl, A.R., Romanyuk, Y.E., Seyrling, S., Chirila, A., Tiwari, A.N., 2011. **In: Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Hamburg

G.Y. Kim, J.R. Kim, W. Jo, D.-H. Son, D.-H. Kim, J.-K. Kang. 2014. Nanoscale observation of surface potential and carrier transport in Cu2ZnSn(S,Se)4 thin films grown by sputtering-based two-step process. **Nanoscale research letters**. 9: 1-5.

Goetzberger A. 1981. **Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf**., Kissimmee, p. 867

Gril, A. 1993. Cold Plasma in Materials Fabrications (from Fundamentals to applications). IEEE Pres, NewYork

Grondahl L.O. 1933. The Copper-Cuprous-Oxide Rectifier and Photoelectric Cell. **Review of Modern Physics**. 5:141.

H. Guan, Y. Shi, H. Hou, X. Wang, F. Yu. 2014. Quaternary Cu_2CdSnS_4 nanoparticles synthesised by microwave irradiation method. **Micro & Nano Letters**. 9(4):251

H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima. 2001. Development of thin film solar cell based on Cu2ZnSnS4 thin films, **Sol Energ Mat Sol C**. 65: 141-148.

H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui. 2005. Structural, thermodynamical and optical properties Of Cu2-II-IV-VI4 quaternary compounds. **J Mater Sci.** 40: 2003-2005.

H. Nozaki, T. Fukano, S. Ohta, Y. Seno, H. Katagiri, K. Jimbo. 2012. Crystal structure determination of solar cell materials: Cu_2ZnSnS_4thin films using X-ray anomalous dispersion, **Journal of Alloys and Compounds**. 524: 22-25.

Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A., Starger, G., 1953. Fiber einige ternfire Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur. **Z. Anorg. u. Allg. Chemie**. 2(71):153

Hao Guan, Jingchuan Zhao, Xu Wang, Fangli Yu. 2013. Cu_2CdSnS_4 Thin film prepared by a simple solution method. **Chalcogenide Letters**. 10(10): 367 - 372

http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5: Erişim Tarihi:18.02.2016

http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/empa-announces-204-efficient-thin-film-cigs-on-polymer-cell_100009893/#axzz4Hu2VaDbY. Erişim Tarihi:19.02.2016

I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi. 2008. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe2 solar cell with 81.2% fill factor, **Prog Photovoltaics**. 16: 235-239.

Ito, K., Nakazawa, T. 1988. Electrical and optical properties of stannite type quaternary semiconductor thin films. **Jpn. J. Appl. Phys**. 27(11): 2094-2097

J. Britt, C. Ferekides. 1993. Thinfilm CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. **Appl. Phys. Lett.** 62(22): 2851-2852

J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar. 2016. Electrical and optical properties of CZTS thin films prepared by SILAR method. **Journal of Asian Ceramic Societies**. 4(1): 81–84

J. Kelly. 1990. Charge Injection Electrostatic Atomizer Modeling, **Aerosol Science and Technology**. 12(3): 526-537

J.H. Park, Y. Jun, H. Yun, S. Lee, M.G. Kang. 2008. Fabrication of an efficient dye sensitized solar cell with stainless steel substrate. **Journal of the Electrochemical Society**, 155 (7): F145–F149

J.J. Scragg, T. Ericson, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodriguez, T. Kubart, M. Edoff, C. Platzer-Bjorkman. 2014. Rapid annealing of reactively sputtered precursors for Cu_2ZnSnS_4 solar cells. **Prog Photovoltaics**. 22: 10-17.

Johnson, R. L., 2005. Characterization of piezoelectric ZnO thin films and the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers, Master Thesis, Electrical Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa, 98 p.

Jung, D.S., Park, S.B. , Kang, Y.C. 2010. Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application, **Korean Journal of Chemical Engineering**, 27(6): 1621-1645

K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki. 2008. Cu2ZnSnS4 thin films annealed in H_2S atmosphere for solar cell absorber prepared by pulsed laser deposition, **Jpn J Appl Phys**, 47: 602-604.

K. Moriya, Kunihiko Tanaka, Hisao Uchiki. 2007. Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 Thin-Film Solar Cell Prepared by Pulsed Laser Deposition. **Jpn. J. Appl. Phys**. 46 (9A): 5780-5781

K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki. 2007. Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors. **Sol Energ Mat Sol C**, 91: 1199-1201.

K.G. Deepa, P. Lekha, S. Sindhu. 2012. Efficiency enhancement in DSSC using metal nanoparticles: A size dependent study. **Solar Energy**, 86: 326-330.

K.W. Boer. 1979. The physics and chemistry of solar cells. **Journal of Photochemistry**. 10: 77–110

Katagiri, H. 2005. Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells. **Thin Solid Films**, 480–481: 426-432

Katagiri, H., Ishigaki, N., Ishida, T., Saito, K. 2001. Characterization of Cu_2ZnSnS_4 Thin Films PreparedbyVapor Phase Sulfurization**. Jpn. J. Appl. Phys**. 40: 500-504

Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W.S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., Takeuchi, A. 2009. Development of CZTS-based thin film solar cells. **Thin Solid Films**, 517(7): 2455-2460

Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J., Yokota, T. 1997. Preparation and evaluation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 49(1-4): 407-414

Kazmerski L.L., White F.R., Morgan G.K. 1976. Thin-film CuInSe2/CdS heterojunction solar cells, **Appl. Phys. Lett.**, 29: 268

Kittel, C. 1996. Katıhal Fizigine Giris, (Çev. B. Karaoglu), Bilgi Tek Yayınları, İstanbul, 434s.

Kokkokoğlu M. 2010. RF Saçtırma Yöntemiyle Üretilen Aluminyum Nitrit (AlN) İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir

Krishnaiah Mokurala, Anvita Kamble, Chaitanya Bathina, Parag Bhargava, Sudhanshu Mallick. 2016. Effect of solvent, reaction time on morphology of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nanoparticles and its application in Dye Sensitized Solar Cells. **Materials Today: Proceedings**. 3 (6) : 1778–1784

Krishnaiah Mokurala, Sudhanshu Mallick, Parag Bhargava. 2014. Low Temperature Synthesis and Characterization of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) Nanoparticle by Solution Based Solid State Reaction Method**. Energy Procedia**. 57: 73-78

Kumar, Y.B.K., Babu, G.S., Bhaskar, P.U., Raja, V.S. 2009. Preparation and characterization of spray-deposited Cu_2ZnSnS_4 thin films. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 93(8): 1230-1237

Lado Filipovic, Siegfried Selberherr, Giorgio C. Mutinati, Elise Brunet, Stephan Steinhauer, Anton Köck, Jordi Teva, Jochen Kraft, Jörg Siegert, Franz Schrank. 2014. Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques. **Microelectronic Engineering**. 117: 57–66

Liang Shi, Chunyan Wu, Jia Ding. 2016. Nanoconfined solvothermal synthesis, formation mechanism and photoresponse properties of Cu2CdSnS4 nanowires array. **Journal of Alloys and Compounds**. 683: 46–50

Luminita Isac, Luminita Andronic, Alexandru Enesca, Anca Duta. 2013. Copper sulfide films obtained by spray pyrolysis for dyes photodegradation under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 252: 53–59

M. Himmrich, H. Haeuseler. 1991. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**. 47 (7): 933-942.

M. Zukalova, A. Zukal, L. Kavan, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Gratzel. 2005. Organized mesoporous TiO2 films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells, **Nano Letters**. 5(9):1789-1792

M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, R. Noufi. 2005. Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu($In_{(1-x)}Ga_x$)Se_2 solar cells. **Prog Photovoltaics.** 13: 209-216.

Manjeet Singh, Jinting Jiu, Katsuaki Suganuma, JunHo Kim. 2015. Non-toxic precursor solution route for fabrication of CZTS solar cell based on all layers solution processed. **Journal of Alloys and Compounds**. 646: 497–502

Martin A. Green ve Supriya Pillai. 2012. Harnessing plasmonics for solar cells. **Nature Photonics**. 6: 130–132

Mehta, S., 2010. GTM Research, Thin Film 2010: Market Outlook to 2015, March 2010

Meng Cao, Liang Li, Wen Zhe Fan, Xiu Yong Liu, Yan Sun, Yue Shen. 2012. Quaternary Cu_2CdSnS_4 nanoparticles synthesized by a simple solvothermal method. **Chemical Physics Letters**. 534: 34–37

Merike Kriisa, Malle Krunks, Ilona Oja Acik, Erki Kärber, Valdek Mikli. 2015. The effect of tartaric acid in the deposition of Sb_2S_3 films by chemical spray pyrolysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 40: 867–872

Mickelsen, R.A. and Chen, W.S., 1980. High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CulnSe_2 solar cell. **Appl. Phys. Lett.**, 36: 371-373

Mitchell, K.C., Ermer, J., Pier, D. 1988. Single and tandem junction $CuInSe_2$ cell and module technology. **Proc. 2Orb IEEE Photovoltaic Specialists Conf.**, Las Vegas, p. 1384.

Mitzi, D.B. 2009. Solution processing of chalcogenide semiconductors via dimensional reduction, **Adv. Mater.** 21(31): 3141-3158

N. Song, Y. Wang, Y. Hu, Y. Huang, W. Li, S. Huang, X. Hao. 2014. Heteroepitaxial growth of Cu_2ZnSnS_4 thin film on sapphire substrate by radio frequency magnetron sputtering. **Appl Phys Lett**. 104:092103.

Neaman, D.A. 1997. Semiconductor physics and devices, Richard D. Irwin, a Times Mirror Higher Education Group, Inc. Company, USA, 618p.

O'Regan B, Gratzel M, 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films, **Nature**, 353:737-740

Omar, M.A., 1975, Elementary solid state physics: Principles and applications,Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669p.

P.L.B. Silva, R.P. Vieira, C.M. Halmenschlager, F.F. Oliveira, C.P. Bergmann. 2015. Low temperature synthesis by spray pyrolysis of La0.9Sr0.1Co0.2Fe0.8O3 thin films using ethanol and water as a solvent and their microstructural characterization. **Ceramics International**, 41(10), Part A: 13304–13309

P.S. Shewalea, Y.S. Yu. 2016. H_2S gas sensing properties of undoped and Ti doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis. **Journal of Alloys and Compounds**, 684: 428–437

Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, Michael Powalla. 2011. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells beyond 20%. **Prog. Photovolt: Res**. 19: 894–897

Probst, V., Stetter, W., Riedl, W., Vogt, H., Wendl, M., Calwer, H., Zweigart, S., Ufert, K.D., Freienstein, B., Cerva, H., Karg, F.H. 2001. Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards: large area processing. **Thin Solid Films**, 387(1-2): 262-267

S. Abermann. 2013. Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells, **Solar Energy**, 94: 37–70

S. Das, K.C. Mandal. 2012. 38th Ieee Photovoltaic Specialists Conference (Pvsc), 2674-2678.

S. H. Macomber, J. S. Mott, R. J. Noll, G. M. Gallatin, E. J. Gratrix, S. L. O'Dwyer, S. A. Lambert. 1987. Surface-emitting distributed feedback semiconductor laser. **Appl. Phys. Lett**. 51: 472

S. Kahraman, S. Cetinkaya, M. Podlogar, S. Bernik, H.A. Cetinkara, H.S. Guder. 2013. Effects of the sulfurization temperature on sol gel-processed Cu_2ZnSnS_4 thin films, **Ceram Int**. 39(8): 9285-9292.

S. Schorr. 2007. Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides, **Thin Solid Films**, 515(15): 5985-5991.

S.M. Bhosale, M.P. Suryawanshi, J.H. Kim, A.V. Moholkar. 2015. Influence of copper concentration on sprayed CZTS thin films deposited at high temperature. **Ceramics International**. 41(7): 8299–8304

S.M. Bhosale, M.P. Suryawanshi, M.A. Gaikwad, P.N. Bhosale, J.H. Kim, A.V. Moholkar. 2014. Influence of growth temperatures on the properties of photoactive CZTS thin films using a spray pyrolysis technique. **Materials Letter**. 129: 153–155

Saif A. Haque, Emilio Palomares, H.M. Upadhyaya, Lucy Otley, Robert J. Potter, James R. Durrant. 2003. Flexible dye sensitised nanocrystalline semiconductor solar cells, **Chemical Communication**, 24: 3008-3009

Sajjad Hussain, G. Murtaza, Shah Haidar Khan, Afzal Khan, Malak Azmat Ali, M. Faizan, Asif Mahmood, R. Khenat. 2016. First principles study of structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Cu_2CdSnX_4 (X = S, Se, Te) chalcogenides. **Materials Research Bulletin**. 79: 73–83

Sanjay Kumar Swami, Anuj Kumar, Viresh Dutta. 2013. Deposition of Kesterite Cu2ZnSnS4 (CZTS) Thin Films by Spin Coating Technique for Solar Cell Application. **Energy Procedia**. 33: 198-202

Saricifici NS, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl. 1992. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **Science**, 258: 1474-1476

Schwartz, R.W., Narayanan, M. 2009. In: Mitzi, D.B. (Ed.), Solution Processing of Inorganic Materials. John Wiley& Sons, Inc., Hoboken, New Jersey

Seung Wook Shin, Jun Hee Han, Chan Yeong Park, Sae-Rok Kim, Yeon Chan Park, G.L. Agawane, A.V. Moholkar, Jae Ho Yun, Chae Hwan Jeong, Jeong Yong Lee, Jin Hyeok Kim. 2012. A facile and low cost synthesis of earth abundant element Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nanocrystals: Effect of Cu concentrations. **Journal of Alloys and Compounds**. 541: 192–197

Shockley W, Queisser HJ, 1961. Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells, **J. Appl. Phys.**, 32: 510-519

Sigurd Wagner, P.M. Bridenbaugh. 1977. Multicomponent tetrahedral compounds for solar cells. **Journal of Crystal Growth**. 39(1): 151-159

Smith, W.F. 1990. Principles of marerials science and engineering, Mcgraw-Hill, Inc.,USA, 864p.

Sousa Ld. Energy vision 2050–part I. http://europe.theoildrum.com/node/4485: Erişim Tarihi:18.02.2016

Spitzer M, Shewchun J, Vera ES, Loferski J.J. 1980. Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., San Diego, p. 375

Srinivasan Thiruvenkadam, D. Jovina, A. Leo Rajesh. 2014. The influence of deposition temperature in the photovoltaic properties of spray deposited CZTS thin films. **Solar Energy**. 106: 166–170

Steinhagen, C., Panthani, M.G., Akhavan, V., Goodfellow, B., Koo, B., Korgel, B.A. 2009. Synthesis of Cu_2ZnSnS_4 nanocrystals for use in low-cost photovoltaics. **J. Am. Chem. Soc.**, 131 (35): 12554-12555

T. Ericson, J.J. Scragg, T. Kubart, T. Torndahl, C. Platzer-Bjorkman. 2013. Annealing behavior of reactively sputtered precursor films for Cu_2ZnSnS_4 solar cells. **Thin Solid Films**, 535: 22-26.

T. Ericson, T. Kubart, J.J. Scragg, C. Platzer-Bjorkman. 2012. Reactive sputtering of precursors for Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells. **Thin Solid Films**. 520(24): 7093-7099.

T. Shimada. 2007. Abstract book of The 2007 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, p. 162.

T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q.X. Gu, H. Ogawal. 2006. Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 thin films by co-evaporation. **Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics**, 3(8): 2844-2847.

T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa. 2010. Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 94(5): 812–816

T.A. Safeeraa, N. Johnsb, E.I. Anilaa, Arturo I. Martinezc, P.V. Sreenivasand, R. Reshmia, Mallick Sudhanshub, M.K. Jayaraj. 2015. Low temperature fabrication and characterization of wurtzite structured ZnS quantum dots by chemical spray pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 115: 96–102

T.P. Dhakal, C.Y. Peng, R.R. Tobias, R. Dasharathy, C.R. Westgate. 2014. Characterization of a CZTS Thin Film Solar Cell Grown by Sputtering Method. **Solar Energy**. 100: 23-30.

Tao Li, Xinhai Li, Zhixing Wang, Huajun Guo, Qiyang Hu, Wenjie Peng. 2016. Synthesis of nanoparticles-assembled Co_3O_4 microspheres as anodes for Li-ion batteries by spray pyrolysis of $CoCl_2$ solution. **Electrochimica Acta**. 209: 456–463

Thornton, J. A. 1983. Plasma assisted deposition process: Theory, mechanism and applications. **Thin Solid Film**s. 107(1): 3-19

Tombak, A. 2012. Al:ZnO İnce Filmlerin Optik Ve Elektriksel Özelliklerine Gama Işınlarının Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Tuba Çakıcı, Betül Güzeldir, Mustafa Sağlam. 2015. Temperature dependent of electrical characteristics of Au/n-GaAs/In Schottky diode with In_2S_3 interfacial layer obtained by using spray pyrolysis method. **Journal of Alloys and Compounds**. 646: 954–965

Tüzemen, E. S. 2007. ZnO İnce Filmlerinin Eldesi Ve Aygıt Üretimi için Parametrelerinin Optimizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 208s.

V.G. Rajeshmon, N. Poornima, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar. 2013. Modification of the optoelectronic properties of sprayed In_2S_3 thin films by indium diffusion for application as buffer layer in CZTS based solar cell. **Journal of Alloys and Compounds**. 553: 239–244

Wagner S, Shay J.L., Migliorato P, Kasper H.M. 1974. CulnSe2/CdS heterojunction photovoltaic detectors. **Appl. Phys. Lett.**, 25: 434-435

Wasa, K. ve Hayakava, S. 1992. Handbook of Sputtering Deposition Technology, Noyes Publication. New Jersey

William Grylls Adams, Richard Evans Day, Adams W.G., Day R.E. 1877. The Action of Light on Selenium. **Proceedings of the Royal Society**, London, A25: 113.

Wolf M. 1980. Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., San Diego, p. 674

X. Wang, J. Li, Z. Zhao, S. Huang, W. Xie. 2012. Crystal structure and electronic structure of quaternary semiconductors $Cu_2ZnTiSe_4$ and Cu_2ZnTiS_4 for solar cell absorber, **J Appl Phys**., 112: 023701-023705.

Yacobi, B. G. 2003. Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York

Yong Cui, Gang Wang, Daocheng Pan. 2012. Synthesis and photoresponse of novel Cu_2CdSnS_4 semiconductor nanorods. **J. Mater. Chem**. 22: 12471-12473

Yu-Pin Lin, Yi-Fang Chi, Tsung-Eong Hsieh, Yen-Chih Chen, Kun-Ping Huang. 2016. Preparation of Cu2ZnSnS4 (CZTS) sputtering target and its application to the fabrication of CZTS thin-film solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**. 654: 498–508

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:Ahmet TOMBAK
Doğum Yeri	:Sivrihisar/ESKİŞEHİR
Doğum Tarihi	:18.03.1979
Medeni Hali	:Evli
Yabancı Dili	:İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	:Polatlı İmam-Hatip Lisesi	1995
Lisans	:ODTÜ Fen Edebiyat Fak. Fizik Bölümü	2003
Yüksek Lisans	:Dicle Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü	2012
Doktora	: Dicle Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü	2016

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Araştırma Görevlisi	Batman Üniversitesi	2010-……

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	AHMET TOMBAK
ÖĞRENCİ NO	12802501
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2015-2016
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	FİZİK
PROGRAM	☐ Yüksek Lisans ☒ Doktora ☐ Tezsiz Yüksek Lisans (Dönem Projesi)
TEZ KONUSU	FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN ÜRETİLEN DÖRTLÜ YARIİLETKEN FİLMLERİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	☐ Tez Savunma Sınavı Öncesi ☒ Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	91
BENZERLİK ORANI	%9
RAPORLAMA TARİHİ	15/08/ 2016

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 91 sayfalık kısmına ilişkin, 15/08/2016 tarihinde şahsım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☒ Kabul/Onay sayfaları hariç,
- ☒ Kaynakça hariç
- ☐ Alıntılar hariç/dâhil
- ☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Ahmet TOMBAK

29/08/2016 Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU **Tez Danışmanı**	5 /09/2016 Prof. Dr. İrfan AÇIKGÖZ **Anabilim Dalı Başkanı**